



Centrum pro výzkum  
toxických látek  
v prostředí

## Environmentální analytická chemie

**Jan Kuta**

Centrum pro výzkum toxických látek v prostředí (RECETOX)  
Přírodovědecká fakulta, Masarykova univerzita

# Osnova

1. **Vyhlášky** v oblasti životního prostředí (co obsahují)
2. **Normy** v oblasti analytické chemie (jak vypadají a co v nich je)
3. **Obecné principy analytické chemie životního prostředí**
  1. Charakteristika environmentálních analýz
  2. Zpracování a stabilizace 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
  9. Analytika organických látek



## Vyhlášky v oblasti životního prostředí

- Dostupné on-line např. na portálu veřejné zprávy  
<http://portal.gov.cz/app/zakony/?path=/portal/obcan/>
- Velké množství hygienických limitů pro různé matrice a pro různé účely (např. jiné hygienické limity pitnou, teplou a bazénovou vodou)

Předpis **252/2004 sb.** Hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody

- Obsahuje vlastní vyhlášku a 6 příloh
  - **Vyhláška:** 14 paragrafů (pouze text) - předmět úpravy, vymezení pojmů, ukazatele jakosti a hygienické limity, četnost kontrol ... odkazy na jednotlivé přílohy
  - **Přílohy:** obsahují tabulky s hygienickými limity a četnostmi odběru, popisy metod a požadavky na jejich správnost a přesnost



## § 1 Předmět úpravy

- Touto vyhláškou se v souladu s právem Evropských společenství stanoví **hygienické limity mikrobiologických, biologických, fyzikálních, chemických a organoleptických ukazatelů jakosti pitné vod včetně pitné vody balené** a teplé vody dodávané potrubím užitkové vody nebo vnitřním vodovodem, které jsou konstrukčně propojeny směšovací baterií s vodovodním potrubím pitné vody (dále jen "teplá voda"), jakož i vody teplé vyráběné z individuálního zdroje pro účely osobní hygieny zaměstnanců. **Vyhláška dále stanoví rozsah a četnost kontroly dodržení jakosti pitné vody a požadavky na metody kontroly jakosti pitné vody**



## § 2 Vymezení pojmů

- .....
- **Mezní hodnota (MH)**
  - Hodnota organoleptického ukazatele jakosti pitné vody, jejích přirozených součástí nebo provozních parametrů, jejíž překročení **obvykle nepředstavuje** akutní zdravotní riziko. Není-li u ukazatele uvedeno jinak, jedná se o horní hranici rozmezí přípustných hodnot
  - Překročení MH je možné – posuzuje orgán hygienické služby
- **Nejvyšší mezní hodnota (NMH)**
  - hodnota **zdravotně závažného ukazatele** jakosti pitné vody, v důsledku jejíhož překročení **je vyloučeno** použití vody jako pitné, neurčí-li orgán ochrany veřejného zdraví na základě zákona jinak
- .....



## § 2 Vymezení pojmů

- ....
- **Úplný rozbor**
  - Rozbor v rozsahu ukazatelů uvedených v příloze č. 1 s přihlédnutím k poznámkám k těmto ukazatelům, pokud orgán ochrany veřejného zdraví nestanoví na základě zákona jinak
  - 62 ukazatelů
- **Krácený rozbor**
  - Rozbor v rozsahu ukazatelů uvedených v příloze č. 5 s přihlédnutím k poznámkám k těmto ukazatelům, pokud orgán ochrany veřejného zdraví nestanoví na základě zákona jinak
  - 23 ukazatelů
- ....





## Příloha č.1 – Úplný rozbor - 62 ukazatelů kvality pitné vody

### B. Fyzikální, chemické a organoleptické ukazatele

č.	ukazatel	symbol	jednotka	limit	typ limitu	vysvětlivky
21	bromičnany	BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	µg/l	10	NMH	11, 36
22	celkový organický uhlík	TOC	mg/l	5,0	MH	12
23	dušičnany	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	mg/l	50	NMH	13
24	dušitany	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	mg/l	0,50	NMH	13
25	epichlorhydrin		µg/l	0,10	NMH	8
26	fluoridy	F <sup>-</sup>	mg/l	1,5	NMH	
27	hliník	Al	mg/l	0,20	MH	
28	hořčík	Mg	mg/l	10	MH	14
				20 – 30	DH	15
29	chemická spotřeba kyslíku (manganistanem)	CHSK-Mn	mg/l	3,0	MH	16
30	chlor volný		mg/l	0,30	MH	17
31	chlorethen (vinylchlorid)		µg/l	0,50	NMH	8
32	chloridy	Cl <sup>-</sup>	mg/l	100	MH	18, 19
33	chloritany	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	µg/l	200	MH	11, 17, 35
34	chrom	Cr	µg/l	50	NMH	
35	chuť			přijatelná pro odběratele	MH	20
36	kadmium	Cd	µg/l	5,0	NMH	

### Co se sleduje

- Mikrobiologické ukazatele
- Kovy, anionty, kationty
- POPs, VOCs
- Organoleptické ukazatele (chuť, zápach ...)

### Poznámka č. 20:

V případě pochybností se za přijatelné považují stupně 1 a 2 při stanovení podle ČSN EN 1622 Jakost vod. Stanovení prahového čísla pachu (TON) a prahového čísla chuti (TFN)



## Příloha č.5 – Krácený rozbor – 23 ukazatelů

Krácený rozbor sestává minimálně z následujících ukazatelů:

č.	ukazatel	vysvětlivky
1	Escherichia coli	
2	koliformní bakterie	
3	Clostridium perfringens	1
4	počty kolonií při 22 °C	
5	počty kolonií při 36 °C	
6	Pseudomonas aeruginosa	2
7	mikroskopický obraz – abioseston	3
8	mikroskopický obraz – počet organismů	3
9	mikroskopický obraz – živé organismy	3
10	amonné ionty	
11	barva	
12	dusičnany	
13	dusitany	
14	hliník	4
15	chlor volný	5
16	chemická spotřeba kyslíku - manganistanem (nebo celkový organický uhlík)	
17	chut'	
18	konduktivita	
19	mangan	6
20	pach	
21	pH	
22	zákal	
23	železo	

### Co zůstává

- mikrobiální znečištění
- organoleptické vlastnosti
- „základní“ parametry jako pH, vodivost, CHSK





## Příloha č. 4 – Minimální četnost a rozsah rozborů

**A. Minimální roční četnost odběru a rozsah rozborů vzorků pitné vody  
(mimo balené vody)**

Počet obyvatel zásobované oblasti (§ 2 písm. d)) při denní spotřebě 200 l na osobu	Objem vody rozváděné či produkované v zásobované oblasti (m <sup>3</sup> /den) *)	Roční počet vzorků pro krácený rozbor **)	Roční počet vzorků pro úplný rozbor **)
≤ 50	≤ 10	1	1 za dva roky
> 50 ≤ 100	> 10 ≤ 20	2	1
> 100 ≤ 500	> 20 ≤ 100	3	1
> 500 ≤ 5 000	> 100 ≤ 1 000	4	2
> 5 000 ≤ 50 000	> 1 000 ≤ 10 000	4 + 3 na každých 1 000 m <sup>3</sup> /den (včetně nedokončených) z celkového objemu	1 + 1 na každých 3 300 m <sup>3</sup> /den (včetně nedokončených) z celkového objemu
> 50 000 ≤ 500 000	> 10 000 ≤ 100 000		3 + 1 na každých 10 000 m <sup>3</sup> /den (včetně nedokončených) z celkového objemu
> 500 000	> 100 000		10 + 1 na každých 25 000 m <sup>3</sup> /den (včetně nedokončených) z celkového objemu

### Místa k odběru

- reprezentativní pro celý rok a odběrovou síť
- počet odběrových míst pro více než 5000 osob roven minimálně 80 % krácených rozborů
- minimálně 50% odběrových míst se každoročně mění



## § 7 Požadavky na odběr vzorků a metody rozboru

- (1) Nestanoví-li tato vyhláška jinak, postupuje se při odběru vzorku pitné nebo teplé vody podle metod obsažených v českých technických normách.
- (2) Pro rozbor vzorku mikrobiologických a biologických ukazatelů pitné a teplé vody uvedené v oddílu A příloh č. 1 až 3 jsou stanoveny metody uvedené v oddílu A přílohy č. 6. Pro stanovení hodnot fyzikálních a chemických ukazatelů pitné a teplé vody uvedených v oddílu B příloh č. 1 až 3 je možné použít jakékoliv analytické metody splňující požadavky stanovené v oddílu B přílohy č. 6.

Vzorkovací normy (viz přednáška dr. Prokeše), např.:

ČSN ISO 5667-5 Jakost vod. Odběr vzorků, část 5: Pokyny pro odběr vzorků pitné vody a vody využívané při výrobě potravin a nápojů.

ČSN EN ISO 5667-3 Jakost vod. Odběr vzorků, část 3: Pokyny pro konzervaci vzorků a manipulaci s nimi.

ČSN ISO 5667-14 Jakost vod. Odběr vzorků, část 14: Pokyny k zabezpečení jakosti odběru vzorků vod a manipulace s nimi

## Příloha č. 6 – Požadavky na analytické metody

Ukazatele, pro které jsou stanoveny požadavky na metodu

Ukazatel	Pravdivost v % limitní hodnoty ukazatele (vysvětlivka 1)	Přesnost v % limitní hodnoty ukazatele (vysvětlivka 2)	Mez detekce v % limitní hodnoty ukazatele (vysvětlivka 3)	Vysvětlivky
akrylamid				4
amonné ionty	10	10	10	
antimon	25	25	25	
arsen	10	10	10	
barva	25	25	25	
benzen	25	25	25	
benzo[a]pyren	25	25	25	
beryllium	25	25	10	
bor	10	10	10	
bromičnany	25	25	25	
celkový organický uhlík	10	10	10	
1,2-dichlorethan	25	25	10	
dusičnany	10	10	10	
dusitany	10	10	10	
epichlorhydrin				4
fluoridy	10	10	10	
hliník	10	10	10	
hořčík	10	10	10	
chemická spotřeba kyslíku manganistanem	25	25	15	

### Vysvětlivky k tabulce:

**1. Pravdivost** je těsnost shody mezi průměrnou hodnotou získanou z velkého počtu výsledků měření a přijatou referenční hodnotou.

**2. Přesnost** je těsnost shody mezi nezávislými výsledky zkoušek získanými za předem specifikovaných podmínek. Přesnost vyjadřuje míru rozptylu pozorování kolem střední hodnoty

**3. Mez detekce** daného analytického postupu je dána nejmenším množstvím analytu ve vzorku, které může být detekováno



## Normy v oblasti analytické chemie

- **popis standardních metod** pro odběr a stanovení konkrétních analytů v konkrétních typech matric – detailní popisy
- z hlediska **legislativy** – stanovení některých **parametrů přímo svázáno s** použitím standardizovaných metod dle příslušných **norem**
- ČSN (česká), EN (evropská), DIN (německá), ISO (mezinárodní) ...
- kombinace ČSN EN ISO
- za normy se platí, seznam na stránkách Úřadu pro technickou normalizaci, metrologii a státní zkušebnictví  
<http://csnonline.unmz.cz/vyhledavani.aspx>
- Co obsahují? Příklad ČSN EN ISO 8467 Jakost vod – stanovení chemické spotřeby kyslíku manganistanem draselným (CHSK<sub>Mn</sub>)



# ČSN EN ISO 8467 Jakost vod – stanovení $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$

- norma identická s evropskou normou EN 8467:1995
- implementovaná norma - originál v AJ, NJ a FJ – přeložena do ČJ
- předmluva obsahuje citované a další související normy. Dále, kterou normu nahrazuje a jaká je změna oproti předchozí normě

## Struktura

- Úvod a předmět normy
  - $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$  – míra znečištění vody – obsah organických a oxidovatelných anorg. látek
  - Vhodné pro posuzování jakosti pitné, podzemní a povrchové vody (ale ne odpadní)
  - Meze stanovení 0,5 – 10 mg/l, nad 10 mg/l nutné vzorky ředit
  - Ruší chloridy v koncentracích nad 300 mg/l
- Normativní odkazy
  - ISO 385-1:1984 Laboratorní sklo – Byrety – Část 1: Všeobecné požadavky
- Definice
  - Chemická spotřeba kyslíku ( $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$ ): hmotnostní koncentrace kyslíku ekvivalentní spotřebě manganistanových iontů při zpracování vzorku vody tímto oxidačním činidlem za definovaných podmínek





# ČSN EN ISO 8467 Jakost vod – stanovení $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$

- Podstata zkoušky
  - Oxidace látek přítomných ve vzorku manganistanem při 10 min varu – přídavek šťavelové kyseliny – zpětná titrace manganistanem
- Chemikálie
  - Požadavky na čistotu chemikálií
  - Detailní popis přípravy jednotlivých činidel (kolik, kam a jakým způsobem) - není zde prostor pro improvizaci
- Přístroje
  - Byrety, baňky, pipety, zkumavky... definované objemy a dělení
- Odběr vzorků a vzorky
  - Po odběru stabilizace 5 ml  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na 1 L vody
  - Analýza – co nejdříve, max. do 2 dnů (pokud skladujeme déle než 6 h, 0 – 5°C)
- Detailní popis zkoušky
  - Detailní popis zpracování vzorků, slepého stanovení a standardizace manganistanu
  - Objemy i jednotlivé časy vyjádřené s maximální odchylkou – např. var s manganistanem přesně 10 min s max. odchylkou 15 s
- Vyjadřování výsledků – vzorec pro výpočet a jeho popis





## ČSN EN ISO 8467 Jakost vod – stanovení $\text{CHSK}_{\text{Mn}}$

- Údaje o analytické shodnosti a přesnosti
  - **Nejsou zde** přímo požadavky na **správnost a přesnost**
  - Jsou zde údaje o **výsledcích kruhových testů**, kterých se účastnilo několik laboratoří v několika pakování
  - Testováno na vodovodní a surové vodě a standardní látce resorcinol v různých koncentracích
  - Přesnost – 1 laboratoř – RSD v rozsahu 1 – 5%
  - Shodnost - mezilaboratorně - 1,28 – 1,94 mg/l pro vodovodní vodu, 1,63 – 2,04 mg/l pro resorcinol (1 mg/l) a 9,32 – 10,28 mg/l pro resorcinol (6 mg/l)
  - Míra shody roste s koncentrací



*Ne vždy je potřeba vše analyzovat dle příslušných norem*



# Charakteristika environmentálních analýz

## Environmentální analytická chemie - uplatnění

- Obsah chemických sloučenin ve **složkách životního prostředí**
  - **Hladiny** polutantů (NEJEN polutantů) v prostředí
  - **Osud** polutantů v prostředí – transport, transformace a bioakumulace polutantů
- Obsah chemických sloučenin v **produktech denního užívání**
  - Kontaminace pitné vody a potravin
  - Toxické popř./a bioakumulativní kontaminanty/aditiva v dalších průmyslových produktech eg. plasty, hračky ...
- Toxikologie
  - Např. vztah struktury k toxicitě sloučeniny ...
- Analýza rizik



# Charakteristika environmentálních analýz

## 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
- ...



## Zpracování a stabilizace vzorků

- Odběry vzorků v přednáškách dr. Prokeše

### **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



# Zpracování a stabilizace vzorků - voda

## 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





# Zpracování a stabilizace vzorků - voda

## 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 rozpustností 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
- Organické polutanty
  - Stabilizace - přídavek ve vodě rozpustného organického rozpouštědla (MeOH, acetonitril, aceton)
  - Pokud možno co nejrychlejší extrakce (SPE, Head space, L-L, ...)



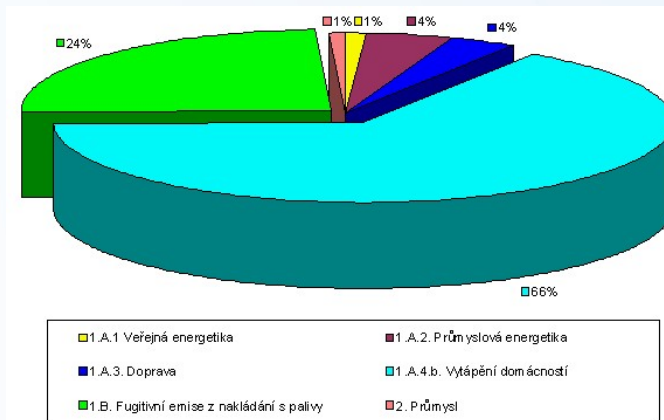
# Zpracování a stabilizace vzorků - voda

## 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

- Polétavý 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 a stabilizace vzorků - vzduch

## 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)
- **Organické polutanty** – na částicích – vzorkování na křemenné filtry
- **Plynné organické polutanty** – obvykle zachycené na tuhém sorbentu (polymerní sorbenty, aktivní uhlí ...) – v obou případech zde stabilní, ale zabalit a chladit – zamezení kontaminace z prostředí a případných ztrát těkáním



## Zpracování a stabilizace vzorků - voda

### 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

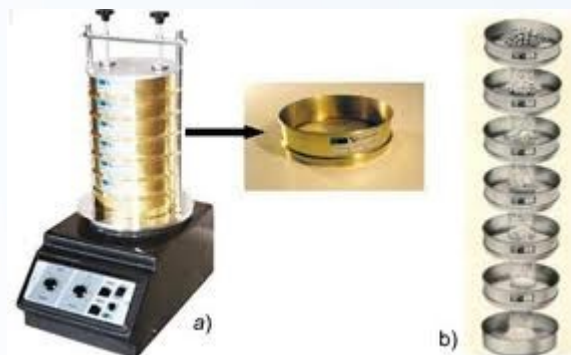
- **Omezená migrace** polutantů na rozdíl od vzduchu či vody
- **Sorpce** polutantů na půdní částice (akumulace)
- **Vzorkování - kritický problém** (nerovnoměrné zatížení půd a sedimentů, různé zrnitostní složení – různě velký sorpční povrch)
- Vertikální a horizontální profily pro studium kontaminace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



# Zpracování a stabilizace vzorků - 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





# 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 !!!!





# Zpracování a stabilizace vzorků – biologických materiálů

## 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



# 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

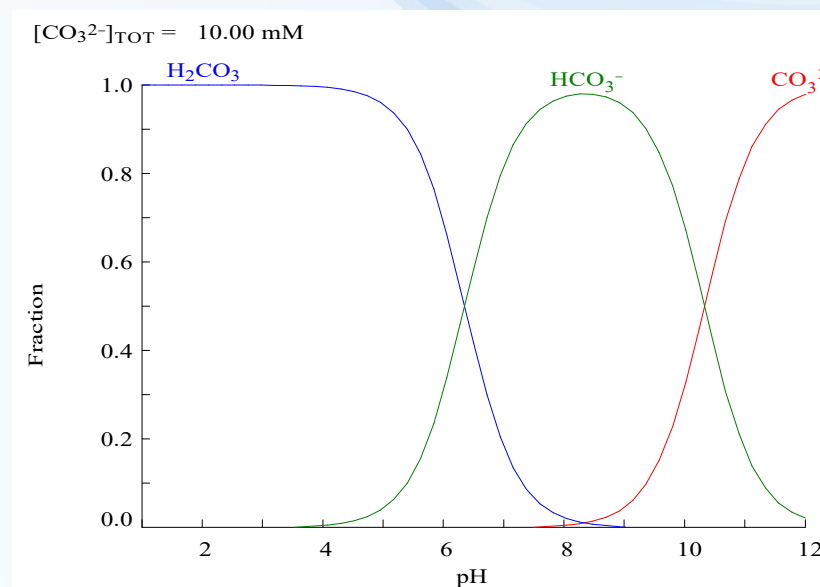
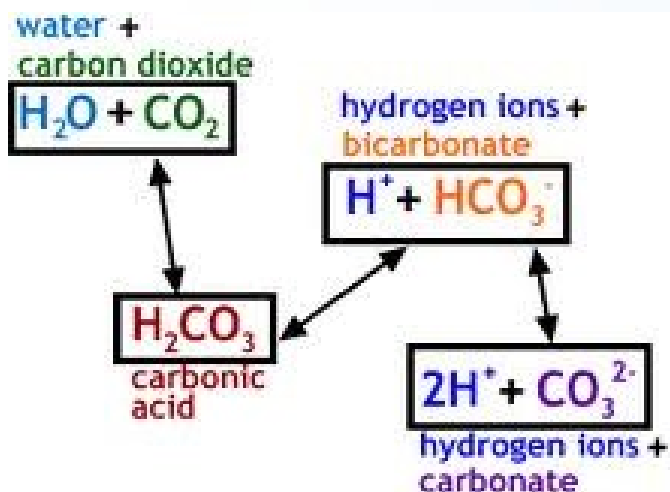
- **Celková acidita** - titrace do pH 8,3 (ZNK<sub>8,3</sub>)
- **Zjevná acidita** - titrace do pH 4,5 (ZNK<sub>4,5</sub>)



# 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?



# Volumetrické metody pro základní parametry vod

## 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 – vysšení 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.)



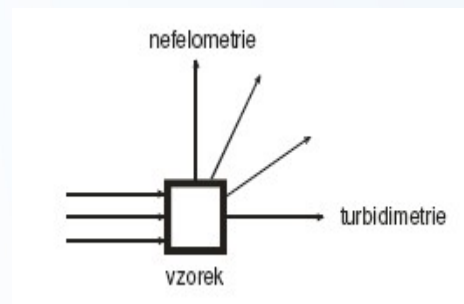
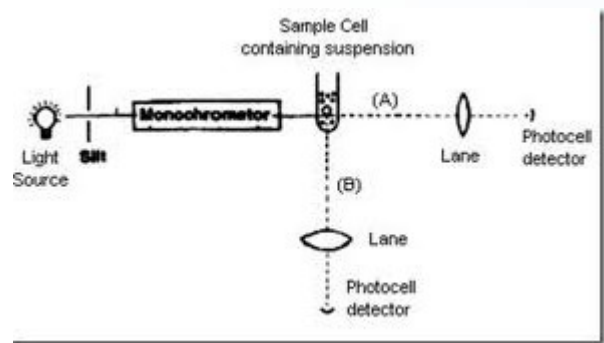
# Organoleptické vlastnosti vody

- **Zákal**

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

- **Průhlednost**

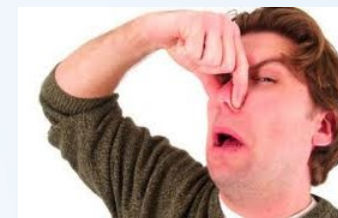
- Sloupec vody (v cm), při kterém přestane být vidět bílý spodek tzv. Secchiho desky



# 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



# Organoleptické vlastnosti vody

## Chuť

- Osvěžující, chutnou a dobrou vodu tvoří určitá (optimální) koncentrace anorganických složek vody
- Ovlivněna především koncentracemi Ca, Mg, Fe, Mn,  $\text{HCO}_3^-$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$
- 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** ( $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ )



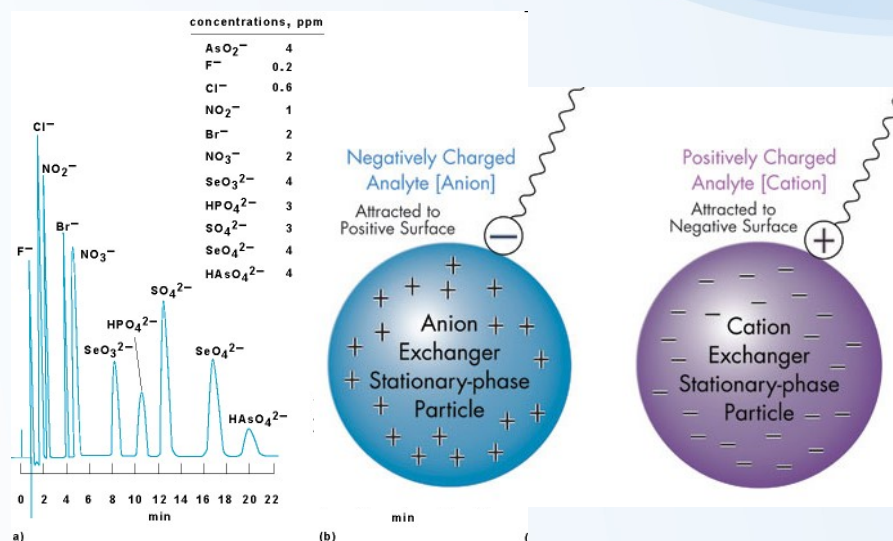
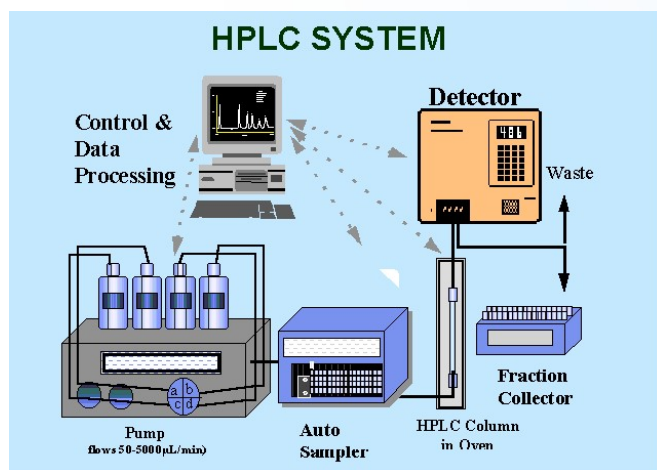
## Analytické metody

- 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
- Kapilární elektroforéza a izotachoforéza

# Anorganické anionty ve vodách

## Iontová chromatografie

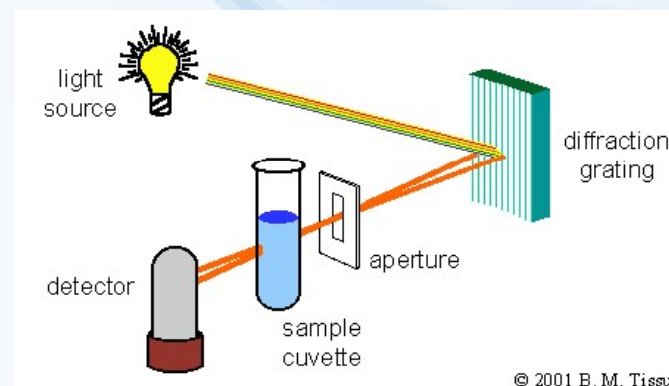
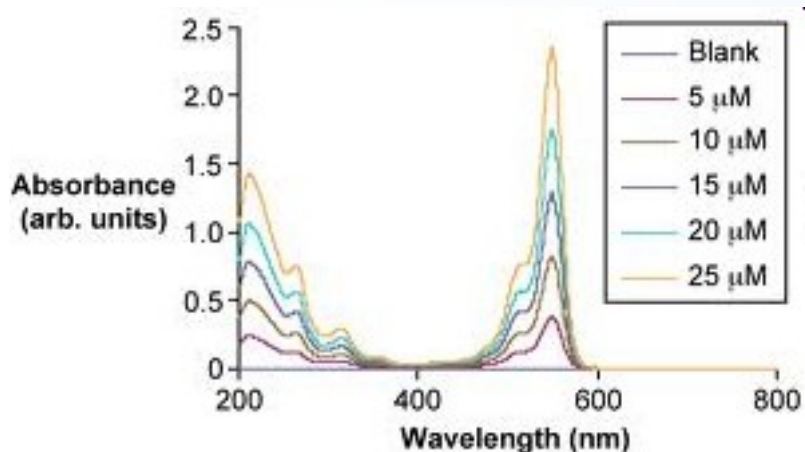
- Použitelná pro většinu aniontů ( $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $HCO_3^-$ ,  $HPO_4^{2-}$  ..)
- SF: silný aniontový měnič (obvykle  $-N(CH_3)_3^+$  na polymerním nosiči)
- MF: Kyselina ftalová či hydroxybenzoová, síla eluce se dá nastavit hodnotou pH MF a koncentrací pufru (konc. v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



# Anorganické anionty ve vodách

## Spektrofotometrická stanovení

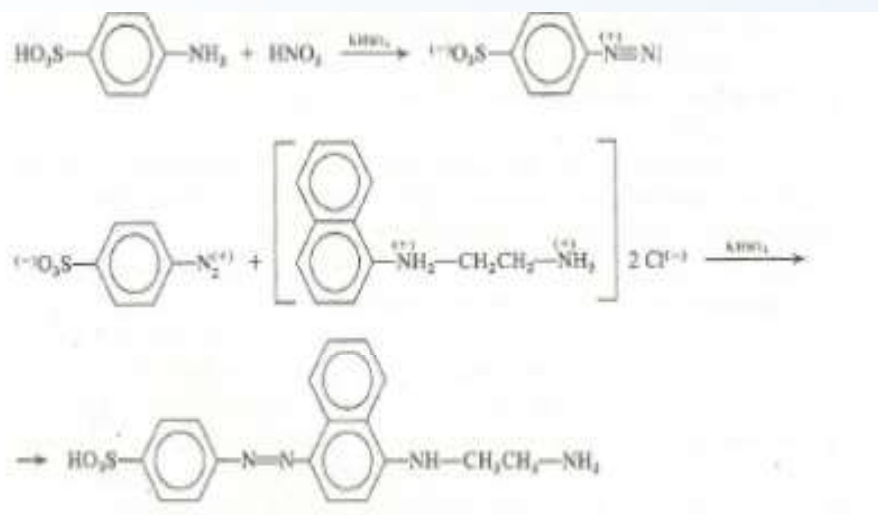
- Vhodná pro většinu aniontů (nejdou simultánně stanovit vs. IC,CE)
- Přímá v UV oblasti např. pro dusičnany (205 – 250 nm, diodové pole)
- Fotometrie po reakci s chromoforem (arom. jádra, komplex s kovem)



# Anorganické anionty ve vodách

## Spektrofotometrická stanovení - příklady

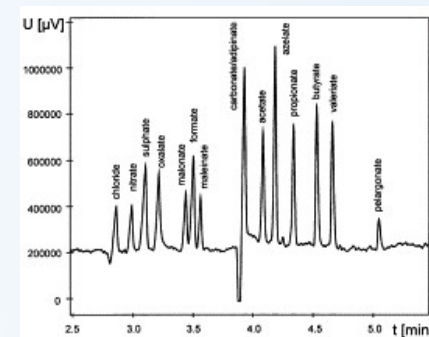
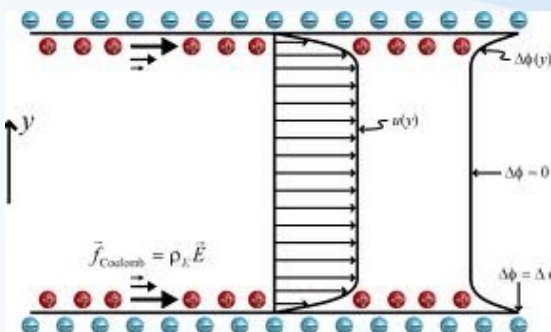
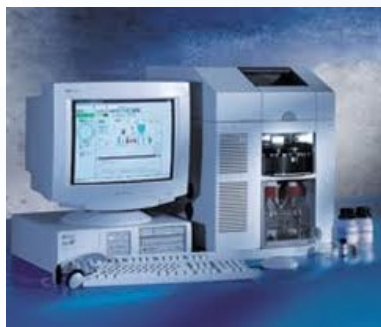
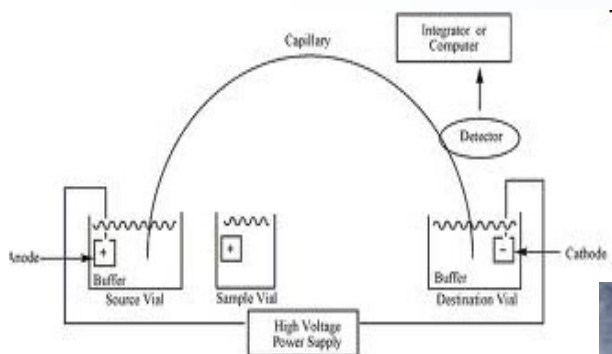
- *Dusičnany* se saliciánem sodným – nitrace v prostředí  $\text{H}_2\text{SO}_4$
- *Fosforečnany* za tvorby fosfomolybdenové modři
- *Dusitany* diazotací s kyselinou sulfanilovou a následnou kopulační reakcí za tvorby azobarviva
- *Fluoridy* se Zr kationty a alizarinem S



# Anorganické anionty ve vodách

## Kapilární elektroforéza a izotachoforéza

- **Elektroforetické 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

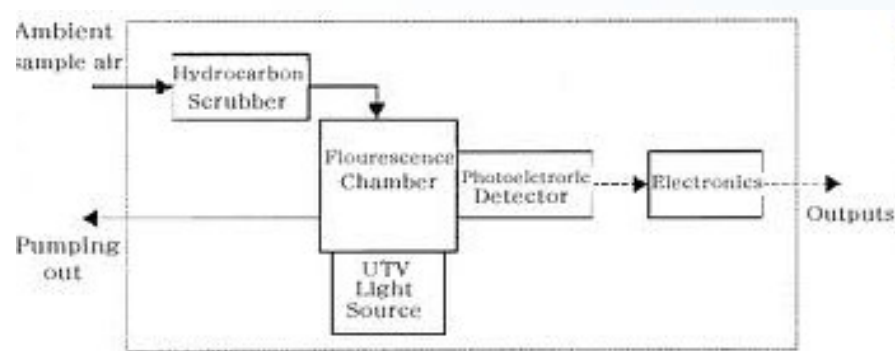
- Sledovány především oxidy síry a dusíku – NO<sub>x</sub>, SO<sub>x</sub>, (CO, NH<sub>3</sub>)
- Zdroje: spalovací procesy
- Metody analýzy – in-situ analyzátory a po záchytu v laboratořích

## SO<sub>x</sub>

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

## Fluorimetrická metoda

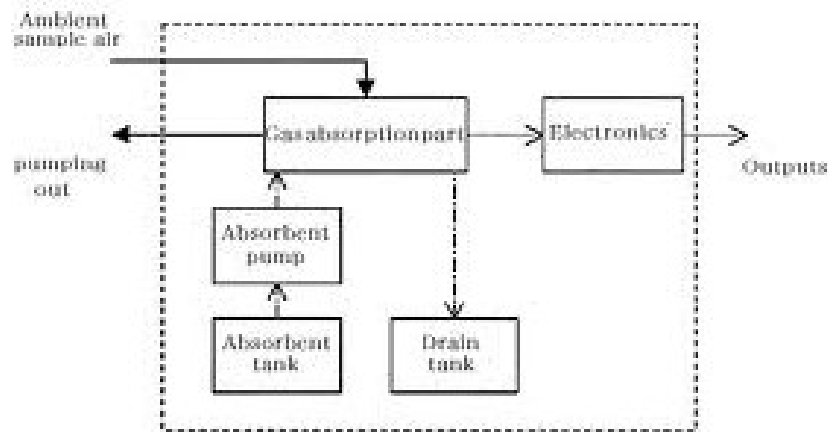
- in-situ metoda
- Excitace při 190-230 nm, max. emise při 320 nm



# Anorganické plyny v ovzduší

## 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>

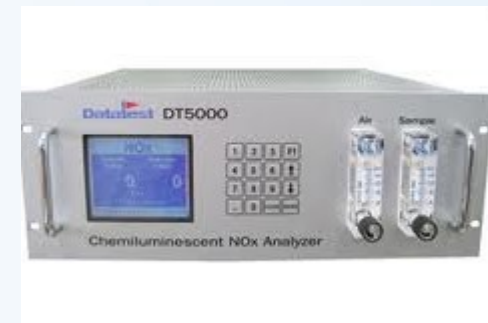
- NO<sub>x</sub> = NO a NO<sub>2</sub> (N<sub>2</sub>O není považován za škodlivinu)
- NO<sub>2</sub> - spalovací procesy, hlavně z dopravy
- NO – krom spalování, původ v **metabolismu bakterií** za anaerobních podmínek → ale oxidace vzdušným kyslíkem na reaktivnější NO<sub>2</sub>

## Stanovení NO<sub>x</sub>

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

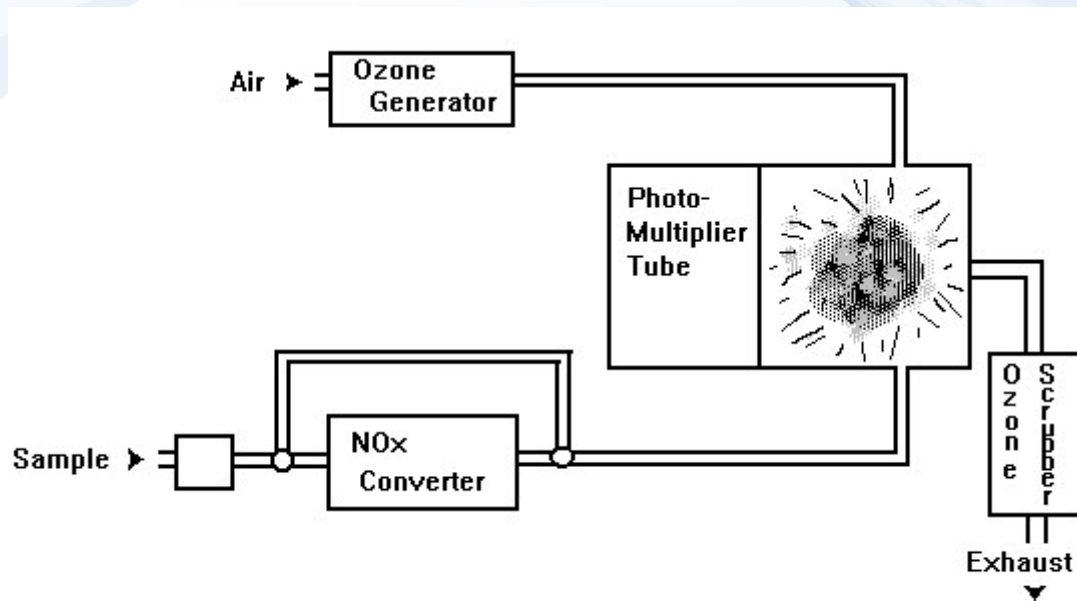
## Chemiluminiscence

- 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>



# Anorganické plyny v ovzduší

## Chemiluminescence



## Fotometrie

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



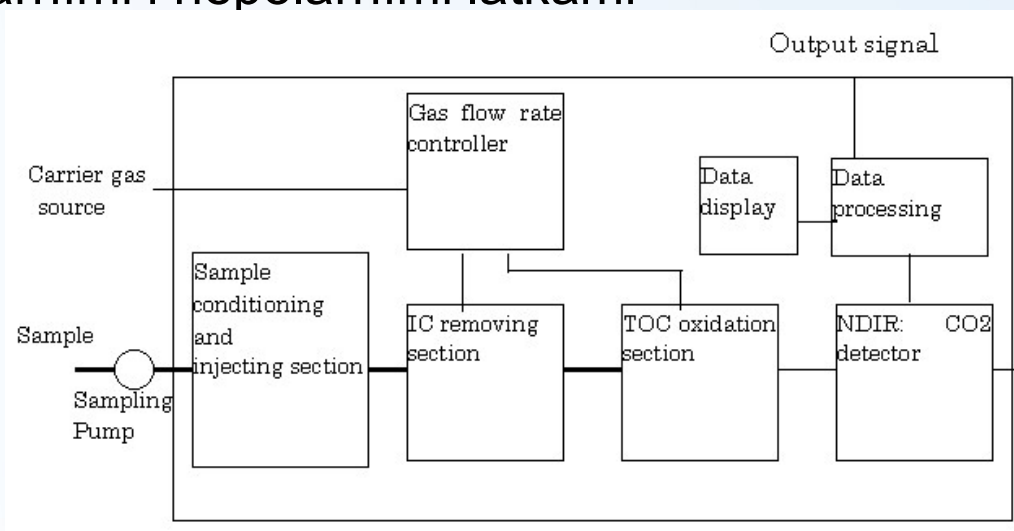
# Základní parametry půd z hlediska env. chemie

## 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

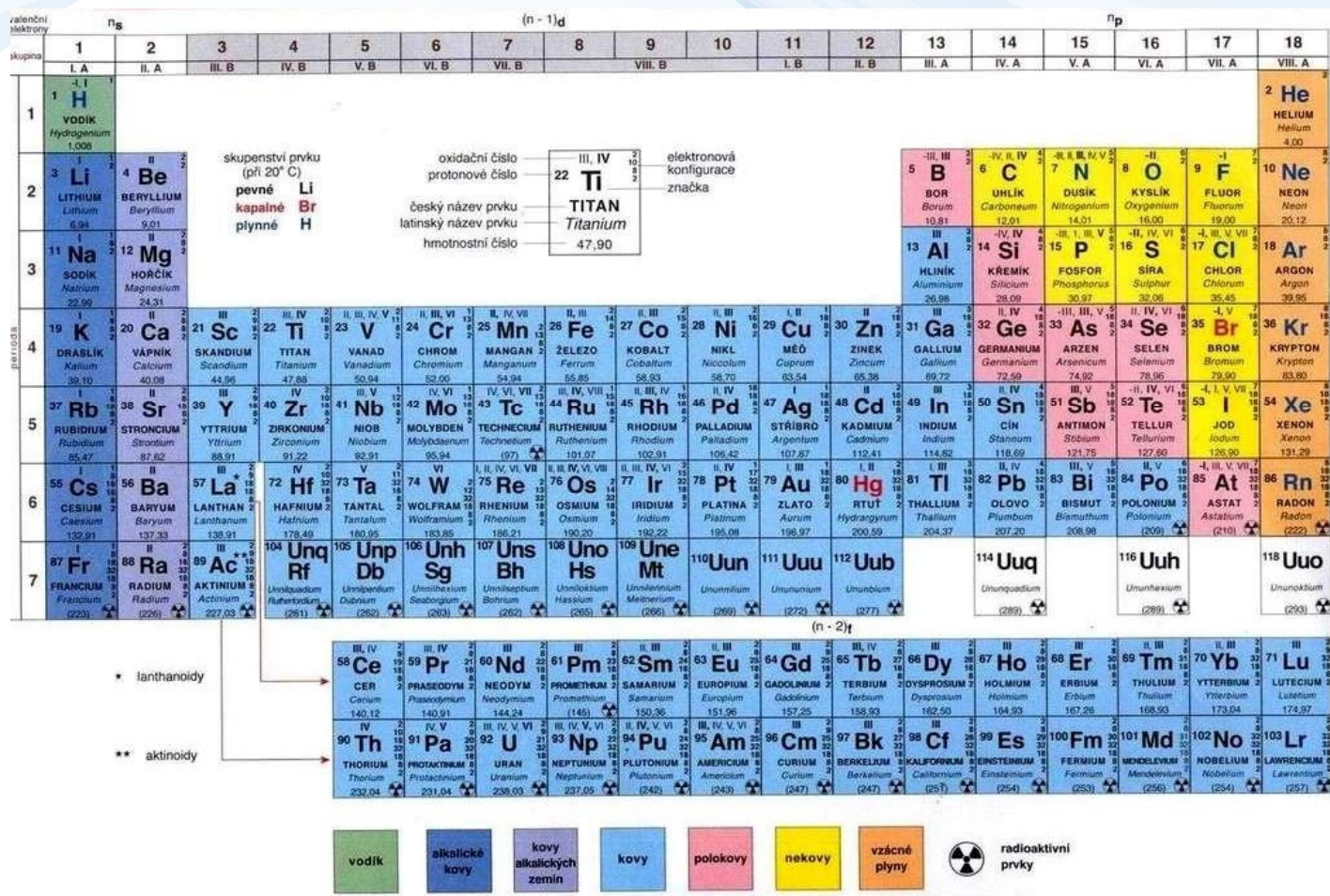
## Stanovení organického uhlíku

- 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



## 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 - 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+)



## 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

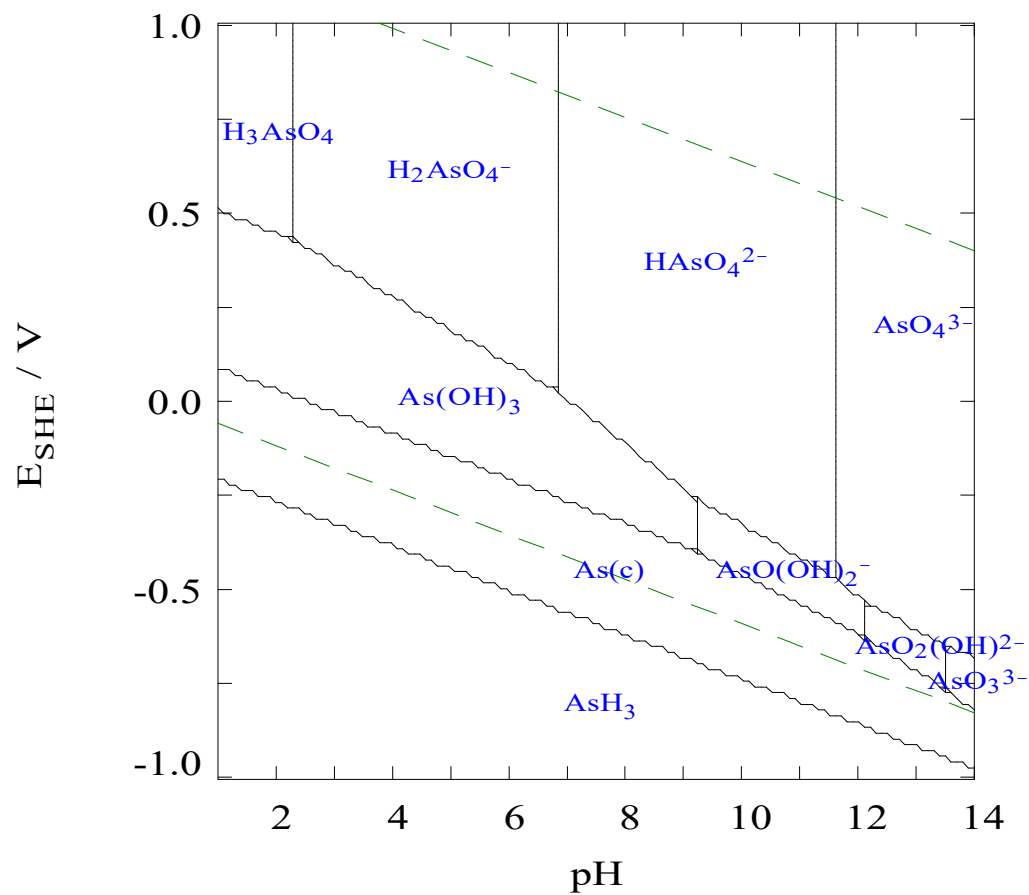
- Přirozeně se vyskytující prvek (půdy v ČR průměr cca 8 mg/kg, povrchové vody 0,1 – 2 ug/l...)
- **Arsen vázaný v minerálech – primární a sekundární minerály**  
*Primární* - v minerálech společné s S, Fe a O např. auripigment ( $\text{As}_2\text{S}_3$ ), realgar ( $\text{AsS}$ ), arsenopyrit ( $\text{FeAs}$ )  
*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

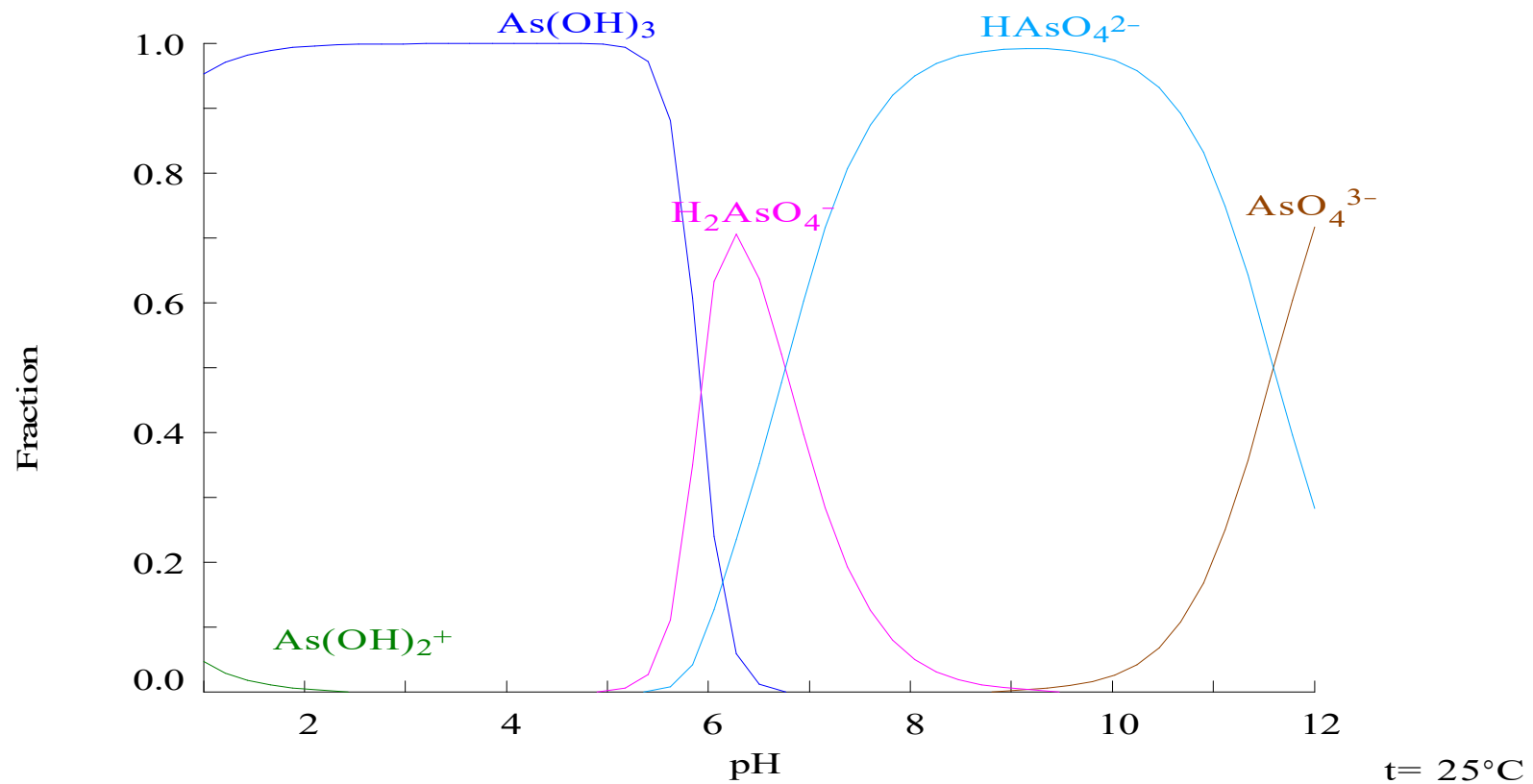
$[\text{As}(\text{OH})_3]_{\text{TOT}} = 10.00 \mu\text{M}$



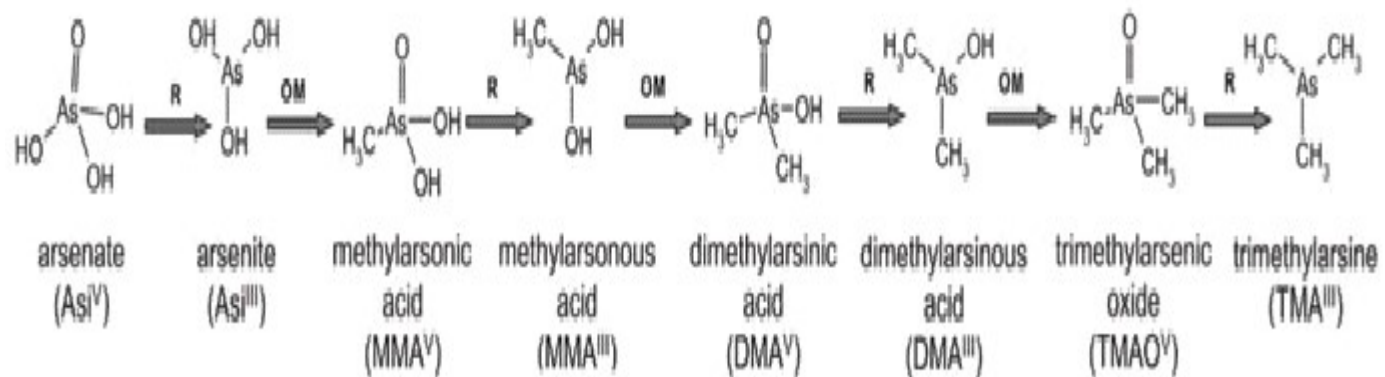
# Arsen - příklad

$E_H = 0.10 \text{ V}$

$[\text{AsO}_4^{3-}]_{\text{TOT}} = 10.00 \text{ } \mu\text{M}$



## Biomethylation As



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



# Metody analýzy kovů a polokovů

## **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:**

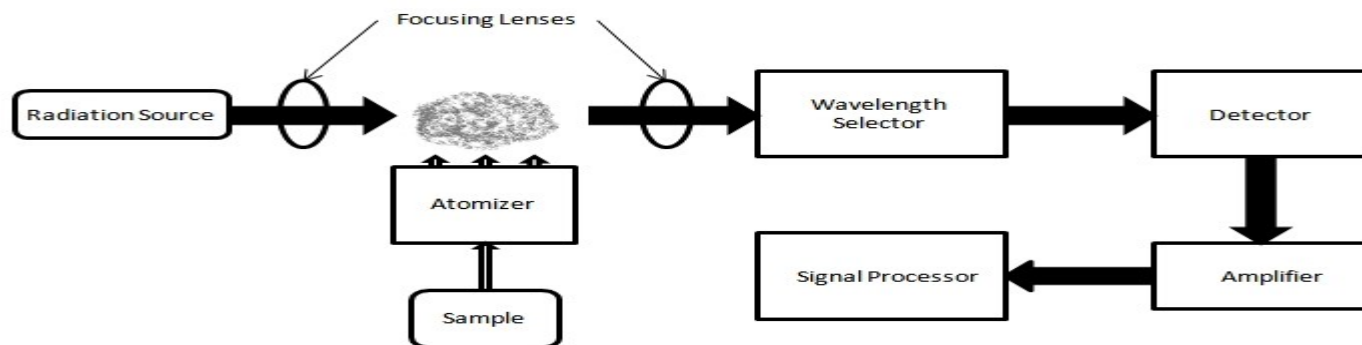
- Atomová absorpce: FAAS, ETAAS, HGAAS
- ICP: ICP-OES a ICP-MS
- RTG v pevné fázi pro vyšší obsahy
- Strukturně specifické: ESI-LC-MS a EI-GC-MS pro kovy s kovalentní vazbou na jiný prvek





# 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  $\mu\text{l}$ )
- 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



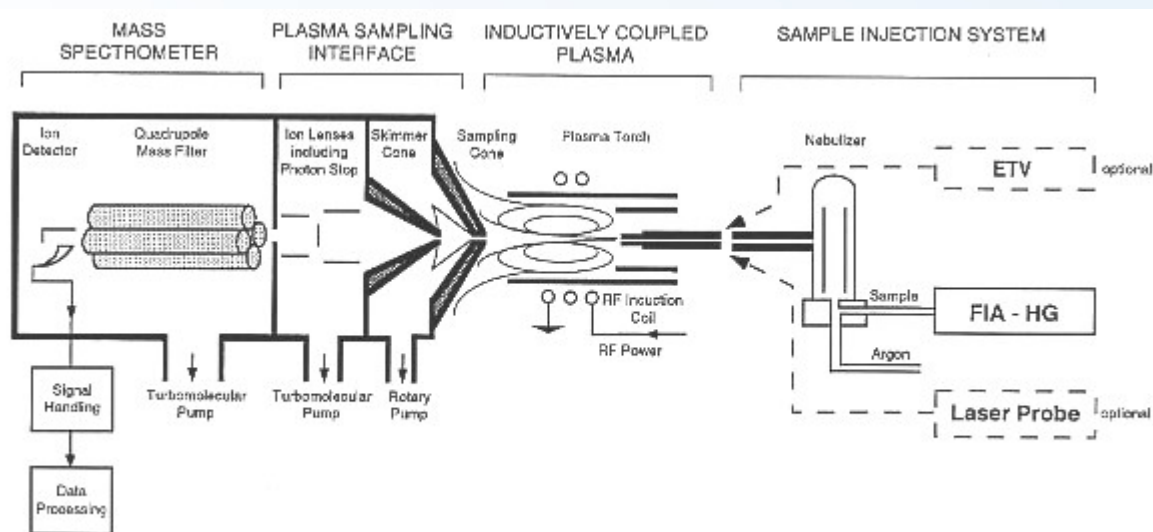
## ICP techniky

- 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



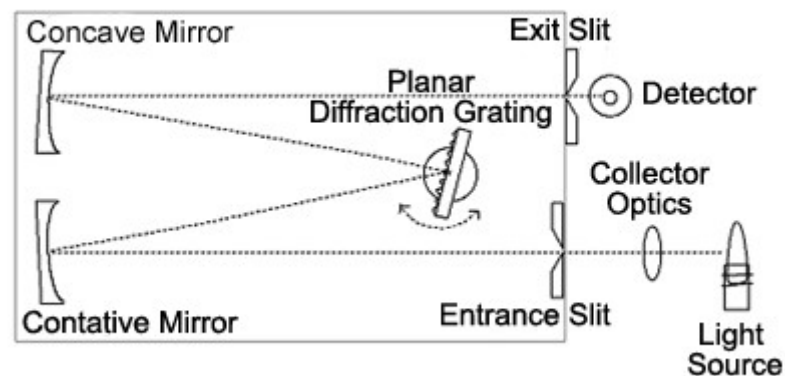
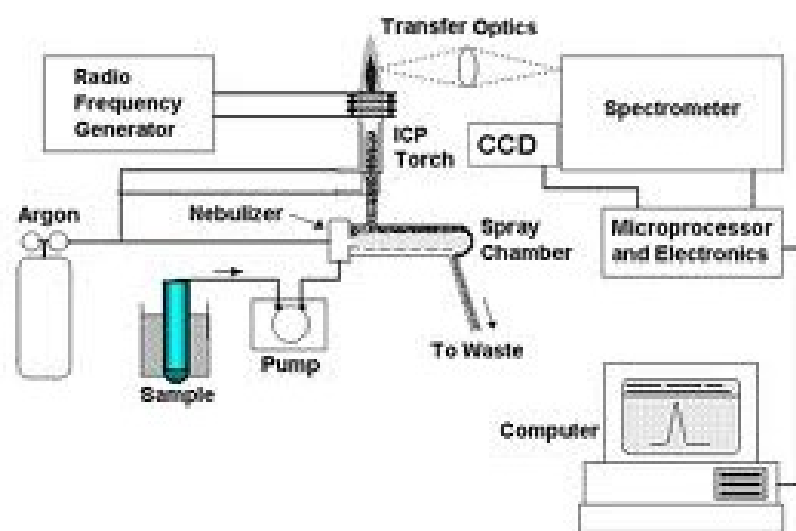
# ICP-MS

- *Inductively Coupled Plasma (ICP) Mass 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)



# 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											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	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)

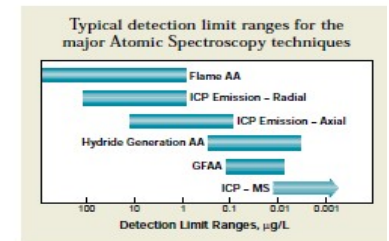
	ICP/ICP-MS/AA		ICP-MS
	ICP/ICP-MS		ICP

## 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 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 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.



# 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.)



## Matrice roztoků – stabilita a prvky

### HNO<sub>3</sub>

- Rozpustnost dusičnanů a dobrá stabilita prvků v roztoku
- Dostupná ve vysoké čistotě
- Obzvláště vhodná pro ICP-MS → H/N/O – málo významné spektrální interference  
(tyto prvky jsou přítomny ve vodě a okolní atmosféře)
- Oxidační potenciál – vhodná pro rozklad vzorků

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Li	Be											B	C	N		F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
													F		(2)	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
			F										F		(3)	
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
			F	F	F		Cl	Cl		(6)			F	F, T	(5)	(3)
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
			F	HF	HF		(1)	Cl	Cl	Cl	(4)					

Ce	Pr	Nd		Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th		U											

<http://www.inorganicventures.com/tech/icp-operations/elemental-and-matrix-compatibility>





# Matrice roztoků – stabilita a prvky

## HCl

- Také vhodná, ale pozor na nečistoty (As, Sb, Sn)
- Nicméně vzhledem ke stabilitě vhodnější pro některé prvky, než  $\text{HNO}_3$
- Nemá oxidační účinky (pro rozklady ve směsi s  $\text{HNO}_3$ )

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Li	Be											B	C	N		F
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl
													F			
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
			F										F			
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo		Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
			F	F						(1)			F	F		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
			F	F	F						(2)					
Ce	Pr	Nd			Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
Th		U														

<http://www.inorganicventures.com/tech/icp-operations/elemental-and-matrix-compatibility>





## Matrice roztoků – stabilita a prvky

### **HF**

- Úplný rozklad geologických materiálů – silikátů (těkavý SiF<sub>4</sub>)
- Napadá skleněný zmlžovací systém
  1. Teflonový zmlžovací systém
  2. Odstranění HF odpařením
- Pro stabilizaci se samotná nepoužívá, jen ve směsi s HNO<sub>3</sub>

### **H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

- Použitelná v rozkladech s HNO<sub>3</sub> (vyšší bod varu)

### **Voda (pH 7) a alkalické roztoky (NH<sub>4</sub>OH, TMAH)**

- Vhodné k uchování alkalických kovů a aniontů
- TMAH – rozklady biologických materiálů (např. proteiny se lépe hydrolyzují v silně alkalickém prostředí než v kyselém)
- Alkalické roztoky leptají sklo – skleněné zmlžovače



## 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 - biomateriály

### **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 celulóžové 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 SiF<sub>4</sub>

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

Stanovení kovů a majoritních složek kromě Si (odkouří se jako SiF<sub>4</sub>),  
mírné ztráty As, Se (těkavé fluoridy)





## 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)



# Environmentální analytická chemie organických látek

- Velká skupin látek s rozdílnými fyzikálně-chemickými vlastnostmi jako např. těkavost, polarita, stabilita v prostředí ...
- Různé zdroje – přírodní (požáry, produkce organismy) a antropogenní (od přímých aplikací – pesticidy po vedlejší produkty průmyslových výrob či úniky z průmyslových zařízení)

## Co nás zajímá:

- **VOCs** - těkavé organické látky - rozpouštědla – benzen, xylény ...
- **POPs** - persistentní organické látky – PCBs, PAHs, dioxiny ...
- **Pesticidy** - nepolární (DDT, HCH) a polárnější „current use“ (P,S)
- **Nepolární extrahovatelné látky (NEL)** - ropné znečištění
- **Farmaceutické** přípravky v odpadních vodách



# Obecný postup analýzy

## 1. Vzorkování

## 2. Příprava vzorku k analýze

1. Extrakce (rozpuštědly – dle polaritý analytu, na pevnou fázi)
2. Čistění extraktů (reextrakce, SPE, kolony ...)
3. Frakcionace
4. Zkoncentrování vzorku (odpaření rozpouštědla ... )

## 3. Vlastní analýza

V environmentální analytické chemii obvykle kombinace chromatografických metod (LC, GC) s hmotnostní spektrometrií (MS), případně GC-ECD, GC-FID popř. LC-UV, LC-fluorescence



# Extrakce analytů

- Polární k polárním, nepolární k nepolárním
- Platí jak pro extrakci rozpouštědlem, tak pro extrakci na pevnou fázi

## Příklady

- **Nepolární látky**
  - PCBs, Dioxiny
  - Solvent: DCM, toluen, hexan
  - SPE: C18, C8
- **Polární látky**
  - Pesticidy (S, P), farmaka
  - Solvent: methanol, aceton, směsi s vodou a k. octovou (pro potlačení ionizace)
  - SPE: PVDB s ukotvenými iontoměniči, dusíkatými heterocykly ...

Solvent	Refractive Index <sup>a</sup>	Viscosity, cP <sup>b</sup>	Boiling Point, °C	Polarity Index, P <sup>c</sup>	Eluent Strength, ε <sup>d</sup>
Fluoroalkanes <sup>d</sup>	1.27–1.29	0.4–2.6	50–174	<–2	–0.25
Cyclohexane	1.423	0.90	81	0.04	–0.2
<i>n</i> -Hexane	1.372	0.30	69	0.1	0.01
1-Chlorobutane	1.400	0.42	78	1.0	0.26
Carbon tetrachloride	1.457	0.90	77	1.6	0.18
<i>i</i> -Propyl ether	1.365	0.38	68	2.4	0.28
Toluene	1.494	0.55	110	2.4	0.29
Diethyl ether	1.350	0.24	35	2.8	0.38
Tetrahydrofuran	1.405	0.46	66	4.0	0.57
Chloroform	1.443	0.53	61	4.1	0.40
Ethanol	1.359	1.08	78	4.3	0.88
Ethyl acetate	1.370	0.43	77	4.4	0.58
Dioxane	1.420	1.2	101	4.8	0.56
Methanol	1.326	0.54	65	5.1	0.95
Acetonitrile	1.341	0.34	82	5.8	0.65
Nitromethane	1.380	0.61	101	6.0	0.64
Ethylene glycol	1.431	16.5	182	6.9	1.11
Water	1.333	0.89	100	10.2	Large

<sup>a</sup>At 25°C.

<sup>b</sup>The centipoise is a common unit of viscosity; in SI units, 1 cP = 1 mN · s · m<sup>-2</sup>.

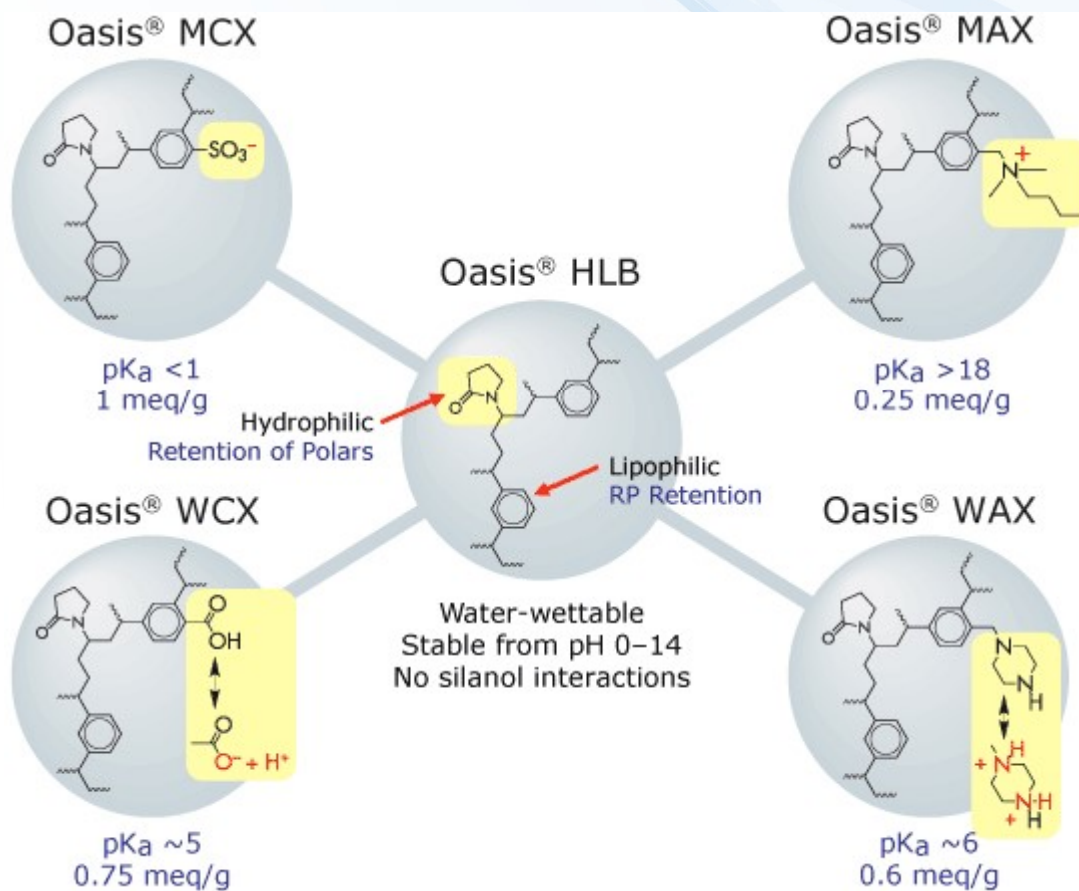
<sup>c</sup>On Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Multiplication by 0.8 gives ε<sup>d</sup> on SiO<sub>2</sub>.

<sup>d</sup>Properties depend upon molecular weight. Range of data given.



# Extrakce analytů

## SPE fáze pro polárnější látky



# Extrakce analytů

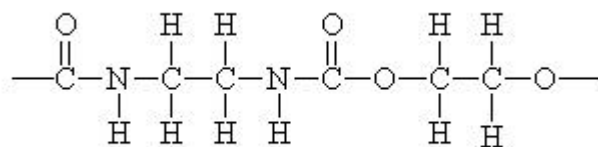
## Vzduch

- Extrakce analytů z pevné fáze (filtry + sorpční materiály)
- **Polutanty na částicích prachu**
  - Polární polutanty a nepolární s vysokou mol. hmotností
  - Extrakce prachu ulpěného na křemenném filtru
  - Extrakce pomocí soxhletu, soxtecu, ultrazvukem ...
- **Plynné polutanty**
  - Většinou méně polární látky s malou mol. hmotností
  - Extrakce na PUF (pro nepolární) popř. XAD pryskyřice (polární)
  - PUF = polyuretanová pěna, XAD – několik druhů podle polarity
  - Extrakce pomocí soxhletu, soxtecu, ultrazvukem ...



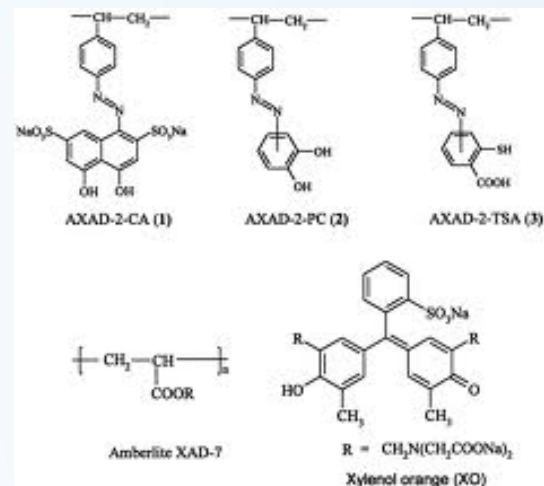
# Extrakce analytů

## PUF



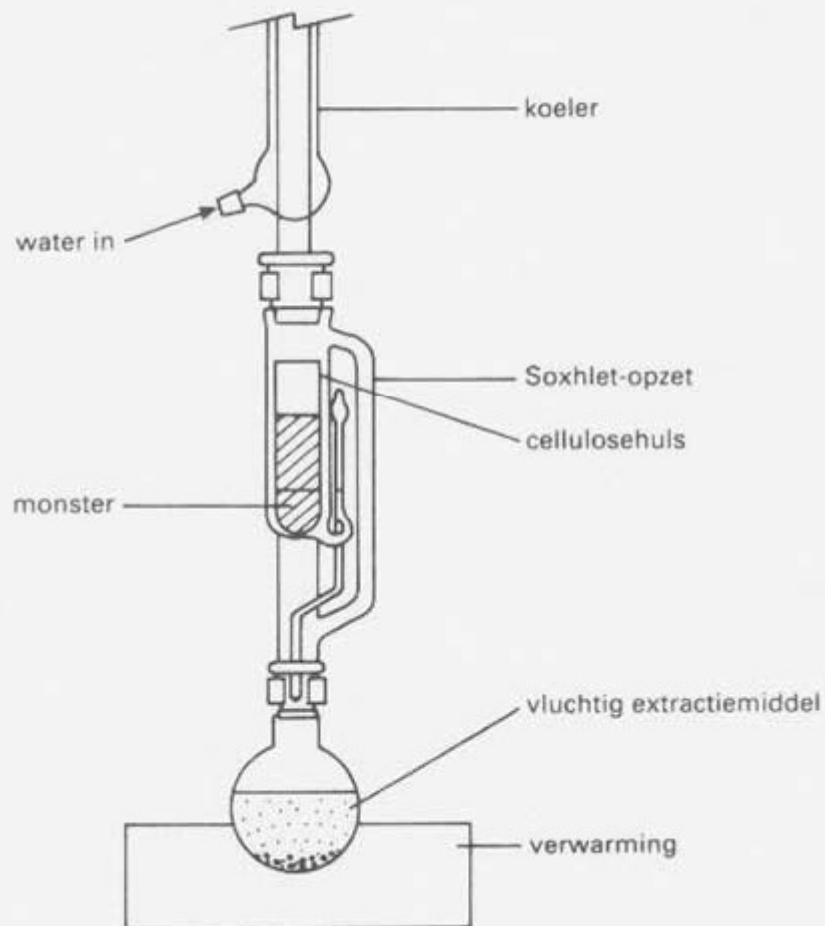
Polyurethane

## XAD



# Extrakce analytů

## Soxhlet



## Ultrazvuková jehla

EXTRACTION OF SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS

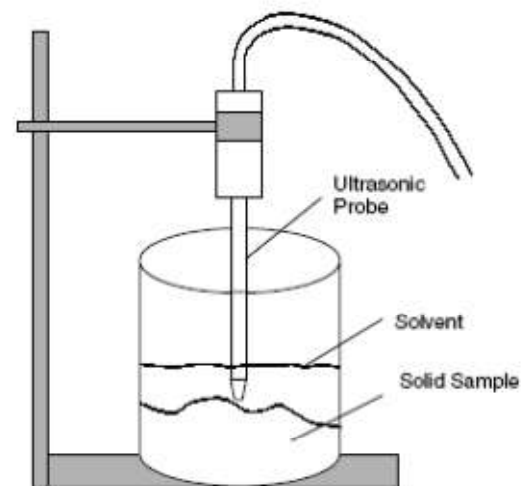


Figure 3.3. Schematic diagram of an ultrasonic extraction device.



# Extrakce analytů

## Voda

- Někdy možná **přímá analýza**, ale většinou je potřeba analyt zkoncentrovat a oddělit od matrice
- Volba metody podle **těkavosti** a **polarity** látek

## Těkavé látky

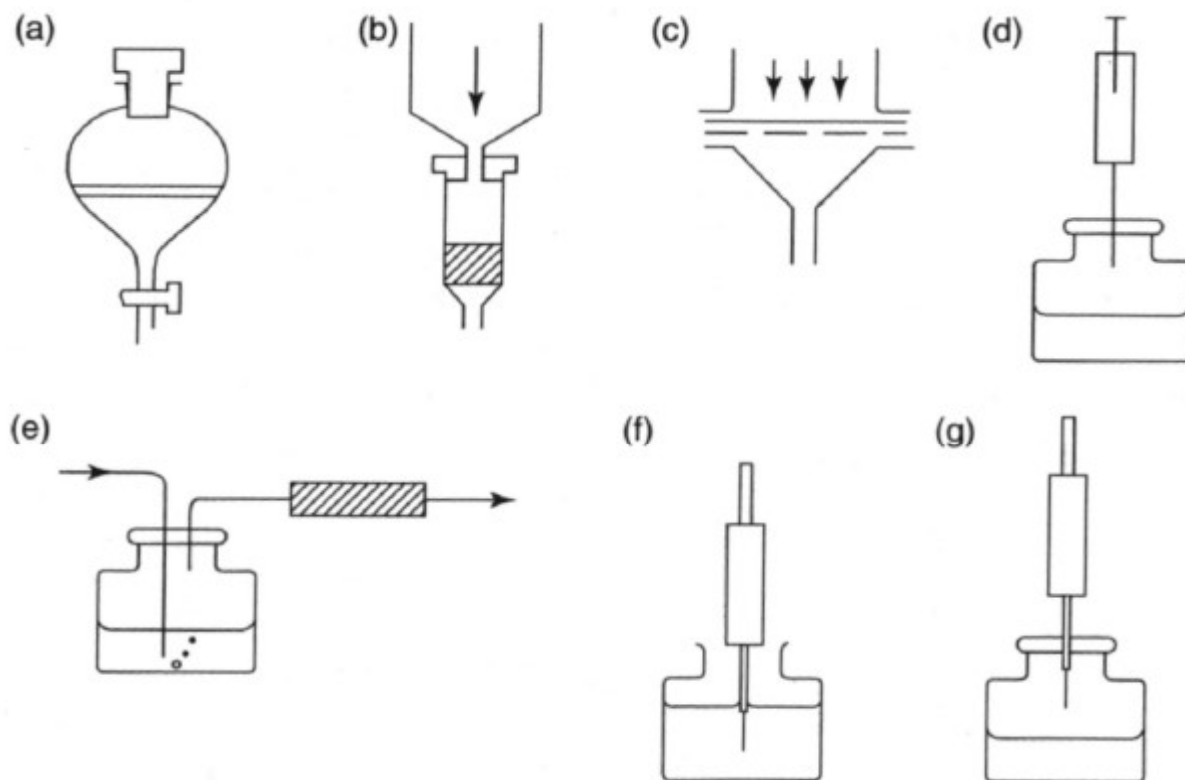
- Statický headspace
  - Rovnováha mezi plynou a rozpuštěnou formou v uzavřené nádobě
  - Odběr plynu nad nádobou
- Dynamický headspace
  - Vytěsnění látky z vody pomocí inertního plynu + zachycení na vhodném sorbentu – eluce polutantu ze sorbentu
- Extrakce rozpouštědlem

## Netěkavé látky

- Extrakce rozpouštědlem (L-L extrakce, liquid – liquid extrakce)
- Extrakce tuhým sorbentem (SPE = solid phase extraction)



# Extrakce analytů



**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.



### **Tuhé matrice – sedimenty, půdy, biota ...**

- Extrakce rozpouštědlem
  - Za zvýšené teploty pomocí soxhletu, soxtecu
  - Pomocí ultrazvuku
  - Superkritická fluidní extrakce (SFE)
    - Extrakce plynem (obvykle CO<sub>2</sub>) za superkritických podmínek
  - Akcelerovaná extrakce rozpouštědlem (ACE)
    - Extrakce rozpouštědlem za zvýšené teploty a tlaku
    - Ohřev rozpouštědla v bloku
  - Extrakce pomocí mikrovln (MAE)
    - Extrakce rozpouštědlem za zvýšené teploty a tlaku
    - Ohřev pomocí mikrovln – velmi rychlé



## Superkritická fluidní extrakce (SFE)

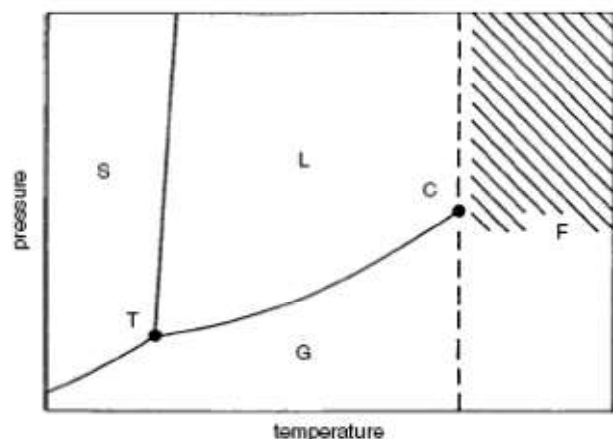


Figure 3.4. Phase diagram of a pure substance. (Reproduced from Ref. 24, with permission from Kluwer Academic Publishers.)

Table 3.2. Critical Parameters of Select Substances

Substance	Critical Temperature (°C)	Critical Pressure (atm)	Critical Density ( $10^3 \text{ kg/m}^3$ )
CO <sub>2</sub>	31.3	72.9	0.47
N <sub>2</sub> O	36.5	72.5	0.45
SF <sub>6</sub>	45.5	37.1	0.74
NH <sub>3</sub>	132.5	112.5	0.24
H <sub>2</sub> O	374	227	0.34
<i>n</i> -C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	152	37.5	0.23
<i>n</i> -C <sub>5</sub> H <sub>12</sub>	197	33.3	0.23
Xe	16.6	58.4	1.10
CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	112	40.7	0.56
CHF <sub>3</sub>	25.9	46.9	0.52

Reproduced from Ref. 24, with permission from Kluwer Academic Publishers.

EXTRACTION OF SEMIVOLATILE ORGANIC COMPOUNDS

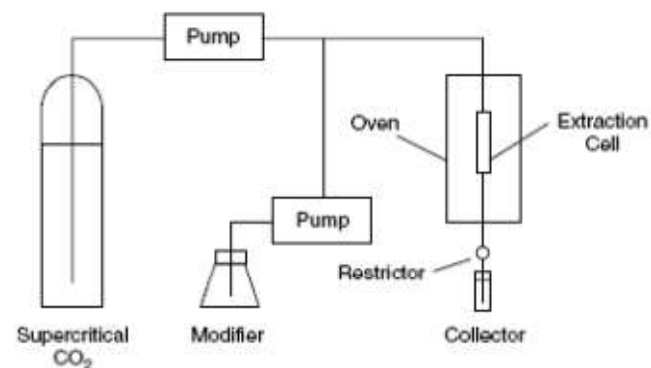


Figure 3.6. Schematic diagram of an off-line SFE system.





# Extrakce analytů

## ASE

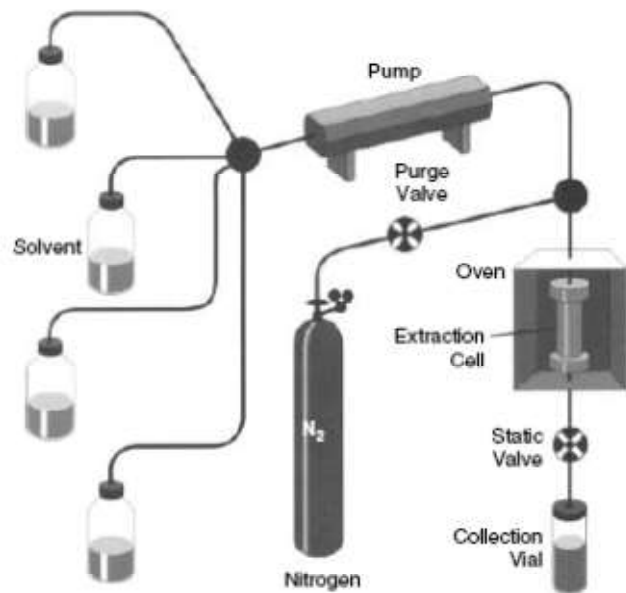


Figure 3.7. Schematic diagram of an ASE system. (Reproduced with permission from Dionex Corp.)

## MAE

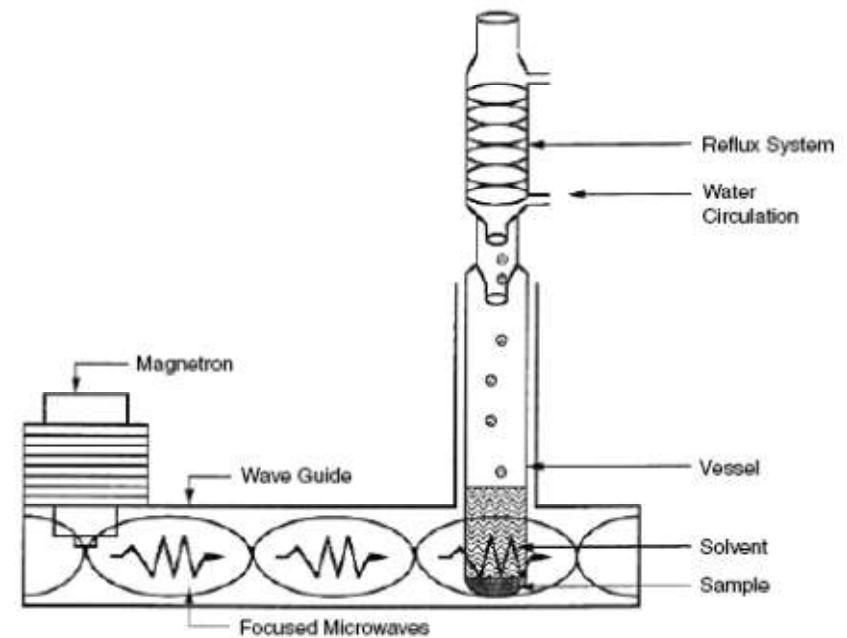


Figure 3.11. Schematic diagram of an open-vessel, waveguide-type MAE system. (Reproduced from Ref. 6, with permission from Elsevier Science.)



# Čistění vzorků, frakcionace a redukce objemu

## Čištění extraktů

- Gelová permeační chromatografie (pro odstranění vysokomolekulárních látek)
- Odstranění síry práškovou mědí
- Popř. další SPE nebo re-extrakce pro separaci matrice od analytu

## Frakcionace analytů

- Preparativní kapalinová chromatografie
- Např. separace PCBs od PAHs na silikagelu/alumina

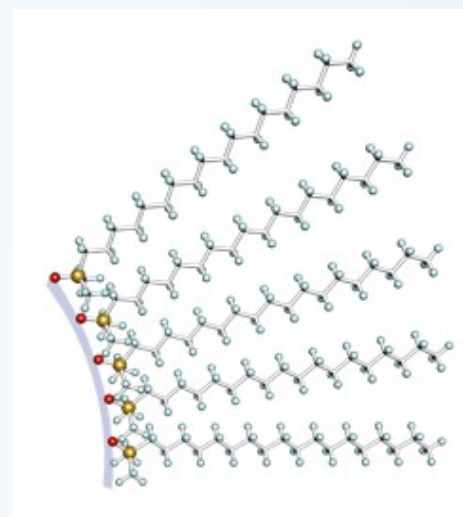
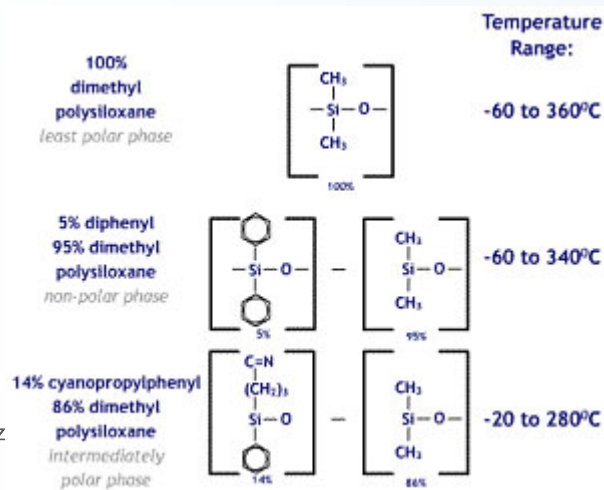
## Redukce objemu vzorku

- Odpaření rozpouštědla – za sníženého tlaku či vyfoukání plynem ( $N_2$ , vzduch) – pozor na čistotu !
- Možné jen u málo těkavých látek, jinak hrozí ztráty



# Metody analýzy

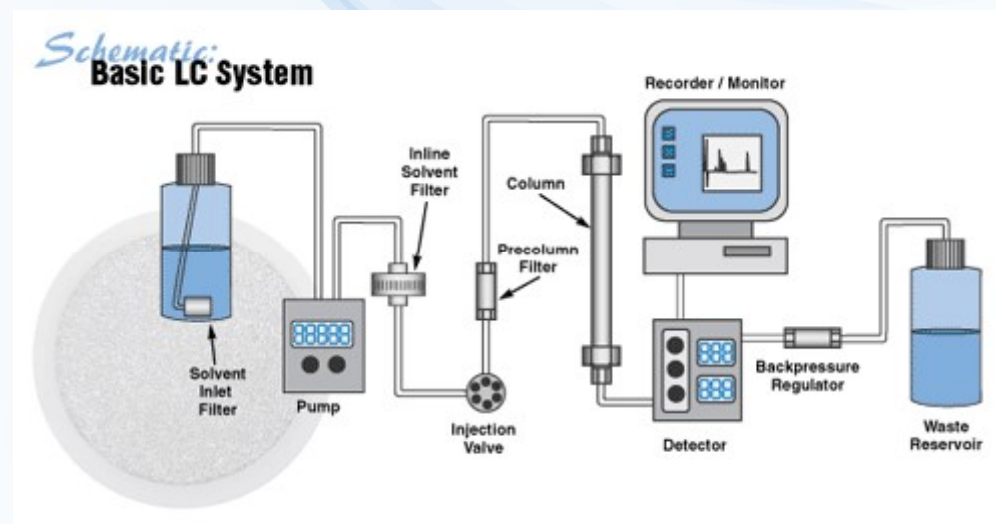
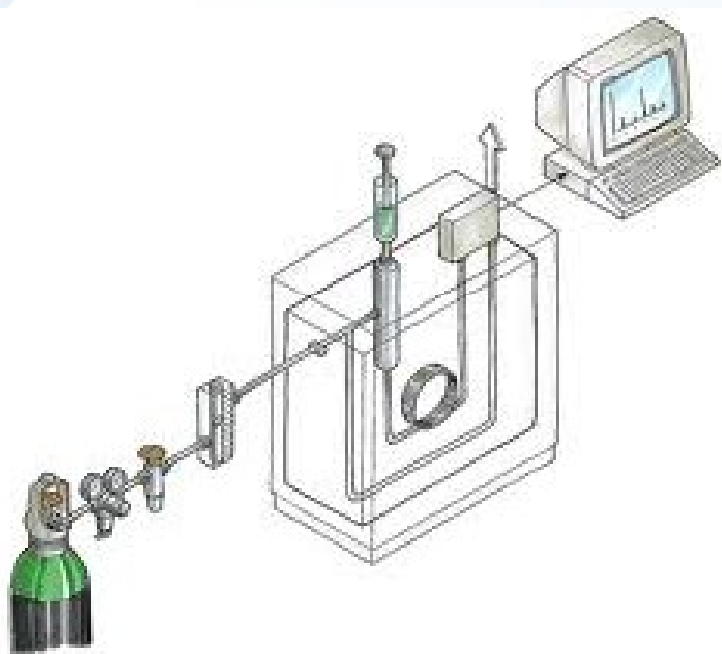
- Obecné schéma: separace → detekce
- Nejběžněji separace pomocí kapalinové (LC) nebo plynové (GC) chromatografie
- **Chromatografie** – sorpce a desorpce sloučenin mezi stacionární a mobilní fází – rozdělení sloučenin podle afinity k SF
- Stacionární fáze dle povahy analytu
  - LC: C18, C8, katexy  $-\text{SO}_3^-$ , anexy  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$  ...
  - GC: polydimethyl siloxány, fenyl skupinami zvyšujeme polaritu, polyethylen glykol (carbowax) pro hodně polární látky



# Metody analýzy

GC

LC



## Detektory chromatografických metod

- **Strukturně nespecifické** detektory pro vyšší koncentrace
  - GC-FID (plamenově ionizační detektor)
    - Ionizace analytu v spálení v plameni
  - GC-ECD (detektor elektronového záchytu)
    - Vhodný pro halogenované sloučeniny
  - Plamenově fotometrický (FPD), fotoionizační (PID)
- **Strukturně specifické** detektory
  - Převážně techniky hmotnostní spektrometrie (MS), případně nukleární magnetické rezonance (NMR)
  - Ionizace analytu – zaznamenání hmotnostního spektra – charakteristické pro jednotlivé sloučeniny
    - Možnost identifikace sloučenin i stopové analýzy (minimalizace interferencí koelucí analytů)



## Hmotnostní spektrometrie

- **Ionizace analytů**
  - Elektron impact (EI) a chemická ionizace v GC analýzách
  - Thermosprey, electrosprey a APCI v LC
- **Analyzátoři**
  - Kvadrupól (Q), trojitý kvadrupól (QQQ)
  - Analyzátor doby letu (TOF)
  - Iontová past
  - Sektorové přístroje (HRMS)
- **Detekce**
  - Fotonásobiče a elektronásobiče
  - „Scan“ analýza (skenujete celé hmotnostní spektrum) vs. SIM analýza (single ion monitoring – konkrétní ionty v konkrétním čase)

