

Stanovení minerálních látek a stopových prvků

přednáška z předmětu
Analýza potravin a přírodních produktů

<http://web.vscht.cz/koplikr>

Symbolsy použité v prezentaci a vztahující se k učivu

Žádný symbol – základní učivo, jehož znalost bude v rozumné míře vyžadována.

AnCH

V takto označené části se nacházejí informace, které by studentovi nebo studentce měly být víceméně známé z analytické chemie. Zde jsou připomenuty a případně rozvedeny kvůli kontextu. Základní orientace v problematice se u zkoušky předpokládá.

D

Detail, doplňková nebo dokreslující informace, jejíž znalost nebude vyžadována; v některých případech ale může být důležitá pro hlubší pochopení podstaty věci; v jiných případech se jedná jen o faktické podrobnosti.

D

D

Detail vyššího řádu.

IP

Takto je označen ilustrující příklad, který má ozřejmit určitý princip a má povahu detailu.

-
-

Ve výčtech s odrážkami jsou nejdůležitější body uvedeny barevnými odrážkami, méně významné body a detaily černými odrážkami.

Minerální látky a stopové prvky

Vymezení

- složky obsažené v popelu potraviny (zbytek po úplné oxidaci organické hmoty)
- K, Na, Mg, Ca, P, Cl (majoritní prvky)
- Fe, Zn, Cu, Mn, Ni, Co, Mo, Cr, V, Se, I, F, B, Si (stopové prvky s biol. funkcemi), Al, Sn (další prvky)
- Pb, Cd, Hg, As... (toxické stopové prvky)

Proč je stanovujeme?

- kontrola složení výrobku, suroviny (nutriční hledisko)
 - přírodní obsah esenciálních prvků
 - fortifikace potravin sloučeninami Fe, Ca...
- kontrola hygienické jakosti – obsah toxických prvků
- hledisko technologické jakosti

Popel

- hrubý ukazatel celkového obsahu minerálních látek
- jeden z 5 hlavních ukazatelů charakterizujících základní složení potravin (voda, bílkovina, tuk, vláknina, popel)
- **stanovuje se vážkově** po zuhelnění a zpopelnění vzorku (žihání v porcelánovém kelímku při 500–600°C)
- tzv. písek (popel nerozpustný v 10 % HCl – křemičitany) – vážkové stanovení

Stanovení jednotlivých prvků – nejčastěji užívané metody

dnes v podstatě pouze **metody atomové spektrometrie**

Skupina metod	Varianty	single/multi	použitelnost pro
atomová absorpční spektrometrie (AAS)	FAAS ET AAS HG AAS	jednoprvková metoda	stanovení kovů
spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	optická emisní spektrometrie (ICP-OES)*	víceprvková metoda	stanovení kovů, P, S, B
	hmotnostní spektrometrie (ICP-MS)	víceprvková metoda	stanovení kovů, P, I, Br (S, Cl)

* další používaný název je
atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)

Analytický postup při stanovení prvku

- příprava vzorku k analýze a příprava slepých vzorků (nejčastěji **rozklad**)
- (separace a zakoncentrování prvku)*
- měření koncentrace prvku v upravených vzorcích a slepých vzorcích
- zpracování dat
 - určení mezí detekce (LOD) a stanovitelnosti (LOQ) prvku (z variability koncentrace ve slepých vzorcích)
 - výpočet obsahu prvku ve vzorku
 - odečtení průměrné hodnoty slepého vzorku
 - přepočet korigované koncentrace na hmotnostní zlomek

* **tento krok se vynechává** ve většině dnes používaných postupů (> 95 % případů), protože moderní instrumentální techniky mají nízké LOQ a jsou dostatečně selektivní.
(Ale některé analytické techniky měření (HG-AAS, rozpouštěcí voltametrie) již krok separace/zakoncentrování obsahují.)

Rozklad vzorku

Účel rozkladu: **1.** odstranění organické matrice vzorku (oxidací organické hmoty...)
2. převedení analytů do (vodného) roztoku

Rozklad: **úplný** (mineralizace) nebo **částečný** (solubilizace)

- **rozklad na suché cestě**
 - klasický suchý rozklad (zpopelnění)
 - moderní verze suchého rozkladu
- **rozklad na mokré cestě**
 - za atmosférického tlaku – v otevřených nádobách
 - za zvýšeného tlaku – v uzavřených nádobách

Klasický suchý rozklad (zpopelnění)

- probíhá v **otevřené nádobě** (křemenný nebo Pt kelímek, Pt miska, kádinka z borosilikátového skla) **za atm. tlaku a vysoké teploty** (max. t pece **450–550°C**, doba 12–20 h); **oxidační agens je vzdušný kyslík**
- start 20°C, pomalý nárůst teploty v peci (20 až 50 °C/hod)
- vzorek → popel → výluh popela ve zředěné HNO₃ nebo HCl
- navážka 1–25 g sušiny
- potřebná doba rozkladu: desítky hodin
- pomocná činidla: Mg(NO₃)₂, HNO₃ (odpaření před dokončením)
- použitelnost: **nevhodné pro stanovení těkavých prvků** (Hg)
- při stanovení As, Se, P nutný přídavek Mg(NO₃)₂

© VŠCHT Praha 2020

Výhody a nevýhody zpopelnění

- vysoká účinnost rozkladu
- velké navážky vzorku
- rozklad většího počtu vzorků
- nízké náklady
- malá spotřeba reagensů
- malá bezpečnostní rizika
- značné ztráty analytů (těkavé prvky Hg, Tl, Se, As, P...)* → **postup není univerzální**
- není příliš vhodné pro kapalné vzorky
- kontaminace vzorků
- časová náročnost

* ztráty P, As, Se jsou minimální při použití $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ jakožto pomocného činidla pro zpopelnění – výhodné při stanovení As nebo Se metodou HG-AAS

Klasický mokrý rozklad

tj. **oxidační rozklad kyselinami** ($\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ a jiné směsi) **za zvýšených teplot při atmosférickém tlaku**

- obecně více univerzální než zpopelnění (ale **nevhodný pro stanovení halogenidů** F^- , Cl^- , Br^-)
- doba rozkladu: hodiny až desítky hodin
- navážka 0,5–3 g sušiny, méně (0,2–1 g) při použití HClO_4 v mineralizační směsi (nebezpečí exploze!)
- důležitý faktor – vhodně zvolený teplotní režim (vliv na výtěžnost, bezpečnost práce)
- pro stanovení Hg polouzavřená skleněná aparatura se zpětným chladičem a pojistnou trubicí s HNO_3

Činidla pro rozklad na mokré cestě

D

Činidla	t (°C)	Poznámka
zředěná HCl	60–120	pouze hydrolýza → solubilizace
HCl+HNO ₃ (3+1)	60–120	pro rozklad vzorků půd
HNO₃+H₂SO₄	60–180	nejběžnější směs , ztráty Se (As), nerozpustné sírany Ca, Sr, Ba, Pb
HNO ₃	60–120	malá účinnost rozkladu, ztráty Hg
HNO ₃ +H ₂ O ₂	60–120	malá účinnost rozkladu, ztráty Hg
HNO ₃ +H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	60–180	nižší ztráty Se, As
HNO ₃ +H ₂ SO ₄ + HClO ₄	60–210	vysoká účinnost rozkladu, vhodné pro stanovení Se, As, Hg; ztráty Pb; riziko exploze!
HNO ₃ + HClO ₄	60–200	beze ztrát Pb, vyšší ztráty Hg; vyšší riziko exploze!

Po dokončení rozkladu se obvykle ze směsi odpaří HNO₃.

Rozklad na mokré cestě za zvýšeného tlaku

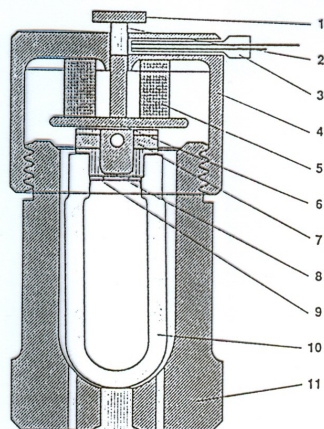
- v praxi nejběžnější metoda
- **uzavřené reakční nádoby** (50 – 120 ml)
 - z teflonu (PTFE) – teplotní limit cca 240 °C
 - z křemenného skla – používány teploty až 320 °C
- **činidlo**: obvykle pouze konc. HNO₃ (nebo HNO₃ + H₂O₂)
- vznik plynných produktů rozkladu (hlavně CO₂, H₂O, NO₂) → tlak v nádobce roste
- **navážka**: 0,2 – 1 g sušiny (příliš velká navážka → exploze!)
- **ohřev**:
 - celé nádoby konvekci
 - **mikrovlnný ohřev** → snadná regulace procesu (čidla t a p → vypnutí a zapnutí MW)
- potřebná doba pro rozklad: u mikrovlnných zařízení desítky minut (ohřev + chlazení)
- po ochlazení se nádoby otevře, obsah (roztok v HNO₃) se zředí ultračistou vodou např. → V_{celk.} = 25, 50 nebo 100 ml

Mikrovlnný tlakový mineralizátor

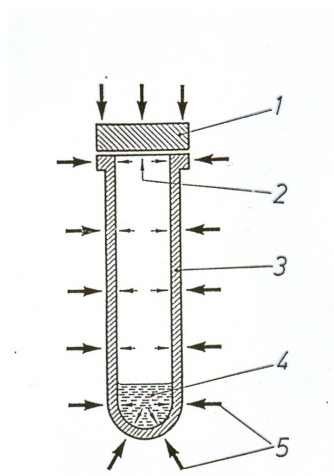


Mikrovlnný tlakový mineralizátor s fokusovaným polem





High Pressure Asher –
vysokotlaký rozklad v křemenných nádobkách



Výhody a nevýhody tlakového rozkladu

- minimální ztráty analytu
- minimální kontaminace
- rozklad samotnou HNO_3 nebo $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$
 - vyřazení HClO_4 ze směsi → zvýšení bezpečnosti
 - vyřazení H_2SO_4 → odstranění interferencí
- malá spotřeba činidel
- rychlost rozkladu (mikrovlnný ohřev) → možnost robotizace
- dražší zařízení
- malé navážky → vzorek musí být homogenní
- nižší účinnost rozkladu při t do 200 °C
- výsledný roztok v HNO_3 → interference při stanovení As, Se, Sb... metodou HG-AAS

Další možnosti přípravy vzorku k analýze (alternativy k rozkladu)

- **ředění** kapalných vzorků (např. nápojů) diluentem (zředěná HNO_3 , roztok tenzidu) → F AAS, ET AAS, ICP-OES/ICP-MS
- **hydrolýza a solubilizace** některých vzorků – zelenina a další (hlavně rostlinné) materiály s nízkým obsahem tuku **působením zředěných roztoků kyselin** (HCl , HNO_3 , EDTA) za tepla

Přehled analytických metod

- klasické chemické metody (především titrační)
- spektrofotometrické metody
- atomová absorpční spektrometrie
- atomová emisní spektrometrie
 - plamenová atomová (optická) emisní spektrometrie
F AES, F OES (plamenová fotometrie)
 - optická emisní spektrometrie (atomová emisní spektrometrie) s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES, ICP-AES
- hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Přehled analytických metod

- další metody
 - polarografie a voltametrie (Zn, Cd, Pb, Cu, Sn...)
 - potenciometrie s ISE (NO_3^- , F^-)
 - HPLC: stanovení aniontů (SO_4^{2-} , NO_2^- , NO_3^- , Cl^- , F^- , I^- ...)
 - isotachoforesa (anionty, kationty majoritních prvků)
 - GC: stanovení Se, stanovení sloučenin Hg a Sn
 - fluorimetrie (stanovení Se)
 - NAA
 - XRF (rentgenová fluorescence)

Stanovení prvků titračními metodami

Základní omezení: jen pro majoritní prvky

Titrační stanovení chloridů

- příprava vzorku
 - zpopelnění, výluh popela v horké vodě (+ HNO_3)
 - nebo extrakce Cl^- ze vzorku horkou vodou, čiření extraktu (Carrez)
- argentometrické stanovení (obvykle Mohrova metoda)
neutralizovaný roztok se titruje odm. roztokem AgNO_3 :
 $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$
indikátor K_2CrO_4 (přebytek $\text{AgNO}_3 \rightarrow$ červenohnědý Ag_2CrO_4)
nebo potenciometrická indikace

AnCH

Titrační stanovení hořčíku a vápníku

- zpopelnění, rozpuštění popela v HCl
- komplexometrické stanovení ($\text{Mg}+\text{Ca}$ při pH 10, Ca při pH 12)

Stanovení prvků a aniontů spektrofotometrickými metodami

Podstata

- komplexotvorné reakce:
kation kovu + činidlo (organické)
 $\rightarrow$ barevný produkt
 - oxidačně-redukční reakce:
 $\rightarrow$ barevný produkt
 - anionty: různé reakce s činidly
 $\rightarrow$ barevný produkt
- } měření absorpance roztoku

Charakteristika

- pro kationty složité pracovní postupy $\rightarrow$ časově náročné
(v některých případech omezená selektivita analytických reakcí)
- citlivost je dána hodnotou $b \cdot \epsilon$

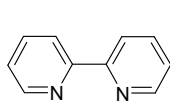
© VŠCHT Praha 2020

Spektrofotometrické stanovení železa

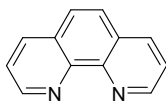
IP

- Fe^{3+} poskytuje s thiokyanatanem (rhodanidem) v prostředí HCl červený komplex
$$\text{Fe}^{3+} + n \text{ SCN}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{SCN})_n]^{3-n}$$
- Fe^{2+} dává s bipyridylem nebo 1,10-fenanthrolinem při pH 3-6 červený resp. červeno-oranžový komplex;
 Fe^{3+} se předem redukuje hydroxylaminem na Fe^{2+}
$$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{ bipy} \rightarrow [\text{Fe}(\text{bipy})_3]^{2+} \quad (\lambda = 522 \text{ nm}, \varepsilon = 8700 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$$

$$\text{Fe}^{2+} + 3 \text{ fen} \rightarrow [\text{Fe}(\text{fen})_3]^{2+} \quad (\lambda = 512 \text{ nm}, \varepsilon = 11000 \text{ l.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1})$$



bipyridyl



fenanthrolin

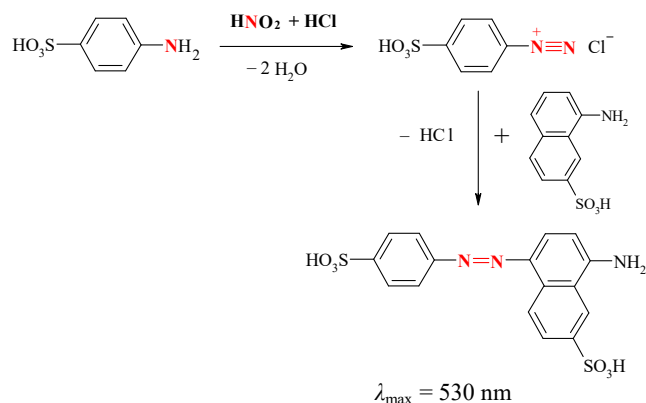
Spektrofotometrické stanovení fosforu

- vzorek po rozkladu na mokré cestě obsahuje H_3PO_4
- H_3PO_4 tvoří v kyselém prostředí s přebytkem molybdenanu amonného nebo sodného slabě žlutě zbarvenou kyselinu molybdátosfosforečnou $\text{H}_3[\text{P}(\text{Mo}_3\text{O}_{10})_4]$, která silně absorbuje v UV oblasti ($\lambda_{\text{max}} = 310 \text{ nm}$).
- redukcí kyseliny molybdátosfosforečné (např. hydrazinem, kyselinou askorbovou, železnatou solí...) vzniká tzv. **molybdenová modř** (směs heteropolykyselin molybdenu v oxidačních stupních V a VI); hodnota λ_{max} je 660–820 nm v závislosti na podmínkách redukce; absorbance je úměrná koncentraci fosforu

Stanovení dusitanů

IP

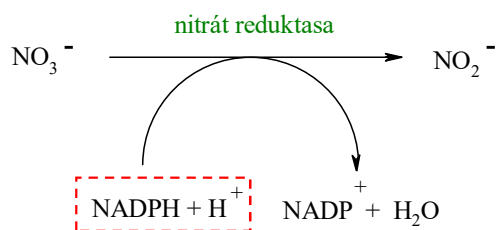
- diazotace arom. aminu (např. sulfanilové kys.) a kopulace vzniklé diazoniové soli s jiným arom. aminem nebo fenolem
- měření absorbance roztoku azobarviva



Stanovení dusičnanů

IP

- redukce $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2^-$ (kovovým Cd) a dále jako stanovení dusitanů
- enzymové stanovení: při redukci NO_3^- za katalýzy nitrátreduktasou se spotřebovává $\text{NADPH} + \text{H}^+$ a měří se úbytek A_{340}



© VŠCHT Praha 2020

Stanovení prvků metodami atomové absorpční spektrometrie

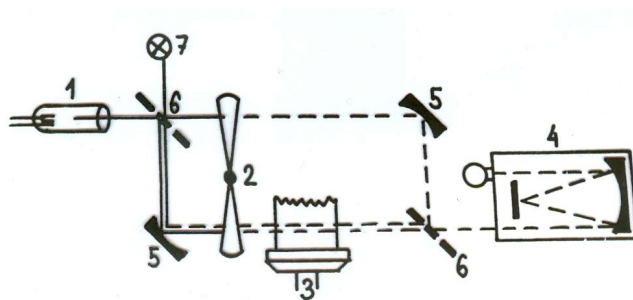
Základní techniky AAS

- plamenová: F AAS (*flame*)
- elektrotermická: ET AAS (*electrothermal*), GF AAS (*graphite furnace*)
- hydridová: HG AAS (*hydride generation*)
- technika studených par CV AAS (*cold vapour*)
(pro stanovení Hg)

Poznámka: hydridová technika, technika studených par, případně další postupy založené na generování těkavých sloučenin, se někdy společně označují jako *vapour generation techniques* – VG AAS.

Schéma AAS

AnCH



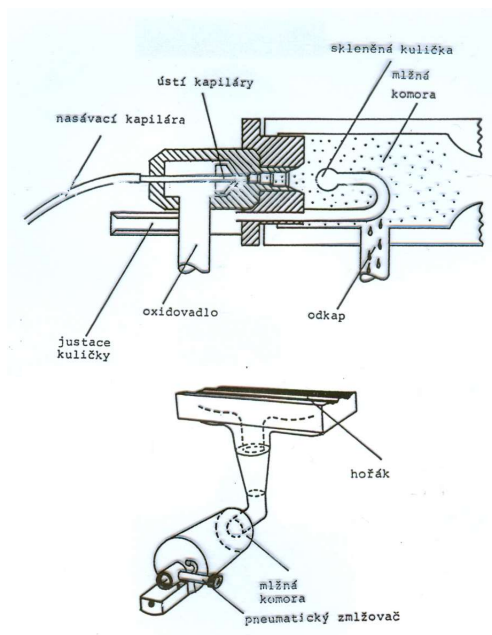
- 1 – výbojka s dutou katodou
- 2 – rotující modulátor paprsku
- 3 – absorpční prostředí
(plamen, elektrotermický atomizátor...)
- 4 – monochromátor a detektor
- 5 – dutá zrcadla
- 6 – polopropustná zrcadla
- 7 – deuteriová výbojka

Obrázek byl převzat z publikace
Kolektiv autorů: *Výbrané metody
analytické atomové spektrometrie*,
kterou vydala Československá
spektroskopická společnost v r. 1988

Plamenová AAS

AnCH

- stanovení kovových prvků, boru a křemíku v koncentracích cca $10^{-2} - 10^2 \mu\text{g/ml}$
- roztok vzorku ve zř. minerální kyselině → aerosol → → plamen (odpaření a atomizace) → měření absorbance
- atomizace v plameni
 - C_2H_2 -vzduch: Na^a , K^a , Mg, Ca, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn; (Co, Cd, Pb)^b
 - C_2H_2 - N_2O : Al, Ca^a , Mg^a , Sr^a , Ba^a , Sn; (Mo, V, Cr)^b
- rychlá a levná analýza, snadná automatizace
 - a pro stanovení Na, K (v plameni C_2H_2 -vzduch) nebo pro stanovení Mg, Ca... (v plameni C_2H_2 - N_2O) je nutné ke vzorkům přidávat deionizační činidlo (např. CsCl)
 - b prvky uvedené v závorce lze stanovit pouze tehdy, jsou-li přítomny v dosti vysokých koncentracích, které v potravinách nejsou běžné



F AAS

AnCH

Zmlžovač a mlžná komora

Systém zmlžovač – hořák

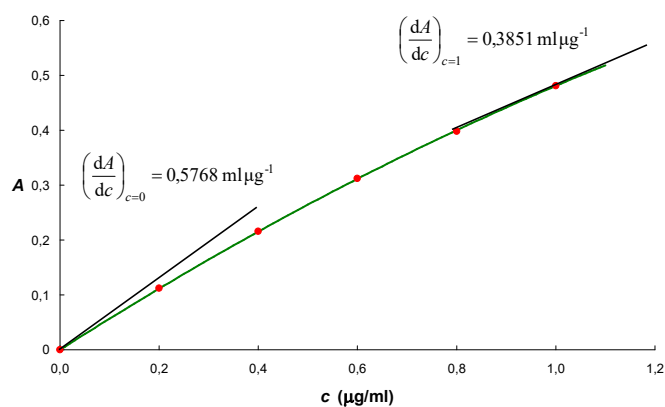
Obrázky byly převzaty z publikace
Kolektiv autorů: *Výbrané metody analytické
atomové spektrometrie*, kterou vydala Čs.
spektroskopická společnost v r. 1988

1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104														

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

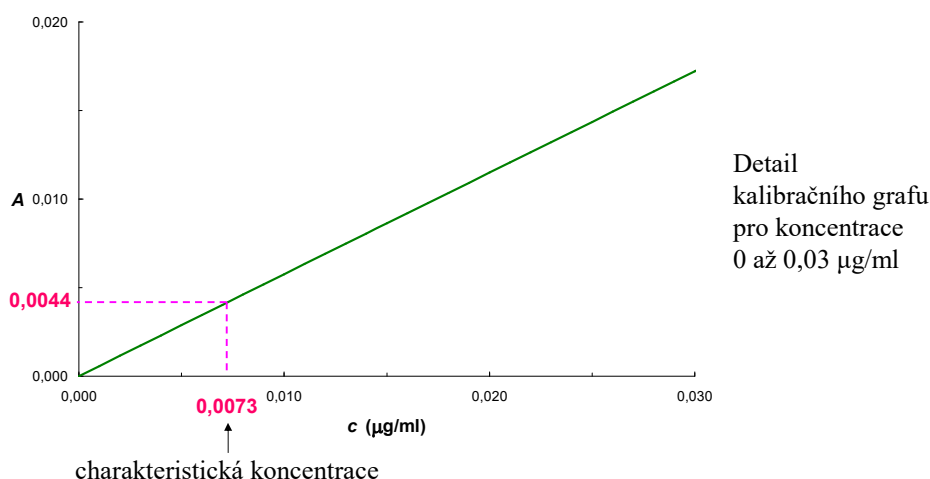
AAS: citlivost, charakteristická koncentrace, pracovní rozsah

citlivost = směrnice kalibrační přímky nebo tečny ke křivce,
tj. derivace signálu podle koncentrace



Příklad
kalibračního grafu
stanovení Zn
pracovní rozsah
do 1 $\mu\text{g/ml}$

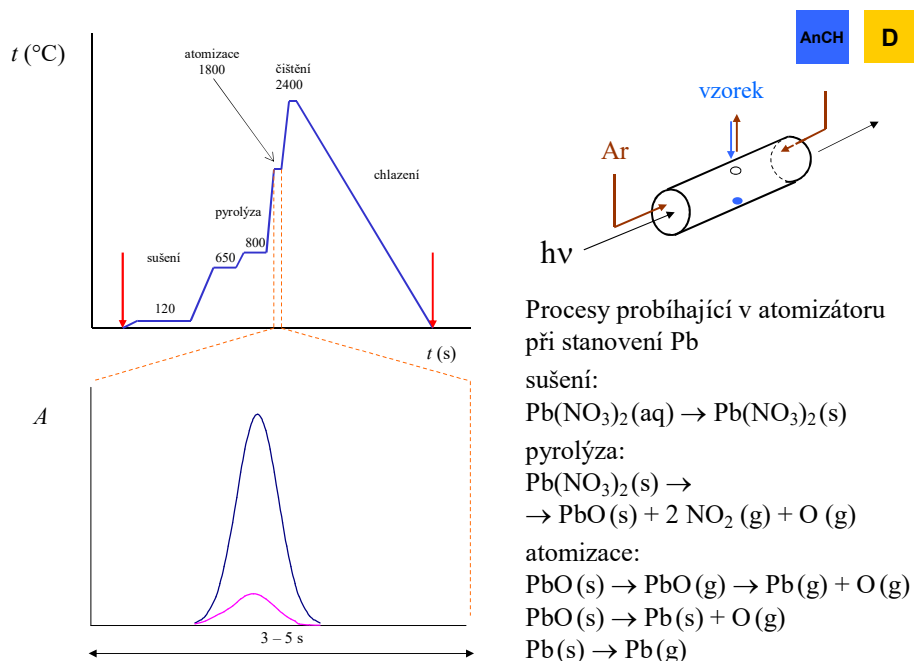
AAS: citlivost, charakteristická koncentrace, pracovní rozsah



Elektrotermická AAS



- vysoce citlivá metoda pro stanovení prvků v koncentracích cca 10^{-2} – 10^2 ng/ml
- atomizátor: obvykle grafitová trubice (kyveta)
- dávkování vzorku (5–50 µl) do atomizátoru jednorázově
- měřicí cyklus:
 - nástrik
 - sušení
 - pyrolýza (termický rozklad)
 - atomizace
 - čištění atomizátoru
 - chlazení
- teplotní program se volí individuálně podle vlastností analytu, složení vzorku a typu atomizátoru
- analýza je pomalá (cyklus 1,5–4 min), přístroje jsou drahé



Aplikace ET AAS

- stanovení stopových množství Pb, Cd, Tl, Al, Cr, V, Mo, Co, Cu, Sn, (As, Se, Sb)...
- vzorky:
 - mineralizované vzorky (nejčastěji v HNO_3)
 - biol. tekutiny (krev, plasma, mléko, moč...)
 - a nápoje bez mineralizace
 - (suspenze tuhých práškových vzorků - *slurry*)
- přídavky modifikátorů matrice ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$, slouč. Pd...) → optimální chování analytu v atomizátoru

Prvek	λ (nm)	pyrolýza (°C)	atomizace (°C)	charakter. hmotnost (pg)	detekční limit (nástrík 20 μl)
Cd	228,8	300–800*	1600*	0,35	0,01 ng/ml
Pb	283,3	400–850	1800*	12	0,25 ng/ml

* závisí na typu atomizátoru, druhu vzorku a modifikátoru matrice

Hydridová technika AAS

AnCH

- používá se pro stanovení **As**, **Se**, Sb, Te, Bi, Ge, Sn, (Pb)
(kovy a polokovy, které tvoří s vodíkem plynné hydridy)
- tvorba hydridu probíhá v tzv. *hydridovém generátoru*
obvykle v prostředí HCl účinkem NaBH_4
- analyt se oddělí ze vzorku do plynné fáze
a proudem nosného plynu (Ar nebo N_2 + stopy O_2)
se přivádí do *atomizátoru* (vyhřívaná křemenná T-trubice)

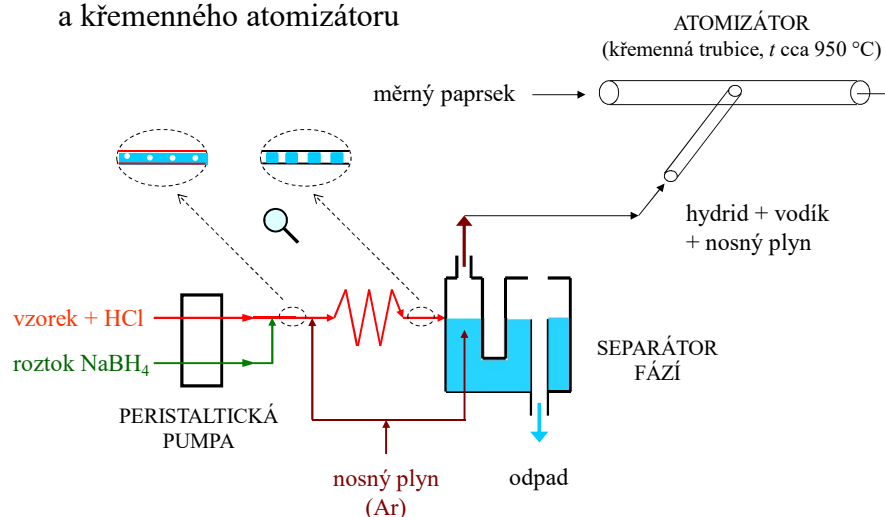
1 H																	2 He
3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg											13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe
55 Cs	56 Ba	57 La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn
87 Fr	88 Ra	89 Ac	104														

58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Hydridová technika AAS



Schéma kontinuálního hydridového generátoru
a křemenného atomizátoru



Podstata stanovení As a Se metodou HG AAS



- mineralizací vzorku (klasický mokrý rozklad směsí $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 (+\text{HClO}_4)$ nebo zpopelnění s $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ a výluh v HCl) se analyty oxidují zpravidla do nejvyššího mocenství $\Rightarrow$ nutná redukce na nižší mocenství ($\text{As}^{\text{V}} \rightarrow \text{As}^{\text{III}}$, $\text{Se}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Se}^{\text{IV}}$):

$$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2 \text{I}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{I}_2 + \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{H}_2\text{SeO}_4 + 2 \text{Cl}^- + 2 \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O}$$
- reakce redukováné formy analytu s tetrahydridoboritanem:

$$\text{BH}_4^- + \text{H}^+ + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{BO}_3 + 8 \text{H}$$

$$\text{H}_3\text{AsO}_3 + 6 \text{H} \rightarrow \text{AsH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$$

$$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 6 \text{H} \rightarrow \text{H}_2\text{Se} + 3 \text{H}_2\text{O}$$
- hydrid (AsH_3 , resp. H_2Se) poskytuje v atomizátoru při t cca 900°C atomy analytu; atomizace nastává termickou disociací molekul hydridu a radikálovými reakcemi za účasti O_2
- měří se A při 193,7 resp. 196,0 nm – LOD: 0,1–0,3 ng/ml

© VŠCHT Praha 2020

ICP-spektrometrie

AnCH

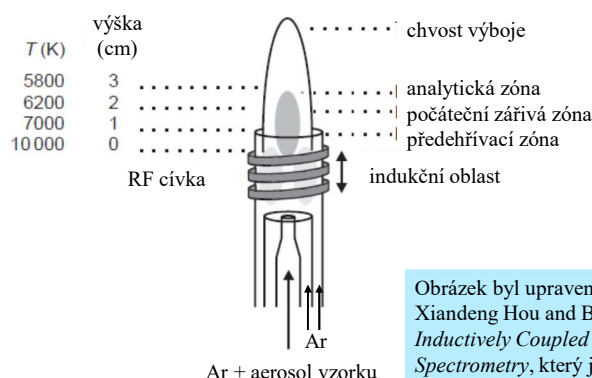
ICP = indukčně vázané plazma (*inductively coupled plasma*)

- plazmový výboj vznikající v argonu, který protéká tzv. *plazmovou hlavici* (soustava tří soustředných trubic, kolem které jsou ovinuty závity indukční cívky)
- výboj je udržován absorpcí energie z vysokofrekvenčního (27 MHz nebo 40 MHz) generátoru
- do středu výboje se přivádí aerosol vzorku
- probíhající procesy:
 - vypaření a atomizace vzorku
 - excitace atomů (a iontů) a deexcitace spojená s emisí atomových spektrálních čar prvku → tok fotonů → měření intenzity (ICP-OES)
 - ionizace atomů ($M \rightarrow M^+ + e^-$) → tok iontů → měření intenzity (ICP-MS)

Plazmová hlavice a výboj ICP

AnCH

D



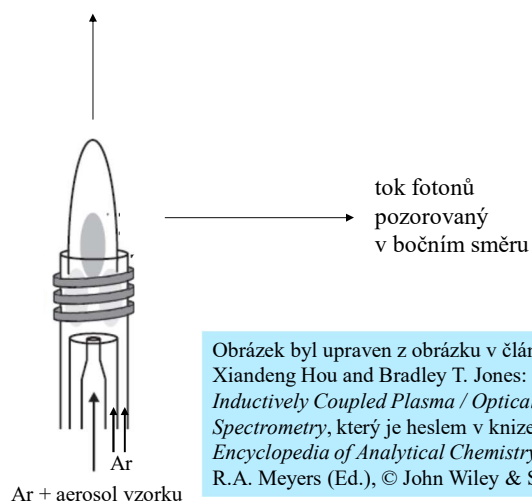
Obrázek byl upraven z obrázku v článku
Xiandeng Hou and Bradley T. Jones:
*Inductively Coupled Plasma / Optical Emission
Spectrometry*, který je heslem v knize
Encyclopedia of Analytical Chemistry
R.A. Meyers (Ed.), © John Wiley & Sons Ltd.

ICP-OES

AnCH

D

tok fotonů pozorovaný v axiálním směru

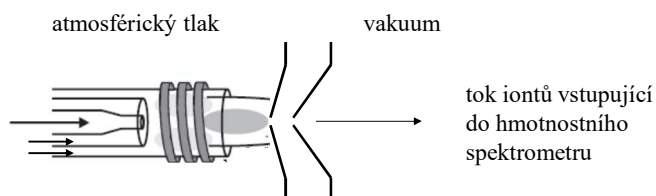


Obrázek byl upraven z obrázku v článku
Xiandeng Hou and Bradley T. Jones:
*Inductively Coupled Plasma / Optical Emission
Spectrometry*, který je heslem v knize
Encyclopedia of Analytical Chemistry
R.A. Meyers (Ed.), © John Wiley & Sons Ltd.

ICP-MS

AnCH

D



Obrázek byl upraven z obrázku v článku
Xiandeng Hou and Bradley T. Jones:
*Inductively Coupled Plasma / Optical Emission
Spectrometry*, který je heslem v knize
Encyclopedia of Analytical Chemistry
R.A. Meyers (Ed.), © John Wiley & Sons Ltd.

Analytické vlastnosti ICP-OES a ICP-MS

- multielementární analýza
- vysoká výkonnost (velké počty vzorků)
- velmi široký lineární dynamický rozsah
- drahý provoz (spotřeba Ar)
- vhodné v kombinaci s mikrovlnným rozkladem s HNO_3
- rušivé vlivy matrice (většinou lze potlačit nebo kompenzovat)

ICP-OES

- detekční limity srovnatelné s F AAS nebo nižší
- drahé zařízení

ICP-MS

- mimořádně nízké detekční limity (srovnatelné s ET AAS nebo nižší)
- velmi drahé zařízení

Stanovení minerálních látek a stopových prvků v otázkách a odpovědích

1. Pro stanovení vápníku v sýrech je vhodným postupem

- a) tlakový rozklad kys. dusičnou, přidavek lanthanité soli a měření AAS v plameni acetylen-vzduch
- b) zpopelnění, výluh popela ve zřed. HCl, vysrážení šťavelanu vápenatého po úpravě pH, filtrace sraženiny, rozpuštění promyté sraženiny ve zřed. H₂SO₄ a manganometrická titrace uvolněné kys. šťavelové
- c) tlakový rozklad s HNO₃, stanovení technikou ICP-OES
- d) přímá analýza vzorku elektrotermickou AAS
- e) zpětná komplexometrická titrace silně alkalického roztoku připraveného z výluhu popela vzorku v kyselině chlorovodíkové

Řešení

- a) **správná odpověď**, přidavek La je při analýze s tímto plamenem nutný pro odstranění rušivého vlivu fosforečnanů
- b) poněkud komplikované, ale možné; tento postup byl dříve používán jako standardní, takže to je **správná odpověď**
- c) **správná odpověď**
- d) **nesprávná odpověď**, ET AAS je příliš citlivá metoda s velmi úzkým koncentračním pracovním rozsahem, obsah Ca je vysoký a vzorky nemusejí být dostatečně homogenní pro přímou analýzu
- e) **správná odpověď**, ale stanovení není bez problémů (obtíže při indikaci bodu ekvivalence)

2. Který z následujících postupů je možné použít pro stanovení zinku v mase?

- a) tlakový rozklad s HNO_3 a měření AAS v plameni acetylen-vzduch nebo měření technikou ICP-OES nebo ICP-MS
- b) zpopelnění, výluh popela ve zředěné HCl , úprava pH pufrům $\text{NH}_3/\text{NH}_4\text{Cl}$, komplexometrická titrace iontů Zn^{2+} (indikátor Erio T)
- c) zpopelnění, výluh popela v HCl , přídavek octanového pufru k alikvotnímu podílu, stanovení Zn diferenční pulzní polarografií
- d) tlakový rozklad s HNO_3 a měření elektrotermickou AAS

Řešení

- a) **správná odpověď**
- b) **nesprávná odpověď**, ve vzorcích anorganických materiálů je sice možné zinek touto titrační metodou stanovit, ale v potravinách lze titrační metody používat pouze ke stanovení majoritních prvků, zde se ale jedná o stopový obsah prvku (10–40 $\mu\text{g/g}$)
- c) **správná odpověď**, ale jde o dnes již málo používaný postup
- d) **to není úplně správná odpověď**, protože ET AAS je pro Zn extrémně citlivá a koncentrační pracovní rozsah je velmi úzký, vzorek by bylo nutné mnohonásobně ředit, navíc analýza je pomalá; pro stanovení Zn je plamenová AAS mnohem výhodnější

3. Jakým způsobem lze stanovit olovo ve vzorku sušeného mléka?

- a) zpopelněním a analýzou plamenovou AAS
- b) tlakovým rozkladem s HNO_3 a analýzou elektrotermickou AAS nebo technikou ICP-MS
- c) tlakovým rozkladem s HNO_3 (v teflonové nádobce) a měřením anodickou rozpouštěcí voltametrií
- d) přímou analýzou vodné disperze vzorku elektrotermickou AAS

Řešení

- a) **ne**, ve vzorku lze předpokládat obsah $< 0,02 \mu\text{g/g}$, plamenová AAS má pro olovo příliš vysokou mez stanovitelnosti
- b) **ano**
- c) **spíše ne**; anodická rozpouštěcí voltametrie je mimořádně citlivá a pro stanovení olova vhodná, ale má velmi vysoké nároky na účinnost rozkladu; aby byla analýza možná, musel by rozklad probíhat při 300°C , což nelze v teflonových nádobkách uskutečnit
- d) v zásadě **správná odpověď**, ale tato analýza bude obtížná; podmínky termického zpracování vzorku v atomizátoru se musí pečlivě optimalizovat a je nutné věnovat pozornost efektivitě kompenzace nespecifické absorpce

4. Ke stanovení rtuti v rybím mase lze použít

- a) zpopelnění, rozpuštění popela ve zředěné HCl a stanovení plamenovou fotometrií
- b) termooxidační rozklad v uzavřeném systému, zachycení rtuti na zlatě ve formě amalgámu, termické uvolnění Hg páry a stanovení technikou bezplamenové AAS (nebo technikou atomové fluorescenční spektrometrie – AFS)
- c) hydrolyzu kys. chlorovodíkovou a stanovení plamenovou AAS
- d) rozklad směsí $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ polouzavřené aparatuře s kapalinovým uzávěrem (HNO_3) a stanovení AAS technikou studených par

Řešení

- a) **nesprávná odpověď**, při zpopelnění veškerá rtuť ze vzorku unikne, plamenová fotometrie se hodí se pro stanovení alkalických kovů a kovů alkalických zemin, nikoli pro stanovení rtuti
- b) **správná odpověď**
- c) **nesprávná odpověď**, lze očekávat obsah $\leq 1 \mu\text{g/g}$, plamenová AAS má příliš vysokou mez stanovitelnosti rtuti
- d) **správná odpověď**, ale tento postup se dnes již téměř nepoužívá

5. Pro stanovení celkového arsenu v potravinách lze efektivně použít

- a) tlakový rozklad s HNO_3 a analýzu technikou ICP-MS
- b) tlakový rozklad s HNO_3 a analýzu elektrotermickou AAS
- c) tlakový rozklad s HNO_3 a analýzu hydridovou technikou AAS
- d) zpopelnění s $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ jako pomocným činidlem, výluh popela v HCl , redukci jodidem na As^{III} a následnou analýzu hydridovou technikou AAS
- e) zpopelnění, výluh popela v HCl a stanovení plamenovou AAS

Řešení

- a) **správná odpověď**
- b) **správná odpověď**, ale tato analýza je dost náročná (vyžaduje velmi důkladnou optimalizaci a výběr vhodného modifikátoru matrice) a měření je zdlouhavé
- c) **to není úplně správná odpověď**, protože zbytková HNO_3 a oxidy dusíku v rozloženém vzorku mohou rušit reakci tvorby hydridu
- d) **správná odpověď**
- e) **nesprávná odpověď**, při běžném zpopelnění jsou ztráty arsenu značné, F AAS nemá dostatečně nízkou mez stanovitelnosti As

Tento výukový materiál je autorským dílem, které je chráněno autorským právem VŠCHT Praha.

Některé části přednášky vycházejí z autorských děl třetích osob, která VŠCHT Praha užívá pro účely výuky svých studentů na základě zákonné licence.

Obsah této přednášky je určen výlučně pro výuku studentů VŠCHT Praha.

Obsah přednášky nesmí být rozmnožován, zaznamenáván, napodobován, publikován ani jinak rozšiřován bez písemného souhlasu majitele autorských práv.

Autorské právo neporušuje ten student VŠCHT Praha, který výlučně pro svou osobní potřebu zhotoví záznam či napodobeninu díla nebo užije dílo jiným způsobem, který dle zákona autorské právo neporušuje.

© VŠCHT Praha 2020