



MODERNÍ ANALYTICKÉ METODY V GEOLOGII

Praha

2008

Tato skripta vznikla pro potřeby kurzu **Moderní analytické metody v geologii**, pořádaného v rámci projektu “Pražské analytické centrum inovací” CZ.04.3.07/4.2.01.1/0002 v grantovém schématu JPD3: Spolupráce výzkumných a vývojových pracovišť s podnikatelskou sférou, podpora inovací”. Projekt je spolufinancován Evropským sociálním fondem a Státním rozpočtem České republiky.

Odborný garant doc. RNDr. Emil Jelínek, CSc., technická redakce RNDr. Eva Juláková, CSc.

OBSAH

	PŘEDMLUVA	4
1.	ODBĚRY A PŘÍPRAVA GEOLOGICKÝCH VZORKŮ, REFERENČNÍ MATERIÁLY V GEOLOGII.....	5
	<i>Ondřej Šebek, Martin Mihaljevič, Ladislav Strnad</i>	
2.	PRVKOVÁ ANALÝZA A SPECIACE	15
	<i>Petr Rychlovský</i>	
3.	APLIKACE LOUŽÍCÍCH METOD A JEJICH INTERPRETACE	23
	<i>Vojtěch Ettler</i>	
4.	ICP EOS V GEOVĚDÁCH	33
	<i>Jan Rohovec</i>	
5.	APLIKACE HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM V GEOVĚDÁCH.....	45
	<i>Ladislav Strnad, Martin Mihaljevič, Ondřej Šebek</i>	
6.	AKTIVAČNÍ ANALÝZA V GEOLOGII.....	57
	<i>Zdeněk Řanda</i>	
7.	ANALÝZA OXIDŮ ŽELEZITÝCH.....	67
	<i>Tomáš Grygar</i>	
8.	TERMICKÁ ANALÝZA A JEJÍ VYUŽITÍ V GEOLOGII	73
	<i>Richard Příkryl</i>	

PŘEDMLUVA

Poznání a interpretace geologických procesů vyžadují stále kvalitnější a exkluzivnější data. Bez studia distribuce neobvyklých stopových prvků jako jsou vzácné zeminy, platinové kovy atd., a určení zastoupení stabilních či radioaktivních izotopů v minerálech a horninách lze jen velmi těžko popsat, datovat a interpretovat geologické události formující zemské těleso. Bez využití kvalitních, stále přesnějších a citlivějších moderních instrumentálních analytických metod je nemožné potřebná data získat. Podstatné je znát jak geologický materiál vzorkovat, jak připravit pro analýzu a dokázat se rozhodnout, která analytická metoda je pro získání relevantních dat vhodná.

Cílem tohoto kurzu pořádaného Pražským analytickým centrem inovací je seznámit s problematikou moderních analytických metod jak odbornou veřejnost, tak studenty a ostatní zájemce

Emil Jelínek

1. ODBĚRY A PŘÍPRAVA GEOLOGICKÝCH VZORKŮ, REFERENČNÍ MATERIÁLY V GEOLOGII

Ondřej Šebek ¹, Martin Mihaljevič ², Ladislav Strnad ¹

¹ Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Laboratoře geologických ústavů

² Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

Jako geologický vzorek označujeme nejenom části hornin, minerálů a půd, ale všechny složky přírodního prostředí, které se analyzují při studiu geologických a geochemických procesů. V současnosti dochází k odklonu od ryze prospekčních cílů výzkumu geologických materiálů za účelem vyhledávání ložisek surovin a jejich těžby. V současnosti vystupuje do popředí zájem o studium exogenních procesů a globálních jevů.

Geologický vzorek může mít rozličný charakter a dělíme jej např.:

A. podle skupenství:

- pevný – minerály, horniny, půdy, suroviny (руды, nerudy), sedimenty, membránové filtry atd.,
- kapalný – povrchové a podzemní vody, srážky, ropa, odpadní roztoky, plynokapalné uzavřeniny atd.,
- plyný – půdní plyn, uhlovodíky atd.

B. podle cíle stanovení ve vlastním vzorku:

- izotopický,
- elementární,
- fázový,
- pro stanovení formy (tzn. určení speciace).

C. podle velikosti částic a formy vzorku:

- monominerální – minerální zrno (např. pro izotopické určení poměrů izotopů v zirkonech), jednotlivé monominerální atmosférické částice, atd.;
- celkový vzorek v původní podobě – profil kmene smrku, složení paleontologických objektů, filtrů obsahující aerosolové částice, atd.;
- celkový vzorek v práškové podobě – hornina, půda, půdní horizont, vyseparované minerály, popílek, atd..

D. podle významu a účelu analýzy:

- studium geologických procesů, určení stáří, geneze, atd.,
- hospodářský význam (prospekce, technologie),
- ekologie (kontaminace, (i)mobilita kontaminantů, depozice látek do ekosystémů).

Při odběru pevných geologických vzorků je třeba dodržet nejdůležitější podmínky vzorkování:

- každý vzorek má mít stejné složení i vlastnosti jako materiál, ze kterého byl odebrán,
- ve všech druzích vzorku musí být zastoupeny jednotlivé zrnitostní frakce v témže hmotnostním poměru jako ve vzorkovaném materiálu,
- jsou-li složení materiálu a jeho granulometrie nestejnoměrné, bude vzorek tím reprezentativnějším, čím větší bude počet odebraných dílčích vzorků a čím větší bude jejich hmotnost,
- zvláště je třeba dbát na to, aby nebyla odebírána zvětralá část materiálu.

1.1 Odběr geologických vzorků

1.1.1 Horniny

Pro charakterizaci každého horninového komplexu (pomocí stanovení obsahů hlavních či stopových prvků) se odebírají dílčí vzorky, jejichž počet a hmotnost jsou dány homogenitou horniny a velikostí jednotlivých minerálních zrn. V praxi existují dvě základní možnosti odběru horninových vzorků:

- odběr horniny z vrtného jádra (z hloubky).
- odběr horniny z výchozu, kopané sondy, lomové stěny (povrchové a přípovrchové).

V obou případech musí vzorkovaná hornina být nezvětralá, bez evidentních projevů alterace (endogenního či exogenního původu) – pokud tyto produkty nejsou předmětem studia.

Z praktické činnosti a zkušenosti vzorkařů odvodil Richards tabulku, která vyjadřuje, jakou hmotnost vzorku je třeba odebrat při dané velikosti minerálních zrn při současném zachování reprezentativnosti vzorku (viz Tab. 11).

Tabulka 1.1: Závíslost hmotnosti vzorku (kg) na rozměru zrn (mm) dle Richardse

Hmotnost vzorku (kg)	Průměr zrna (mm)	Hmotnost vzorku (kg)	Průměr zrna (mm)
900	65,5	0,9	2,1
450	46,4	0,45	1,5
225	38,8	0,225	1,0
90	20,7	0,09	0,66
45	14,7	0,045	0,6
22,5	10,4	0,022 5	0,33
9	6,6	0,009	0,21
4,5	4,6	0,0045	0,15
2,25	3,3	0,0025	0,10

Statistickým zpracováním analytických výsledků a jejich rozptylů pak též autor odvodil pravidlo, které lze matematicky vyjádřit následujícím vzorcem (vzorec Richards-Čečottův):

$$Q = k \cdot d^2$$

kde Q je hmotnost vzorku v kg, d - maximální průměr zrn v mm a k je koeficient zahrnující charakter zrudnění či cenu kovu v těžené rudě. Podle velikosti k rozdělil Čečott užité nerosty do šesti kategorií, uvedených spolu s mezními a středními hodnotami koeficientů v Tab. 1.2. Pro účely geochronologické (určení izotopických poměrů K/Ar, Rb/Sr, Sm/Nd) se odebírá větší počet balvanů, cca 10 kg. Pro izolaci zirkonů k témuž účelu (určení stáří izotopickými metodami U/Pb) je nejvhodnější jeden velký vzorek o hmotnosti 70-100 kg.

1.1.2 Půdy a sedimenty

Odběrům a analýzám půd je věnována řada monografií (např. Zbiral, 1994, 1995). Základem odběru je kopaná půdní sonda (na ploše 1 x 1 m se snažíme dosáhnout horizontu C půd), z jejíchž stěn odebíráme reprezentativní vzorky jednotlivých horizontů. Odebranou půdu usušíme v bezprašném prostředí a síťujeme sítem o velikosti ok 2 mm. Podsítnou frakci je možné dále namlít pro analýzu celkových obsahů nebo ji použít pro přípravu vhodných výluhů. Při husté síti vzorků je možné pro odběr použít vhodné půdní vrtáky nebo metalometrickou tyč.

Tabulka 1.2: *Velikost koeficientu k různých materiálů podle Čechotta*

Kategorie	Charakter rudy	Hodnota k	
		mezí	střední
I.	a) velmi chudé rudy b) stejnorodé rudy c) stejnorodá tenká žíla	0,16 až 0,4	0,25
II.	a) chudé rudy b) vtroušené rudy c) menší rovnoměrné rozložené žíly	0,4 až 1,4	1,0
III.	a) středně bohaté rudy b) střední a malé žíly	1,5 až 3,0	2,8
IV.	a) středně bohaté rudy b) rovnoměrné rozložené střední žíly	3,0 až 6,0	4,5
V.	a) bohaté rudy b) nestejnorodé rudniny c) mohutné nestejnorodé žíly	6,0 až 15,0	10
VI.	a) velmi bohaté rudy b) nestejnorodé rudniny c) řídce se vyskytující žíly přerušované hlušinou	15 až 24	20

Způsob odběru recentních sedimentů volíme podle možností prostředí a prostředků. Odběr vzorků ze dna hlubokých nádrží provádíme nejčastěji vhodnou sondou, kterou je možné spustit na dno nádrže z vodní hladiny např. zamrzlého povrchu nádrže. Recentní sedimenty síťujeme za mokra nylonovými nebo nerezovými sítí o velikosti ok 0,063 mm a usušenou podsítnou frakci vhodným způsobem mineralizujeme nebo loužíme. Při nebezpečí uniku analytu během sušení sedimentu provádíme vlastní analýzu na podsítné suspenzi, ve které souběžným experimentem stanovíme množství sušiny.

Zájem geologů nespočívá pouze ve sledování složení hornin nebo jejich zvětrávacích produktů, tj. půd a sedimentů, ale soustředí se i na antropogenní materiály z metalurgie, elektráren, spaloven (popílky, strusky, škváry), na speciální vzorky biomasy (rašelin, dřeva, jehlic, kůry letorostů atd.) a archeologické nálezy (kosti, keramiku). Jejich vzorkování, odběry a úprava jsou natolik speciální, že bývají detailně popsány v metodických kapitolách příslušných publikací.

1.2 Rozdružování vzorku (drcení, mletí)

Po odběru vzorku následuje jeho rozdružování, protože celá řada fyzikálně chemických metod používaných v geologii a geochemii vyžaduje zrnitost vzorku menší než cca 60 µm. Nejčastěji se rozdružuje mechanicky, ale i pomocí ultrazvuku, hydrodynamicky atd.

1.2.1 Drcení

Drcení je postupné zmenšování velikosti zrna tlakem nebo nárazem na velikost zrna okolo 1 mm. K tomuto účelu se nejčastěji používají drtiče (čelistové, kuželové, válcové). V laboratorních podmínkách je kromě drtičů možné u malých vzorků použít např. ocelový hmoždíček. Drcení je třeba provádět většinou ve více stupních, abychom docílili požadované velikosti zrna. Již při drcení je třeba dbát na sledování možné kontaminace mezi vzorky (mezi vzorky je možné vkládat křemenný materiál jako čistící vzorek). Dále je třeba zvážit míru možné kontaminace z materiálu drtičů (většinou Fe a legující prvky Mn, Cr, Ni, Co).

1.2.2 Mletí

Mletí je rozduřování vzorku na zrno menší než 1 mm. V úpravnictví se k tomuto účelu používají zejména mlýny kulové, řidčeji tyčové, kolové, kotoučové (prstencové) a stoupy. V laboratorních podmínkách nejčastěji používáme laboratorní kulové mlýny. Tyto mlýny mají misky zhotovené z achátu, sintrovaného korundu či karbidu wolframu. Ze stejného materiálu jsou vyrobeny i třecí koule. Laboratorní kulový mlýn se používá jak k mletí, tak k roztírání na analytickou jemnost. Pro maximální výtěžnost požadované frakce minerálních zrn je třeba dodržovat tyto podmínky:

- provádět mletí za mokra v přebytku ethanolu či acetonu – roztok umožňuje mísení vzorku, zabraňuje např. oxidaci Fe,
- zachovat vysoký stupeň plnění (objem koulí, kapaliny a materiálu),
- dodržovat vhodný váhový poměr koulí k navážce vzorku,
- podle druhu materiálu dodržovat dobu mletí.

Ideálním zařízením na mletí je excentrický prstencový mlýn (tvořený mlecí nádobou s vnitřními prstencovými mezikroužky). Nádob a prstence mohou být vyrobeny z achátu, sintrovaného korundu, speciálních ocelí či dalších materiálů. Tento způsob roztírání je neobyčejně účinný, trvá mnohem kratší dobu než mletí v kulovém mlýnu. Nevýhodou je to, že se v průběhu mletí materiál silně zahřívá a minimální velikost zrna natřeného bývá zpravidla větší, než je tomu u kulových mlýnů.

Ke tření malého množství vzorku je možné použít ruční či mechanické (vibrační) achátové třecí misky.

Při použití všech popsaných zařízení, tzn. mlýnů i drtičů, je třeba brát v úvahu:

- možné znečištění vzorku materiálem mlecího zařízení,
- možnost mechanického poškození mlýnku (zejména minerály s Mohsovou tvrdostí vyšší než 7),
- možnost řady fázových přeměn: polymorfni přeměny, irreverzibilní tvorby RTG-amorf-ních fází,
- možnost mechanochemických reakcí, ztrátu lehce těkavých prvků (S, Se, Hg atd.), oxidaci Fe.

Proto je třeba při rozduřování vzorků dodržovat následující zásady:

- vzorek nemlít déle než je to nezbytně nutné,
- ve všech případech, kdy to dovoluje složení vzorku provádět roztírání v kapalinách (voda, ethanol, aceton, atd.),
- materiál v achátu nikdy nerozbíjet nárazem, ale výhradně třením,
- nečistit achát chemicky protože je značně porézní a může se trvale znehodnotit difundujícími solemi,
- nesusit achát v sušárnách či pod zahřívací lampou, protože snadno uvolňuje vodu, která může misku snadno roztrhnout.

V některých případech je nutné oddělit jednotlivé fáze či zrnitostní frakce. To se provádí několika způsoby, např.:

- mechanicky, vybíráním pod binokulární lupou či tříděním na sítích (zrna min. 63 μm),
- hydrodynamicky, pomocí odkalování, rýžování, promývání, oddělováním na ořesovém splavu (zrna 5 μm až několik mm),
- gravitačním dělením v těžkých kapalinách (velikosti zrn 10 μm až několik mm),
- magnetické dělení pomocí magnetických separátů (zrna 63 μm až 1 mm),
- flotací (zrna 20-360 μm).

1.2.3 Zmenšování základního vzorku

Ve většině případů je hmotnost základního vzorku příliš vysoká pro další zpracování, proto se takovýto vzorek zmenšuje tzv. kvartací. Zjednodušeně: vzorek nasype na podložku a vytvořený kužel se zploští a dělí např. pomocí špachtle na čtvrtiny (kvarty) a vždy protilehlé kvarty se oddělí, zbylé kvarty se smísí a postup se opakuje až do požadované velikosti.

Jednoduché dělení a redukování objemu sypkých materiálů je možné provést žlábkovým děličem vzorku.

1.3 Chemická analýza geomateriálů

Výše popsané postupy vedou k získání reprezentativního vzorku o analytické jemnosti. To je však začátek složitého procesu na jehož konci je výsledný protokol s hodnotami stanovených složek vzorku (většinou anorganických komponent). Nejběžnějším rozdělením analytických prací podle obsahu a charakteru stanovovaných parametrů v geolaboratořích je:

- stanovení hlavních a vedlejších prvků (silikátová analýza – Si, Al, Ti, Na, K, Ca, Mg, Mn, P, C, S, Sr, Li, Ba);
- stanovení stopových prvků (Be – Lu);
- stanovení izotopových poměrů stabilních i radiogenních izotopů.

Pro většinu výše uvedených stanovení je nutné převést pevný vzorek do roztoku mineralizací (rozkladem).

1.3.1 Mineralizace (rozklad) vzorku

Existují analytické metody, které nevyžadují rozklad vzorku, avšak vyžadují jiný druh předúpravy – XRFA, EPMA, SEM EDS, INAA, PIXE (lisování, tavení, leštění). Protože řada chemickoanalytických spektrálních, elektrochemických i klasických metod vyžaduje převedení vzorku do roztoku, je způsob mineralizace rovněž důležitým krokem ve zpracování geologického vzorku. V chemickoanalytické praxi používáme při analýze geomateriálů zejména tři typy mineralizace vzorků:

- rozklad kyselinami,
- tavení a sintrace,
- mikrovlnné (MW) mineralizační techniky.

1.3.1.1 Rozklad kyselinami

Při analýze geomateriálů metodami vyžadujícími převedení vzorku do roztoku se nejčastěji používají anorganické kyseliny. Vzorek je za tepla ve vhodné nádobě (zpravidla platinové misce/kelímku či teflonové misce/kelímku s víčkem) atakován směsí kyselin. Směsi jsou většinou tvořeny HF a kyselinou, která zvyšuje teplotu varu azeotropické směsi s HF (HClO_4 , H_2SO_4). Mineralizaci vzorků pomocí HClO_4 je třeba provádět s maximální opatrností, vzhledem k riziku exploze směsi par kyseliny a organických látek. Dále se často používají HNO_3 , HCl , H_2O_2 , H_3BO_3 . Reakce jsou prováděny v otevřeném či uzavřeném (tlakovém) systému.

Příklad kyselinového rozkladu v otevřeném systému: 0,2 g vzorku ve směsi 2 ml HClO_4 a 10 ml HF v platinové misce na pískové lázni. Při rozkladu dochází k odstranění křemíku, který je ve většině spektrálních instrumentálních metod interferentem (jeho obsahy v geomateriálech jsou i nad desítky % hm.). Odparek je po procesu rozkladu rozpuštěn, dle požadavků, zpravidla do 250 ml 2%ní (obj.) HNO_3 nebo HCl .

Příklad kyselinového rozkladu v uzavřeném systému: 0,2 g ve stejné směsi v teflonovém tlakovém kelímku na topné desce. Po ukončení rozkladu se přidává 50 ml nasyceného roztoku H_3BO_3 za účelem fixace těkavých fluoridů a vzorek je převeden do odměrné nádoby na 250 ml.

Kyselinový rozklad je relativně rychlý postup dekompozice pevného vzorku, avšak může být doprovázen problémy s rozkladem rezistentních fází či ztrátou analytu při nevhodné volbě reagentů, technik či teplot.

1.3.1.2 Tavení a sintrace

Oba tyto typy rozkladů představují velmi účinné postupy rozkladu geomateriálů. Jako reakční činidla se nejčastěji používají Na_2CO_3 , Na_2O_2 , NaOH , K_2CO_3 , KOH , $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$, CsCO_3 , LiBO_2 , $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$. Tavidlo nebo směs tavidel je nutné volit podle charakteru vzorku a především s ohledem na požadovaná stanovení. Protože většina tavidel obsahuje i zájmové prvky (pro geology jsou to téměř vždy Na, K, Cs), nejčastěji se volí boráty lithia. Tavení se provádí většinou v platinovém nebo grafitovém kelímku/misce v odporové peci.

Příklad rozkladu geomateriálu tavením: 0,25 g vzorku promícháme v platinovém kelímku s 1,25 g metaboritanu lithného p.p. (LiBO_2). Směs tavíme v peci při 1 000 °C po dobu 45-60 min. Doporučuje se nechávat směs postupně chladnout určitý čas uvnitř pece a dokončit chladnutí položením kelímku na pec. Tento proces pomáhá udržet křemík v rozpustné formě při rozpouštění tavené pecky. Kelímek vložíme do kádinky na magnetickou míchačku, do kelímku se vloží míchadélko a pecku postupně rozpouštíme ve 2 % (obj.) HNO_3 . Po ukončení rozpouštění převedeme vzorek do odměrky na 250 ml a doplníme po rysku. Vzorek při míchání nezahříváme (nebo jen mírně), neboť křemík může polymerovat a vytvořit tak nerozpustnou formu. Zásobní roztok je možné použít pro stanovení široké škály prvků pomocí většiny spektrálních metod.

Sintrace (spékání) je velmi účinný postup rozkladu hojně používaný v geologických laboratořích především pro gravimetrické stanovení obsahu Si a další klasická stanovení Ti, Ca, Mg, Fe, Al v silikátech. Provádí se většinou v platinovém kelímku v odporové peci. Výhodou sintrace oproti tavení je možnost snížit obsah tavidla cca o polovinu a tím snížit výslednou koncentraci rozpustných látek v analyzovaném roztoku a současně snížit hodnoty slepého pokusu a spotřeby často drahých chemikálií, které se doporučují používat v gradaci čistoty p.p. Proces rozkladu je velmi závislý na složení vzorku, použité sintrační směsi a teplotě. Proto je nutné průběžně sledovat produkt sintrace v peci a proces zastavit na teplotě optimální pro vytvoření slinuté (nikoliv stavené) pecky.

Příklad sintrace s bezvodým uhličitánem sodným: k 0,5 g vzorku (navážka pro 250 ml zásobního roztoku, možno adekvátně snížit navážku a reagentie pro menší objem zásobního roztoku) se přidá trojnásobné množství Na_2CO_3 a asi 0,1 g NaNO_3 . Obsah kelímku se dokonale promísí a směs se převrství malým množstvím Na_2CO_3 (cca 200 mg). Vloží se do elektrické pece a sintruje do vytvoření slinuté pecky (600-800 °C) cca 3 hodiny. Získaná slinutá pecka se rozpustí nejdříve ve vodě (cca 20 ml), přidá se 20 ml HCl a roztok se odpaří do sucha. Odpaření se provede ještě dvakrát pokaždé s přidavkem cca 5 ml HCl . Po vychladnutí se odparek ovlhčí 20 ml HCl a 20 ml destilované vody. Vyloučená kyselina křemičitá se nechá usadit a pak se zfiltruje papírovým filtrem střední hustoty. Filtrát se jímá do odměrné baňky o objemu 250 ml a filtr se promývá 1%ním (obj.) roztokem HCl . Roztok se po doplnění po rysku používá pro požadovaná stanovení. Z pochopitelných důvodů není možné sintraci použít pro stanovení Na, ale i K, Li, Rb, Cs z důvodu většinou vysokého slepého pokusu.

Kyselinový rozklad a tavení je možné vhodným způsobem kombinovat, tj. např. v první fázi mineralizace provést kyselinový rozklad v otevřeném systému a nerozpuštěné refraktorní minerály od vzniklého roztoku oddělit filtrací. Následně se filtr s pevným zbytkem vyžihá, vytaví, rozpustí a přidá se ke kyselinovému zásobnímu roztoku. Tento postup eliminuje křemík v zásobním roztoku i množství solí použitých k rozkladu kyselinám odolných fází, které by vzniklo při použití jen samotného rozkladu tavením.

1.3.1.3 Mikrovlnné techniky

Jedná se o relativně mladou metodu využívající mikrovlnného (MW) záření, které řízeně zvyšuje teplotu a tlak v mineralizačních nádobách. Pro použití v laboratořích je nutný nákup speciálního a drahého zařízení s příslušenstvím (výrobci např. CEM, Berkhoff, Paar-Perkin Elmer, Milestone).

Zařízení se využívá především k mineralizaci vzorků s vysokým podílem organických látek (rašeliny, houby, listí, jehličí, odpadní kaly apod.) nebo pro výluhy kyselinami (půdy). Vzorek je spolu s reakčními činidly (zpravidla se směsí kyselin) umístěn do tlakové nádoby a do nosiče. Vlivem mikrovlnného záření se vzorek zahřívá a dochází ke zvyšování tlaku v nádobce. Moderní zařízení jsou vybavena snímači teploty a tlaku v nádobce, což umožňuje zpětnou vazbu v řízení rozkladného procesu a zabraňuje explozivnímu průběhu exotermických reakcí, v minulosti častých u zařízení, která nebyla vybavena snímači tlaku. Pro celkové rozklady silikátů a následná stanovení v silikátové analýze se však v současném stupni vývoje tato zařízení příliš neosvědčila. Naproti tomu v rychlosti a relativně nízkém slepém pokusu při rozkladech vzorků s vysokým podílem organické hmoty či při speciálních požadavcích na snížení obsahu reagensů nemají tyto typy rozkladů konkurenci.

1.3.2 Referenční materiály

Přísné dodržení všech postupů správného odběru vzorků a správné laboratorní praxe v kombinaci s dokonalými analytickými přístroji ještě nemusí zajistit správné výsledky. Ověření správnosti laboratorních postupů a výsledků se provádí pomocí referenčních materiálů (RM) a certifikovaných referenčních materiálů (CRM). Zjednodušeně lze RM a CRM označit za vzorky se známým (certifikovaným) obsahem stanovovaných složek (někdy např. i v kombinaci s normovaným postupem). Obecně referenční materiál vzniká vytipováním vhodného materiálu, odběrem velkého objemu vzorku, homogenizací (drcením a mletím), s následným proměřením ve vybraných laboratořích. Na základě statistického vyhodnocení (někdy až desítek) výsledků kruhových testů jsou u RM a CRM získány tabelované hodnoty koncentrací stanovovaných složek.

Pro představu o významné roli statistiky a rozptylu hodnot výsledků získaných z kruhového testu je možné uvést hodnoty mezinárodně uznávaného českého referenčního geologického materiálu zinnwalditu (Li-Fe-slídy) ZW-C (Govindaraju et al., 1994). Například obsahy chromu byly analyzovány 84krát v různých laboratořích s výsledkem 15 až 94 mg kg⁻¹ s tabelovanou hodnotou 56 ± 3,4 mg kg⁻¹, obsahy mědi byly analyzovány 60krát s výsledkem 13,8 až 81 mg kg⁻¹ s tabelovanou hodnotou 39 ± 2,8 mg kg⁻¹. Oproti tomu obsahy samaria byly analyzovány 33krát s výsledkem 5 až 7,38 mg kg⁻¹ s tabelovanou hodnotou 6,6 ± 0,2 mg kg⁻¹.

Někdy se však používají pro certifikaci i malé počty výsledků, např. dvou až tří absolutních, velmi dobře ověřených (definitivních) metod. Tabelované hodnoty jsou téměř vždy uváděny s rozsahem nejistoty udávané jako SD (směrodatná odchylka) či RSD (relativní směrodatná odchylka). Pomocí těchto materiálů a jejich tabelovaných hodnot ověřujeme správnost laboratorních postupů a výsledků. Při analýze geomateriálů se nejčastěji používají RM a CRM institucí uvedených v Tab. 1.3.

Tabulka 1.3: *Producenti RM a CRM nejčastěji používaných při analýze geomateriálů*

Zkratka	Název instituce
BCR (IRMM)	Community Bureau of Reference (European Commission, Joint Research Centre, Institute for Reference Materials and Measurements, Belgium)
CCRMP	Canadian Certified Reference Materials Project
CRPG	Centre de Recherches Petrographiques et Geochimiques, France
GSC	Geological Survey of Canada
GSJ	Geological Survey of Japan
IAEA	International Atomic Energy Agency, Vienna
LGC	LGC Promochem, UK
MINTEK	Council for Mineral Technology, South Africa
NBS	National Bureau of Standards, USA
NIM	National Institute for Metallurgy, South Africa
NIST	National Institute of Standards and Technology, USA
NRCC	National Research Council of Canada
UNS	Ustav Nerostnych Surovin, Czechoslovakia
USGS	United States Geological Survey, Denver
ZGI	Zentrales Geologisches Institute, Berlin, Germany

1.3.3 Přehled metod používaných při analýze geomateriálů

V současné době, při přechodu od analýz s těžištěm v analýze hornin, k analýze vzorků všech složek zemských sfér, jsou kladeny na geolaboratoře vysoké nároky jak na požadovanou škálu stanovených prvků, tak i na detekční limity těchto metod. Tabulka 1.4 uvádí přehled zkratk a názvů analytických metod, s kterými se můžeme setkat při získávání dat, při studiu složení geomateriálů, ale i dalších chemických analýzách v geochemii, geologii a mineralogii.

V tab.1.5 jsou pro orientační srovnání uvedeny detekční limity (pro roztoky a pevné vzorky) nejběžnějších spektrálních multielementních metod, používaných při chemické analýze geomateriálů.

1.4 Závěr

I když se moderní geologické laboratoře stále více instrumentalizují, k dosažení správných výsledků je třeba věnovat náležitou pozornost nejdůležitějším krokům při přípravě vzorku tzn. jeho odběru a homogenizaci a následující mineralizaci. Uvedené příklady úpravy pevných geologických vzorků představují jen nepatrnou část možných přípravných prací před vlastní analýzou. Další možné přípravné práce, jednoduché či složitější, závisí na použité analytické metodě, přístroji či požadovaném výsledku. Většinou se jedná o postupy, které nelze jednoduše zobecnit. Volbu vhodné přípravy vzorků i instrumentace pro vlastní měření je třeba pečlivě plánovat již při přípravě experimentálního protokolu naší práce.

Tabulka 1.4: **Zkratky a názvy metod používaných v analýze geomateriálů**

Zkratka	Název
COLOR	Colorimetry
CV AAS	Cold vapor atomic absorption spectrometry
DCP AES	Direct current plasma atomic emission spectrometry
DCP AES	Direct current plasma atomic emission spectrometry
ED XRF	Energy dispersive X-ray fluorescence
EPMA	Electron probe microanalysis
ESCA	Elektron spectroscopy for chemical analysis
ETAAS	Electrothermal atomic absorption spectrometry
FAAS	Flame atomic absorption specrometry
FAES	Flame atomic emission spectrometry
GRAV	Gravimetry
HG AAS	Hydride generation atomic absorption spectrometry
IC	Ion chromatography
ICP MS	Inductively coupled plasma mass spectrometry
ICP OES (AES)	Inductively coupled plasma optical (atomic) emission spectrometry
ID ICPMS	Isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry
ID TIMS	Isotope dilution thermal ionization mass spectrometry
INAA	Instrumental neutron activation analysis
LA ICP MS	Laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry
NAA	Neutron activation analysis
PGAA	Prompt gamma activation analysis
PIXE	Particle-induced x-ray emission
POLAR	Polarography
RF-CIR	Resistance furnace with carbon infrared detector
RF-SIR	Resistance furnace with sulfur infrared detector
RNAA	Radiochemical neutron activation analysis
SEM	Scannig electron microscopy
SEM/EDS	Scannig electron microscopy with energy dispersive spectroscopy
SS MS	Spark source mass spectroscopy
TEM	Transmission electron microscopy
TIMS	Thermal ionization mass spectrometry
TXRF	Total reflectance X-ray fluorescence
WD XRF	Wavelength dispersive X-ray fluorescence
XRD	X-ray diffraction

Tabulka 1.5: Srovnání detekčních limitů nejběžnějších metod užívaných v analýze geomateriálů

Prvek	FAAS ¹⁾		ICP OES ¹⁾		ICP MS ²⁾		XRF		OES
	ideální roztok (mg l ⁻¹)	celková hornina (mg kg ⁻¹)	ideální roztok (mg l ⁻¹)	celková hornina (mg kg ⁻¹)	ideální roztok (mg l ⁻¹)	celková hornina (mg kg ⁻¹)	ED ³⁾ hornina ** (mg kg ⁻¹)	WD ⁴⁾ hornina ** (mg kg ⁻¹)	jiskrový hornina (mg kg ⁻¹)
Si	0,45	90	0,024	5	*	*	982	467	20
Ti	0,21	42	0,007 6	1,5	0,000 1	0,1	180	144	2
Al	0,06	12	0,046	9	0,000 5	0,5	888	280	10
Fe	0,015	3	0,012 4	2,5	0,05	50	175	182	8
Mn	0,006	1,2	0,002 8	15	0,000 05	0,05	116	186	2
Mg	0,000 6	0,12	0,06	12	0,000 1	0,1	1 542	561	5
Ca	0,003	0,6	0,02	4	*	*	117	65	50
Na	0,001	0,2	0,058	12	0,001	1	7 122	1 781	500
K	0,003	0,6	12	2 400	0,005	5	175	61	7 000
P	120	24 000	0,152	30	0,1	100	234	65	2 000
Cr	0,009	3	0,014	3	0,000 05	0,05-0,5	***	10	2
Sr	0,015	1	0,000 84	2	0,000 005	0,005-0,05	***	10	1
Rb	0,015	1	75	15 000	0,000 05	0,05-0,5	***	8	6
Pb	0,06	1	0,084	20	0,000 005	0,005-0,05	***	20	40
U	90	10 000	0,674	80	0,000 005	0,005-0,05	***	25	430
La	6	1 200	0,022	7	0,000 001	0,001	***	20	30

* - nestanovuje se, ** - tavená peleta, *** - neuvedeno

Zdroje: ¹⁾ Potts (1995); ²⁾ např. Strnad (2005, 2008); ³⁾ Potts et al. (1984); ⁴⁾ Norrish a Hutton (1969).

Literatura

- Govindaraju K. Rubeska I., Paukert T. (1994): 1994 report on zinnwaldite ZW-C analysed by ninety-two GIT- IWG member laboratories. Geostandards Newsletter, 1: 1-35.
- Krakovská E., Kuss H. M. (2001): Rozklady v analytickej chémii, Viena Košice, SK, p 226.
- Norrish K., Hutton J.T. (1969): An accurate x-ray spectrographic method for the analysis of a wide range of geological samples. Geochimica, cosmochemica acta 33, 431-453.
- Potts P.J. (1995): A handbook of silicate rock analysis, Blackie Academic and Professional London, UK, p 622.
- Potts P.J., Webb P. C., Watson J.S. (1984): Energy-dispersive x-ray fluorescence analysis of silicate rocks for major and trace elements. X-ray spectrometry 1, 2-15.
- Povondra P., Ulrych J. (1988): Základy úpravnictví, SPN Praha, 105 stran.
- Strnad L., Mihaljevič M., Šebek O. (2005): [Laser ablation and solution ICP-MS determination of rare earth elements in USGS BIR-1G, BHVO-2G and BCR-2G glass reference materials](#), Geostandards and geoanalytical research 3, 303-314.
- Strnad L., Mihaljevič M., Ettler V., Barsova L., Zuna M., Šebek O. (2008) Distribution of the Platinum Group Elements in Peat Deposit near a Historic Lead and Silver Mining District. Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology, DOI: 10.1007/s00128-008-9407-8
- Šulcek Z., Povondra P. (1989): Methods of decomposition in inorganic analysis. CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, p 325.
- Welz B., Sperlig M. (1999): Atomic absorption spectrometry. VCH, Weinheim, FRG, p. 941.
- Zbírál, J. (1994): Analýza rostlinného materiálu - jednotné pracovní postupy. Státní kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Odbor agrochemie, půdy a výživy rostlin, Brno, 164 s.
- Zbírál J. (1995): Analýza půd – I, jednotné pracovní postupy, vydání 1. Státní kontrolní a zkušební ústav zemědělský, Odbor agrochemie, půdy a výživy rostlin, Brno, p 130.

2. PRVKOVÁ ANALÝZA A SPECIACE

Petr Rychlovský

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, katedra analytické chemie

2.1 Speciační analýza

Speciační analýza je definována jako analytická činnost vedoucí ke stanovení zastoupení jednotlivých specií prvku ve vzorku. Zahrnuje celý analytický proces od vzorkování, přes kvantifikaci až k zabezpečení jakosti analytických metod. Analytické postupy, které nevedou k úplné identifikaci chemické specie, ale charakterizují pouze skupiny specií, jsou označovány jako frakcionace.

Jednotlivými speciemi mohou být:

- jednotlivé oxidační stavy prvku ($\text{Se}^{\text{IV,VI}}$; $\text{As}^{\text{III,V}}$; $\text{Sb}^{\text{III,V}}$; $\text{Cr}^{\text{III,VI}}$; $\text{Mn}^{\text{II,VII}}$; ...);
- organokovové sloučeniny charakterizované silnou kovalentní vazbou kov–uhlík; vazba nepodléhá disociaci a zajišťuje přijatelnou stabilitu během úpravy vzorku (alkylspecie: $\text{Me}_n\text{Et}_m\text{Pb}^{(4-m-n)}$; $\text{Me}_n\text{Sn}^{(3-n)+}$; $\text{Bu}_n\text{Sn}^{(3-n)+}$; $\text{Ph}_n\text{Sn}^{(3-n)+}$; Me_2Hg ; Et_2Hg ; MeHg^+ ; MeCd^+ ; Me_2Cd ; sloučeniny s vazbou C–heteroatom: selenoaminokyseliny; organosloučeniny arsenu; arsenocukry; ...);
- komplexy kovů charakterizované koordinační vazbou prvku a ligandu:
 - malé organické ligandy (citrát, vínan, šťavelan, aminokyseliny, oligopeptidy);
 - makrocyclické chelatační molekuly a makromolekuly - proteiny, DNA fragmenty, polysacharidy (metalo-peptidy: fytochelatin; metalothioneiny; transferrin; metaloenzymy; komplexy s aminokyselinami; metaloporfyriny; deriváty ferrocenu; léčiva: cisplatina; karboplatina; aurothioglukosa; CT-činidla; ...).

Postup speciační analýzy můžeme obecně rozdělit do jednotlivých fází:

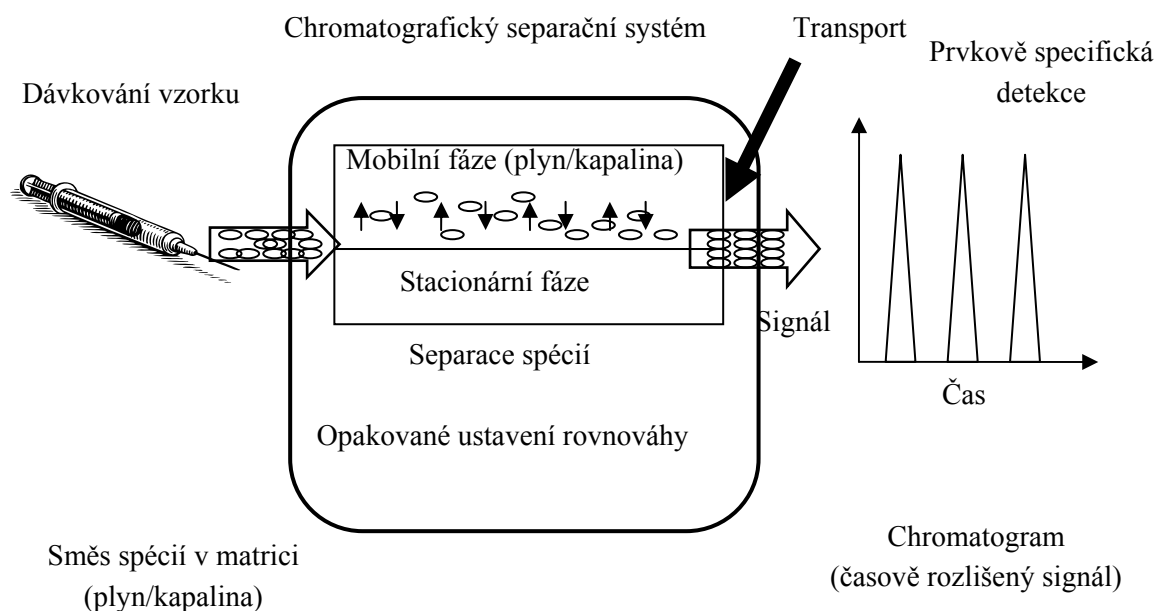
- příprava vzorku;
- separace jednotlivých specií prvků nebo alespoň frakcí obsahujících skupinu specií pomocí vybrané separační techniky;
- detekce a stanovení hledaného prvku v izolované frakci pomocí vybrané prvkově selektivní detekční techniky;
- identifikace struktury vazebného partnera prvku pomocí vhodné molekulově specifické detekční techniky (hmotnostní spektrometrie, NMR...).

Metody speciační analýzy mohou existovat v uspořádání *off-line* i *on-line*. Postupy frakcionace se doposud provádějí převážně v uspořádání *off-line*, naopak speciační techniky již prakticky výhradně v *on-line* uspořádání pomocí tandemových (*hyphenated*) technik.

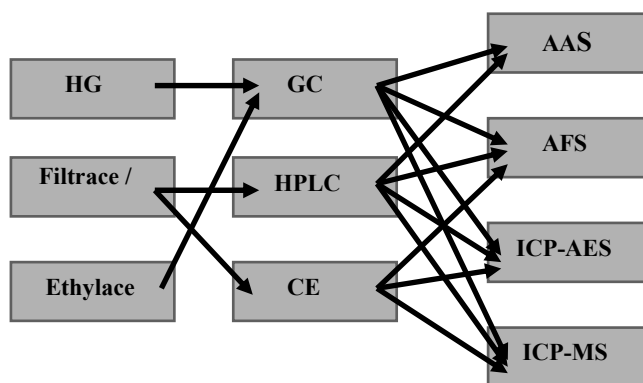
2.2 Tandemové techniky

Tandemové techniky ve speciační analýze využívají výkonné spojení účinné separační techniky s vysoce citlivým prvkově selektivním detektorem (Obr. 2.1). Toto spojení je realizováno buď přímým propojením výstupu separační techniky (plynová chromatografie - GC, vysokoúčinná kapali-

nová chromatografie - HPLC; kapilární elektroforéza - CE, superkritická fluidní extrakce - SFE, extrakce kapalina–kapalina, ...) se vstupem prvkově selektivního detektoru, nebo je použit vhodný spojovací článek (*interface*). Často musí být toto spojení doplněno derivatizačním stupněm (generování těkavých sloučenin - HG, ethylace, ...) buď před detekčním krokem, nebo ještě před separačním krokem (Obr. 2.2).



Obr. 2.1: On-line spojení separační techniky s prvkově selektivním detektorem



Obr. 2.2: Tandemové techniky pro speciální analýzu

Ze separačních technik je nejčastěji využívána kapalinová a plynová chromatografie. Jako prvkově selektivní detektory jsou nejčastěji využívány přístroje pro atomovou spektrometrii (atomový absorpční spektrometr - AAS, atomový fluorescenční spektrometr - AFS, atomový emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem - AES-ICP, hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem - ICP-MS). Přímé propojení bez interface se nejčastěji týká spojení HPLC-AES-ICP

a HPLC-ICP-MS, propojení přes příslušný interface pak ostatních metod. Tandemovými technikami, které se používají speciálně pro ultrastopovou speciální analýzu jsou spojení: GC-AFS; HPLC-HG-AFS; HPLC-ICP-MS a GC-ICP-MS.

2.3 Prvkově specifické detektory

Základním požadavkem na prvkově specifický detektor je dostatečná citlivost pro detekci daného prvku, práce v kontinuálním režimu a možnost snadného propojení se separační technikou.

2.3.1 Atomová absorpční spektrometrie

Hlavní předností přístrojů pro AAS jako prvkově selektivních detektorů je jejich jednoduchost, snadná dostupnost a nízké pracovní náklady. Nevýhodou této techniky je fakt, že není multielementární (s výjimkou simultánní HRCS-AAS). Nemožnost práce v kontinuálním režimu vylučuje použití atomové absorpční spektrometry s elektrotermickou atomizací (ET-AAS), které jinak dosahují pro řadu prvků hodnot detekčních limitů srovnatelných s ICP-MS. Pro detekci se tedy používá AAS s plamenovou atomizací (F-AAS) nebo s křemennými atomizátory (QF-AAS). První použití AAS jako prvkově selektivních detektorů se datuje do roku 1980, kdy bylo použito pro stanovení komplexů kov–protein.

2.3.1.1 AAS s plamenovou atomizací

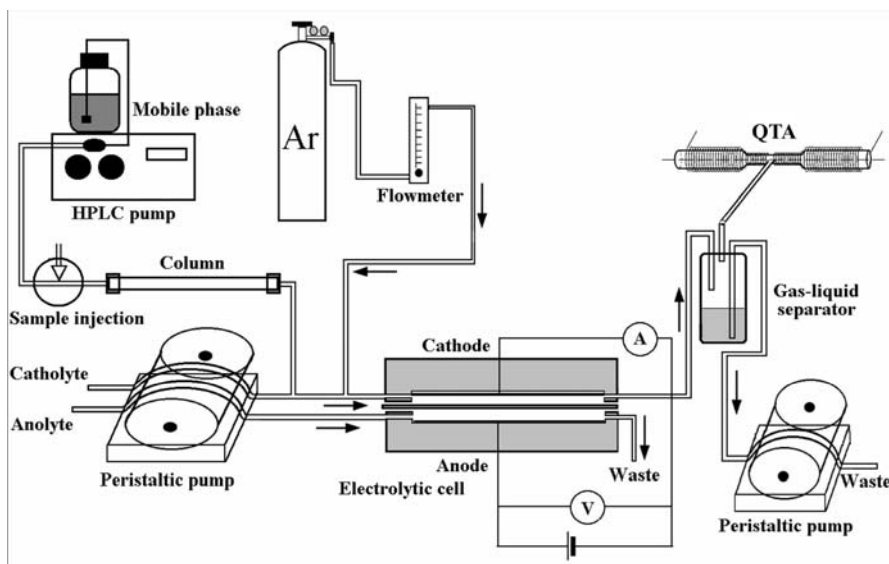
Plamenová AAS může být spojena s HPLC přímo, je slučitelná s průtokem i se složením (i s organickými rozpouštědly) mobilní fáze. Citlivost plamenové AAS je obecně poměrně nízká. Využívá se proto dnes pouze pro detekci komplexů s kovy, které dávají vyšší odezvu (Cd, Pb, Zn, Cu).

2.3.1.2 AAS s křemennými atomizátory

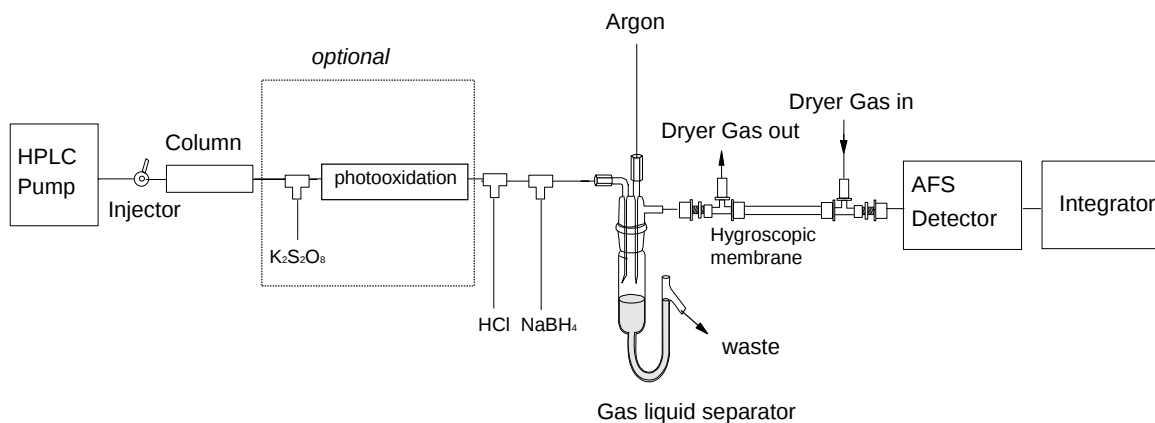
Technika QF-AAS je na rozdíl od plamenové techniky velmi hojně používána pro stanovení specií, které lze *on-line* převést na těkavé hydridy nebo atomární páry (As, Se, Sb, Hg, Cd, ...). Je spojována jak s plynovou, tak s kapalinovou chromatografií (postkolonová derivatizace). Spojení je vždy realizováno pomocí interface. Příklad uspořádání experimentu ve spojení s elektrochemickým generováním těkavých sloučenin je uveden na Obr. 2.3. Dosažené detekční limity pro stanovení specií As a Se se při postkolonovém generování těkavých hydridů ve spojení s QF-AAS přibližují detekčním limitům stanovení s ICP-MS s přímým zmlžováním.

2.3.2 Atomová fluorescenční spektrometrie

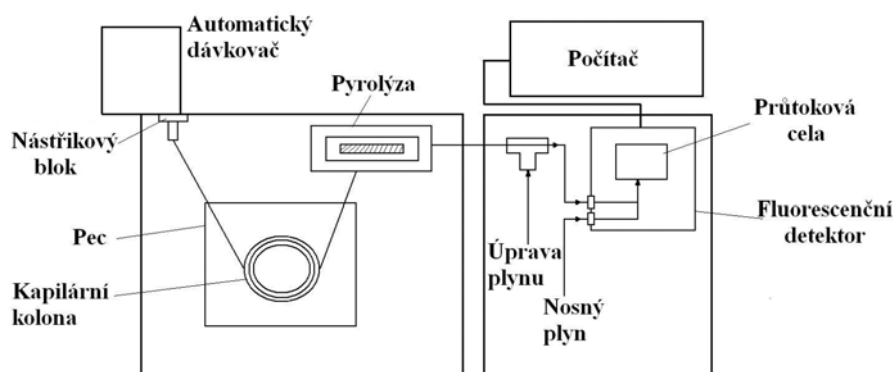
Nespornou výhodou metody AFS je její vysoká citlivost, která je srovnatelná s citlivostí metody ICP-MS, dosažená je však za zlomek provozních nákladů ICP. Atomový fluorescenční spektrometr se dnes používá jako prvkově selektivní detektor především pro stanovení specií hydridotvorných prvků. Je kompatibilní (podobně jako QF-AAS) s průtoky a složením mobilních fází HPLC. Na Obr. 2.4 je komerční spojení HPLC-HG-AFS pro stanovení specií arsenu s postkolonovým chemickým generováním hydridů po předchozí fotooxidační destrukci organických specií arsenu, na Obr. 2.5 je pak opět komerční schéma propojení GC-AFS.



Obr. 2.3: Spojení techniky HPLC-HG-QF-AAS



Obr. 2.4: Komerční propojení HPLC-HG-AFS (Millennium Excalibur System, P.S. Analytical Ltd.)



Obr. 2.5: Spojení GC-AFS (Millennium Merlin System, P.S. Analytical Ltd.)

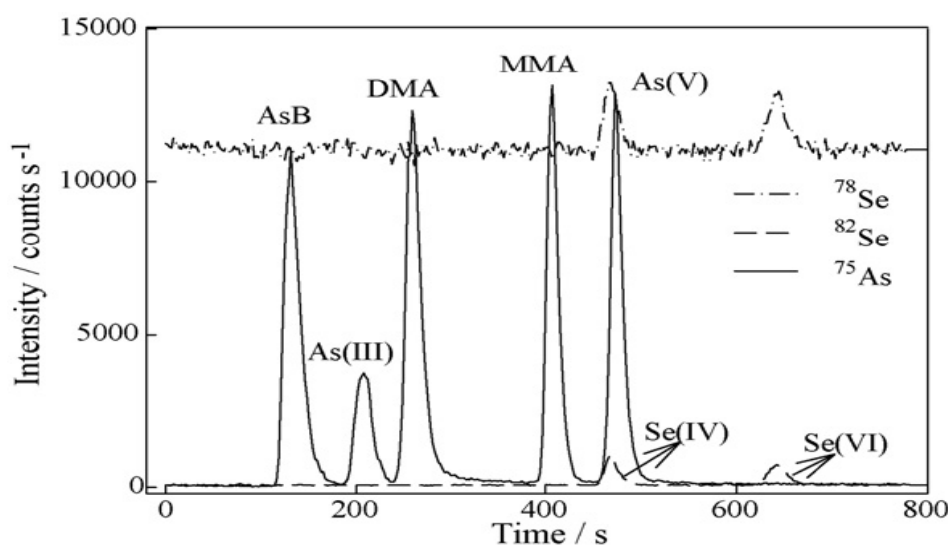
2.3.3 Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Nespornou výhodou přístroje AES-ICP jako prvkově selektivního detektoru je jeho multielementární měření, značná robustnost vůči interferencím z mobilní fáze (obsahující vysoké koncentrace solí a organických rozpouštědel) a nejjednodušší interface pro spojení se separační technikou: kapilára spojující výstup z HPLC kolony a pneumatický zmlžovač přístroje. Pneumatické zmlžovače tolerují vodné roztoky s koncentrací pufru do 50 mmol l^{-1} . Citlivost stanovení je negativně ovlivňována nízkou transportní účinností. Lze ji zvýšit použitím např. hydraulického vysokotlakého zmlžovače nebo ultrazvukového zmlžovače. Přesto jsou detekční limity pro speciaci řady prvků (10 až 100 ng ml^{-1}) mnohdy nedostatečné. Spojení HPLC-AES-ICP se od začátku 80. let používá např. pro speciaci As.

2.3.4 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, ICP-MS

Hmotnostní spektrometry s indukčně vázaným plazmatem jsou v dnešní době nejpoužívanější a nejcitlivější prvkově selektivní detektory. Jejich hlavními přednostmi jsou multielementární měření, velmi nízké detekční limity pro stanovení většiny prvků, možnost zjištění izotopového zastoupení a technika *on-line* izotopového zředňování. Obecným problémem je menší tolerance k vyšším obsahům solí a organických rozpouštědel v mobilních fázích a spektrální interference. Provozní náklady jsou velké, podobně jako u AES-ICP.

V komerčních přístrojích ICP-MS se běžně používají levnější kvadrupólové analyzátory s horším rozlišením a nižší citlivostí. Citlivost a rozlišení lze zvýšit použitím sektorového nebo průletového analyzátoru. Sektorový analyzátor je v nízkorozlišovacím modu asi dvakrát citlivější než kvadrupólový analyzátor. Většímu rozšíření spektrometrů s vysokým rozlišením (s potenciálně nižšími detekčními limity a nižším rozsahem interferencí) však brání jejich vysoká cena a drahý provoz. V případě kvadrupólových analyzátorů je možné potlačit polyatomické interference u stanovení některých prvků (Fe, Cr, As, Se) použitím kolizní nebo reakční cely umístěné mezi ICP a analyzátozem. Na Obr. 2.6 je uveden příklad analýzy směsi specií arsenu a selenu kombinovanou technikou HPLC (IEC) – ICP-MS.



Obr. 2.6: Příklad chromatogramu směsi specií arsenu a selenu získaného kombinovanou technikou HPLC (IEC)-ICP-MS

2.4 Separační techniky používané při speciální analýze „malých“ specií

2.4.1 Plynová chromatografie

Plynová chromatografie je separační technika využívaná pro dělení těkavých látek. Vyznačuje se účinnou a rychlou separací a vysokým rozlišením. Pro většinu „přírodních netěkavých specií“ je nutné zařadit derivatizační krok vedoucí k jejich převedení na těkavé sloučeniny. Charakteristiky používaných separačních kolon v plynové chromatografii jsou uvedeny na Obr. 2.7.

Typ GC-kolony	Vnitřní průměr	Průtok nosného plynu	Aplikace	Vyhřívání transportní kapiláry
náplňová	2-6 mm	20-100 ml min ⁻¹	těkavé	není nutné (max. 100 °C)
kapilární (megabore)	0,53 mm	5-25 ml min ⁻¹	specie b. v. < 250 °C	ano
kapilární (normalbore)	0,28-0,32 mm	1-5 ml min ⁻¹	specie b. v. > 250 °C	ano

Obr. 2.7: Charakteristiky používaných separačních kolon v plynové chromatografii

2.4.2 Kapalinová chromatografie

Z technik kapalinové chromatografie se pro potřeby speciální analýzy používá iontově výměnná chromatografie - IEC a chromatografie s reverzními fázemi - RP-HPLC. Charakteristiky používaných kolon jsou uvedeny na Obr. 2.8.

Metoda	Vnitřní průměr kolony	Průtok mobilní fáze	Objem vzorku
HPLC, normální kolony	2-4 mm	50-1 500 µl min ⁻¹	20-100 µl
kapilární HPLC	300 µm	4 µl min ⁻¹	200 nl
nano-HPLC	75 µm	340 nl min ⁻¹	10 nl

Obr. 2.8: Charakteristiky kolon používaných v kapalinové chromatografii

2.4.2.1 Ionově výměnná chromatografie

Ionově výměnná chromatografie je založená na interakcích mezi kationty analytu v mobilní fázi s negativně nabitými funkčními skupinami stacionární fáze (katex) nebo anionty analytu s pozitivně nabitými funkčními skupinami stacionární fáze (anex). Oba typy měničů, katex i anex, jsou široce užívané pro separaci specií kovů. Kolony se silným anexem jsou např. používány při speciálních analýzách sloučenin arsenu a selenu. Dále je technika IEC aplikována např. na analýzu metalothioneinů (nízkomolekulárních proteinů a polypeptidů s vysokým obsahem cysteinu a schopností vázat kovy) - slabý anex s diethylaminoethylovými funkčními skupinami a sérových proteinů - silně bazické anexy s kvartérními amoniovými skupinami.

Separace vyžadují použití vodných mobilních fází s pufrů s různými hodnotami pH a s poměrně vysokými koncentracemi solí; to může způsobit problémy při detekci technikou ICP-MS (ucpávání

zmlžovačů, konusů). Často se při eluci používá dvou mobilních fází s lineárním gradientem. Průtoky mobilní fáze jsou zpravidla v intervalu 0,7-1,5 ml min⁻¹. Použití katexu při speciální analýze je méně časté, např. separace arsenobetainu a dalších sloučenin arsenu v kyselém prostředí.

2.4.2.2 Chromatografie s reverzními fázemi

V případě chromatografie s reverzními fázemi je analyt dávkován do polární mobilní fáze (směs voda–methanol, voda–acetonitril, ...) a je separován na nepolární stacionární fázi (např. silikagel s chemicky navázaným uhlíkatým řetězcem, zpravidla C4-C18).

Výhodou této techniky pro speciální analýzu, oproti IEC a SEC, je fakt, že plnicí materiál kolony neobsahuje žádné ligandy umožňující konkurenční vazbu kovů. Typickými představiteli analyzovaných látek jsou polární sloučeniny bez náboje s molární hmotností menší než 3 000 g mol⁻¹. Dnes existuje velké množství kolon s vysokou účinností separace, lišících se rozměry (kolony *narrow-bore*, mikrokolony). Miniaturizace kolon vede ke snížení spotřeby mobilní fáze, ale tím také ke snížení průtoku, což může být problematické při spojení s prvkově selektivními detektory. V případě použití ICP-MS nebo AES-ICP je proto potřeba použít např. mikrokonzentrické nebo přímé zmlžovače (DIN) pro zavádění vzorků malými průtoky. Vyšší podíl organických látek v mobilní fázi pak také může způsobovat nestabilitu až zhašení plazmatu u těchto detekčních technik. Dalším negativním faktorem je usazování uhlíku na kónusech a plazmové hlavici. To je možno částečně potlačit přidáním velmi malého množství kyslíku do proudu Ar pro účinnější rozložení organické fáze.

Doporučená literatura

R. Cornelis (editor): Handbook of Elemental Speciation. Techniques and Methodology, Wiley, Chichester, 2003.

R. Cornelis (editor): Handbook of Elemental Speciation II. Species in the Environment, Food, Medicine and Occupational Health, Wiley, Chichester, 2005.

3. APLIKACE LOUŽÍCÍCH METOD A JEJICH INTERPRETACE

Vojtěch Ettler

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

3.1 Úvod

V environmentální geochemii a příbuzných oborech, které se zabývají kontaminovanými pevnými materiály (zejména půdami, sedimenty a minerálními odpady) se v průběhu posledních cca 30 let začala velmi intenzivně používat řada jednoduchých i složitějších extrakčních a loužících metod. Tyto metody jsou založené na interakci mezi pevnou látkou a extrakční nebo loužící kapalinou a na následné analýze znečišťujících látek ve výluhu. Mají za cíl ukázat, jakým způsobem a za jakých podmínek se z pevného materiálu uvolňují kontaminanty, jak jsou tyto látky mobilní, v jakých formách se vyskytují a jak tedy mohou být původní pevné materiály nebezpečné pro biotu včetně člověka. Cílem této kapitoly je poukázat na několik základních směrů a aplikací v této oblasti, která je na pomezí geochemie, analytické chemie a environmentálních věd. Na několika stranách textu není možné postihnout všechny aspekty dané problematiky, odkazují proto čtenáře na vybrané přehledové odborné publikace, které vznikly v několika posledních letech a jsou velmi instruktivní (Kennedy a kol., 1997; Gleyzes a kol., 2002; Sahuquillo a kol., 2003; Hudson-Edwards a kol., 2004; Bacon a Davidson, 2008).

3.2 Jednoduché extrakce

3.2.1 Metodiky a jejich aplikace

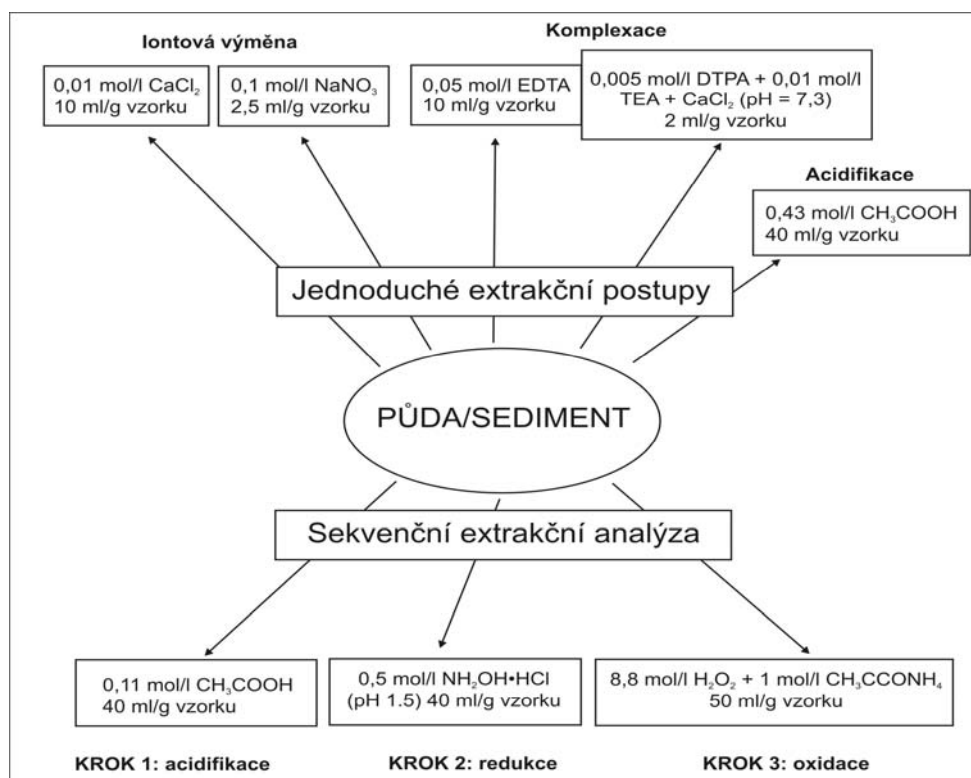
Jednoduché extrakce patří mezi experimentálně nejjednodušší metody zjištění vyluhovatelnosti prvků z pevné fáze do roztoku. Velmi často se používají při zhodnocení množství snadno uvolnitelných kovů z kontaminovaných půd nebo sedimentů, zejména kovů dostupných pro rostliny, tedy vyloužitelných z půdy nebo sedimentu v kořenové zóně rostlin (v angličtině *available* nebo *bio-available*). Experimentální protokol je založen na umístění pevného vzorku do vzorkovnice (nejčastěji polyethylenové lahve) a přidání extrakčního činidla v definovaném poměru roztok/pevná fáze (v angličtině nazývané *liquid-to-solid ratio*, L/S). Hodnota poměru L/S se volí s ohledem na podobnost s přírodním prostředím. Pro simulaci procesů v půdách je voleno L/S nižší, běžně mezi hodnotami 2 a 10, ke zjištění maximální vyloužitelné koncentrace daného prvku lze pak použít L/S výrazně vyšších než v přírodě. Po přidání loužícího činidla je vzorkovnice se suspenzí definovaně třepána nebo míchána (nejčastěji na laboratorních třepáčkách či s použitím magnetického míchadélka) po různé dlouhou dobu, běžně 1 až 24 hodin. Extrakt je po uplynutí extrakční doby oddělen centrifugací, často též kombinovanou s filtrací a analyzován. Některé hlavní standardizované jednoduché extrakční protokoly jsou znázorněny na Obr. 3.1.

Jako nejjednodušší extrakční činidlo se používá **destilovaná voda**, nejčastěji v poměru L/S = 10 (Sahuquillo a kol., 2003; Ettler a kol., 2007a). Pro posouzení množství kovů, které jsou vyloužitelné mechanismem iontově-výměnných reakcí (tzv. **výměnitelná frakce**; v angličtině *exchangeable*) se používají anorganické roztoky solí (setinamolární až jednomolární roztoky chloridů nebo dusičnanů), které mají podobný charakter jako půdní voda a které vytěsňují jednotlivé kovy z půdního

sorpčního komplexu ionty Ca^{2+} , Ba^{2+} nebo Mg^{2+} z extrakčního roztoku (celá řada těchto extrakčních činidel je podrobně popsána v souborných pracích Gleyzes a kol., 2002 a Sahuquillo a kol., 2003). Porovnání chemismu půdního extraktu získaného pomocí 0,01 molárního roztoku CaCl_2 s koncentracemi v půdních roztocích odebraných ze stejných kontaminovaných půd pomocí lysimetrů ukazuje vynikající shodu pro Cd a Zn (Degryse a kol., 2003). Proto lze takové extrakce použít pro predikci chování kovů snadno vyloužitelných z kontaminovaných půd půdním roztokem (Ettler a kol., 2007a).

Pro posouzení vlivu pH roztoku na vyluhovatelnost se pro jednoduché extrakce používají také **slabě kyselé roztoky**, velmi často octová kyselina v různých koncentracích (ve standardizovaných procedurách, zejména 0,1 molární nebo 0,43 molární) nebo kyselé roztoky pufrů (Sahuquillo a kol., 2003, Quevauviller, 1998a).

V oblasti kořenové zóny (rhizosféře) rostliny vykazují zvýšenou produkci nízkomolekulárních organických kyselin, které jsou uvolňovány do půdního roztoku jako tzv. exudáty. Tyto jednoduché kyseliny pak snadněji rozpouštějí substrát pomocí chelátových reakcí a efektivně komplexují ionty, které se tak stávají pro rostlinu dostupnějšími. Takový **komplexační efekt** je simulován pomocí extrakcí v roztocích organických kyselin, zejména 0,05 molární EDTA (etylendiamintetraoctová kyselina) a 0,005 molární DTPA (diethylenetriaminpentaoctová kyselina). Tyto kyseliny se také používají ve standardizovaných jednoduchých extrakčních protokolech. Roztok 0,05 molární EDTA stabilizovaný na hodnotu $\text{pH} = 7$ se používá v poměru $\text{L/S} = 10$ (5 g pevného vzorku do 50 ml roztoku) při době extrakce 1 h (Quevauviller, 1998a). Extrakční činidlo DTPA je pak 0,005 molárním roztokem této kyseliny pufovaným na $\text{pH} = 7,3$ pomocí 0,01 molárního roztoku TEA (trietanolaminu) a 0,01 molárního roztoku CaCl_2 . Při extrakci se používá poměr $\text{L/S} = 2$ (tedy 10 g pevného vzorku do 20 ml roztoku) a doba reakce 2 h (Quevauviller, 1998a).



Obr. 3.1: Vybrané standardizované jednoduché a sekvenční extrakční procedury používané pro půdy a sedimenty (modifikováno dle Sahuquillo a kol., 2003)

3.2.2 Problémy

U jednoduchých extrakčních procedur je významným problémem kinetika (tedy rychlost) uvolňování studovaných prvků do roztoku. Tyto extrakce se běžně provádějí v časovém horizontu několika hodin, ale pro řadu prvků je tato doba interakce příliš krátká, neboť kinetika uvolňování prvků do výluhu je pomalá a v čase narůstá. Jak ukazují mnohé práce (např. Feng a kol., 2005), suspenze půda–extrakční činidlo dosahují v řadě případů rovnovážného stavu až po desítkách hodin.

U pufovaných roztoků často může dojít k vyčerpání pufrací kapacity. Kupříkladu původní metodika DTPA byla určena zejména pro neutrální půdy a sedimenty. Ukazuje se však, že předpoklad dostatečné pufrací kapacity DTPA neplatí při extrakci kyselých půd s vysokým obsahem organické hmoty, kdy dochází k výrazné změně pH (Ettler a kol., 2007a). Navíc u lehkých lesních půd s vysokým obsahem organické hmoty se ukazuje, že nelze dostatečně dobře centrifugací extrahovat DTPA výluh při $L/S = 2$. Z tohoto důvodu je třeba pro tyto typy vzorků použít vyššího poměru L/S (například 5) (Ettler a kol., 2007a).

Výše prezentované jednoduché extrakce jsou vhodné zejména pro kovy, které se vyskytují v roztocích a ve vazbách na pevnou fázi jako kationty. Celá řada toxických prvků (například polokovy As a Sb) se však v prostředí vyskytují jako anionty a jejich geochemické chování, a tedy i vazba na půdu nebo sediment budou zcela odlišné (Hudson-Edwards a kol., 2004). Zatímco pro těžké kovy (Pb, Cu, Zn, Cd) budou probíhat výměnné reakce s kationty přítomnými v extrakčním činidle (Ca^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+}), u oxyaniontů (AsO_4^{3-} nebo $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$) bude docházet k iontové výměně s ligandy loučícího činidla (např. Cl^- nebo SO_4^{2-}) (Ettler a kol., 2007b). Mezi extrakční činidla vhodná pro zjištění vyluhovatelnosti aniontových forem lze tedy například zařadit roztoky s obsahem fosfátů, které s nimi účinně kompetují a pomocí iontové-výměnných reakcí uvolňují tyto kontaminanty z půdního sorpčního komplexu do roztoku (např. Ettler a kol., 2007b).

3.2.3 Standardní referenční materiály

Při experimentech, kdy aplikujeme jednoduché extrakční protokoly, je vhodné ověřit správnost nejen samotného stanovení koncentrací prvků pomocí analytické metody, ale i celého extrakčního postupu. K tomu slouží standardní referenční materiály (SRM), které mají certifikované hodnoty a existují i pro vybrané jednoduché extrakční procedury. V současnosti jsou k dispozici zejména standardy vyvinuté v rámci EU (European Commission's Measurement and Testing Program), které je možné objednat přes internet u belgického Institute for Reference Materials and Measurements (http://irmm.jrc.ec.europa.eu/html/reference_materials_catalogue/catalogue/index.htm) nebo prostřednictvím lokálních distributorů. Pro standardizované extrakce pomocí EDTA a octové kyseliny jsou k dispozici následující standardní referenční materiály, které mají certifikované hodnoty pro Cd, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn: BCR-483 (*sewage sludge amended soil*), BCR-484 (*sewage sludge amended terra rosa soil*) a BCR-700 (*organic rich soil*). Zároveň jsou u SRM BCR-483 známy indikativní hodnoty pro vyluhovatelnost stejných prvků při použití výluhu CaCl_2 , NaNO_3 a NH_4NO_3 .

3.3 Sekvenční extrakční analýza

3.3.1 Metodiky a jejich aplikace

Druhým typem extrakčních technik jsou složitější „selektivní“ nebo také „sekvenční“ extrakce, které používají více extrakčních činidel. Sekvenční extrakční analýza (SEA) je založena na postup-

ném působení loužících činidel se vzrůstající extrakční silou. Existuje celá řada protokolů SEA, nicméně všechny vycházejí z metodiky poprvé navržené Tessierem a kol. (1979). Bacon a Davidson (2008) ve své souhrnné práci ukazují, že počty odborných prací, které používají SEA se za posledních cca 30 let zvýšily zhruba 250krát. Původní SEA dle Tessiera a kol. (podrobný experimentální protokol je uveden v Tab. 3.1) se dělí do pěti základních kroků, ve kterých je vzorek sedimentu nebo půdy o hmotnosti nejčastěji 1 g loužen tak, aby byly získány tyto frakce:

- (i) **Výměnná frakce** představuje frakci kovů, která je volně adsorbována na půdní sorpční komplex a lze ji vyloužit neutrálním činidlem ($\text{pH} = 7$), zde 1 molárním roztokem MgCl_2 .
- (ii) **Frakce vázaná na karbonáty** je frakce kovů, která se rozpustí v mírně kyselých podmínkách při $\text{pH} = 5$ (může tedy simulovat interakci s dešťovou vodou, která má pH přibližně 5,6). Cílem je rozpustit karbonátovou frakci, neboť karbonáty ve svých krystalových strukturách mohou obsahovat stopová množství těžkých kovů (Pb, Zn, Cd). Jako činidlo se používá v Tessierově postupu 1 molární roztok octanu sodného.
- (iii) **Frakce vázaná na oxidy a hydroxidy Fe a Mn** je první frakci kovů, která je pevněji vázaná (první dvě frakce jsou považovány za velmi dostupné pro živé organismy). Tato frakce představuje kovy, které se uvolní z půdy nebo sedimentu v kyselých redukčních podmínkách, tedy poté co dojde k rozpuštění oxidů a hydroxidů Fe a Mn. Jako činidlo se používá 0,04 molární nebo 1 molární roztok hydroxylamin hydrochloridu ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) ve 25% octové kyselině.
- (iv) **Frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy** představuje frakci kovů, která se uvolní při totálním rozkladu organické hmoty v silně oxidických podmínkách. V těchto podmínkách také dochází k rozpouštění sulfidické frakce. Jako oxidační činidlo se používá peroxid vodíku (H_2O_2) v kombinaci s kyselinou dusičnou.
- (v) **Reziduální frakce** představuje zbytkové množství kovů vázaných v silikátovém reziduu, které je rozpuštěno ve směsi silných kyselin HF a HClO_4 .

Analogií tohoto protokolu SEA je zjednodušená metodika, která byla vyvinuta v rámci programu Standards, Measurement and Testing Program (dříve BCR), který řídí Evropská komise a za účelem vytvoření standardních metodik a referenčních materiálů sdružuje celou řadu environmentálně-chemických laboratoří. Tato iniciativa uvedla koncem 90. let 20. století novou tříkrokovou sekvenční analýzu nazvanou BCR, která je v současné době jednou z nejpoužívanějších, zejména díky existenci standardního referenčního materiálu - viz Obr. 3.1; Tab. 3.1 (Quevauviller, 1998a; Rauret a kol., 1999; Rauret a kol., 2000, Sahuquillo a kol., 2003).

3.3.2 Problémy

Výsledky SEA byly často v odborných pracích nekriticky přijímány a špatně interpretovány. Nejvýznamnějším problémem SEA je nedostatečná selektivnost jednotlivých činidel, které jsou pouze „operativně definovány“ jako frakce prvků, představující vazbu na definované „pevné fáze“. V literatuře se tedy často objevuje zmínka o tom, že daný prvek je vázán na „oxidy Fe“ nebo na „organickou hmotu“, přestože pomocí Tessierovy sekvenční extrakce dostaneme pouze indikaci, že daný prvek se uvolňuje do roztoku ve frakci 3 (ve které by mělo dojít k rozpuštění oxidů Fe) nebo frakci 4 (ve které by mělo dojít k destrukci organické hmoty). V této situaci bychom spíše volili formulaci, že prvek je vázán v „redukovatelné frakci“, než že je „vázán na oxidy Fe“, neboť je možné, že ve vzorku žádné reálné oxidy Fe nejsou, ale pouze se v tomto činidle prvek uvolňuje,

například i z jiných fází (Bacon a Davidson, 2008). V této souvislosti tak spíše hovoříme o „chemické frakcionaci“ prvků než o speciaci v pevné fázi, neboť používaná činidla jsou pouze operativně definována a jejich použití nemusí vypovídat o přítomnosti té či oné pevné fáze, která by se měla jejich působením rozpouštět.

Tab. 3.1: *Experimentální protokoly SEA dle původní práce Tessiera et al. (1979) a dle standardizované metodiky BCR (Rauret a kol., 1999)*

Tessier			
Krok	Extrakční činidlo	Popis frakce	
1	1 mol l ⁻¹ MgCl ₂ , pH 7	vyměnitelná frakce	
2	1 mol l ⁻¹ CH ₃ COONa, pH 5 upraveno pomocí CH ₃ COOH	frakce vázaná na karbonáty	
3	0,04 mol l ⁻¹ NH ₂ OH·HCl ve 25% CH ₃ COOH (při 96 °C)	frakce vázaná na oxidy Fe a Mn	
4	HNO ₃ /H ₂ O ₂ (při 85 °C), poté CH ₃ COONH ₄ ve 20% HNO ₃	frakce vázaná na organickou hmotu a sulfidy	
5	HClO ₄ /HF (celkový rozklad)	residuální frakce	
BCR			
Krok	Extrakční činidlo	Popis frakce	Cílové fáze
1	0,11 mol l ⁻¹ CH ₃ COOH	vyměnitelná frakce a frakce vodou rozpustná a kyselinou rozpustná	rozpuštěné a vyměnitelné kationty, kationty vázané na karbonáty
2	0,5 mol l ⁻¹ NH ₂ OH·HCl při pH 1.5	redukovatelná frakce	oxidy a hydroxidy Fe a Mn
3	H ₂ O ₂ (85 °C), poté 1 mol l ⁻¹ H ₃ COONH ₄	oxidovatelná frakce	organická hmota a sulfidy
(4) ^a	lučavka královská	residuální frakce	

^a přestože není výluh pomocí lučavky královské (odpovídající pseudo-celkovému rozkladu vzorku) samostatným krokem SEA, doporučuje se provést tento rozklad na vylouženém reziduu a zároveň porovnat výsledek s lučavkovým výluhem provedeným na vzorku čerstvém.

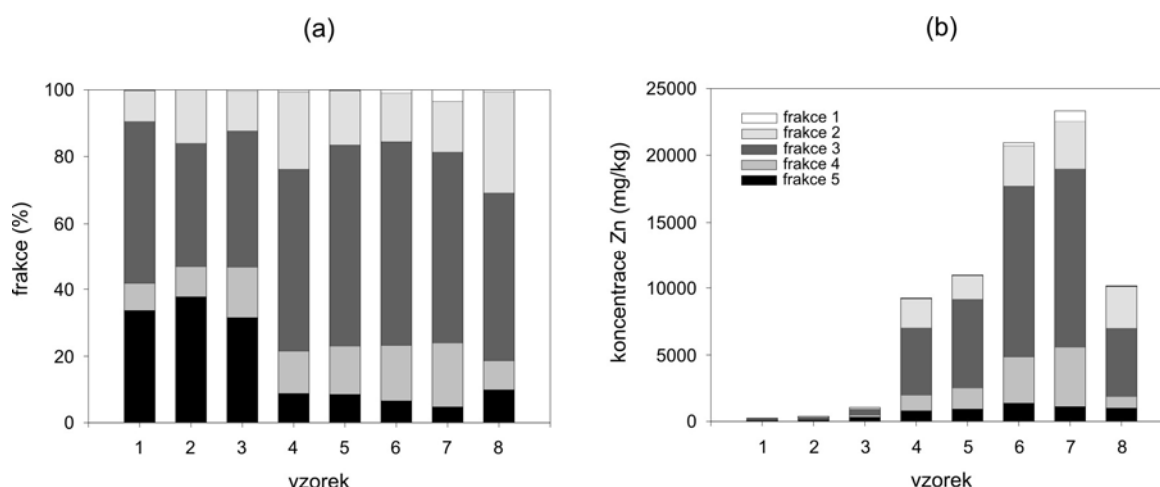
Příkladem mohou být olovem kontaminované lesní půdy, kde je Pb zejména adsorbováno na povrch organické hmoty. Při použití SEA je však Pb uvolňováno již v první (výměnné) frakci, a nikoliv až ve frakci, kde by mělo dojít k loužení organické hmoty (Ettler a kol., 2005). Bacon a Davidson (2008) shrnují důvody, proč pomocí SEA nelze zcela kvantitativně zhodnotit vazbu kovu na specifické minerální fáze:

- (i) v průběhu SEA často dochází k redistribuci kovů mezi různé fáze,
- (ii) činidla nejsou selektivní pro vybrané fáze,
- (iii) dochází k neúplné extrakci v jednotlivých krocích,
- (iv) dochází ke srážení nové pevné fáze v průběhu extrakce.

Výsledky SEA je možné znázornit dvojím způsobem tak, jak je uvedeno na Obr. 3.2. Pokud znázorníme výsledky jako procentové zastoupení jednotlivých frakcí (Obr. 3.2a), jsou vizuálně zavádějící a můžeme je interpretovat nesprávně. Například vzorek 1 vykazuje cca 10 % velmi mobilních forem Zn (frakce 1 + frakce 2). Při vykreslení dat v absolutních koncentracích (mg kg⁻¹) je však zřejmé, že tato „mobilní“ frakce bude odpovídat pouze malému množství tohoto kovu

(Obr. 3.2b). Bacon a Davidson (2008) ve své přehledové publikaci apelují na prezentaci výsledků v podobě absolutních koncentrací, tak jak je znázorněno na Obr. 3.2b.

Problematické může být u SEA dle metodiky BCR použití lučavky královské pro zjištění celkových koncentrací studovaných prvků v dané matici. Lučavkový výluh v řadě případů nemusí odpovídat reálné celkové koncentraci daného prvku. Lučavka často nebude schopna pevný vzorek zcela rozložit, například v případě, že studovaný těžký kov bude přítomen v málo rozpustných sloučeninách (jako třeba Pb v živcích). V angličtině se proto lučavkový výluh nazývá pouze „pseudo-total“. Pro správné zjištění celkové koncentrace prvku je proto vhodnější použít celkový rozklad v silných kyselinách (s úplným rozkladem silikátů pomocí HF a HClO₄) tak jak je navrženo v posledním kroku Tessierovy SEA. Pro zjištění správnosti SEA je vhodné porovnat součet jednotlivých frakcí s celkovou koncentrací daného analytu v čerstvém vzorku: při správném postupu by měla být koncentrace prvku shodná.



Obr. 3.2: Výsledky sekvenční extrakční analýzy dle Tessiera a kol. aplikované na kontaminovaných dnových sedimentech

a) znázornění frakcionace prvků v %

b) znázornění v absolutních koncentracích (data dle práce Ettler et al., 2006). Vysvětlení frakcí je uvedeno v Tab. 3.1 (frakce 1 představuje nejmobilnější frakci, frakce 6 pak frakci nejpevněji vázanou)

Podobně jako u jednoduchých extrakcí je problematické použití SEA pro prvky, které se v prostředí vyskytují jako oxyanionty (As, Sb). V odborné literatuře proto najdeme jednak srovnávací studie, které popisují vhodnost jednotlivých procedur pro zjištění chemické frakcionace těchto prvků (Mihaljevič a kol., 2003) nebo celou řadu postupů vyvinutých speciálně pro tyto prvky s odlišným geochemickým chováním (Keon a kol., 2001; Wenzel a kol., 2001). Odkazujeme též na souhrnné práce, které se alespoň částečně tomuto problému věnují (Hudson-Edwards a kol., 2004; Bacon a Davidson, 2008).

3.3.3 Standardní referenční materiály

Standardní referenční materiály jsou k dispozici pro SEA dle metodiky BCR:

- (i) BCR-601 (*lake sediment*; zásoba již byla vyčerpána a byl nedávno nahrazen BCR-701, v mnoha laboratořích se však stále používá);
- (ii) BCR-701 (*lake sediment*);
- (iii) BCR-483 (*sewage sludge amended soil*; pouze indikativní hodnoty).

U těchto SRM jsou certifikovány hodnoty vyloužitelných koncentrací Cd, Cr, Cu, Ni, Pb a Zn. V odborné literatuře se však vyskytují i výsledky SEA dle různých protokolů pro další standardní referenční materiály sumarizované v souhrnné práci Bacon a Davidson (2008) (například SEA dle metodiky BCR byla nedávno pečlivě provedena na SRM NIST 2711 – *Montana soil, moderately elevated trace element concentrations* v práci Larnera a kol., 2006). Vzhledem k existenci referenčních materiálů se jeví použití SEA právě dle procedury BCR jako velmi praktické (Bacon a Davidson, 2008).

3.4 Standardizované loužící testy na minerálních odpadech

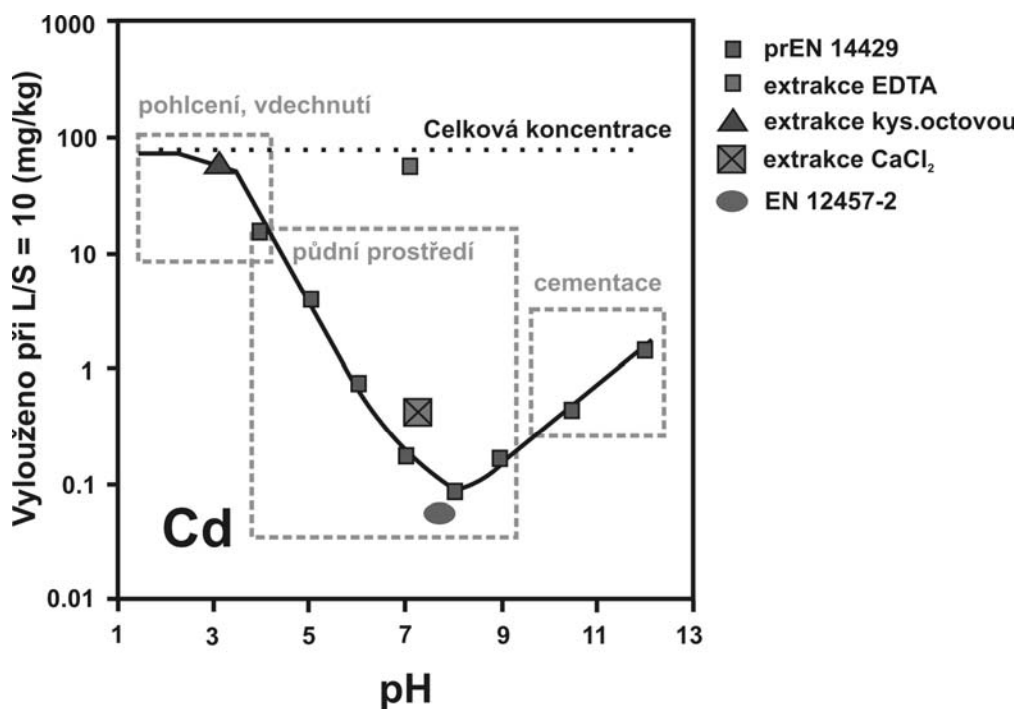
3.4.1 Metodiky

Testování odpadových materiálů z hlediska jejich environmentálních charakteristik (zejména vyluhovatelnosti kontaminantů) se provádí pomocí celé řady loužících testů, které jsou standardizovány na národní či mezinárodní úrovni. Na mezinárodní úrovni se standardy pro loužící testy zabývá ISO, na evropské úrovni pak celá řada vědeckých institucí, které připravují odpadovou legislativu týkající se loužících testů a jsou koordinovány holandským institutem ECN (Energy Research Center) a zařazeny do programu CEN TC 292 WG6 – Characterization of Waste (www.leaching.net; van der Sloot a kol., 2006).

Základním testovacím protokolem pro odpady jsou tzv. vsádkové (*batch*) loužící testy, kdy je pevný odpad (nadrčený na velikost zrna pod 4 mm) umístěn do vzorkovnice, kam je přidána destilovaná voda v poměru $L/S = 2$ až 10. Vzorkovnice je pak třepána při laboratorní teplotě po dobu 24 hodin a poté je výluh přefiltrován a analyzován na toxické komponenty. Na základě kritérií uvedených ve Vyhlášce 383/2001 Sb. k Zákonu o odpadech (185/2001 Sb.) je pak odpadový materiál zařazen do jednotlivých kategorií zvaných třídy vyluhovatelnosti. Čtvrtá třída vyluhovatelnosti pak představuje nebezpečný odpad. Tyto vsádkové testy již byly validovány v rámci EU a přijaty v roce 2003 též jako česká technická norma (ČSN EN 12457-1 až 4, Charakterizace odpadů – Vyluhování – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů).

Druhým testovacím protokolem je kolonový (perkolační) experiment, který byl publikován v rámci EU jako technický standard pod názvem CEN/TS 14405 – percolation test. Nadrčený odpadový materiál je umístěn do kolony o průměru 5 nebo 10 cm a postupně je kolonou protlačována směrem vzhůru destilovaná voda pomocí peristaltické pumpy (*up-flow percolation*) tak, aby bylo loužící činidlo v kontaktu s celým objemem odpadu. V čase je na konci kolony odebíráno sedm frakcí odpovídajících kumulativním poměrům $L/S = 0,1$ až 10 l kg^{-1} , které jsou následně analyzovány na studované kontaminanty. Tento loužící test trvá na jednom vzorku maximálně 21 dní (www.leaching.net).

Hodnota pH je nejvýznamnějším parametrem ovlivňujícím uvolňování kontaminantů z odpadů do prostředí. Za účelem zjištění vlivu pH na vyluhovatelnost kontaminantů byl vypracován třetí (a z praktického hlediska velmi důležitý) loužící test pojmenovaný pH-statický, který je v současné době ve stádiu validace (prEN 14997). Jedná se o loužení vzorku v destilované vodě při $L/S = 10$ po dobu 48 hodin při fixních hodnotách pH v rozmezí 3 až 12 (minimálně 8 rozdílných hodnot pH), kdy pH suspenze je automaticky udržováno na dané hodnotě pomocí přidavku HNO_3 nebo NaOH . Po uplynutí 48 hodin je vzorek zfiltrován, analyzován a výsledky testu jsou vyneseny v podobě grafu znázorněného na Obr. 3.3.



Obr. 3.3: *Loužící charakteristiky Cd z minerálního odpadu stanovené s použitím pH-statického loužícího testu a dalších extrakčních/loužících testů*

3.4.2 Problémy

Nejvýznamnějším problémem u odpadových loužících testů je kinetika uvolňování kontaminantů. Krátkodobý batch loužící test (24 hodin) totiž nemusí vypovídat o tom, jak se daný kontaminant bude z odpadového materiálu loužit v dlouhodobém časovém horizontu. Proto je v tomto směru vhodné použít spíše kolonový loužící experiment nebo batch test připravený pro více odběrů výluhu v čase. pH-Statický test je velmi vhodný pro zjištění geochemicky relevantní závislosti vyluhovatelnosti na pH. Kupříkladu velmi kyselé podmínky s hodnotou $\text{pH} < 3$ mohou simulovat vdechnutí nebo pohlcení daného materiálu organismem, v rozmezí $\text{pH} 3-7$ zase můžeme simulovat vyluhovatelnost v půdním prostředí a při vyšším pH vyluhovatelnost u vápněných půd a sedimentů či v alkalickém prostředí (např. interakce s pórovou vodou z betonů s hodnotou $\text{pH} \approx 12$) (Obr. 3.3). Nevýhodou kolonových a pH-statických testů je instrumentální náročnost; k testům je potřeba peristaltických pump, automatických odběrných zařízení pro výluh či automatického titrátoru. V porovnání s jednoduchými batch testy je zřejmá i časová náročnost, neboť tyto testy na jednom vzorku odpadu probíhají často mnoho dnů.

3.5 Další možnosti interpretací

Extrakční a loužící testy lze spojit s celou řadou dalších aplikací, které umožní interpretaci chování kontaminovaných materiálů (půd, sedimentů, odpadů) v dlouhodobém časovém měřítku a případně umožní navrhnout metody jejich stabilizace/solidifikace. Pro tyto účely lze použít například speciálního geochemického modelování (PHREEQC-2, ORCHESTRA), které zhodnotí mobilitu jednotlivých kontaminantů v závislosti na jejich speciaci a zároveň možnosti jejich imobilizace v pevné matici díky procesům adsorpce, iontové výměny nebo srážení sekundárních minerálů. Tyto přístupy byly úspěšně aplikovány v kombinaci s jednoduchými extrakcemi (např. Ettler a kol., 2007a)

nebo odpadovými materiály (van der Sloot a kol., 2006). Kombinací speciálního modelování s transportními modely (např. program PHAST) je pak možné předpovídat mobilitu daných kontaminantů v reálném hydrogeologickém systému, např. v okolí skládky či jiného úložiště daného odpadu.

V souvislosti s loužícími testy na odpadech je k dispozici expertní systém pro stanovení vyluhovatelnosti kontaminantů LeachXS, který je paralelním programem na portálu www.leaching.net a v řadě případů je vhodným rádcem při hodnocení loužících testů. Je zřejmé, že pro kompletní obraz geochemických procesů, které mohou probíhat v systému půda-roztok nebo odpad-roztok je vhodné použít více nezávislých loužících testů (van der Sloot a kol., 2006), nejlépe kombinovaných s důkladnou mineralogickou studií speciace kontaminantů v primárním kontaminovaném materiálu.

3.6 Závěr

Extrakční a loužící testy jsou v geochemii a environmentálních vědách standardně používanými metodami. Jejich výsledky simulují mobilitu kontaminantů v různých prostředích a zejména v kombinaci s geochemickým modelováním a studiem pevné fáze pomohou rozklíčovat důležité mechanismy, které tuto mobilitu ovlivňují. Přes úskalí interpretací uvedených v textu zejména pro sekvenční extrakční analýzu tyto metody představují vhodný a relativně levný nástroj pro zjištění geochemického chování kontaminantů při interakci pevná fáze–roztok. Extrakční analýzy mají své nezaměnitelné místo v šířeji pojatých environmentálních vědách a díky existenci standardních referenčních materiálů, které umožňují snadnou kontrolu správnosti a přesnosti stanovení a provedení procedury, bude jistě jejich použití v budoucnosti narůstat.

Citovaná literatura

- Bacon, J.R., Davidson, C.M. (2008): Is there a future for sequential chemical extraction? *Analyst* 133, 25-46.
- Česká technická norma ČSN EN 12457 (část 1 až 4): Charakterizace odpadů – Vyluhování – Ověřovací zkouška vyluhovatelnosti zrnitých odpadů a kalů. Český normalizační institut, Praha, 2003.
- Degryse, F., Broos, K., Smolders, E., Merckx, R. (2003): Soil solution concentration of Cd and Zn can be predicted with a CaCl₂ soil extract. *European Journal of Soil Science* 54, 149-157.
- Ettler, V., Vaněk, A., Mihaljevič, M., Bezdička, P. (2005): Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy. *Chemosphere* 58, 1449-1459.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Molek, M., Grygar, T., Zeman, J. (2006): Geochemical and Pb isotopic evidence for sources and dispersal of metal contamination in stream sediments from the mining and smelting district of Příbram, Czech Republic. *Environmental Pollution* 142, 409-417.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Grygar, T. (2007a): Assessment of single extractions for the determination of mobile forms of metals in highly polluted soils and sediments – analytical and thermodynamic approaches. *Analytica Chimica Acta* 602, 131-140.
- Ettler, V., Mihaljevič, M., Šebek, O., Nechutný, Z. (2007b): Antimony availability in highly polluted soils and sediments – A comparison of single extractions. *Chemosphere* 68, 455-463.
- Feng, M.H., Shan, X.Q., Zhang, S., Wen, B. (2005): A comparison of the rhizosphere-based method with DTPA, EDTA, CaCl₂, and NaNO₃ extraction methods for prediction of bioavailability of metals in soil to barley. *Environmental Pollution* 137, 231-240.
- Gleyzes, C., Tellier, S., Astruc, M. (2002): Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 21, 451-467.

- Hudson-Edwards, K.A., Houghton, S.L., Osborn, A. (2004): Extraction and analysis of arsenic in soils and sediments. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 23, 745-752.
- Kennedy, V.H., Sanchez, A.L., Oughton, D.H., Rowland, A.P. (1997): Use of single and sequential chemical extractants to assess radionuclide and heavy metal availability from soil to root uptake. *Analyst* 122, 98R-100R.
- Keon, N.E., Swartz, C.H., Brabander, D.J., Harvey, C., Hemond, H.F. (2001): Validation of an arsenic sequential extraction method for evaluating mobility in sediments. *Environmental Science and Technology* 35, 2778-2784.
- Larner, B.L., Seen, A.J., Townsend A.T. (2006): Comparative study of optimised BCR sequential extraction scheme and acid leaching of elements in the certified reference material NIST 2711. *Analytica Chimica Acta* 556, 444-449.
- Mihaljevič, M., Poňavič, M., Ettler, V., Šebek, O. (2003): A comparison of sequential extraction techniques for determining arsenic fractionation in synthetic mineral mixtures. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 377, 723-729.
- prEN 14997: Characterization of waste – Leaching behaviour tests – Influence of pH on leaching with continuous pH-control. CEN, European Committee for Standardization, Brusel, Belgie, 2004.
- Quevauviller, P. (1998a): Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. I. Standardization. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 17, 289-297.
- Quevauviller, P. (1998b): Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. II. Certified reference materials. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 17, 632-642.
- Quevauviller, P. (2002): Operationally-defined extraction procedures for soil and sediment analysis. Part 3: New CRMs for trace-element extractable contents. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 21, 774-785.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Rubio, R., Davidson, C., Ure, A., Quevauviller, P. (1999): Improvement of the BCR three step sequential extraction procedure prior to the certification of new sediment and soil reference material. *Journal of Environmental Monitoring* 1, 57-61.
- Rauret, G., López-Sánchez, J.F., Sahuquillo, A., Barahona, E., Lachica, M., Ure, A.M., Davidson, C.M., Gomez, A., Lück, D., Bacon, J., Yli-Halla, M., Muntau, H., Quevauviller, P. (2000): Application of a modified BCR sequential extraction (three-step) procedure for the determination of extractable trace metal contents in a sewage sludge amended soil reference materials (CRM 483), complemented by a three-year stability study of acetic acid and EDTA extractable metal content. *Journal of Environmental Monitoring* 2, 228-233.
- Sahuquillo, A., Rigol, A., Rauret, G. (2003): Overview of the use of leaching/extraction tests for risk assessment of trace metals in contaminated soils and sediments. *Trac-Trends in Analytical Chemistry* 22, 152-159.
- Tessier, A., Campbell, P.G.C., Bisson M. (1979): Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals. *Analytical Chemistry* 51, 844-850.
- van der Sloot, H.A., Meeussen, J.L.C., van Zomeren, A., Kosson, D.S. (2006): Developments in the characterisation of waste materials for environmental impact assessment purposes. *Journal of Geochemical Exploration* 88, 72-76.
- Wenzel, W.W., Kirchbaumer, N., Prohaska, T., Stingeder, G., Lombi, E., Adriano, D.C. (2001): Arsenic fractionation in soils using an improved sequential extraction procedure. *Analytica Chimica Acta* 436, 309-323.

4. ICP EOS V GEOVĚDÁCH

Jan Rohovec

Geologický ústav AV ČR, Praha

Emisní optická spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem, ICP EOS (někdy též značená jako ICP OES) je spektroskopická analytická metoda založená na faktu, že atomy prvků v plazmovém výboji přijímají energii a přecházejí do energeticky vybuzených, excitovaných stavů, obvykle za současné ionizace. Při návratu do základního stavu částice vyzařují záření, jehož spektrální čáry jsou charakteristické pro daný prvek. Spektroskopická analýza tohoto záření vede k získání informace o tom, který prvek záření vysílá (kvalitativní údaj) a o množství tohoto prvku ve vzorku (kvantitativní údaj).

K identifikaci prvku dochází tak, že srovnáme spektrální čáry v záření neznámého vzorku se známými čarami jednotlivých prvků z knihovny přístroje. Kvantitativní stanovení obsahu nalezeného prvku je založeno na úměře mezi intenzitou vysílaného záření na některé vybrané vlnové délce a obsahem prvku ve vzorku. Úměra se stanovuje kalibrací přístroje pro daný prvek a danou vlnovou délkou.

4.1 Uživatelská příručka

4.1.1 Prvky dostupné pro analýzu ICP EOS

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra	Ac																
			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu		
			Th	Pa	U													

Prvky, které lze běžně analyzovat technikou ICP EOS v geologických matricích, jsou označeny světle. Prvky, jejichž stanovení se ve vzorcích pocházejících od geologů daří méně úspěšně, jsou označeny šedě. Potíž spočívá většinou v jejich nižších koncentracích, blížících se LOD (detekčnímu limitu), a/nebo menší citlivosti měření (vyzařují málo intenzivní záření). Prvky značené bílým písmem v tmavém poli nepřicházejí v přírodních vzorcích v koncentracích větších než LOD, takže prakticky nejsou analyzovatelné (Ra, Tc, Po), nebo jejich analýza naráží na různé technické obtíže.

4.1.2 Typické vzorky pro analýzu

ICP EOS pracuje nejčastěji s kapalnými vzorky, obvykle s vodnými roztoky ve zředěných minerálních kyselinách. Používáme 2% HNO_3 , 2% HCl apod., zředěná H_2SO_4 je méně vhodná. Roztoky s obsahem HF je nutno hlásit obsluze přístroje předem, jejich měření vyžaduje speciální plazmový hořák neobsahující skleněné součásti. Lze tolerovat zasolené roztoky po rozkladech v taveninách (lithiumborát, karbonátové tavení apod.), solanky. Roztoky pro analýzu **musí být prosty mechanických nečistot**, zvláště sraženin či zbytků zrn minerálů. Očekávaná spotřeba kapalného vzorku činí asi 2,5 až 5 ml, podle podmínek experimentu.

Vzorky pro analýzu, zvláště pak stopových prvků, by měly být **stabilizovány** přidavkem stabilizačního činidla (viz část 4.4.2). Toto se týká zejména reálných vzorků přírodního původu, což jsou systémy s mimořádně komplikovanou matricí, náchylné ke změnám v čase a často také k vylučování sraženin během zpracování a skladování. Nejběžnější stabilizací vzorku je okyselení, a to přidavkem 100 μl ultračisté kyseliny dusičné naředěné v objemovém poměru 1 díl kyseliny + 3 díly redestilované vody do 100 ml roztoku, který se má stabilizovat. Tato stabilizace je přijatelná pro následná stanovení iontů kovů. Jestliže má být stanoven prvek vytvářející anionty (P, S, Si atd.), volí se jiný způsob stabilizace.

Roztoky v organických rozpouštědlech přicházejí ke stanovení ICP EOS jen vzácně, pouze pro speciální problémy. Vyžadují úpravu podmínek experimentu, tj. nastavení podmínek plazmatu, zmlžování, průtok plynu a průtok kapaliny.

Pevné látky (geologické vzorky, minerály, vzorky půd, environmentální vzorky) je nutno do roztoku převést. Metodika převedení do roztoku je rozsáhlá a silně závisí na vzorku samém a na prvcích, jež se mají stanovit. Obvykle se provádí rozklad v minerálních kyselinách za varu při normálním tlaku, rozklad na suché cestě tavením a následné rozpouštění taveniny, digesce s kyselinami v mikrovlnném poli, rozklad v minerálních kyselinách za vysokého tlaku.

Plynné vzorky jsou přípustné, vzorek se přivádí do Ar-trasy, zmlžování ani zmlžovače netřeba. Typicky analyzované plynné vzorky jsou při stanovení As, Se, Sb, Bi hydridovou technikou.

4.1.3 Používané jednotky

Obsahy prvků stanovených ICP EOS se vyjadřují v jednotkách ppm (parts per million, 10^{-6}) a ppb (parts per billion 10^{-9}), hmotnostně. S těmito jednotkami se počítá jako s hmotnostními procenty, jen koeficient je jiný. Můžeme též vyjádřit obsah 1 ppm = 1 mg prvku/1 kg vzorku = 1 μg prvku/1 g vzorku či 1 ppb = 1 μg prvku/1 kg vzorku.

4.1.4 Typické obsahy stanovených prvků v technice ICP EOS

Obvyklé obsahy činí stovky ppm až desítky ppb, tj. 100 mg/1 kg vzorku až 10 μg /1 kg vzorku. Nejmenší stanovitelný obsah závisí:

- (i) na prvku samém (některé prvky emitují intenzivní záření, jiné jen velmi slabě),
- (ii) na matrici (všechno hmotné okolo prvku ve vzorku může velmi značně ovlivnit analytický postup),
- (iii) na experimentálním uspořádání (typu použitého zmlžovače, průtoku nosného Ar) apod.

Úsudek o nejmenším stanovitelném množství se získá z LOD (detekčního limitu metody) pro daný prvek. LODs pro stanovení vybraných prvků v čistých matricích jsou shrnuty v Tab. 4.1.

Tab. 4.1: *Přehled spektrálních čar používaných pro stanovení některých prvků a detekčních limitů při stanoveních*

Prvek	Vlnová délka (nm)	Detekční limit (ppb)	
		axiální uspořádání	radiální uspořádání
Ag	328,1	0,4	1,0
Al	167,1	0,4	2,0
Al	396,2	0,6	2,0
As	189,0	3,0	–
Ba	455,4	0,1	0,3
Ca	393,4	0,1	0,2
Cd	214,4	0,2	–
Co	228,6	0,6	–
Cr	205,5	1,0	–
Fe	259,9	0,6	–
K	766,5	10,0	–
Mg	280,3	0,1	–
Na	589,0	1,0	10
Ni	231,6	0,4	–
Pb	220,4	3,0	–
Sb	206,8	3,0	–
Se	196,1	4,0	–
Si	251,5	1,0	–
Ti	334,9	0,5	–
V	292,4	1,0	–
Zn	206,2	0,3	–
Zn	213,8	0,8	–

Matrice: 2% HNO₃ aq. V reálných geologických matricích bývají horší detekční limity. Termíny axiální, resp. radiální uspořádání jsou vysvětleny v části 4.3.2.

4.2 Teoretický základ metody ICP EOS

ICP EOS je typická spektroskopická metoda, založená na studiu záření vydávaného (emitovaného) atomy či ionty při přechodu z energeticky bohatého (vzbuzeného, excitovaného) stavu do energeticky chudšího stavu základního. Metoda se zaměřuje na studium záření emitovaného ve viditelné a ultrafialové oblasti, cca od 750 nm do 160 nm.

Záření vzniká v důsledku elektronových přeskoků v atomech a iontech. Protože energie elektronových hladin v atomech a iontech představují diskrétní hodnoty (hovoříme o energetické hladině, nikoli o energetickém pásu atomu či iontu), záření emitované při daném přechodu má zcela určitou energii, tj. je monochromatické. Ve spektru se projeví jako čarový (nikoli pásový) signál při vlnové délce související s rozdílem energií ΔE mezi excitovaným a základním stavem emitující částice podle vztahu:

Tab. 4.2: Srovnání AAS, ICP EOS a ICP MS

Parametr	AAS	ICP EOS	ICP MS
Citlivost v geologických matricích, meze detekce	Obecně lepší než ICP EOS pro stopové prvky, typicky jednotky ppb.	Jednotky až první desítky ppb	zřetelně pod ppb, často ppt = nejlepší dosažitelná citlivost z těchto tří metod
Typ analýz, k němuž je metoda výhodná	Stanovení kovových mikroprvků, typicky d- a p-bloku periodického systému.	Optimální pro stanovení mnoha prvků vedle sebe (multielement analysis). Optimální pro makroprvky (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al). Velkou výhodou je možnost přímého stanovení nekovů (typicky S, P, Si). Nejvýhodnější pro rychlý screening přítomných prvků.	Stanovení mikroprvků, stopová analýza, lanthanoidy. Stanovení jednotlivých izotopů prvků.
Slabá místa při měření geologických vzorků	Nevhodné pro rychlý screening přítomných prvků. Potíže při stanovení velmi snadno ionizovatelných prvků (Na, K, Ca - pracné). Potíže s ionizací (nízké dosahované teploty) = nelze stanovit S, P.	Mikroprvky pouze při vyšších zastoupeních. Málo emitující prvky se stanovují obtížně (U, Pb, Th).	Makroprvky (Na, K, Ca, Mg, Fe, Al). Příliš vysoké obsahy v běžných vzorcích, nutnost ředit zvyšuje chybu stanovení.
Technické možnosti	Při stanoveních na grafitové cele (GTA) jsou přípustné i vzorky nepřefiltrované, suspence apod.	Lze pracovat s kapalnými i plynnými vzorky.	S omezeními lze analyzovat i pevné vzorky, technika laserové ablace.
Objem kapalného vzorku	200 µl pro GTA, 3 ml pro stanovení na plameni	2.5 ml	2.5 ml
Analýza více prvků ve vzorku	Stanovení různých prvků ve vzorku probíhá typicky postupně (sekvenčně). Bývá zapotřebí výměny lampy při stanovení následujícího prvku. Pro stanovení více prvků najednou je zapotřebí složitější techniky (lampy).	Velmi rychlé získání informací o VŠECH zájmových prvcích najednou v JEDINÉM experimentu (simultánní akvizice dat). Výhoda diod-array detektoru.	Velmi rychlé získání informací o VŠECH zájmových prvcích najednou v JEDINÉM experimentu. Detektor je univerzální.

$$\Delta E = h c / \lambda$$

kde h je Planckova konstanta, c rychlost světla ve vakuu a λ vlnová délka čáry v emisním spektru. Vlnové délky jednotlivých čar prvků jsou dnes podrobně známy a tabelovány (uvádí se v nanometrech).

Aby proces emise záření mohl vůbec nastat, je nutno dosáhnout energeticky bohatého (excitovaného) stavu částice. Metoda ICP užívá tepelné (termické) excitace, při níž se vzorek přivádí do plazmového výboje. Za podmínek panujících v plazmatu dochází nejprve k odpaření rozpouštědla přítomného ve vzorku (obvykle vody), dále dochází k termickému rozkladu sloučenin přítomných ve vzorku až na atomy jednotlivých přítomných prvků (atomizaci) a následně nastává ionizace atomů spojená s excitací elektronů a přechodem iontů do excitovaných stavů.

Z toho vyplývají tyto důsledky: Protože před vlastní emisí záření došlo již k rozkladu sloučenin na atomy, není principiálně možno pouhou technikou ICP EOS získat informaci o molekulách či více-atomových iontech (speciích), v nichž byly atomy původně vázány, ani o struktuře těchto částic. ICP EOS proto není vhodná metoda pro speciální analýzu, lze stanovit jen sumu prvku ve vzorku.

V plasmě dochází k emisi záření všech přítomných prvků současně, a výsledné emitované záření tedy obsahuje prakticky všechny čáry všech přítomných prvků. Spektrum je tedy komplikované a informačně bohaté. Odsud plyne potřeba před vyhodnocením rozložit složité spektrum na jednotlivé spektrální čáry. Při vhodné konstrukci spektrometru lze ale v jediném experimentu provést stanovení prakticky všech prvků ve vzorku, což je nesporně výhodné.

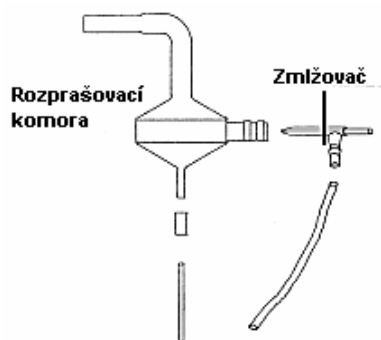
4.3 Technické aspekty ICP EOS

Spektrometr ICP EOS sestává z části sloužící ke generování argonového plazmatu, zavádění vzorku do plazmatu a části optické, zajišťující zachycení emitovaného záření, jeho spektrální rozklad a detekci emitovaných spektrálních čar.

4.3.1 Část pro generování argonového plazmatu a zavádění vzorku

Kapalné vzorky jsou nasávány do zařízení peristaltickou pumpou. Vzorek protéká teflonovými kapilárami k pumpě, v pumpě dále prochází pružnou polyvinylchloridovou trubicí (Tygon). Správný chod peristaltické pumpy je velmi důležitý pro získání kvalitních dat, neboť tak je podmíněn plynulý a rovnoměrný přívod vzorku. Vzorek je potom veden teflonovou kapilárou do zmlžovače.

Zmlžovač je zařízení, jehož úkolem je vytvořit aerosol drobných kapének vzorku v proudu argonu. Cílem je získání homogenního a bohatého aerosolu vzorku. Nejjednodušším typem zmlžovače je **koncentrický kapilární zmlžovač**, který sestává z trysky a koncentrické komůrky (Obr. 4.1). Do trysky je veden stlačený argon a vzorek z peristaltického čerpadla. V trysce se podobně jako ve fixírce vytváří aerosol vzorku v argonu. V komůrce dochází k odloučení nadbytečného množství vzorku z aerosolu. Třebaže se jedná o principiálně jednoduché zařízení, je tento typ zmlžovače přijatelně účinný pro většinu vzorků a velmi běžně používaný. Osvědčuje se pro málo viskózní, nezasolené vzorky. V případě vzorků s vyšším obsahem solí dochází snadno ke krystalizaci v kapiláře a ucpání zmlžovače. V případě tohoto zmlžovače je velmi důležité pracovat se vzorky, ve kterých nejsou zbytky nerozpuštěných suspendovaných částic, protože jinak se zmlžovač snadno mechanicky ucpe.



Obr. 4.1: Koncentrický kapilární zmlžovač

Pokročilejším typem zmlžovače je **ultrazvukový zmlžovač**, který vyrábí aerosol s vyšším obsahem zmlženého vzorku, je tudíž účinnější. V tomto zmlžovači je vzorek z peristaltické pumpy zaváděn na velmi rychle vibrující inertní plošku, kde dochází k primárnímu zmlžení vzorku. Vzniklý aerosol se dále upravuje (zahřeje se a následně se ochladí).

K dispozici jsou i další typy zmlžovačů, většinou pro speciálnější úkoly, jako zmlžování silně zasolených vzorků či vzorků se suspendovanými částicemi (pneumatický Babbingtonův zmlžovač) nebo zmlžovače pro vzorky s obsahem kyseliny fluorovodíkové (provedeny v materiálech odolávajících HF).

Aerosol vzorku vzniklý v kterémkoli zmlžovači prochází dále do plazmového hořáku. Úkolem plazmového hořáku je navození takových podmínek, při kterých dochází k žádané emisi záření ze vzorku, tj. generování stabilního plazmového výboje. Plazmový hořák (Obr. 4.2) sestává z několika soustředných trubic z křemenného skla ve společném nosiči. Do hořáku se přivádí vedle aerosolu vzorku ještě proud chladicího argonu, který zabraňuje přímému kontaktu plazmového výboje s materiálem hořáku, a pomocný proud argonu, sloužící k nastavení polohy emitující oblasti argonového plazmatu vzhledem k optické trase přístroje. Plazmový hořák se vkládá do vinutí budící cívky. Cívka slouží k přenosu energie do plazmového výboje tak, že se na ni přivádí radiofrekvenční energie z generátoru, pracujícím na frekvenci asi 40 MHz.

Plazmový výboj v hořáku nastává v prostoru dlouhém několik centimetrů. Ve výboji v Ar dosahujeme teplot přibližně 6 500 až 10 000 K. Při tom se velice liší teplota uvnitř výboje a na jeho hranicích (vnější okraj výboje, na začátku výboje v hlavici hořáku, na konci výboje), pokles činí několik tisíc kelvinů.



Obr. 4.2: Plazmový hořák. Tři bílé závity v pravé části obrázku jsou budící cívka

Po zavedení vzorku do výboje dochází k emisi záření, které je zachyceno, podrobeno spektrálnímu rozkladu a analyzováno.

4.3.2 Optická část spektrometru

K zachycení a vedení emitovaného záření slouží optická trasa přístroje, která je konstruována tak, aby zachytila co nejvyšší intenzitu záření a vedla jej dále s minimálními ztrátami. Optická trasa snímá záření emitované v plazmovém výboji buď v ose hořáku (axiální pohled), nebo kolmo na osu hořáku (radiální pohled). Odlišnost obou pohledů není pouze geometrická, je podmíněna hlavně tím, že teplota a podmínky pro ionizaci atomů se v různých místech plazmového výboje velice liší.

Oba způsoby pozorování plazmového výboje se prakticky používají a mají své výhody a nevýhody. Radiální snímání emitovaného záření je konstrukčně méně náročné, proto bylo využito jako první. Jeho výhodou je hlavně stabilita pozadí, daná především stabilitou plazmového výboje. Protože se záření snímá z kratší/menší zářivé oblasti, zachytíme jen část dostupné intenzity a experiment

s tímto typem pozorování výboje je tudíž méně citlivý. Do určité míry lze zlepšit sběr záření optimalizací polohy plazmového výboje proti optické trase, která se provádí tak, že se do hořáku přivádí pomocný proud Ar, který posunuje oblast výboje vzhledem k hořáku, a tedy i optické trase přístroje. Další optimalizace lze dosáhnout i pouhou změnou polohy hořáku vzhledem k optické trase (bývá zajištěno automaticky, programově). Jisté obtíže působí radiální pozorování signálů v hlubší ultrafialové oblasti.

Axiální snímání emitovaného záření je konstrukčně náročnější. Aby bylo možno pozorovat vnitřní oblast výboje, kde je emise nejintenzivnější, zavádí se do horního konce plazmového výboje pomocný proud Ar, který slouží k „rozfouknutí“ horní části výboje. Následně se snímá záření z delší oblasti, což vede asi k desetinásobnému zvýšení citlivosti experimentu oproti radiálnímu uspořádání. Nevýhodou je však menší stabilita plazmatu (výboj se jakoby chvěje). Dochází ke kolísání pozadí i intenzity emitovaného záření, což experiment komplikuje a může vyžadovat i další úpravy experimentu (použití vnitřního standardu apod). Lze pohodlně sledovat i emisi prvků v hlubší UV-oblasti bez nutnosti technických zásahů do přístroje.

Radiální snímání záření je výhodné pro vzorky s vyššími obsahy analyzované složky, vzorky zaso- lené či jinak problémové. Z prvků zajímavých pro geologii se takto stanovují hlavně makroprvky (Al, Ca, Fe, K, Mg, Na, Si), v případě analýzy vzorků z rozložených minerálů pak hlavní složky minerálů. Axiální uspořádání experimentu je výhodné pro stanovení minoritních složek a analýzu zředěných vzorků. Typy vzorků pro axiální experiment jsou hlavně enviromentálního původu, např. přírodní vody (povrchové, srážkové, podpovrchové...), rozklady biologických materiálů (listí, kůry, houby, lišejníky...). Obecně se pro axiální uspořádání nehodí vzorky zasolené.

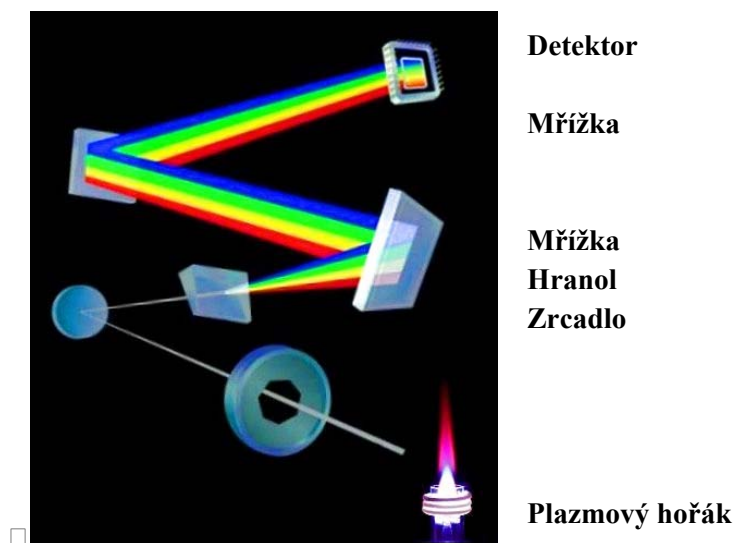
Moderní typy spektrometrů nabízejí oba způsoby pozorování plazmového výboje. Za rozšíření možností přístroje stojí vyšší cena. Volbu pohledu pro daný experiment může provést jednak přímo obsluha přístroje, nebo se děje automaticky na základě procedury v ovládacím programu. Lze dokonce v jediném experimentu kombinovat axiální i radiální pozorování výboje po jednotlivých spektrálních čarách.

Záření emitované z plazmového výboje je zachyceno optickou trasou spektrometru a dále zpracová- váno a analyzováno. Emisní spektra reálných vzorků jsou poměrně složitá, neboť v emisním spektru jsou přítomny (různě intenzivní) linie přítomných prvků a někdy i iontů jednoduchých molekul.

Zpracování spektra spočívá především v co nejdokonalejším rozkladu na jednotlivé spektrální linie, tj. jedná se o rozklad intenzity záření podle vlnových délek. K rozkladu záření slouží monochromá- tor. Nejjednoduššími a nejdéle známými monochromátory jsou **optický hranol** (používal jej již Jan Marek Marci, Isaac Newton) a **optická mřížka**. Tyto optické prvky jsou samy o sobě málo účinné, nedosahuje se na nich rozlišení dostatečného pro detekci velmi blízkých spektrálních linií. Zlepše- ného rozkladu spektra (spektrální disperze) dosahujeme kombinací optického hranolu a optické mřížky, v případě optické mřížky v pokročilé konstrukci mřížky s vysokým počtem vrypů. Běžně se používá uspořádání typu Eschelle, ve kterém se záření rozkládá nejprve na nepohyblivém hrano- lu a následně na nepohyblivé optické mřížce. Optická soustava i detektor jsou zabudovány v ter- mostatovaném prostoru, který odstraňuje tepelný vliv okolí.

Pro běžného uživatele spektrometru mají údaje o optickém vybavení přístroje pouze informativní charakter. Důležitým parametrem, který slouží ke srovnání jednotlivých přístrojů, je **spektrální rozlišení** (spektrální disperze) přístroje. Čím vyšší je disperze, tím bližší spektrální linie lze pozo- rovat a používat k měření a tedy tím kvalitnější analytická data může přístroj poskytnout. Dosaho-

vaná rozlišení se v současnosti pohybují kolem 0,005 nm. Disperze nemusí být přes celou oblast vlnových délek konstantní.



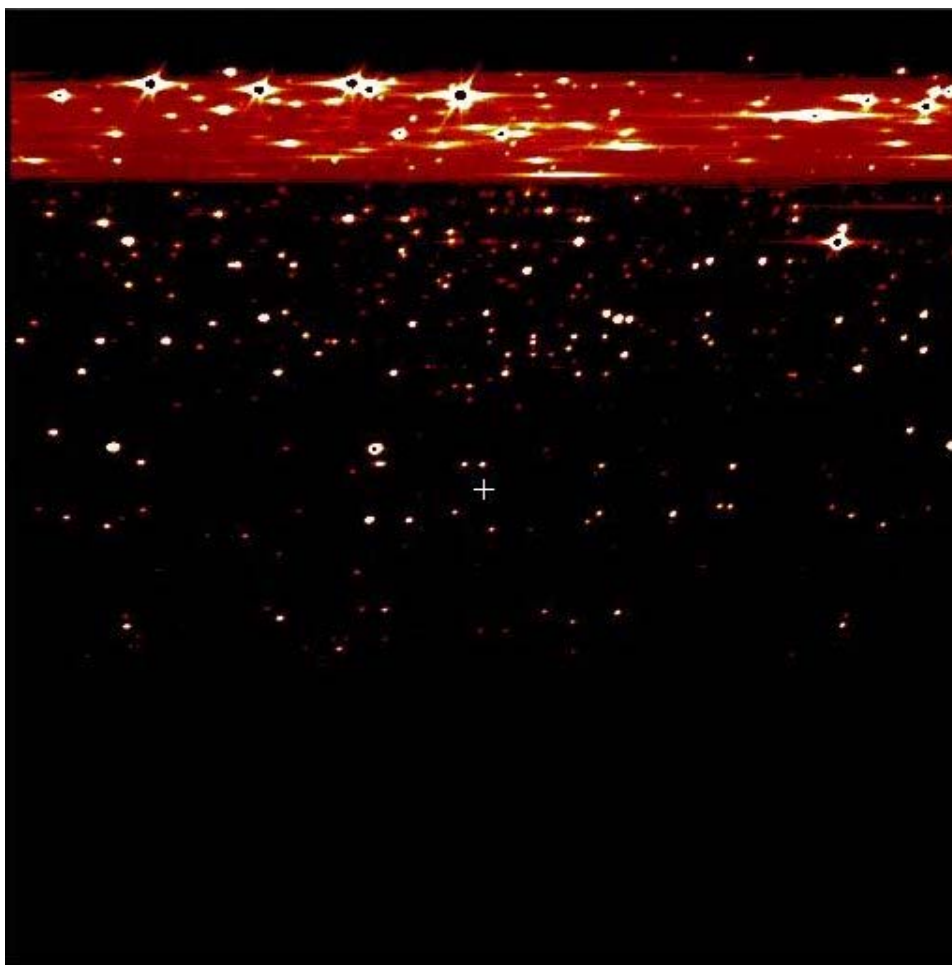
Obr. 4.3: *Optická soustava ICP EOS spektrometru: záření z plazmového hořáku dopadá na zrcadlo, prochází hranolem a po difrakci na mřížkách dopadá na detektor*

Jednotlivé spektrální linie získané rozkladem spektra podle vlnových délek jsou snímány a detegovány detektorem. Princip snímání a detekce spektrálních linií je podobný jako u digitálního fotoaparátu, podobná je i terminologie, technické možnosti a omezení. Detektor (čip) je tvořen soustavou (polem) několika milionů polovodičových diod. Velikost detektoru se vyjadřuje v pixelech, resp. megapixelech. Čím větší je počet pixelů detektoru, tím bližší spektrální čáry může detektor izolovaně zaznamenat, a tedy tím dokonalejší záznam spektrálních linií můžeme získat. Při vlastním snímání pozice a intenzity spektrálních linií je pro dosažení co nejlepšího rozlišení zapotřebí detektor chladit, aby se snížily jeho tepelné kmity. Pro chlazení lze využít ethylenglykolovou lázeň na $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ (protéká chladicím zařízením) nebo tzv. Peltierův efekt.

Výstupem z detektoru je vlastně digitální fotografie spektra (Obr. 4.4), kde souřadnice místa na detektoru je dána vlnovou délkou dopadajícího záření a určuje tedy prvek, od něhož záření pochází, a intenzita dopadlého záření je dána množstvím prvku v analyzovaném vzorku.

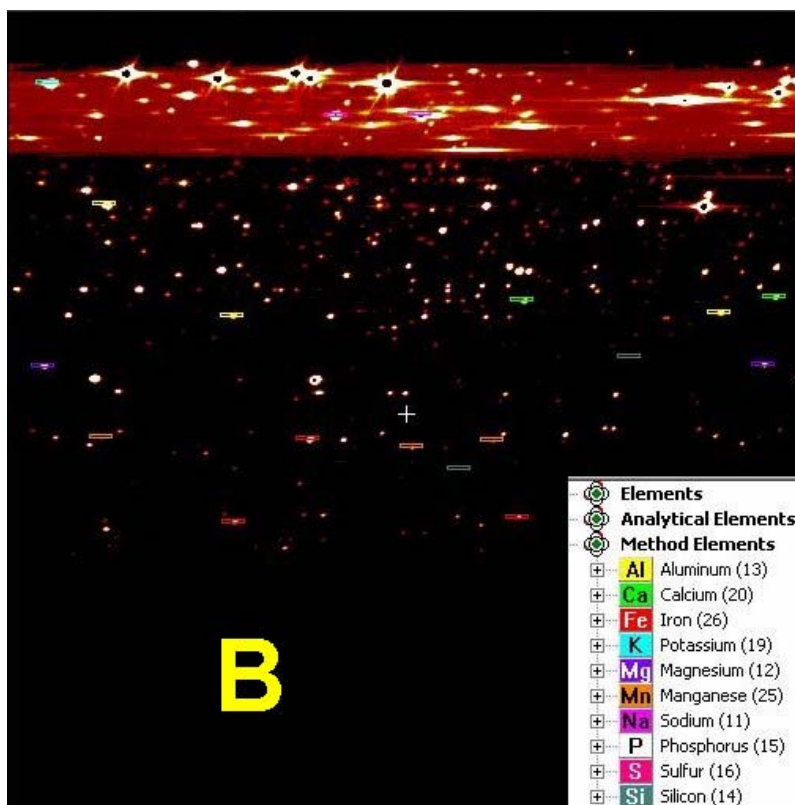
Detekce jednotlivých spektrálních linií probíhá tak, že po určitý expoziční čas snímáme intenzitu záření dopadajícího na určenou pozici detektoru. Musíme při tom zaručit, že detektor zaznamená veškeré dopadající záření a vyvarovat se situace, kdy dochází k tzv. přetékání detektoru: intenzita dopadajícího záření je příliš vysoká a detektor nezaznamená přiměřenou odezvu. V případě přetékání detektoru je řešením zkrácení expozičního času.

Digitální fotografie spektrálních linií obsahuje informace o všech spektrálních liniích od všech prvků, které vzorek obsahuje. Výtečně se hodí pro rychlou identifikaci prvkového složení neznámého vzorku. Prostým srovnáním souřadnic, na kterých na detektoru leží neznámé signály, s tabulkovými souřadnicemi pozic signálů prvků periodického systému identifikujeme všechny prvky, které jsou ve vzorku přítomny. Tabulkové souřadnice pozic signálů prvků na detektoru bývají součástí základního programového vybavení přístroje nebo se snadno získají srovnáním se standardy zájmových prvků.

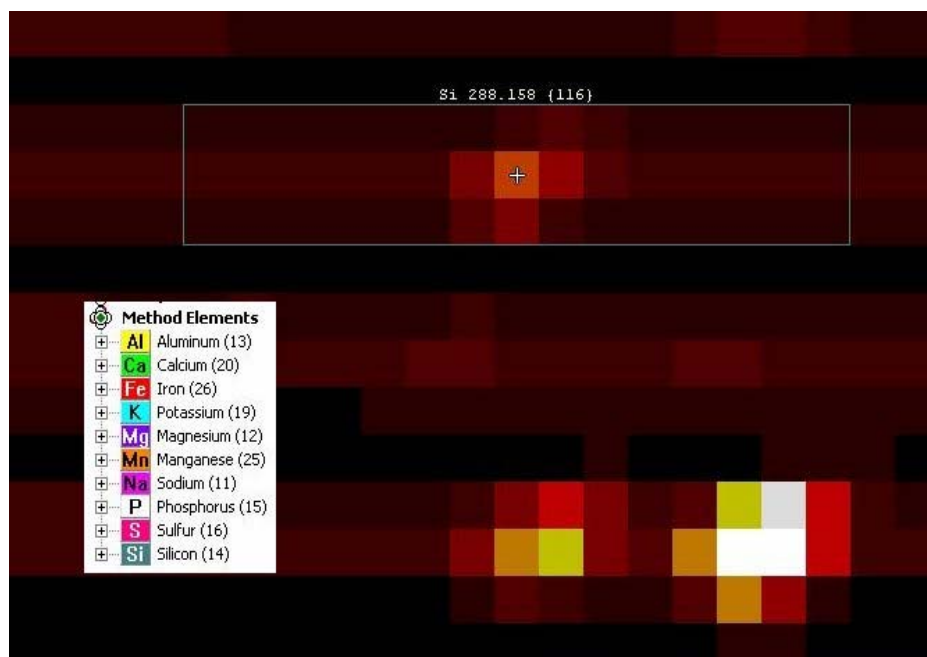


Obr. 4.4: *Výstup z detektoru jako digitální fotografie spektra. Každý jednotlivý světlý bod odpovídá jisté spektrální linii některého z prvků ve vzorku. Body jsou rozloženy podle vlnových délek. Škála vlnových délek začíná v levém horním okraji 800 nm, pokračuje jako řádky v knize a končí v pravém dolním okraji u 250 nm. Škála není lineární. Intenzivní světlá oblast v horní části záznamu vzniká v důsledku záření samotného argonového plazmatu*

Digitální fotografie spektrálních linií je však objemný soubor, cca 2 MB. Obtížněji se s ním manipuluje a znamená zvýšené nároky na paměť přístroje. Zároveň však obsahuje mnoho balastních informací ze spektrálních oblastí, které nejsou pro analýzu přínosné (oblasti bez signálů prvků, signály prvků, které uživatele nezajímají, viz oblast B na Obr. 4.5). Z těchto důvodů se většina experimentů na ICP EOS soustřeďuje pouze na předem definované, menší, vybrané spektrální oblasti, kde podle knihovny očekáváme signály zájmových prvků. Protože tyto oblasti jsou velmi malé (několik pixelů v okolí pozice signálu na detektoru, viz rámeček na Obr. 4.6), lze je nasnímat velmi rychle, dobře se manipulují a archivují. Jde vlastně o pořízení výřezu z digitální fotografie již při jejím pořizování. Při tom získáváme z těchto dat všechny potřebné informace o kvalitě i kvantitě vzorku.



Obr. 4.5: Signály některých prvků ve vzorku byly identifikovány srovnáním s knihovnou a označeny pro názornost barevnými rámečky. Přiřazení jednotlivých barev je zřejmé z vloženého výpisu nalezených prvků. Oblast B neobsahuje analyticky zajímavou informaci



Obr. 4.6: Pro stanovení Si není třeba měřit celý záznam, ale postačuje nasnímat jen několik pixelů v okolí zájmového signálu. Snímaná oblast je označena bílým rámečkem

4.4 Limitující faktory metody ICP EOS

Jako u kterékoli jiné analytické metody i při využití ICP EOS narážíme na limitující faktory, které komplikují použití této metody nebo je zcela znemožní. Obecně je dělíme na spektrální limitující faktory a faktory nespektrálního původu.

4.4.1 Spektrální limitující faktory

Spektrální limitující faktory se označují též jako spektrální interference. Nejčastější spektrální interference je náhodný **překryv velmi blízkých spektrálních čar** dvou různých prvků v některé oblasti spektra. Tato interference vzniká v důsledku značného počtu spektrálních čar ve spektru a vlivem nedostatečného rozlišení přístroje.

Příkladem dvojice čar, které vykazují interferenci, jsou čáry 228,802 nm Cd a 228,812 nm As. Ve vzorcích geologických materiálů, kde má být stanoven některý z těchto prvků, musí být vliv této interference vyřešen. Nejjednodušší situace nastává, když obsah rušivého prvku je nízký (např. vzorek obsahuje hlavně Cd a jen stopy As), pak lze interferenci zanedbat. Je-li obsah obou prvků srovnatelný, můžeme využít programové prostředky pro matematickou separaci intenzity spektrální čáry, tj. rozpočítat nasnímané spektrum na dva separované signály, což nemusí být vždy účinné a spolehlivé. Můžeme rovněž ke stanovení zájmového prvku použít jinou jeho spektrální čáru, na které k interferenci nedochází (pro Cd např. 214,4 nm, pro As např. 189,0 nm). Další přístup je založen na myšlence stanovení jednoho prvku na spektrální čáře odlišné od čáry s interferencí, a na základě známé koncentrace jednoho prvku korigovat intenzitu čáry s interferencí; tento přístup se označuje *interelement correction*. Získané výsledky můžeme překontrolovat tak, že použijeme jinou spektrální metodu s jiným principem detekce (typicky např. ICP MS, kde k překryvu emisních spektrálních čar z principiálních důvodů nedochází).

Příkladem často interferujícího prvku je železo, které má v emisním spektru veliký počet spektrálních čar, obvykle s vyšší intenzitou, a v geologických materiálech bývá hojně zastoupeno. Signály Fe pak mohou interferovat se zájmovými spektrálními čarami mnoha jiných prvků (např. Cd 226,5 nm, Co 238,8 nm, Cr 205,5 nm, Mn 257,6 nm, V 289,3 nm a dalších). Náhodné interference spektrálních linií různých prvků jsou dnes dostatečně známy a tabelovány.

Dalším typem spektrálního limitujícího faktoru je **reverze spektrálních čar**. Tento faktor se projevuje při vysokých koncentracích zájmového prvku ve vzorku na kalibračních závislostech jako odchylky od lineárního průběhu. Lze se mu vyhnout nařazením vzorku. Vznik reverze spektrálních čar vysvětlujeme tak, že atomy prvku na okrajích plazmového výboje, kde není dostatečná teplota pro jejich ionizaci, pohlcují záření uvolněné ionizovanými atomy stejného prvku z horké střední části plazmového výboje.

4.4.2 Nespektrální limitující faktory

V případě geologických vzorků je nejdůležitějším nespektrálním limitujícím faktorem **sorpce** zájmových prvků na některou pevnou látku, s níž kapalný vzorek během přípravy, transportu a dalších manipulací přichází do styku. Sorpce zájmových prvků jsou pro geologické materiály významné z toho důvodu, že tyto vzorky představují mimořádně komplikované matrice, typicky nestabilní v čase. K sorpci zájmových prvků může docházet na stěnu transportní nádoby, teflonové a Tygonové trubice při čerpání vzorku do zmlžovače či ve zmlžovači samotném. Tyto sorpce jsou významné např. při stanovení Si (sorpce na stěny nádoby) či B (sorpce v trubicích). Běžným jevem

je sorpce zájmových prvků na sraženinách či koloidech, které se vylučují při skladování nesprávně stabilizovaných vzorků. Tyto materiály, často s vysokým obsahem organických látek, fungují jako měniče iontů a vedou k podstatným ztrátám stanovovaných prvků, neboť nemohou být převedeny do formy aerosolu. Při vlastním analytickém stanovení na spektrometru ICP EOS lze vyloučené pevné látky snadno přehlédnout, neboť mívají podobu jemného koloidu nebo transparentního filmu na stěně nádoby a dospět tak ke zcela nesprávným výsledkům stanovení. Problémům se sorbováním analytů na pevné látky lze do značné míry předejít uvážlivou a pečlivou stabilizací vzorku.

Méně obvyklým limitujícím faktorem je **viskozita vzorku**. Viskozní bývají např. vzorky podpovrchových vod bez předběžné úpravy, které obsahují značná množství rozpuštěných vysokomolekulárních organických látek. Takové vzorky se obtížně zmlžují, a menší množství vzorku přítomného v aerosolu se odrazí v oslabeném signálu zájmového prvku. Této interferenci lze zabránit tak, že před měřením upravíme viskozitu analyzovaného vzorku, např. naředěním, odstraněním rozpuštěných organických molekul (oxidací peroxidem vodíku, kyselinou dusičnou, za pomoci UV-záření apod.). Alternativní cestou je přidavek vnitřního standardu do viskozního vzorku, kde se naměřené koncentrace zájmových prvků korigují podle poměru (přidané množství/naměřené množství) vnitřního standardu.

Zvláštním skupinou nespektrálních faktorů jsou postižena stanovení obtížněji ionizovatelných prvků za přítomnosti velkých množství snadno ionizovatelných prvků. Setkáváme se s nimi zvláště při analýzách vzorků rozložených lithiumborátovým tavením či tavením v sodě/potaši. Tavidlo ke vzorku zanáší značná množství snadno ionizovatelného Li, Na, K (nízký ionizační potenciál), jejichž přítomnost v plazmatu odčerpává elektrony potřebné pro ionizaci atomů jiných prvků. V důsledku toho dochází ke slabší emisi záření stanovovaných prvků, a proto nalézáme jejich nižší obsah. Řešení problémů spojených s přítomností snadno ionizovatelných atomů v matrici je obtížnější, bývá založeno na použití vnitřního standardu.

Použitá literatura:

firemní literatura Thermo Electron Corp., součást presentace pro přístroj Thermo Elemental Iris Intrepid II Duo

5. APLIKACE HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM V GEOVĚDÁCH

Ladislav Strnad^A, Martin Mihaljevič^B, Ondřej Šebek^A

^A Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Laboratoře geologických ústavů

^B Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

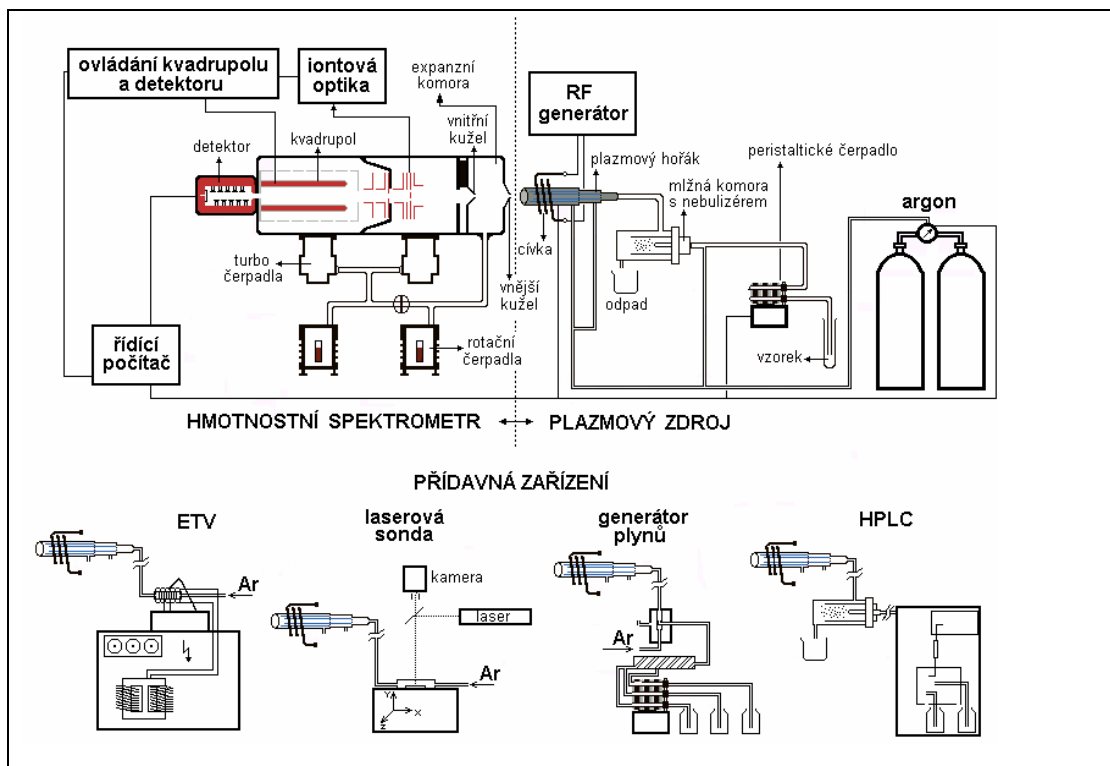
První spektrometry typu ICP MS (česky hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem) se objevily před přibližně 25 lety a vznikly původně pro potřebu geologických a oceánologických laboratoří. Tato zařízení však pomáhají nejenom v geologii, ale i průmyslu, medicíně a na akademických pracovištích všeho druhu. Stala se nepostradatelná pro řadu laboratoří, které provádějí anorganickou prvkovou analýzu ve vědách o Zemi (Horlick, 1994). ICP MS má velkou produktivitu, ale současně vysoké náklady, které jsou nezbytné na chod, dokonalé zvládnutí a údržbu vlastního přístroje.

5.1 Princip instrumentace

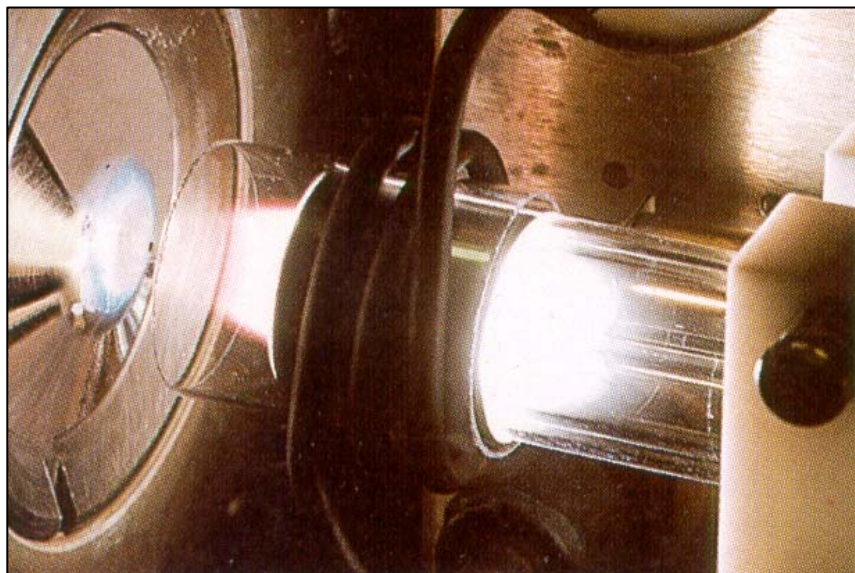
Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem je analytická spektrální technika kombinující ICP (*Inductively Coupled Plasma*, indukčně vázané plazma) jako zdroj kladně nabitých částic (např. Li^+ , Ag^+) a hmotnostní spektrometrii (MS, *Mass Spectrometry*), která tyto částice deteguje. Hmotnostní spektrometry ve spojení s ICP jsou nejčastěji kvadrupólové (ICP Q-MS nebo obvykle jen ICP MS), sektorové (ICP SF-MS) a TOF (ICP TOF-MS, „*time-of-flight*“; viz např. Komárek et al., in press). Hlavní rozdíl spočívá v parametru zvaném **rozlišení**, tj. schopnosti rozlišit dvě vedle sebe ležící hmotnosti. Rozlišení se udává jako hodnota $R = m/\Delta m$ (m je nominální hodnota měřené hmotnosti a Δm je šířka píku v 5 % jeho výšky). Pro běžné kvadrupólové ICP MS tato hodnota nepřevyšuje 200 až 300, pro spektrometry TOF se pohybuje okolo 2 000 a nejlepší možnosti rozlišení dosahují sektorové ICP MS (až 10 000). Dále v textu budeme popisovat pouze přístroje s kvadrupólem.

Vznik přístroje byl podmíněn vyřešením problému spojení obou hlavních částí (Montaser and Golightly, 1992), tj. umožnit pohyb nabitých iontů z prostředí atmosférického tlaku (ve kterém se nachází plazmový hořák) do prostředí s vysokým vakuem (ve kterém je umístěn separátor a detektor iontů). Takovéto spojení umožňuje konstrukce přístroje, která je znázorněna na Obr. 5.1. Základní součásti přístroje tvoří plazmový zdroj, spojení neboli přechodnou část tvoří expanzní komora. Vlastní hmotnostní spektrometr je tvořený iontovou optikou, kvadrupólem a detektorem. Všechny tyto součásti včetně expanzní komory jsou výkonnými čerpadly zbavovány vzduchu, aby byl umožněn pohyb vznikajících iontů z plazmy do analyzátoru a zároveň, aby částice vzduchu nerušily vlastní stanovení. Tlak v prostoru kvadrupólu a detektoru dosahuje až 10^{-5} Pa.

Celý plazmový zdroj je tvořen radiofrekvenčním (RF) generátorem a indukční cívkou, plazmovým hořákem, mlžnou komorou a zmlžovačem. V plazmovém hořáku vzniká díky radiofrekvenčnímu generátoru (obvyklá frekvence je 27 nebo 40 MHz) a indukční cívce v proudu argonu plazma (obr. 5.2). Pomocí inertního plynu (Ar) a zmlžovače je tvořen v mlžné komoře z kapalného vzorku aerosol, jehož jemná frakce (částice $< 5 \mu\text{m}$) se dostává do hořáku.



Obr. 5.1: Zjednodušený náčrt hlavních součástí ICP MS (hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem). Mezi přídatná zařízení, která lze kombinovat s ICP MS náleží např.: ETV (elektrotermická vaporizace), laserová sonda, zařízení pro generaci plynů a HPLC (vysocoúčinná kapalinová chromatografie)



Obr. 5.2: Detailní foto stíněné plazmy o výkonu 750 W při analýze Li. Ve středu obrázku je patrná pozlacená měděná cívka, která indukčuje stabilní elektromagnetické pole (průměr cívky je cca 25 mm); vlevo je vidět niklový vnější dělič tlaku, který odděluje atmosférický tlak od vakua expanzní komory

Plazma typu ICP je velmi vhodným zdrojem iontů. Jeho teplota (až 10 000 K, většinou však 7 000 až 8 000 K) je schopna ionizovat většinu prvků. Vlastní plazmový hořák je tvořen třemi koncentrickými křemennými trubicemi, kterými protéká různými rychlostmi argon (celkový tok se zpravidla pohybuje od 12 do 18 l min⁻¹). Vznik plazmatu je podmíněn fluktuacemi elektrického pole v prostředí indukční cívky. Konstrukce indukční cívky ovlivňuje vlastnosti plazmatu a jednotlivé typy spektrometrů se liší v jejím uspořádání a možnostmi ovládání pole, kterým je plazma buzeno a udržováno. Výkon plazmového zdroje se v praxi většinou pohybuje mezi 1 200 a 1 400 W, ale může být modifikován v rozmezí 0 až 1 500 W. Oscilacemi v elektromagnetickém poli v prostředí argonu dochází ke kolizím jednotlivých částic, elektronů a iontů, které tvoří vlastní plazma. Průchodem aerosolu vzorku plazmatem vzniká pára, následně atomy a ionty. Množství a zastoupení jednotlivých iontů vznikajících z analytu závisí zejména na energii v plazmatu oscilujících elektronů. Minimální energie elektronů potřebná pro ionizaci molekuly (atomu) se nazývá ionizační energie nebo ionizační potenciál. První ionizační potenciál vybraných prvků a stupeň ionizace (procentuální zastoupení ionizovaných částic v plazmě) při teplotě 8 700 K je uveden v tab. 5.1. Většina prvků má první ionizační potenciál menší než Ar a získá v plazmatu s teplotou kolem 8 000 K energii nutnou k vytvoření kladně nabitých iontů. Tyto prvky proto můžeme pomocí plazmatu ionizovat a následně analyzovat. Prvky jako např. fluor nebo vzácné plyny ionizovat a měřit v tomto prostředí nelze.

Tab. 5.1: Ionizační potenciály a stupně ionizace vybraných prvků

Prvek	První ionizační potenciál (eV)	Stupeň ionizace (%)
F	17,4	0,003
Ar	15,8	0,2
N	14,5	1
O	13,6	4
H	13,6	4
Cl	13,0	8
Br	11,8	21
Be	9,5	53
Pb	7,4	99,4
In	5,8	99,9

Propojení plazmatu s vlastním spektrometrem je tvořeno expanzní komorou, která je od okolního prostředí ohraničena dvěma děliči tlaku – kovovými kužely (nejčastěji vyrobenými z niklu nebo z platiny). Tlakový gradient na obou stranách děliče tlaku vytváří paprsek ionizovaných částic, který již vstupuje do vlastního spektrometru. Materiál děličů tlaku musí mít dobrou tepelnou vodivost a musí být inertní vůči používaným rozpouštědlům.

Iontová optika má za úkol rozostřit iontový svazek, tak aby obešel pohlcovač fotonů (destička v ose přístroje, chránící detektor před dopadem fotonů), poté ho opět zaostřit a vhodně urychlit do kvadrupólového separátoru (kvadrupólu).

Kvadrupól tvoří čtyři kovové tyče (nejčastěji vyrobené z molybdenu), které oscilací svého elektromagnetického pole umožní pohyb iontu směrem k detektoru. Frekvence oscilací polarity na kvadrupólových tyčích je konstantní, ale mění se amplituda napětí na tyčích, které umožní průchod iontu v závislosti na jeho náboji a hmotnosti. Podmínky na kvadrupólu se mění během zlomků

sekundy a umožňují tak analýzu v celém hmotnostním spektru během několika sekund. Ionty, které neprojdou kvadrupólem, se na některé z tyčí vybijí a jsou odstraněny vakuovými pumpami. Ionty prošlé kvadrupólem dopadají na detektor a jejich signál je dále zesilován v elektronovém násobiči. Dopadem jednoho iontu zde vzniká kaskádovitý tok elektronů, který je zaznamenán jako výsledný signál a je dále zpracováván.

Většina parametrů, především výkon RF generátoru, průtoky plynů, pozice hořáku, napětí iontové optiky, napětí detektoru jsou ovládány pomocí řídicího počítače.

Analytická technika ICP MS je rychlá, multielementní a umožňuje rovněž izotopovou analýzu, a to v rozsahu 5 až 250 atomových hmotnostních jednotek. Přístroj je během několika sekund schopný změřit koncentrace široké škály prvků, která je dána počtem prvků v kalibračním roztoku. Kalibrační roztoky jsou připravovány zejména s ohledem na stálost jednotlivých prvků, minimalizaci interferenčních jevů a minimalizaci paměťového efektu. (tj. schopnosti ovlivňovat signál, i když přestal být vstřikován analyzovaný vzorek). Výjimečný paměťový efekt vytvářejí zejména bor, jod, rtuť, méně pak např. tantal a cín. Pro běžnou analýzu obecně platí, že těžké ionty (které díky větší hmotnosti snáze „prolétnou“ až k detektoru) se analyzují lépe než ionty lehké. Mezi důležitá omezení náleží vlastnosti analyzovaného vzorku. Ten nesmí obsahovat velké koncentrace kyselin (způsobují korozi vnějšího děliče tlaku, případně degradaci vakuových pump), nebo velká množství solí (celkové množství rozpuštěných látek by mělo být nižší než cca 1 g l^{-1}). Vysoké koncentrace solí kyselin zvyšují viskozitu a současně způsobují zanesení otvoru ve vnějším děliči tlaku a tím změnu parametrů měření. Podobně je omezeno i množství organických sloučenin v roztocích, které mohou způsobit ukládání uhlíkatých částic na vnějším děliči tlaku a následnou změnu signálu. Při měření velmi nízkých koncentrací je třeba neustále sledovat koncentrace analytu ve slepém pokusu.

5.2 Nežádoucí vlivy ovlivňující stanovení – interference v ICP MS

Přestože je hmotnostní spektrum mnohem jednodušší než spektrum atomové, setkáváme se i v ICP MS s řadou interferencí (Strnad et al., 2005; viz např. Obr. 5.3). Existují interference spektrální, dané překryvem isobarických iontů ve spektru, a interference nespektrální způsobené zejména složením matrice.

5.2.1 Spektrální interference

Částice, které se hojně vyskytují v argonovém plazmatu, např. Ar^+ s hmotností 40 u, nebo ArAr^+ s hmotností 80 u, či ArO^+ (hmotnost 56 u) bývají v hmotnostním spektru při detekci přeskakovány z důvodu snahy o minimalizaci zátěže detektoru. Komplikují se tím stanovení K, Ca (izotopy blízké 40 u), Fe (nejhojnější izotop ^{56}Fe) a Se (nejhojnější izotop ^{80}Se). Řada isobarických interferencí jednotlivých prvků (např. $^{204}\text{Pb}^+$ interferující s $^{204}\text{Hg}^+$) může být eliminována počítačově tím, že měříme současně signál dalšího izotopu, který není zatížen interferencí, vypočítáme korekční faktor pro interferující izotop (na základě jejich přírodního zastoupení). Jeho signál (koncentraci) poté odečteme od celkového signálu. Jak vyplývá z předchozího textu, většina prvků tvoří kladně nabitě ionty. Dvakrát nabitě ionty se projeví v hmotnostním spektru s poloviční nominální hodnotou mateřského iontu (např. $^{136}\text{Ba}^{++}$ a $^{140}\text{Ce}^{++}$ se projeví v hmotnostním spektru na pozici zdánlivě odpovídající $^{68}\text{Zn}^+$ či $^{70}\text{Zn}^+$). Poměr mezi ionty nesoucími jeden nebo dva náboje je závislý exponenciálně na poměru prvního a druhého ionizačního potenciálu (Montaser and Golightly, 1992). Tento poměr však může být snížen pomocí vhodného nastavení měřicích podmínek na hodnotu pod 0,5 % mateřského iontu.

Tab. 5.2: *Příklady nejčastěji se vyskytujících spektrálních interferencí (O, Cl, C) při běžné analýze geomateriálů (horniny, půdy, minerální vody aj.)*

Hlavní interferent O	Ovlivněná hmotnost	Hlavní interferent Cl	Ovlivněná hmotnost	Hlavní interferent C	Ovlivněná hmotnost
$^{40}\text{Ar}^{16}\text{O}^+$	$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ar}^{35}\text{Cl}^+$	$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ar}^{12}\text{C}^+$	$^{52}\text{Cr}^+$
$^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	$^{56}\text{Fe}^+$	$^{40}\text{Ca}^{35}\text{Cl}^+$	$^{75}\text{As}^+$	$^{40}\text{Ca}^{12}\text{C}^+$	$^{52}\text{Cr}^+$
$^{44}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$	$^{60}\text{Ni}^+$	$^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	$^{51}\text{V}^+$		
$^{135}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$	$^{151}\text{Eu}^+$	$^{37}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$	$^{53}\text{Cr}^+$		
$^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}^+$	$^{153}\text{Eu}^+$				

Prvky matrice nebo nosného plynu vyvolávají rovněž spektrální interference spojené do polyatomických částic. V praxi se nejčastěji můžeme setkat s interferujícími polyatomickými částicemi vznikajícími kombinací Ar, O, C, N, Cl, H s dalšími ionty. Například $^{40}\text{Ca}^{16}\text{O}^+$ může interferovat s $^{56}\text{Fe}^+$ nebo $^{35}\text{Cl}^{16}\text{O}^+$ s $^{51}\text{V}^+$, vzhledem k častému výskytu Ca a Cl ve vzorcích (Tab. 5.2). Typickým případem je stanovení As v roztocích s vysokým obsahem iontů Cl (částice ArCl^+ interferuje s jediným izotopem $^{75}\text{As}^+$). Přítomnost síranů a fosforečnanů může rovněž způsobovat vznik nežádoucích interferencí. Problém interferencí byl u nově konstruovaných přístrojů částečně eliminován pomocí cely, kde kolizemi s He, CH₄ nebo NH₃ dochází k rozbití interferujících částic. Aby se předcházelo interferencím, používá se jako základní rozpouštědlo roztok HNO₃ (1-5 % obj.), který zajistí stabilitu iontů a přítomnost dusíku nezpůsobuje ve větší míře vznik nežádoucích interferujících částic. Při běžných rutinních stanoveních je však většina předpokládaných interferencí minimalizována vhodným nastavením parametrů zmlžovače a iontové optiky. Problémy mohou nastat při analýze vzorků neznámého složení s vysokým obsahem solí či organické hmoty nebo s koncentrovanými kyselinami (zejména H₂SO₄ a HF, které mohou působit destruktivně na vlastní instrumentaci). V těchto případech obecně platí, že vzorky raději vícekrát opakovaně naředíme.

5.2.2 Nespektrální interference

Vysoké obsahy matričních prvků mohou vyvolávat nespektrální interference (zejména potlačení signálu) tím, že ovlivňují energetické poměry a tudíž i ionizační rovnováhy v plazmatu.

Lze obecně říci, že signál izotopicky lehkého analytu v izotopicky těžké matrici je potlačen ve větší míře než signál izotopicky těžšího analytu v matrici izotopicky lehké. Znamená to, že lépe se stanovuje např. koncentrace Th v roztoku obsahujícím Li než Li v matrici obsahující Th. Míru potlačení signálu mezi prvky, které jsou si hmotnostně blíže než Li a Th, určuje hodnota ionizačního potenciálu. V páru dvou prvků s odlišným ionizačním potenciálem způsobuje větší potlačení signálu prvek s nižším ionizačním potenciálem. Potlačení signálu záleží spíše než na poměru koncentrace analytu a koncentrace matričního elementu na absolutních obsazích matričních prvků. Z praxe je známé i zesílení signálů některých prvků přítomností polárních sloučenin uhlíku, zejména nižších alkoholů a octové kyseliny. Toto zesílení signálu pravděpodobně pochází z dokonalejší ionizace srážkami s atomy uhlíku (Gammelgaard and Jons, 1999). Tyto interferující vlivy potlačujeme několika způsoby: měřením pomocí externího standardu (způsob známý pod názvem metoda standardního přídatku), pomocí interního standardu a metodou izotopického ředění.

Externí standard či **standardní přírůstek** zajišťuje stejné podmínky při měření standardu a vzorku. **Interní standard** je izotop, jehož průběžným měřením umožňujeme řídicímu systému reagovat na běžné změny ve stabilitě signálu přístroje. Pomocí interního standardu systém opravuje výchyl-

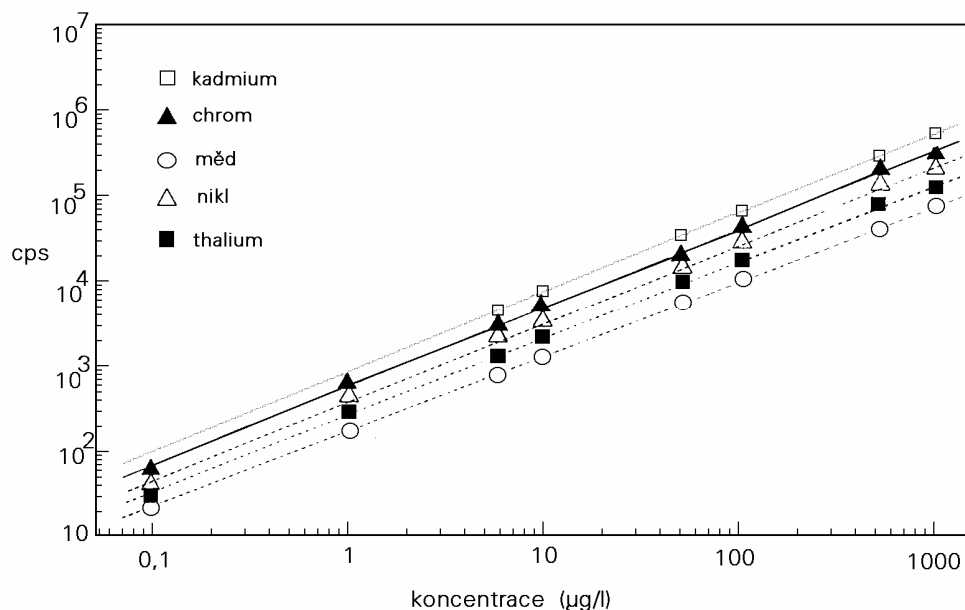
ky změřené koncentrace analytu vzniklé náhodnou nestabilitou přístroje. Interní standard by se měl svojí hmotností blížit hmotnostem prvků v analyzované škále. Interní standard musí být dobře ionizovatelný prvek, který se v měřeném vzorku nevyskytuje, nejčastěji to bývá ^{115}In , ^{45}Sc , ^{74}Ge , ^{205}Tl nebo ^{103}Rh . Ideální interní standard pro dané měření je jeden z izotopů analyzovaného prvku. Je-li použit takovýto interní standard, hovoříme o metodě **izotopického ředění**. Tento postup je velmi pracný a náročný, ale ve svém důsledku přesný. Metoda izotopického ředění bývá používána pro analýzu referenčních materiálů a dalších vzorků vyžadujících vysokou přesnost stanovení.

Důležitou součástí ICP MS je zdroj aerosolu, na který je nutno roztok vzorku převést. Základní uspořádání přístroje je určeno pro analýzu roztoků a nejběžnějším zdrojem aerosolu je zmlžovač (nebulizér) v kombinaci s mlžnou komorou. Existují různé konstrukce nebulizérů a jejich vylepšení. Výběr vhodného nebulizéru závisí na spotřebě vzorku, charakteru aerosolu, vlastnostech roztoku či suspenze. Nejhojněji používaný nebulizér (skleněný, koncentrický) je náchylný k poškození suspenzí přítomnou v nedokonalé mineralizovaných vzorcích. Nebulizéry schopné zmlžovat vzorky se suspenzí či viskózní vzorky, například V-žlábkový (*V-grooved*), Babingtonův (GMK-zmlžovač), nemají takové parametry jako skleněný koncentrický nebulizér. Mezi nejefektivnější způsoby zmlžování náleží v poslední době používaný ultrazvukový nebulizér, který produkuje vibracemi piezoelektrické membrány mnohem jemnější aerosol než ostatní zmlžovače, čímž zvyšuje citlivost vlastního stanovení.

Přímé zmlžování (bez mlžné komory) usnadňuje práci při analýze prvků s velkým pamětovým efektem. Dávkování do proudu, zvané metoda FI (*flow injection*), je technika aplikovaná ve spektrometrii od roku 1975 (Ruzicka and Hansen, 1975) a spočívá v aplikaci vzorku do nosného média a sledování signálu analytu v čase. Systém má velmi mnoho variací lišících se zejména stupněm disperze vzorku v nosném médiu. Mezi hlavní výhody tohoto uspořádání patří snížení kontaminace vzorkem nebo maticí, odstranění matričních efektů, možnost předúpravy vzorků, minimalizace množství vzorku, případně dávkování interních standardů. Technika nachází uplatnění zejména při analýze vysoce mineralizovaných roztoků, např. mořské vody (Alves et al., 1993), biologických tekutin (Weeks et al., 1996), roztoků koncentrovaných kyselin (Peng et al., 1991), ropy (Al-Swaidan, 1996), případně rozpuštěných solí, kovů či přírodnin (Ettler et al., 2004).

5.3 Detekční limity

Detekční limity ICP MS jsou v porovnání s jinými spektrálními metodami (GF AAS - atomová absorpční spektrometrie s grafitovou píčkou, ICP OES - optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, XRF - rentgenová fluorescenční spektrometrie, INAA - instrumentální neutronová aktivační analýza nebo PIXE - analýza protony vybuzených spekter) velmi nízké. I když po mineralizaci pevného vzorku je třeba počítat s interferenčními vlivy, matričními efekty a změnami ve stabilitě signálu přístroje, dosáhneme pomocí ICP MS velmi dobrých výsledků. Detekční limity řady těžkých prvků se v reálných podmínkách pohybují v ng l^{-1} (ppt) a pro mnohé další v desetínách $\mu\text{g l}^{-1}$ (např. Strnad et al., 2005). ICP MS předčí řadu metod svým dynamickým rozsahem, který může pokrýt více než čtyři řády (Montaser and Golightly, 1992), viz Obr. 5.3. V praxi používáme rozsah o řád nižší. Pro dosažení co nejnižších detekčních limitů je nutné nalézt maximální poměr signál/šum. Optimalizovaný signál (pro určitou koncentraci prvku) by měl být rovněž stabilní v čase. Poměr signál/šum ovlivňují především průtoky jednotlivých plynů (charakter vstřikovaného aerosolu), výkon RF generátoru, umístění hořáku, výkonnost vakuové techniky, parametry iontové optiky, kvadrupólu a detektoru a v neposlední řadě charakter analytu a matrice.



Obr. 5.3: Kalibrační křivky mají lineární rozsah přes několik řádů (zde např. pro Cd, Cr, Cu, Ni, Tl); osa *x* - koncentrace analytu, osa *y* - počet pulsů za sekundu, cps). Podle Montaser and Golightly, 1992

5.4 Přídavná zařízení k ICP MS

5.4.1 Analýza plynů – generace hydridů

Kromě aerosolu, který je aspirován do plazmového hořáku, mohou být do proudu argonu zaváděny plynné sloučeniny obsahující analyt (zejména ve formě hydridu daného analyzovaného prvku). Sníží se tím obsah rozpouštědla v plazmatu a odstraní se matriční interference (např. molekuly ArCl ovlivňující stanovení As; Beauchemin et al., 2000; Story et al., 1992). Proces vyvíjení plyných sloučenin s následným zaváděním do ICP MS se týká zejména Ge, As, Se, Sn, Te, Pb a Bi či Hg. Speciální postup s tvorbou těkavých oxidů byl použit pro stanovení izotopického složení Re a Os (Grégoire, 1990). Dále mohou být rovněž vyvíjeny jednotlivé halogeny, zejména Br, I (Cox et al., 1992), sloučeniny s karbonylem (Park and Yim, 1999) nebo fluorem (Lopez et al., 1998).

5.4.2 Elektrotermální odpařování, ETV

Metoda ETV ICP MS (*electrothermal vaporisation*, v kombinaci s ICP MS) spočívá v zavedení malé části kapalného nebo polokapalného vzorku do grafitové nebo wolframové píčky, termálním zpracování vzorku, zavedení pyrolýzních produktů do plazmatu a následné časově rozlišené analýze. Aplikace záhy potvrdily předpokládané výhody tohoto uspořádání (Gray and Date, 1983). Největší výhodou zmíněného systému je malá spotřeba vzorku. Optimalizovaný teplotní program rovněž dokáže odstranit matriční prvky z analyzovaného roztoku, potlačit tvorbu oxidů a výrazně přispět ke snížení detekčního limitu. Při vhodném použití můžeme snížit až o řád spektrální interference. Reprodukovatelnost tohoto způsobu měření závisí zejména na množství vzorku a geometrii jeho dávkování do kyvety. ETV ICP MS bylo s úspěchem použito pro analýzu roztoků s vysokým obsahem rozpuštěných solí (Falkner and Edmond, 1990), olejů (Richner and Wunderli, 1993), tělních tekutin, suspenzí (Grégoire et al., 1994), zrn jednotlivých minerálů (Grégoire et al., 1995), ale i např. relativně čisté vody vzniklé rozpuštěním arktického ledu.

5.4.3 Laserová ablace, LA

Pro přímou analýzu pevných vzorků se používá laserová sonda ve spojení s ICP MS (LA ICP MS). Pevnolátkový nebo plynový pulsní laser je nejčastěji zdrojem záření (infračerveného nebo ultrafialového, $\lambda = 1\,064, 266, 213$ nebo 187 nm), které dopadem na pevný vzorek vytvoří kráter, přičemž vzniklý aerosol je přiveden PTFE hadicí do plazmatu. Vzorek je umístěn v křemenné cele, na pohyblivém a ovladatelném stolku a je možné jej pozorovat pomocí mikroskopu či kamery. Průměr kráteru vzniklého působením laseru na povrch vzorku se většinou pohybuje od 5 do $100\text{ }\mu\text{m}$, hloubka závisí na energii a době působení laseru. Energie pulsu lze měnit a v případě UV-laseru dosahuje až 2 mJ . Problémem takového uspořádání je kalibrace a nalezení vhodného interního standardu. Hloubka a průměr kráteru záleží i na druhu materiálu, a je proto nutné systém kalibrovat pomocí stejných materiálů, např. silikáty sklem (Strnad et al., 2005), kovy slitinami kovů, lisované prášky pomocí tablet lisovaných referenčních materiálů. Jako interní standard většinou slouží některý z makroprvků matrice (v případě silikátů např. ^{29}Si), do tablety zakomponovaný vhodný prvek nebo prvek, který je přiveden ze zmlžovače připojeného k proudu aerosolu vzniklého laserovou ablací analyzovaného materiálu. Je-li množství vzorku malé a lze ho tavit bez ztráty analytu, je možné připravit skleněné pelety tavením. Kromě již zmíněné mikroanalýzy je velkou výhodou kombinace laserové ablace a hmotnostní spektrometrie možnost přímé analýzy vzorku bez nutné mineralizace či dalších chemických kroků. Širokou škálu aplikací prvkové a izotopové analýzy detailně popisují Beauchemin a kol. Metoda našla vhodné uplatnění při analýze jednotlivých minerálů (zirkony, granáty, pyroxeny, diamanty, sulfidy; Strnad and Mihaljevič, 2005), uzavřenin v minerálech (Zachariáš et al., 2004), skla (Procházka et al., 2002), keramiky, kostí, skořápek, zubů, korálů, aerosolů a dalších vzorků (Machado a Gauthier, 1996).

5.5 Příklady aplikací v geovědách

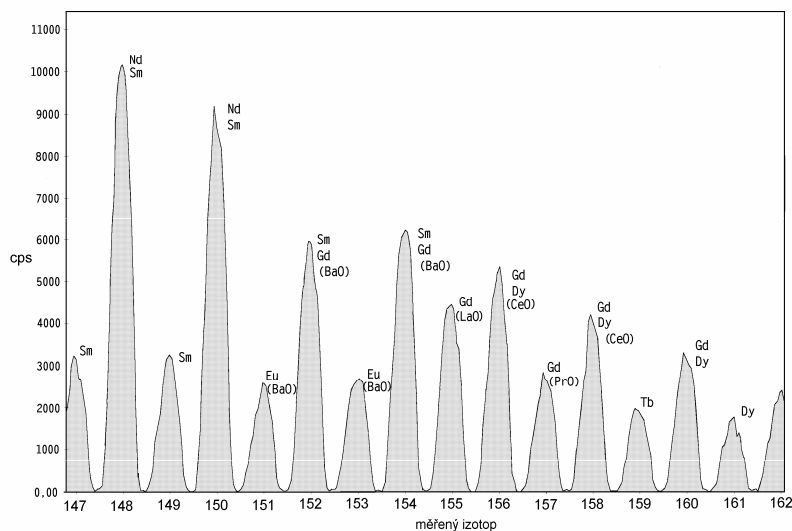
Metoda ICP MS je předurčená k analýze prvků, které nelze analyzovat jinými spektrálními metodami: v přírodních pevných materiálech to jsou zejména prvky vzácných zemin, platinové kovy, zlato a refraktorní prvky Zr, Hf, Nb, Ta, W. Metodou nemá smysl analyzovat např. sodík v přírodní vodě, zinek v odpadním kalu a mangan v půdě, jestliže se tyto prvky se nacházejí ve vzorcích v koncentracích stovek mg kg^{-1} a vyšších. Podobně to platí pro biologické materiály a vody. Zájem se soustřeďuje na stopové a ultrastopové koncentrace toxických prvků či stopové a ultrastopové koncentrace esenciálních prvků. Z jejich velké skupiny uvedme např. Tl, Pb, Cd, As, U za toxické a I či Se za esenciální.

Výhodou ICP MS je velmi nízká spotřeba vzorku (z méně než 1 ml vzorku je možné stanovit širokou škálu prvků).

5.5.1 Stanovení prvků vzácných zemin (REE)

Prvky vzácných zemin (Rare Earth Elements neboli REE, skupina prvků od La k Lu) jsou významné pro studium diferenciačních procesů mezi jednotlivými částmi zemské kůry a stanovují se obvykle všechny společně s yttriem. ICP MS umožňuje přímé stanovení (s výjimkou Pm) (Strnad et al., 2005), bez separace matričních prvků a nabohacení nutného pro ICP OES či bez nákladného zařízení pro INAA. Při analýze REE sledujeme hmotnosti od 139 do 176 u . Prvky Tb, Pr, Ho, Tm jsou monoizotopické, ostatní prvky vzácných zemin mají více izotopů. Pro každý prvek lze nalézt alespoň jeden izotop bez izobarické interference. Stanovení může být ovlivněno tendencí prvků lehkých vzácných zemin a barya tvořit částice s kyslíkem (např. $^{141}\text{Pr}^{16}\text{O}^+$ může interferovat

s $^{157}\text{Gd}^+$ nebo $^{137}\text{Ba}^{16}\text{O}$ ovlivňuje ^{153}Eu ; Obr. 5.4) Analyzované roztoky by rovněž neměly obsahovat větší množství chloridů, protože částice obsahující chlor a prvky lehkých vzácných zemin interferují s prvky těžkých vzácných zemin. Tvorba interferujících kyslíkatých částic je v praxi minimalizována vhodným nastavením průtočných plynů zmlžovače, mlžné komory a plazmového hořáku. Protože těžké vzácné zeminy jsou hojné v některých těžkých minerálech (tj. minerálech obtížně rozpustitelných), stává se tavení vzorku nedílnou součástí mineralizační procedury.



Obr. 5.4: Část hmotnostního spektra vzorku horniny granitového složení s hlavními izotopy europia, gadolinia a monoizotopického terbia. Dále jsou zastoupeny některé izotopy neodymu, samaria a dysprosia. Je patrné, že dochází k hmotnostním překryvům izotopů různých prvků a výběr izotopů vhodných k vlastnímu měření se tím značně zužuje. Například pro sedm izotopů gadolinia se výběr zužuje na pouhé dva izotopy, ^{155}Gd a ^{157}Gd .

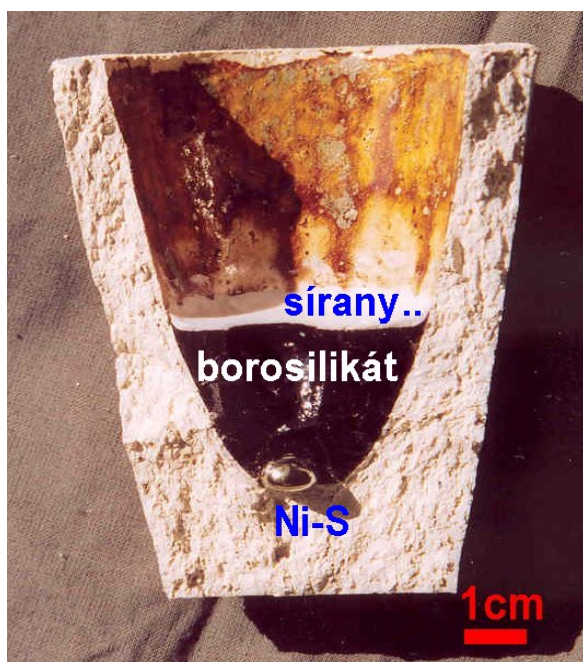
5.5.2 Stanovení refraktorních prvků

Refraktorní prvky (rozuměj zejména Zr, Hf, Nb, Ta) jsou přítomné v běžných silikátech, ale i ve speciálních minerálech, které se obtížně mineralizují. Proto je nezbytné, aby se v mineralizačním kroku objevilo tavení. Tavení např. s LiBO_2 bývá prováděno bez předchozího rozpouštění silikátů a eliminace Si jako SiF_4 pomocí kyseliny fluorovodíkové nebo následuje po rozkladu silikátů a odstranění křemíku. Volbu tavidla určují zejména charakter analytu, teplota eutektika vznikajícího z tavidla a vzorku, popř. z tavicí směsi a vzorku, a charakter prostředí, které chceme nastolit během tavení (tj. alkalické či kyselé, oxidační či redukční). V neposlední řadě nás zajímá stupeň opotřebení tavicí nádoby zejména s přihlédnutím k ceně drahých kovů, popř. k možné kontaminaci vzorku. Rozklad některých sloučenin tavením, a nemusí to být jenom sloučeniny refraktorních prvků, ale i např. oxidy, sírany fosforečnany, karbidy některých kovů i nekovů, nemá zatím při rozpouštění alternativu.

Během tavení je nutné pamatovat na celkové množství rozpuštěných solí v následně připraveném roztoku, které by nemělo přesáhnout 1 g l^{-1} . V každém případě platí, že analýza roztoků s vysokým obsahem rozpuštěných solí je obtížnější a její výsledky jsou zatíženy větší chybou než analýza roztoků s malou iontovou silou.

5.5.3 Stanovení platinových kovů (PGE) a zlata

Zlato a platinové kovy se v zemské kůře vyskytují v koncentracích ppb či ppt a jsou v minerálech a horninách rozptýleny velmi nerovnoměrně. Pro jejich stanovení bývají nutné speciální rozkladné a prekoncentrační kroky dokonce i v ICP MS (např. Paukert, 1993). Komplikace s interferencemi mohou nastat zejména vlivem tvorby částic $^{61}\text{Ni}^{40}\text{Ar}^+$ s $^{101}\text{Ru}^+$, či $^{63}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$ s $^{103}\text{Rh}^+$, $^{65}\text{Cu}^{40}\text{Ar}^+$ s $^{105}\text{Pd}^+$ a $^{181}\text{Ta}^{16}\text{O}^+$ s $^{197}\text{Au}^+$. Mezi běžně používané rozkladné metody náleží dokimastická mineralizace do NiS či PbS (Strnad et al., 2008). Vzorek se ve speciálním šamotovém kelímku smísí se spektrálně čistým niklem (nejlépe ultrapure INCO type), sírou, křemenem a vhodným tavidlem (nejčastěji $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_6$). Dokonalým protavením směsi se oddělí silikátová a sulfidická tavenina (obr. 5.5). Vzniklá fáze NiS (většinou heazlewoodit Ni_3S_2) obsahuje platinové kovy a většinu Au. Následuje selektivní rozpouštění kupelu či celkové rozpouštění a koprecipitace platinových kovů s tellurem nebo jejich separace na měničích iontů. Ekologicky méně přátelská metoda tvorby PbS je méně používaná, nicméně je vhodná pro analýzu zejména Pd a Au. Protože většina doprovodných prvků zůstává během procesu v silikátu, metoda umožňuje pracovat s větší navázkou vzorku, než je běžné u prostého tavení. Ředící faktor proto např. při navázce vzorku 10 g nepřesahuje nižší desítky. Limitujícím faktorem jsou zejména čistota přidávaného SiO_2 , kvalita Ni a optimalizace tavby; jinými slovy fázové složení výsledného NiS.



Obr. 5.5: *Průřez šamotovým kelímkem po provedené tavbě a separaci PGE do NiS. Protavením (ca 1 050 °C) směsi vzorku s tavidly (většinou bezvodý borax nebo Li-tetraborát) a kolektory (superčistý Ni a S) dojde k oddělení sulfidické a silikátové taveniny. Zhruba na podobném principu je přerozdělena hmota i v Zemském tělese*

Tato metoda je dobře zvládnutá a popsaná pro vzorky se silikátovou matricí. Nicméně například v případě analýzy vzorků s vysokým obsahem (procenta a výše) tranzitních kovů (zejména Cu!), nelze v podstatě stanovit Rh a Pd s Ru jen s obtížemi vlivem velmi silných polyatomických interferencí (CuAr^+ , NiAr^+ aj.). Navíc v těchto případech (zejména požadované analýzy sulfidických vzorků) nelze zaručit vznik požadované fáze NiS, a tedy odpovídající výtěžnost PGE při použití tohoto postupu. Tento problém by mohl být jen částečně vyřešen s použitím ICP MS s vysokým rozlišením (HR ICP MS; v současné době není v ČR instalováno).

5.6 Srovnání s běžnými spektrálními metodami

Všechna výše jmenovaná superlativa jsou zatížena cenou instrumentace, cenou provozu přístroje a cenou nezbytného vybavení laboratoře. Nezanedbatelným faktem při využití ICP MS je kromě vysoké pořizovací ceny i vysoká cena chodu instrumentace. Náklady vznikají zejména velkou spotřebou argonu, spotřebou energie pro vlastní přístroj (obvykle tři jeho vakuová čerpadla zůstávají neustále v chodu), energie na chod klimatizace a ventilace laboratoře. Ynamená to, že i když přístroj neměří, spotřebovává finance. Další náklady představují superčisté chemikálie a kyseliny i referenční materiály. V žádném měřeném experimentu, proceduře a sadě vzorků by neměl chybět odpovídající certifikovaný referenční materiál.

5.7 Závěr

Komerční rozšíření ICP MS v posledních dvou dekáдах způsobilo nebývalý pokrok v prvkové a izotopové analýze materiálů, přírodnin, tkání, tělních tekutin. Využití techniky zjednodušilo analýzu řady prvků (platinových kovů, prvků vzácných zemin, refraktorních prvků) a urychlilo analýzu ultrastopových koncentrací v řadě přírodních materiálů. K vlastnímu přístroji existuje řada přídatných zařízení, která umožňují odstranit interferenční vlivy, zejména matriční, stanovit koncentrace v pevných vzorcích, stanovit formy. Řadu postupů (zejména analýzu roztoků) je možné považovat za rutinní analytickou práci, ale využití přídatných zařízení, analýza izotopových poměrů, speciálních vzorků (např. silně mineralizovaných nebo organických) má stále ještě badatelský charakter.

Při využití přístroje je třeba brát v úvahu finanční náročnost, která je spojena s jeho provozem, a proto je důležité nesnažit se aplikovat tuto techniku na všechny vzorky, ale zejména na speciální úlohy, jinak velmi obtížně řešitelné. Při rozhodování je nutné mít jasnou představu zejména o počtu a typu měřených vzorků, charakteru jejich matrice, analyzovaném spektru prvků, objemu analyzovaných roztoků, nutnosti určovat izotopové složení, možnosti financování, nejen vlastního provozu stroje při měření, ale i vývoje postupů, metodik a praxe, které povedou k dokonalému zvládnutí techniky.

Zařízení laboratoře ICP MS na PřF UK bylo pořízeno z prostředků PHARE (CZ 9503-01) MF ČR a FRVŠ 1557.

Literatura

Al-Swaidan: Talanta 43, 1313 (1996).

Alves L.C., Allen L.A., Houk R.S.: Anal. Chem. 65, 2468 (1993).

Beauchemin D., Grégoire D.C., Günther D., Karanassios V., Mermet J.M., Wood T.J.: Discrete sample introduction techniques for inductively coupled plasma mass spectroemtry. Elsevier, Amsterdam 2000.

Cox R.J., Pickford C.J., Thompson M.: J Anal. At. Spectrom. 7, 635 (1992).

Ettler V., Mihaljevič M., Komárek K.: Anal Bioanal Chem, 378, 311-317 (2004).

Falkner K.K., Edmond J.M.: Anal. Chem. 62, 77 (1990).

Falkner K.K., Klinkhammer G.P., Ungerer C.A., Christie D.M.: Annu. Rev. Earth Planet. Sci. 23, (1995).

Gammelgaard B. Jons O.: J. Anal. At. Spectrom. 14, 867 (1999).

- Gray A.L., Date A.R.: *Analyst* 108, 1033 (1983).
- Grégoire D.C.: *Anal. Chem.* 62, 141 (1990).
- Grégoire D.C., Miller-Ihli D.J., Sturgeon R.E.: *J. Anal. At. Spectrom.* 9, 615 (1994).
- Grégoire D.C., Ansdell K.M., Goltz D.M., Chakrabarti C.L.: *Chem. Geol.* 124, 91 (1995).
- Horlick G.: *J. Anal. At. Spectrom.* 9, 5 (1994).
- Komárek M., Ettler V., Chrástný V., Mihaljevič M.: *Environment International* (in press)
- Lopez-Molinero A., Benito M., Aznar Y., Villaeal A., Castillo J.R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 215 (1998).
- Machado N., Gauthier G.: *Geochim. Cosmochim. Acta* 60, 5063 (1996).
- Montaser A., Golightly D.W. (eds): *Inductively Coupled Plasmas in Analytical Atomic Spectrometry*. VCH, New York 1992.
- Park C.J., Yim S.A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 1061 (1999).
- Paukert T.: *Chem. Listy* 87, 8 (1993).
- Peng Z., Klinkenberg H., Beeren T. Van Borm T.: *Spectrochim. Acta* 46 B, 1051 (1991).
- Procházka, R., Goliáš, V., Hlásenský, I., Strnad, L., Lnenická, J.: *Ceramics-silikáty*, 46, 86-96 (2002).
- Richner P., Wunderli S.: *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 5 (1993).
- Ruzicka J., Hansen E.H.: *Anal. Chim. Acta* 78, 145 (1975)
- Story W.C., Caruso J.A., Heitkemper D.T., Perkins L.: *J. Chromatogr. Sci.* 30, 427 (1992).
- Strnad L., Mihaljevič M., Šebek O.: *Geostandards and Geoanalytical Research*, 29, 303-314 (2005).
- Strnad L. and Mihaljevič M.: *Mineralogy and Petrology*, 84, 47-68 (2005).
- Strnad L., Mihaljevič M., Ettler V., Barsova L., Zuna M., Šebek O.: *Bull Environ Contam Toxicol*, DOI: 10.1007/s00128-008-9407-8 (2008).
- Weeks D.A., Johnson K.S.: *Anal. Chem.* 68, 2717 (1996).
- Zachariáš J., Frýda J., Paterová B., Mihaljevič M.: *Mineral. Mag.* 68, 31-46 (2004).

6. AKTIVAČNÍ ANALÝZA V GEOLOGII

Zdeněk Řanda

Ústav jaderné fyziky AV ČR, v. v. i.

6.1 Úvod

Při aktivační analýze je vzorek ozářen neutrony, jinými jadernými částicemi nebo vysokoenergetickými fotony a vzniklá umělá (indukovaná) aktivita je využita ke kvalitativnímu i kvantitativnímu stanovení. Prvek je určen podle identifikace vzniklého radionuklidu (obvykle na základě spektrometrie záření γ) a jaderné reakce vedoucí k jeho vzniku, kvantita se stanoví z hodnoty aktivity. Je to metoda prvkového stanovení. U polyizotopních prvků lze principiálně touto metodou stanovit i izotopický posun.

Základy metody byly položeny v roce 1936, kdy Hevesy a Levi (1936) s použitím poměrně slabého zdroje neutronů Ra-Be stanovili Dy v yttriových preparátech. Po druhé světové válce byly nově budovány jaderné reaktory poskytující vysoké hustoty neutronového toku, 10^{12} až 10^{14} cm $^{-2}$ s $^{-1}$, a umožnily mohutný rozvoj této metody. Reakce (n, γ), radiační záchyt neutronu, se vyznačuje vysokým účinným průřezem pro tepelné neutrony, a to především u celé řady stopových prvků, kde dosahuje vysokých hodnot 10^2 až 10^5 barnů (1 barn = 10^{-24} cm 2). Tím je dána i vysoká citlivost této metody, která umožňuje stanovit řadu prvků (Sc, As, Se, Br, Rb, Ag, In, Sb, Cs, lanthanoidy (REE), Hf, Ta, Re, Ir, Au, Th, U aj.) s mezí detekce až 10^{-11} až 10^{-13} g.

Koncem čtyřicátých let minulého století, s objevem scintilační spektrometrie záření γ , bylo možno v určitých jednodušších případech provádět i nedestruktivní stanovení několika prvků. Kromě analýzy vysoce čistých látek a oblasti biologie nacházela neutronová aktivační analýza široké uplatnění v geologii díky svým přednostem a vzhledem k rozmanitosti a komplexnosti analyzovaných geologických vzorků. Další prudký rozvoj aktivační analýzy, především pak instrumentální neutronové s využitím reaktoru, přinesl objev polovodičové spektrometrie záření γ , který učinili Tavendale a Ewan (1963). Tato spektrometrie má oproti scintilační technice třicetkrát lepší rozlišení (parametr označovaný FWHM, *Full Width in Half Maximum*) a dovoluje tudíž měřit a rozlišit i velmi blízké linky γ . Tím se otevřely nebývalé možnosti pro nedestruktivní analýzu, pro níž se ujalo označení „instrumentální“, v případě neutronové varianty pak již dnes běžná zkratka INAA. Tak namísto zdlouhavých, často obtížných a někdy i nepříjemných radiochemických operací, do té doby používaných, nastoupila instrumentalizace umožňující spolehlivé, citlivé a současné nedestruktivní stanovení široké palety prvků, především pak stopových, na koncentrační úrovni 10^{-4} až 10^{-5} %. Metoda se po uvedení do rutinního stavu stala i cenově dostupnou pro většinu geologických pracovišť. Jedním z prvních aplikací v geochemii bylo stanovení prvků skupiny REE, které dovolilo nový pohled na genezi a vývoj hornin. Mezi průkopnické práce o použití INAA v geologii patří práce Cobba (1967) a Gordona et al. (1968), které demonstrovaly analytické možnosti v té době nové metody INAA. V další části budou stručně charakterizovány jednotlivé varianty aktivační analýzy.

6.2 Druhy aktivační analýzy

6.2.1 Druhy dle aktivujících částic/fotonů

- Neutronová aktivační analýza (NAA) je aktivace termálními neutrony o energii $E_n = 0,025$ eV; dominantní reakce (n,γ) , radiační záchyt neutronu, s největším účinným průřezem, a tudíž největším výtěžkem s neutrony o této energii. Zdrojem neutronů je obvykle jaderný reaktor.
- Epitermální NAA (ENAA) je založená též na reakci (n,γ) , probíhající však s neutrony o vyšší energii, $E_n > 0,4$ eV (tzv. kadmiová hrana), zhruba až do energie 1 keV, tedy v oblasti tzv. rezonančních maxim (viz dále). Vzorky se ozařují v pouzdře z kadmiové folie o tloušťce 1 mm, která absorbuje prakticky všechny neutrony s energií menší než 0,4 eV (tepelné neutrony). Zdrojem neutronů je obvykle jaderný reaktor.
- Aktivace rychlými neutrony (FNAA), $E_n = 1$ až 20 MeV; v této oblasti energií převažují výměnné reakce typu (n,p) , (n,α) a $(n,2n)$, účinný průřez reakce (n,γ) je již velmi malý. Zdrojem rychlých neutronů je většinou neutronový generátor.
- Gama/fotonová aktivační analýza (GAA/PAA), v oblasti energií fotonů $E_\gamma = 1$ až 10 MeV, kde probíhá reakce nepružného rozptylu fotonů (γ,γ') , zvaná též fotoexcitace, vznikají jaderné izomery. Při vyšších energiích, zhruba v oblasti 10-25 MeV, dominuje u lehčích jader, zhruba do oblasti železa reakce (γ,n) ; je-li potenciálová coulombovská bariéra jádra ještě relativně nízká, probíhá i reakce (γ,p) , event. i (γ,α) . Zdrojem vysokoenergetických fotonů je většinou brzdné záření produkované elektronovými lineárními nebo cyklickými urychlovači jako linac nebo mikrotron.
- Aktivace nabitými částicemi (CPAA), výměnné reakce typu (x,y) s protony (p), deuterony (d), tritony (t), heliony (α) a jinými částicemi urychlenými např. na cyklotronu. Tato metoda nemá v geologii prakticky uplatnění vzhledem ke krátkému doběhu nabitých částic (je vhodná k analýze pouze povrchových vrstev).

6.2.2 Druhy dle vyhodnocení aktivity

Metoda absolutní spočívá ve stanovení absolutní vzniklé aktivity. Jako příklad je možno uvést vznik aktivity při radiačním záchytu neutronu, při reakci (n,γ) , při ozařování termálními neutrony. Stanovovanou veličinou je hmotnost m :

$$A = \frac{m}{M} N_A f_i \sigma \Phi (1 - e^{-\lambda t})$$

kde A je aktivita vzniklá po době ozařování t , m je hmotnost stanovovaného prvku (analytu), M je molární hmotnost stanovovaného prvku, N_A je Avogadrova konstanta, Φ je hustota neutronového toku, σ je účinný průřez reakce (n,γ) na daném izotopu, λ je rozpadová konstanta ($\lambda = \ln 2/T$; T je poločas přeměny) a f_i je izotopické zastoupení daného izotopu (100 % = 1,0).

Tento způsob se v praxi prakticky nepoužívá, neboť již samotné stanovení absolutní aktivity není jednoduchou záležitostí, navíc účinný průřez je funkcí energie neutronů, takže je nutno znát nejen velikost ale i spektrální rozložení neutronového toku v místě ozařování.

Metoda relativní spočívá v současném ozařování vzorků a standardů stanovovaných prvků za stejných podmínek a měření aktivit vzorků a standardů za těchto podmínek. Tím se vyloučí řada faktorů ovlivňujících přesnost stanovení, v první řadě změna hustoty toku neutronů a jejich energetické spektrum, které má výrazný vliv na velikost účinného průřezu. Výpočet se potom zjednodušuje na trojčlenku:

$$m_{\text{vz}} / A_{\text{vz}} = m_{\text{std}} / A_{\text{std}}$$

kde m jsou hmotnosti vzorku a standardu a A jsou příslušné aktivity normalizované na stejné podmínky měření (hodnoty poločasů jsou stanoveny s velkou přesností).

Při **metodě komparátorové**, v efektivnější variantě nazývané metoda k_0 , se vzorky ozařují s komparátory, z jejichž aktivity se stanoví příslušné hustoty neutronového toku a ty se porovnávají s údaji získanými pro standardy. Tato varianta je určena pro větší, sériové analýzy, kde není požadavek na vysokou přesnost analýz.

6.2.3 Druhy dle zpracování ozářeného vzorku

Pro **metodu nedestruktivní** bylo zavedeno označení instrumentální a zkratky INAA a IPAA/IGAA. Vzorek ve vhodném obalu, splňujícím požadavky na čistotu i radiační odolnost, se ozáří a měří bez dalších operací na polovodičovém spektrometru záření γ . Při této variantě odpadají problémy s rozkladem vzorku a s tím spojenými problémy kontaminace použitými chemikáliemi nebo naopak ztrátami těkavých složek, odpadá nutnost provádět slepý pokus. Na druhé straně však je tento způsob zatížen matricovým efektem, takže počet stanovitelných prvků závisí na složení vzorku. Limitujícím faktorem jsou makroaktivity vznikající nejen aktivací makrokomponent, ale často i mikrokomponent (stopovými prvky s vysokým účinným průřezem).

Metoda s post-aktivační radiochemickou separací (RNAA, RPAA) je založená na chemické separaci jednotlivých prvků nebo jejich skupin po ozáření. Při této metodě je dosahováno prakticky nejnižších možných detekčních limit, daných výše uvedenou rovnicí, které u prvků s vhodnými jadernými parametry (vysokým účinným průřezem, vhodným poločasem, vysokým izotopickým zastoupením a výtěžkem emise γ) umožňují stanovení 10^{-11} až 10^{-13} gramů. Oproti jiným analytickým metodám má tato metoda mimořádnou výhodu, kterou je možnost přidání neaktivního nosiče stanovovaného prvku před separačními operacemi, a tudíž práce s rozumnými koncentracemi, což je neocenitelné zejména při stanovení ultrastopových koncentrací.

Metoda před-aktivační separace/koncentrace prvku/prvků s následnou instrumentální metodou po ozáření do jisté míry spojuje výhody obou výše uvedených metod, je vhodná zejména pro stanovení prvků s nehomogenní distribucí (Au, Pt-kovy aj.), ale vyžaduje vysokou preciznost práce s vysoce čistými chemikáliemi (nutnost slepého pokusu). Naopak výhodou je to, že personál je zatížen mnohem méně prací s ionizujícím zářením a radioaktivním materiálem.

Nakonec je nutno ještě uvést, že podle způsobu techniky ozařování lze aktivační analýzu rozdělit na tzv. „krátkodobou“ a „dlouhodobou“ variantu. Při prvním způsobu se využívají radionuklidy, produkty aktivace s poločasy řádu sekund až hodin, ozařují se jednotlivé vzorky spolu s monitory toku aktivujících částic po sobě (doba ozařování sekundy až jednotky minut). Běžnou technikou transportu vzorků je pneumatická potrubní pošta. Při druhém způsobu je ozařována sada vzorků (20 až 40 kusů) spolu se standardy a monitory toku aktivujících částic. Při γ -aktivační analýze se většinou používá rotační způsob ozařování, zaručující stejnou dávku fotonů pro každý vzorek. Doba ozařování bývá 2 až 20 hodin v závislosti na typu a hmotnosti vzorků.

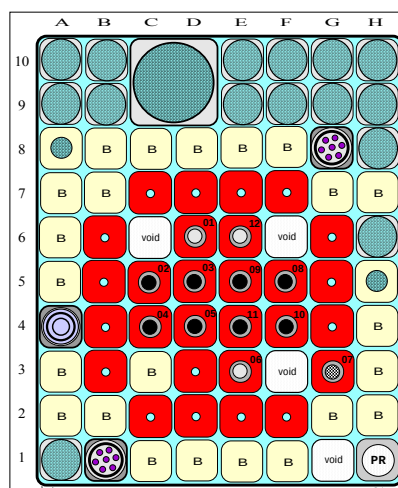
V současnosti se k měření aktivity využívá téměř výhradně spektrometrie záření γ . Důvodem je to, že záření γ má čárový charakter a vysokou pronikavost hmotou, čímž odpadají korekce na změnu intenzity záření průchodem hmotou. Záření β , které má spojitě energetické spektrum a je silně absorbováno při svém průchodu hmotou, se k měření aktivity používá ojediněle, a to pouze v případě radiochemické varianty, kdy měřený radionuklid neemituje vůbec záření γ (je tzv. čistý zářič β), anebo jeho intenzita je velmi nízká.

6.3 Varianty aktivační analýzy v geologii

V další části bude stručně pojednáno o jednotlivých variantách aktivační analýzy, které v oblasti geologie našly praktické uplatnění, budou uvedeny a porovnány jejich analytické možnosti v této oblasti a shrnuty výhody i nevýhody aktivační analýzy.

6.3.1 Neutronová aktivační analýza

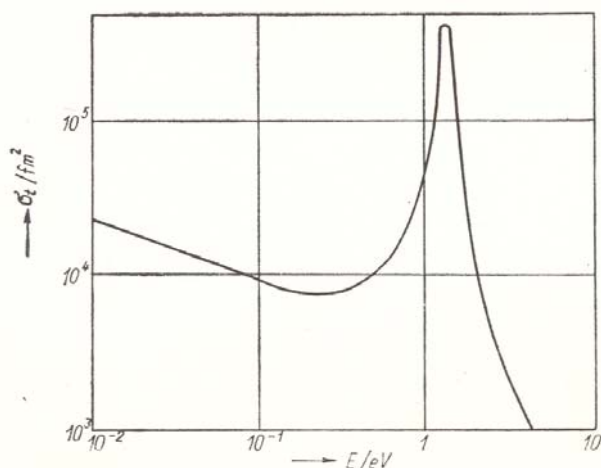
V naší republice je k ozařování vzorků neutrony využíván výzkumný jaderný reaktor LVR-15 o tepelném výkonu až 15 MW (viz fotografie na obr. 6.1). V ozařovacích kanálech umístěných na periférii aktivní zóny v něm dosahuje hustota neutronového toku až $8 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ pro tepelné neutrony a $3 \cdot 10^{13} \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ pro rychlé neutrony. Při štěpení izotopu ^{235}U jsou kromě štěpných trosek produkovány neutrony (jsou základem pro řetězovou reakci) o střední energii 1 MeV, tj. rychlé neutrony, které vyvolávají z hlediska potřeb NAA nežádoucí interferenční jaderné reakce typu (n,p) a (n, α) a vedou u lehčích prvků ke vzniku stejných radionuklidů, jaké jsou produkovány reakcí (n, γ) a jsou využívány k analytickým účelům. Vzorky jsou pro aktivaci obvykle zatavovány do pouzder z folie vyrobené z vysoce čistého polyethylenu (PE), který splňuje požadavky jak na čistotu (uhlík ani vodík se neutrony neaktivují), tak i na radiační odolnost. V některých případech (kapalné vzorky, těkavé složky, doba ozařování delší než několik hodin aj.) se jako obalový materiál používají ampule z vysoce čistého syntetického křemene, který vydrží i vysoké dávky záření.



Obr. 6.1: Reaktor LVR-15 Ústavu jaderného výzkumu Řež, a.s., a schéma jeho aktivní zóny

6.3.2 Neutronová aktivační analýza s termálními neutrony

Jak již bylo uvedeno, reakce (n, γ) má vůbec největší účinný průřez ze všech jaderných reakcí, a to s tepelnými neutrony o energii 0,025 eV. Účinný průřez (σ) s rostoucí energií neutronu klesá a je funkcí poměru $1/v$, kde v je rychlost neutronu. Řada nuklidů však v oblasti energií jednotek eV až cca 1 keV má rezonanční maxima, kdy náhle účinný průřez prudce vzroste a může dosáhnout většího účinného průřezu než pro tepelné neutrony. Tohoto efektu se s výhodou využívá při variantě epitermální NAA (ENAA). Ukázka závislosti účinného průřezu reakce (n, γ) na energii neutronu i s rezonančním maximem je na Obr. 6.2.



Obr. 6.2: Účinný průřez (n, γ) versus energie, včetně rezonančního maxima na Rh

Krátkodobá INAA

Některé prvky neutronovou aktivací poskytují pouze radionuklidy s krátkými poločasy přeměny, řádu sekund až hodin, a jak již bylo uvedeno, je tedy nutno k transportu vzorků použít rychlý způsob, obvykle pneumatický systém potrubní pošty. Na výzkumném reaktoru LVR-15 v ÚJV v Řeži je instalován takový systém, který umožňuje transport ozařených vzorků během 3 sekund. Mezi prvky, u kterých reakce (n, γ) produkuje jen krátkodobé radioizotopy, patří F, Mg, Al, S, Cl, Ca, Ti, V, Mn, In, I a Dy. Při této variantě lze často stanovit i další prvky, jejichž produkty mají delší poločasy přeměny (do jednoho dne), nebo i ty, které na jiném izotopu produkují dlouhodobější radioizotopy, jako Na, K, Cu, As, Br, Sr, Ba, Sm, Eu, Hf a U (viz princip *self-verification*). Je nad rámec tohoto přehledu uvádět, jaké prvky lze touto variantou INAA stanovit v jednotlivých geologických vzorcích (minerálech, horninách, meteoritech, technologických produktech apod.), bližší údaje je možno nalézt v práci Řanda et al.(1979). Ukázkou aplikace této varianty na alumino-silikátových horninách je stanovení Na, Mg, Al, Cl, K, Ca, Ti, V, Mn, Br, Sr, Ba a Dy po době ozařování 1 minuta, vymírání 13 minut a měření 13 minut. Vzhledem k vysoké vznikající aktivitě bývá hmotnost analyzovaného vzorku maximálně 30-50 mg, což vyžaduje vysokou homogenitu vzorku. Z uvedených údajů je zřejmé, že tato varianta má charakter expresních analýz, při nichž je možné získat výsledek během několika hodin.

Dlouhodobá INAA

Při této variantě se 20 až 30 vzorků o hmotnosti 200-300 mg, zatavených v pouzdrech z PE a umístěných v hliníkovém obalu (tubě) ozařuje 2-5 hodin. Se vzorky jsou současně ozařovány multielementní standardy prvků a monitory hustoty neutronového toku (na délce pouzdra cca 10 cm se

mění tento tok o několik procent). Po vymírací době 4-5 dní se vzorky zataví do dalších pouzder z důvodů bezpečné manipulace s nimi a měří se na polovodičovém spektrometru záření γ s detektory HPGe (*high purity germanium*). Tato vymírací doba je nutná k tomu, aby podstatně poklesla („vymřela“) hlavní makroaktivita ^{24}Na , vznikající nejen aktivací Na, ale i reakcí (n,α) z obalového hliníku. Poté se vzorky měří ještě několikrát v různých vymíracích dobách, obvykle po 10-14 dnech, po 1 měsíci a pro stanovení některých prvků, jejichž aktivační produkty mají poločasy měsíce až roky (Co, Ag, Sb, Cs, Eu, Gd, Tb, Tm, Ta, Ir) se vzorky měří i po 2-3 měsících. Z toho je zřejmé, že chceme-li získat informaci o co největším počtu stanovitelných prvků, je nutno vyčkat několik měsíců. Jako příklad lze uvést prvky stanovitelné ve vzorcích horninového charakteru: Na, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Rb, Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Au, Th a U.

6.3.3 Neutronová aktivační analýza s epitermálními neutrony

Jak již bylo uvedeno, vzorky jsou při této variantě ozařovány v pouzdře z kadmiového plechu silného 1 mm, který prakticky absorbuje všechny tepelné neutrony. Celá řada prvků má v oblasti epitermálních neutronů rezonanční maxima, jejichž integrál je často větší než účinný průřez pro tepelné neutrony. Při tom je silně potlačen vznik radionuklidů zachytem neutronu na jádrech řídících se zákonem $1/v$ (Na, Al, P, Cl, Sc, Ti, V, Cr, Mn aj.). Potom lze instrumentálním způsobem stanovit některé další prvky a řadu prvků stanovitelných INAA s větší přesností (menší nejistotou).

Krátkodobá ENAA

Mezi prvky, z nichž vznikají krátkodobé radionuklidy převážně aktivací epitermálními nebo rychlými neutrony, patří Si, Co, Cu, Zn, As, Se, Br, Rb, Ag, Cd, In, I, Cs, Ba, Hf, Hg a U. Pro vzorky horninového charakteru se této metody používá především ke stanovení Si, Hf, Rb a U.

Dlouhodobá ENAA

Tato varianta je výhodná pro stanovení prvků Ga, As, Se, Br, Rb, Sr, Zr, Mo, Pd, Ag, Cd, In, Sn, Sb, Cs, Ba, Sm, Tb, Ho, Er, Tm, Yb, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Th a U (bližší v práci Řanda, 1976). Pro vyjádření výhodnosti stanovení prvků touto metodou byl zaveden faktor zvýhodnění (F_a), který je definován jako poměr kadmiových poměrů limitujícího a stanovovaného prvku. Pro výše uvedené prvky je hodnota F_a 10 až 30. Další výhodou této varianty je i to, že je potlačen vznik produktů štěpení ^{235}U , které se řídí též zákonem $1/v$ a z nichž některé radionuklidy jsou stejné jako analyticky využívané.

6.3.4 Fotonová/gama aktivační analýza

Tento druh aktivační analýzy je nazýván v západní literatuře jako fotonová (*photon activation analysis*, PAA), v bývalé sovětské a jiné jako gama-AA. Správný název by měl být aktivační analýza s vysokoenergetickými fotony. Jaké fotojaderné reakce probíhají, závisí na energii fotonu. Všechny tyto reakce jsou endoergické, tzn. k jejich vyvolání je zapotřebí dodat energii. Velká většina jader má energetický práh nutný k vyrazení nukleonu (neutronu, protonu aj.) kolem 10 MeV. Pod touto energií probíhají reakce nepružného rozptylu fotonu, tzv. fotoexcitace (γ,γ'), vedoucí ke vzniku jaderného izomeru. Tohoto způsobu bylo např. využito k expresnímu stanovení zlata v jeho rudách o velké navážce až půl kg (Řanda et al., 2007). V oblasti energií incidentních fotonů 10-25 MeV probíhá především reakce (γ,n) , charakterizovaná tzv. obrovskou dipólovou rezonancí (viz Obr. 6.3). Jak již bylo výše uvedeno, pro účely aktivační analýzy se jako zdroj těchto fotonů většinou

využívá brzdné záření produkované výkonnými urychlovači elektronů, jakými jsou např. lineární urychlovač Linac anebo cyklický mikrotron. Pohled do útrobu takového mikrotronu je na Obr. 6.4. Svazek urychlených elektronů o intenzitě desítek až stovek mikroampér je na konvertoru z těžkého a tepelně odolného prvku (např. W, Pt) konvertován na brzdné záření. Bližší údaje o využití této metody při analýze nerostných materiálů lze najít např. v práci Řanda et al. (1981).

IPAA je vhodným doplňkem k INAA, neboť nepříznivé jaderné parametry některých terčových (stanovovaných) prvků u INAA, tj. vznik stabilního produktu, nízký účinný průřez, nevhodný poločas přeměny nebo nízké či žádné zastoupení γ , způsobuje malou citlivost stanovení některých prvků (Mg, Si, Ca, Ti, Fe, Ni, Sr, Zr, Sn, Te), některé prvky (lehké prvky C, N, O, F, dále pak P, Y, Nb, Tl a Pb) nelye stanovit vůbec. IPAA je vhodná i pro stanovení řady dalších prvků, stanovitelných metodou INAA, např. Na, Cr, Mn, Co, As, Rb, Cs, Ba, Ce, Nd, Gd, Au, Th a U (viz self-verification princip).

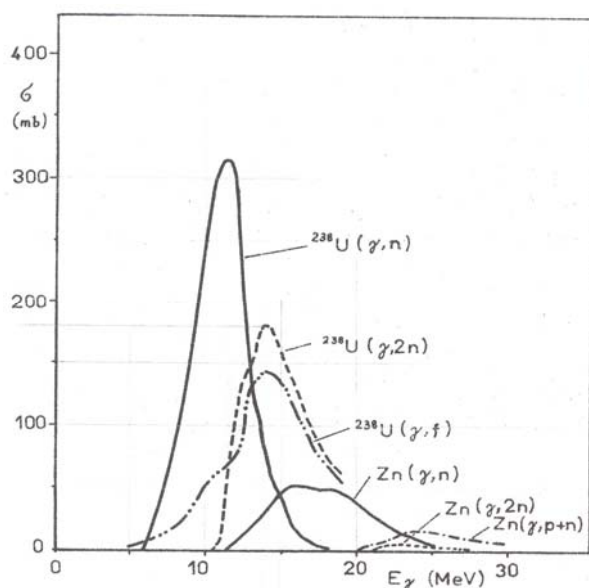
6.4 Závěr

Aktivační analýza má tak jako každá jiná analytická metoda své přednosti a pochopitelně i své nedostatky. Hodnocení jejích kladů i záporů je uvedeno dále. I když v dnešní době jsou k dispozici další analytické metody umožňující rutinní a vysoce přesné stanovení širokého souboru prvků (ICP-MS, AAS aj.), nelze upřít, že ve své době, tj. v letech šedesátých a sedmdesátých minulého století, sehrála aktivační analýza důležitou roli při geochemickém a kosmochemickém výzkumu. Je ale důležitá i dnes, zejména při analýze drahých a unikátních vzorků (meteoritů, lunárních vzorků, vzorků o sub-miligramových navážkách aj.), při certifikaci referenčních materiálů apod.

Pro představu jaké analytické možnosti INAA a IPAA skýtají v oblasti geologie, včetně porovnání jejich analytického potenciálu, je uvedena Tab. 6.1.

6.4.1 Výhody a přednosti metod aktivační analýzy

- Možnost nedestruktivního stanovení (INAA, IGAA), eliminace problémů s totálním rozkladem vzorku (rezistentní minerály, horniny aj.), s těkavostí a ztrátami některých prvků, anebo naopak zamezení kontaminace prvky z použitých chemikáliích při rozkladech. Přednost tohoto způsobu je neocenitelná zejména při analýze unikátních a cenných vzorků, jakými jsou lunární vzorky, meteority, pracně vyseparované frakce akcesorických minerálů, které po analýze zůstanou zachovány pro další studium a výzkum.
- Současné stanovení široké palety prvků (INAA + IGAA více než 50 prvků)
- Vysoká citlivost stanovení většiny prvků, zejména stopových, daná jadernými parametry terčových nuklidů (analytů) a vysokými toky neutronů nebo fotonů (jaderný reaktor, mikrotron). Vysoká citlivost umožňuje i analýzu submiligramových vzorků (jednotlivá zrna minerálů, mikrosferule skel z lunárního regolitu, mikrotektity, aerosoly aj.).
- V případě použití radiochemických variant (RNAA a RGAA) lze dosáhnout nejnižších možných detekčních limitů 10^{-12} až 10^{-13} g pro řadu prvků s vysokým účinným průřezem a dalšími vhodnými jadernými parametry. Tyto varianty se vyznačují mimořádnou vlastností, kterou se nemůže pochlubit žádná z analytických metod: je to možnost přidat nosiče jednotlivých stanovovaných prvků po ozáření, a tudíž provádět chemické separační postupy za kontrolovaných podmínek, čímž se vyhneme práci se stopami.



Obr. 6.3: Ukázka závislosti účinného průřezu na energii fotonů (obrovská rezonance)



Obr. 6.4: Mikrotron MT-25 Spojeného ústavu jaderných výzkumů v Dubně. Pohled do urychlovací komory

- Snadné stanovení výtěžku separace u RNAA a RGAA pomocí radioaktivních stopovačů, tj. radionuklidů odlišných od analyticky využívaných, nebo pomocí reaktivace.
- Aktivační analýza se vyznačuje principem *self-verification*, což znamená, že na základě různých jaderných reakcí, nebo téže jaderné reakce, ale na různých izotopech v případě polyizotopních prvků, dospějeme k témuž výsledku.
- Vysoká specifická AA daná rozdílnými jadernými vlastnostmi nuklidů, na rozdíl od podobnosti valenčních elektronových slupek, je důležitá při stanovení prvků s podobnými chemickými vlastnostmi chemických homologů jako Rb-Cs, Sr-Ba, Zr-Hf, Nb-Ta, REE apod.

Tab. 6.1: Analytické možnosti IPAA a její srovnání s INAA

Material	IPAA	INAA
Acidic rocks (granite etc.)	Na, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Ce, Nd, Sm, Th, U	Na, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, (Ni), Zn, (Ga), (As), (Br), Rb, (Sr), Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, (W), (Au), Th, U
Basic rocks (basalt etc.)	Na, Mg, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, As, Sr, Y, Zr, Nb, Ce	Na, K, Ca, Sc, Ti, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, (Ga), (As), (Rb), (Sr), Sb, Cs, (Ba), La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U
Ultrabasic rocks (peridotite etc.)	Mg, Ca, Ti, Mn, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Zr, Nb	Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Sb, (Sm)
Tektite	Na, Mg, Ca, Ti, Fe, Co, Ni, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ba, Ce, Sm, Th	Na, K, Sc, Cr, Fe, Co, Rb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U
Meteorite (chondrites)	Na, Mg, Ca, Ti, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Sr, Y, Zr	Na, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, As, Sb, La, Sm, Ir, Au
Coal	Na, Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ce, (Th), (U)	Na, K, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, As, Br, Sb, Cs, (Ba), La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U
Coal fly ash	Na, Mg, Cd, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ce, Pb, (U)	Na, K, Ca, Sc, Fe, Co, Zn, As, Rb, Sb, (Cs), La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U
Mn-Fe deep-sea nodules	Na, Mg, Ca, Ti, Mn, Co, Ni, Cu, As, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, I, Ce, Sm, Tl, Pb, Th	Na, Sc, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Br, Rb, Mo, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Th, U
Limestone	Mg, Ca, Mn, Ni, Sr, Zr	Na, K, Ca, Sc, Cr, Fe, Co, Zn, Ga, As, Br, Rb, Sr, Sb, Cs, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Yb, Lu, Ta, Th, U
Magnesite	Mg, Ti, Mn	Ca, Sc, Fe, Co, Br, Sb, Cs, Sm, Eu, Tb, Tm, (Ta), Th, U
Kaolin	Ca, Ti, Mn, Cr, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ce, U	Na, Sc, Fe, Co, Ni, As, Br, Rb, Sr, Zr, Sb, Cs, Ba, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Th, U
Pyrite	Fe, Co, Ni, Zn, Sb, Tl, Pb	Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, (In), Sb, Au
Sphalerite	Mn, Fe, Zn, As, Cd, In, Sn, Sb, (Tl), Pb	Fe, Cu, Zn, As, Ag, Cd, In, Sb, (Au)
Galena	Mn, Ni, Cu, Zn, As, Ag, Sn, Sb, Tl, Pb	Cu, (Zn), As, Ag, (In), (Sn), Sb
Chalkopyrite	Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, (Mo), Tl, Pb	Fe, Co, Cu, Zn, As, Se, Ag, Cd, In, Sb, Au
Molybdenite	Mo, Tl, Pb	Fe, Cu, Zn, As, Se, Mo, (Ag), (Sb), W, Re
Berzelianite	Mn, Co, Cu, Se, Ag, Tl	Cu, Se, Ag
Quartz	Na, Ti, Mn, Zn, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ce	Na, (K), Sc, Fe, Co, (Zn), Sb, Cs, (Ba), La, Ce, Sm, Eu, Tb, (Yb), Lu, Hf, Ta, Th, U
Rutile	Ti, Cr, Zr, Nb	Cr, Fe, Sb, Hf, Ta, W
Cassiterite	Ti, Mn, Y, Zr, Nb, Sn, Ta	Sc, (In), Sn, Ta, W
Fluorite	F, Ca, Y, Ce	Ca, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, (Er), Tm, Yb, Lu, (U)
Apatite	Na, Mg, Ca, Ti, Mn, Ni, Sr, Y, Zr, Nb, Ba, Ce, Nd, Sm, Th	Ca, Cr, Sr, La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, (Ho), Tm, Yb, Lu, Th, (U)
Zircon	Ti, Zr, Nb, Ce, Hf, U	Sc, Zr, (Ce), Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U
Beryl	Na, Mn, Zn, Rb, Y, Zr, Cs	Na, Cs
River sediment	Na, Mg, Ca, Ti, Mn, Fe, Co, Ni, Zn, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Cs, Ce, (Tl), Pb, (Th), (U)	Na, K, Ca, Sc, , Fe, Co, (Ni), Zn, As, Br, Rb, (Sr), Sb, C, (Ba), La, Ce, Nd, Sm, Eu, Tb, Yb, Lu, Hf, Ta, Th, U

- Možnost analýzy vzorků s vysokou hmotností až stovek gramů, typická zejména pro IGAA, zaručující dostatečnou reprezentativnost navážky. Tato vlastnost je důležitá hlavně pro stanovení prvků s nehomogenní distribucí, např. Au, Pt-kovy.
- Principiální možnost izotopové analýzy.

6.4.2 Nevýhody a omezení použití aktivační analýzy

- Vysoké nároky na kvalifikaci personálu, nákladnost vybavení a zařízení laboratoře (měřicí technika aj.), omezená dostupnost ozařovacích zdrojů.
- Zvláštní režim pro práci s radioaktivním materiálem (kontrolované pásmo) a s tím spojené riziko ozáření, vnitřní i vnější kontaminace a problémy s likvidací radioaktivního odpadu.
- Omezená přesnost stanovení daná především statistickým charakterem měření radioaktivity. V praxi to znamená, že nejistota výsledků nebývá lepší než 1 % relativní.
- Relativně vysoké náklady na analýzu, které však u multielementních stanovení jsou srovnatelné s jinými metodami.
- Stanovení některých prvků, poskytujících dlouhodobé produkty ozáření (Se, Ag, Cs, Gd, Tm aj.), není možné metodou INAA provést dříve, než cca za jeden až dva měsíce po ozáření, po vymření krátkodobějších makroaktivit, zvyšujících pozadí.
- V některých případech stanovení (krátkodobá varianta INAA) je nevýhodou nízká navážka vzorku (do 30 mg) limitovaná vznikající vysokou aktivitou-otázka reprezentativnosti navážky.
- Limitovaná produktivita analýz, hlavně u dlouhodobé varianty, daná jak kapacitou dnes již prakticky jediného pracoviště, zabývajícího se systematicky aktivační analýzou v ÚJF AV v Řeži, tak i kampaňovým charakterem provozu reaktoru.

Literatura

- Cobb J. C. (1967): Determination of lanthanide distribution in rocks by neutron activation and direct gamma counting. *Anal. Chem.* 39, Nr 1, 127-131.
- Gordon G. E., Randle K., Goles G. G., Corliss J. B., Beeson M. H. and Oxley S. S. (1968): Instrumental activation analysis of standard rocks with high-resolution γ -ray detectors. *Geochim. Cosmochim. Acta* 32, Nr. 4, 369-396
- Hevesy G. and Levi H. (1936): The action of neutrons on the rare earth elements. *Kgl. Danske Videnskaber-nes Selskab. Matematisk-fysiske Meddelelser* 14, 5.
- Řanda Z. (1976): Analytical possibilities of epithermal neutron activation in routine INAA of mineral materials. *Radiochem. Radioanal. Letters* 24, Nr 3, 157-168.
- Řanda Z., Vobecký M., Benada J. and Kuncíř J. (1979): Nondestructive Neutron Activation Analysis of Mineral Materials III. Application of Short-Term Activation. Nuclear Information Centre, ČSKAE, Prague-Zbraslav, 1-173.
- Řanda Z., Špaček B., Kuncíř J. and Benada J. (1981): Nondestructive Gamma Activation Analysis of Mineral Materials. Nuclear Information Centre, ČSKAE, Prague-Zbraslav, 1-157.
- Řanda Z., Špaček B. and Mizera J. (2007): Fast determination of gold in large mass samples of gold ores by photoexcitation reactions using 10 MeV bremsstrahlung. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 271, Nr.3, 603-606.
- Tavendale A. J. and Ewan G. T. (1963): A high resolution lithium-drift germanium gamma-ray spectrometer. *Nucl. Instrum. Methods* 25, Nr 1, 185-187.

7. ANALÝZA OXIDŮ ŽELEZITÝCH

Tomáš Grygar,

Ústav anorganické chemie AVČR, v.v.i.

7.1 Úvodní terminologické poznámky

Termínem oxidy železa (*iron oxides*) nebo oxidy železité (*ferric oxides*) se dnes obvykle označují nejen modifikace oxidu železitého Fe_2O_3 , ale i modifikace hydroxyoxidů FeOOH a ferrihydrit s formálním vzorcem například $\text{FeOOH} \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Oxidy železité jsou typické minerální struktury, z nichž mnohé jsou poněkud nestechiometrické, např. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ může obsahovat malé množství strukturních hydroxyskupin, takže jeho vzorec by formálně mohl znít $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, kde ovšem $n \ll 1$, přírodní oxidy železité většinou obsahují stopy až procentuální množství Al(III) a Ti(IV) , takže ten shrnující a ne zcela přesný název „oxidy železité“ se docela hodí jako zastřešující tyhle drobné odchylky. Z hlediska terminologie odvozené od struktury je dost prapodivný termín „hydratované oxidy železité“ (*hydrous ferric oxides* neboli HFO) a archaismus „limonit“, protože nejde o individua, ale o směsi jiných oxidů železitých. Existuje také řada termínů spojených s užitím oxidů železitých jako pigmentů: např. $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ se označoval jako železitá nebo Marsova červeň, jisté jeho formy latinským *caput mortuum*, ostatně z řečtiny odvozený hematit je taky jen odkaz na jeho krvavě rudou barvu. Poslední uvedené názvy ovšem patří k historii vědy. Ten, kdo dneska používá v odborné komunikaci empirické názvy oxidů železitých, projevuje hlavně nezájem o využití analytických metod a nedostatečný přehled o těchto látkách. Tento příspěvek je taky trochu pokus o nápravu nedostatečného povědomí o metodách identifikace a klasifikace oxidů železitých.

7.2 Oxidy železité: výčet, odlišnosti a konvenční analytické metody

Výčet oxidů železitých je v Tab. 7.1 spolu s pro ně nejvhodnějšími analytickými metodami, které jsou dostatečně selektivní a jsou využívány v reálných analytických problémech, zahrnujících speciaci Fe v pevné fázi, nikoli jen pouhé stanovení celkového množství Fe nebo sumy Fe v jeho oxidech. K sestavení tabulky stačilo využít informace uvedené v nedostupné knize o oxidech železitých, přehledu od Cornellové a Schwertmanna [1].

Bohužel neexistuje snad žádná metoda, která by dokázala kvantitativně analyzovat všechny oxidy železité v jejich směsích. Dokonce se dá říct, že pro obecné směsi oxidů železitých, obzvlášť jsou-li ve směsi s dalšími složkami obsahujícími minerály nebo sloučeniny Fe, je vždy třeba kombinovat jednotlivé metody. Ve výčtu v Tab. 7.1 nejsou zahrnuty minerály jako jarosit, poměrně běžný báziký síran železitý, a schwertmannit, nanokrystalický oxid železitý s tunelovou strukturou obsahující anionty, nejčastěji sírany.

Použitelnost jednotlivých metod k identifikaci a analýze je dána třemi faktory: obecnými vlastnostmi metod, zvláštnostmi jednotlivých oxidů, a nejběžnějšími praktickými případy, ve kterých se jejich analýza požaduje.

Královna metod analýzy pevných látek, RTG-prášková difrakce (XRD) může být omezena nejen mezi detekce (0.5-2 % ve směsi s jinými krystalickými látkami), ale občas nevalnou ochotou oxidů železitých tvořit pravidelnou krystalickou strukturu s dost velkými částicemi, což je zmíněno v Tab. 7.1. Ferrihydrit či amorfní Fe_2O_3 vzniklý jeho tepelným rozkladem je možné na difraktogramu přehlédnout i při obsahu 20 % vedle jiných difraktujících složek, pokud ho schválně nehledáme.

Tab. 7.1: Přehled oxidů železitých a jejich nejběžnějších identifikačních metod

XRD: RTG-prášková difrakce, MöS: Mössbauerova spektroskopie, DRS difúzně-reflexní NIR-Vis-UV spektroskopie, VMP: voltametrie mikročastic, MM: magnetické metody, TEM: transmisní elektronová mikroskopie, ch: chemická extrakce, DCB: směs dithionititanu, citranu a hydrogenuhličitanu, oxalátový pufr: směs hydrogenšřavelanu amonného a šřavelové kyseliny (Tammovo reagens), rr: rozpouštění v mírně kyselém a/nebo mírně komplexujícím roztoku s redukčním činidlem

Formální vzorec	Mineralogický název	Barva	Významné vlastnosti, výskyt	Vhodná metoda identifikace	Vhodná chemická extrakční metoda
$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	hematit ¹	odstíny červené	Obvykle dobře krystalický. Silně barevný. Stabilní. Běžný.	XRD, MöS, DRS, VMP, (TEM)	DCB, (rr)
$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	maghemit	hnědá	Silně magnetický. Metastabilní. Méně běžný.	XRD, MM	DCB
$\alpha\text{-FeOOH}$	goethit ^{1,2}	odstíny žluté	Často špatně krystalický. Nestechiometrický. Běžný.	XRD, DRS, VMP, (TEM)	DCB, rr
$\beta\text{-FeOOH}$	akaganeit ³	žlutá	Korozní produkt Fe, vzniká jen v přítomnosti Cl ⁻ . Méně běžný.	XRD	rr
$\gamma\text{-FeOOH}$	lepidokrokot ^{1,2}	oranžová	Obvykle špatně krystalický. Metastabilní. Méně běžný.	XRD, (TEM)	rr
	ferrihydrit ^{1,2}	rezavě červené	Nanokrystalický. Není znám strukturní model. Vlastnosti kolísají podle krystalinity. Metastabilní. Poměrně běžný.	ch, VMP, (DRS)	oxalátový pufr, rr
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	bernalit	zelená	Je znám jen z přírodních výskytů.	XRD, DRS	
Fe_3O_4	magnetit	černá	Obvykle dobře krystalický. Silně magnetický. Stabilní jen v neoxidačním prostředí.	XRD, MöS, MM	

¹ možné složky limonitu, ² možné složky HFO, ³ má tunelovou strukturu, jejíž součástí jsou anionty, obvykle Cl⁻

Jestliže jsou splněny podmínky pro provedení kvantitativní fázové analýzy metodou XRD, je ovšem těžko možné dosáhnout spolehlivějších výsledků při identifikaci i při stanovení obsahu. K těmto podmínkám patří dostatečný obsah analytů (alespoň několik %) a znalost jejich krystalové struktury, což z oxidů železitých vylučuje jen ferrihydrit, a buď platnost stejných podmínek pro ostatní složky analyzované směsi, nebo použití metody známého přídavku vhodné srovnávací látky - a pak stačí provést **Rietveldovu analýzu** kvalitně změřeného difraktogramu nebo nějaký jiný postup založený na kalibrační křivce.

Rietveldova analýza může poskytnout výsledky bez nutnosti provádění kalibrace, což je dnes často velmi žádoucí, protože v běžné práci existuje silný trend k omezování pracnosti metod, byť za cenu využívání složitějších postupů zpracování dat. Dostupnost kvalitních difraktometrů a uživatelská přívětivost programů pro Rietveldovu analýzu je ale už dnes na velmi dobré úrovni, takže tento postup má velkou budoucnost.

Mössbauerova spektroskopie je metoda, která je schopná v ideálním případě „rozpočítat“ veškeré Fe přítomné ve vzorku do procentuálních frakcí jednotlivých složek, takže pak stačí znát koncentraci celkového Fe a analýza v konvenčních jednotkách je hotová. Platí to pro složky v množství od

více procent vzhledem k sumě celkového Fe a pro ty šťastné případy, kdy se lokální struktura magnetického a elektrického okolí Fe, a to kovového Fe i jeho iontů, dostatečně liší. Nedá se celkem jasně říct předem, na které směsi je tato metoda vhodná, ale k tomu stačí porada se specialistou. Rozhodně platí, že veškeré oxidy železité lze celkem bezpečně rozlišit od železitých minerálů a sloučenin se strukturními motivy Fe–O–X, kde $X \neq \text{Fe}$, protože ionty nebo atomy Fe, jejichž nejbližším dalším kovovým sousedem ve struktuře je ion nebo atom železa, spolu magneticky interagují, což se na Mössbauerově spektru nedá přehlédnout. Protože magnetické interakce oxidů se špatně uspořádanou krystalovou strukturou a částicemi menšími než asi 0,1 μm jsou rušeny tepelnými kmity mřížky, je třeba Mössbauerovo spektrum ferrihydritu nebo goethitu nebo prostě nanokrystalických železitých oxidů měřit při nízké teplotě, ale princip zůstává stejný.

Obrovskou předností Mössbauerovy spektroskopie je její schopnost rozlišit Fe(0), Fe(II) a Fe(III) v pevné fázi, což je dost unikátní schopnost. Na druhé straně je spíš výjimkou, když je Mössbauerova spektroskopie vhodná pro rozlišení a stanovení jednotlivých oxidů vedle sebe. Nevýhodou Mössbauerovy spektroskopie je poměrně časově náročné načítání dat, které ve vzorcích s jen několikaprocentním obsahem Fe může být i několik dnů, a nutnost spolupráce spektroskopisty a zájemce o analýzu při zpracování dat, které se provádí dekonvolucí pomocí empiricky navrhovaných modelů.

7.3 Chemická reaktivita ve službě geochemické analytiky

Chemické extrakční metody ke stanovení oxidů železitých patří k možná nejčastěji využívaným chemických metodám v moderní analytice anorganických látek. Slovo extrakce v tomto textu znamená selektivní rozpouštění jen analytu z jinak nereaktivní matrice, čili použití činidel, která jsou vysoce specifická k útoku na Fe(III) v oxidových strukturách, většinou specifických ligandů a redukovadel. Plyne to vlastně z faktu, že když železo tvoří tolik forem oxidů a hydroxyoxidů, je jasné, že podstatná část z nich je metastabilní, a proto poměrně reaktivní. Především se to týká nanokrystalických oxidů, jako je ferrihydrit, ale občas i lepidokrokritu a velmi špatně krystalického goethitu, který vzniká hydrolýzou Fe^{3+} nebo oxidativní hydrolýzou Fe^{2+} v přítomnosti inhibitorů růstu krystalů nebo při velkém přesycení a rychlém srážení. Takové nepříznivé podmínky má například krystalizace goethitu v půdách a sedimentech a platí tedy především pro modifikace a formy oxidů železitých, které jsou obvyklé v mnoha přírodních systémech.

Chemické extrakční metody a oxidy železité se ještě nedávno vyvíjely a ještě i dnes přinejmenším optimalizují především v souvislostech s laboratorními syntézami a kontrolou jejich produktů a v geochemii sedimentů a půd, a to především tam, kde jsou oxidy železité hlavními sorbenty těžkých kovů a součástí redoxních cyklů prvků. Z řady postupů, které využívají chemické extrakční metody, lze uvést tzv. Tessierovo schéma sekvenčních extrakcí [2], dnes nahrazované méně pracným postupem BCR [3].

K chemickým extrakčním metodám je třeba říct především dvě podstatné věci. Metody poskytují často poměrně přesné výsledky i poměrně malých obsahů oxidů Fe(III), a to na základě validovaných a široce užívaných receptů. Na druhé straně ale vlastně získáme jen přesné formální vyjádření, kolik hodně reaktivních nebo středně reaktivních železitých iontů se povedlo v daném postupu dostat do roztoku, ale k zjištění, co se vlastně účastnilo reakce, tedy rozpouštělo, je potřeba dodatečných kroků.

Reaktivita při chemických extrakcích se neřídí zdaleka jen fázovým složením oxidů železitých, ale i velikostí jejich částic, případně inhibice jejich rozpouštění povrchovými vrstvami nereaktivních látek. Kombinace chemických extrakčních metod s metodami identifikace jednotlivých oxidů železitých by tedy mělo být pravidlem, pokud smyslem analýzy je poznat realitu, a ne jen splnit požadavek nějaké normy.

Nesporné ale je, že chemické extrakce jsou v praxi asi jediným rozumným postupem, jak stanovit ferrihydrit, především je-li přítomen v koncentraci pod 1 % ve směsi, což diskvalifikuje prakticky všechny známé analytické metody. Tento fakt je asi důvodem vytrvalosti v používání termínu *hydrous ferric oxides*: je to často suma Fe(III)-oxidických fází extrahovatelných stejnými činidly, v jakých se rozpouští ferrihydrit. Ovšem ne každá látka, ze které třeba v oxalátovém pufru přejde do roztoku Fe^{3+} , musí být ferrihydrit, protože za těchto podmínek by se rozpustilo i mnoho iontů $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}(\text{OH})_n]^{(3-n)+}$ sorbovaných v iontově vyměnitelných polohách, komplexy Fe(III) s organickými látkami, např. huminovými, bazické soli Fe jako *green rust*, schwertmannit, akaganeit a přinejmenším část lepidokrokitu, možná i malá část výjimečně špatně krystalického goethitu.

Analytik, který má přispět k poznání mechanismu sorpce těžkých kovů a některých organických polutantů, ale musí pracovat i v tak obtížné oblasti, kde by exaktní „akademický“ analytik asi měl jisté výčitky svědomí. Možná proto asi dneska tolik praktické analytiky pevné fáze včetně směsí s oxidy železitými dělají geochemici, a ne analytičtí chemici.

7.4 Podivné formy oxidů železitých v moderních materiálech

Kromě geochemie patří k zájemcům o oxidy železité, jejichž analýza je vysoce potřebná, ale poměrně obtížná až spekulativní, také moderní materiálová chemie. Sloučeniny, minerály, nanočástice i ionty Fe(III) jsou součástí katalyzátorů a sorbentů, jejichž vývoj inspiruje a financuje chemický průmysl a občas i následky chemizace prostředí. Typickým příkladem komplikovaného systému, který klade na analytika neobyčejné nároky a rovněž vede k tomu, že analytika nedělají analytičtí chemici, jsou Fe(III)-modifikované zeolity a jiné alumosilikáty. V těchto materiálech se vyskytují izolované železité ionty, jejich vícejaderné komplexy s můstkovými ionty O^{2-} a OH^- , ale i nanokrystalické oxidy. Obzvláště nemilé pro analytika je, že ti, kdo vyvíjejí katalyzátory, jsou nejraději, když obsah aktivních iontů je co nejmenší, nejlépe např. v obsazích desetin až jednotek procent v alumosilikátové matici.

Pestrost chemie oxidů železitých a pestrost chemie oligomerních komplexů Fe(III) v kombinaci s jejich nízkou koncentrací a katalytickou účinností přímo řízenou rozdělením jednotlivých forem je pro analytika skutečná výzva. Nejde ale o škodolibost materiálových chemiků, ale o honbu za nízkou cenou a vysokou selektivitou katalyzátorů. Oxidy vznikající v alumosilikátových maticích při vyšších koncentracích by se sice analyzovaly snadněji, ale ty většinou katalyzují spíš spalovací reakce než organické syntézy. Půdní geochemie a vývoj katalyzátorů se tak v posledních dvou desetiletích staly asi hlavními hnacími silami návrhu nových, méně konvenčních analytických metod, specifických k oxidům a oxidickým formám Fe(III).

V nedávné době se objevily studie týkající se metastabilních, v přírodě se nevyskytujících oxidů železitých [10]. Mělo jít o nové magnetické materiály nebo o meziprodukty syntézy běžných oxidů železitých. Jejich analytika se zatím omezila snad jen na jejich identifikaci XRD a Mössbauerovou spektroskopií. Pokud se budou objevovat nové formy oxidů železitých, bude se patrně jejich analytika dále vyvíjet.

7.5 DRS - elektronová spektroskopie prášků s oxidy železitými

Ačkoli měření elektronových spekter metodou difúzně reflexní NIR-Vis-UV spektroskopie (DRS) není žádná novinka, naopak je odborníkům známá už mnoho desítek let, její využití k analýze oxidů železitých na sebe nechalo čekat až do 90. let 20. století. O něco dřív byly publikovány výpočty energií orbitalů Fe(III) tetraedricky a oktaedricky koordinovaných ionty O^{2-} v obvyklých oxidech železitých, čímž vznikl základ pro přiřazení absorpčních pásů v experimentálních spektrech jednotlivým přechodům d-elektronů a párových přechodům dvou elektronů [4].

Analytické využití pak pokračovalo dvěma směry. První byl inspirován podrobným srovnáním spekter všech tehdy známých oxidů železitých, identifikací jednotlivých pásů ve spektrech měřených podrobně na laboratorních spektrometrech a jejich matematickým zpracováním [5], druhý vycházel z empirické kalibrace a využití spekter s menším rozlišením, často získaných tzv. skenery při analýze sedimentárních jader [6]. První směr byl orientovaný víc „analyticky“, druhý přinesl víc praktických výsledků v paleoklimatických studiích, kde často vítězí filozofie *proxy* parametrů, tj. sice zástupných, ale v principu kalibrovatelných parametrů, jejichž získávání je velmi rychlé a využívá nedestructivní a ještě lépe neinvazivní metody.

DRS oxidů železitých využívá zjištění polohy elektronových párových přechodů, které se nacházejí ve viditelné oblasti a jsou často dosti specifické pro jednotlivé struktury. Například hematit se nedá zaměnit s jiným oxidem železitým, a rozlišení oxidů, které se dost výrazně liší barvou (viz tab. 7.1) je spíše technickou otázkou. Bohužel na rozdíl od elektronových spekter molekulových látek v roztoku neplatí při DRS něco tak prostého jako je Lambert-Beerův zákon lineárního růstu absorpce s koncentrací, navíc absorpční koeficient pevných analytů závisí často na jeho krystalinitě, tj. velikosti částic a dokonalosti krystalové struktury, a konečně každá prášková matrice jinak rozptyluje světlo, tj. je jinak bílá, takže v DRS neexistuje něco tak neutrálního jako čiré rozpouštědlo ve spektroskopii roztoků. Přesto DRS oxidů železitých patří nejen v kvalitativní, ale i semikvantitativní analýze oxidů železitých k velmi úspěšné metodě.

Mez detekce hematitu v bílé matrici je 0,01 % nebo možná i méně, ostatní oxidy jsou detegovány poněkud méně citlivě, ale pořád přinejmenším o řád citlivěji než XRD. DRS je ideální metoda, která může podpořit výsledky chemických extrakčních metod doplněním analytické informace o pevné fázi, např. před a po extrakci, takže je „vidět“, co se extrakcí rozpustilo, a stanovením Fe v roztoku po extrakci se ví, *kolik* se toho rozpustilo.

7.6 Voltametrie mikročástic

Voltametrická nebo obecněji elektrochemická analýza rovněž patří ke směrům, které se vyvíjejí mnoho desetiletí. První práce, které k popisu výsledků potřebovaly informace patřící k analýze pevných látek, ale vznikly až v 80. letech 20. století s pomocí metody s pastovou elektroaktivní elektrodou [7]. Teprve s rozvojem voltametrie mikročástic [8] ale vznikl nástroj k praktické sériové práci, i když vlastně hlavně ke kvalitativní analýze [9].

Princip voltametrické analýzy se podobá chemickému reduktivnímu rozpouštění, ale k redukci Fe(III) se nepoužívají chemická redukovačla, ale redukční potenciál vložený na elektrodu se vzorkem. Měří se proudová odezva, která je za optimálních podmínek přímo úměrná (podle Faradayova zákona) rychlosti reduktivního rozpouštění. Potenciál, při kterém vznikají voltametrické píky jednotlivých reaktivních složek ve směsi, je dán především termodynamickou stabilitou příslušné formy Fe(III) a trochu je ovlivněn i velikostí částic analytu; ten první vliv je zodpovědný za potenciál-

lové rozmezí píků dohromady asi 1 V, ten druhý asi 0,1 V. Mez detekce dobře krystalických oxidů železitých s částicemi menšími než asi 1 μm je cca 0,1-0,3 % v elektrochemicky neaktivní matici. K interpretaci výsledků je třeba použít srovnávací látky, dodržovat stejné měřicí podmínky, především složení základního elektrolytu a rychlosti polarizace. Metoda je do značné míry schopná postihnout vedle oxidů železitých i izolované železité ionty v iontově-vyměnitelných polohách a formy, které nejsou krystalické, tj. detegovatelné XRD [9].

Literatura

- [1] R. M. Cornell, U. Schwertmann, *The Iron Oxides*, VCH Weinheim, Německo 1996
- [2] A. Tessier, P.G.C. Campbell, M. Bisson, *Anal. Chem.* 51 (1979) 844
- [3] Quevauviller Ph., *Trends Anal. Chem.* 17 (1998) 289
- [4] D.M. Sherman, *Phys. Chem. Miner.* 12 (1985) 161; D.M. Sherman, *Phys. Chem. Miner.* 14 (1987) 355
- [5] A.C. Scheinost, A. Chavernas, V. Barrón, J. Torrent, *Clays Clay Miner.* 46 (1998) 528
- [6] W.L. Balsam, J.P. Beeson, *Deep-Sea Res. I* 50 (2003) 1421
- [7] M.T. Mouhandess, F. Chassagneux, B. Durand, Z.Z. Sharara, O. Vittori, *J. Mater. Sci.* 20 (1985) 3289
- [8] F. Scholz B. Meyer, *Chem. Soc. Rev.* 23 (1994) 341; T. Grygar, F. Marken, U. Schröder, F. Scholz, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 67 (2002) 163
- [9] T. Grygar, *J. Electroanal. Chem.* 405 (1996) 117; T. Grygar, *Coll. Czech. Chem. Commun.* 61 (1996) 63; L. Čapek et al., *Micropor. Mesopor. Mater.* 80 (2005) 279
- [10] R. Zbořil, M. Mašláň, D. Petridis, *Chem. Mater.* 14 (2002) 969

8. TERMICKÁ ANALÝZA A JEJÍ VYUŽITÍ V GEOLOGII

Richard Přikryl

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Ústav geochemie, mineralogie a nerostných zdrojů

8.1 Úvod

Termická analýza je souborem metod, při nichž se měří fyzikální nebo chemické vlastnosti pevných látek jako funkce teploty (popř. času) (Mackenzie, 1970, 1972). Při analýze se zjišťuje účinek dodávaného nebo odebíraného tepla. Termická analýza uplatňuje obecné termodynamické jevy, zejména změnu entalpie ΔH . Za předpokladu, že lze energetický stav každé látky charakterizovat Gibbsovou volnou energií G , potom změnu jejího obsahu lze pospat vztahem:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

kde ΔH je entalpie, T je absolutní teplota a ΔS je entropie proběhlého děje. V termodynamice platí, že systém se snaží za daných podmínek dostat do stavu, při němž dosáhne nejnižších možných hodnot Gibbsovy volné energie. Mezi tyto změny patří například změna krystalické struktury, sublimace, var nebo tání. Změny stavu mohou probíhat přes řadu mezistupňů, z nichž každý se projevuje změnou entalpie při určité teplotě, která je charakteristická pro daný typ látky.

Při analýze může kromě teploty působit také reaktivní atmosféra, případně mechanické zatížení. Z reakcí, které postihují studovanou pevnou látku, se v praxi stanovují a kvantifikují hmotnostní (termogravimetrické metody, angl. *thermogravimetry*, TG) a energetické změny (metody diferenční termické analýzy, angl. *differential thermal analysis*, DTA). K dalším metodám termické analýzy patří například kalorimetrické diferenční metody (např. diferenční kompenzační kalorimetrie, angl. *differential scanning calorimetry*, DSC), během nichž se sleduje energie potřebná k udržení studovaného vzorku a referenčního materiálu na stejné teplotě; vlastně se tedy jedná o inverzní úlohu DTA. Podle způsobu ohřevu se metody dělí na dynamické, při nichž je vzorek zahříván nebo ochlazován konstantní rychlostí, a statické, které umožňují studovat odezvu vzorku zahřátého na předem danou teplotu (Borovec, 1992).

Každý materiál se chová při zahřívání určitým způsobem a podle charakteru křivky lze určit, zda došlo k endotermické či exotermické reakci, zda byla uvolněna volně vázaná voda, zda došlo k fázovému přechodu nebo k rozpadu struktury apod. Zjištěná teplota se však může lišit v závislosti na experimentálním uspořádání zařízení, na charakteru atmosféry při zahřívání (oxidační či inertní), na rychlosti ohřevu apod. Z tohoto důvodu nejsou pro termickou analýzu k dispozici centrální „knihovny“ termických křivek, jak je tomu u jiných analytických metod typu RTG-difrakční analýzy nebo spektrometrie FTIR.

V oblasti věd o Zemi, ale zejména v mineralogii se první pokusy s využitím termických metod datují do konce 19. století (např. Le Chatelier, 1887). Velkého rozvoje dosáhly různé aplikace v druhé polovině 20. století (Smykatz-Kloss, 1974), v posledních dvou desetiletích se oblast použití přesunula k aplikované mineralogii, např. při komplexním analytickém při výzkumu fázového složení historických malt.

Tab. 8.1: Přehled nepoužívanějších metod termické analýzy.

Metoda	Měřená veličina
termogravimetrie (TG)	změna hmotnosti
derivační termogravimetrie (DTG)	první derivace změny hmotnosti
diferenční termická analýza (DTA)	teplotní rozdíl mezi studovaným a referenčním vzorkem
derivační diferenční termická analýza (DDTA)	první derivace teplotní rozdíl mezi studovaným a referenčním vzorkem
diferenční snímací (kompenzační) kalorimetrie (DSC)	reakční entalpie
termodilatometrická analýza (TD)	změny objemu (interpretace dehydratace, fázových přeměn, rychlost polymerace a krystalizace, zeskelnění)
elektrotermická analýza (ETA)	změna elektrické vodivosti (interpretace změny skupenství, fázové přeměny, reakční kinetika)
analýza uvolněných plynů (EGA)	složení plynů uvolněných při tepelném rozkladu

8.2 Diferenční termická analýza (DTA)

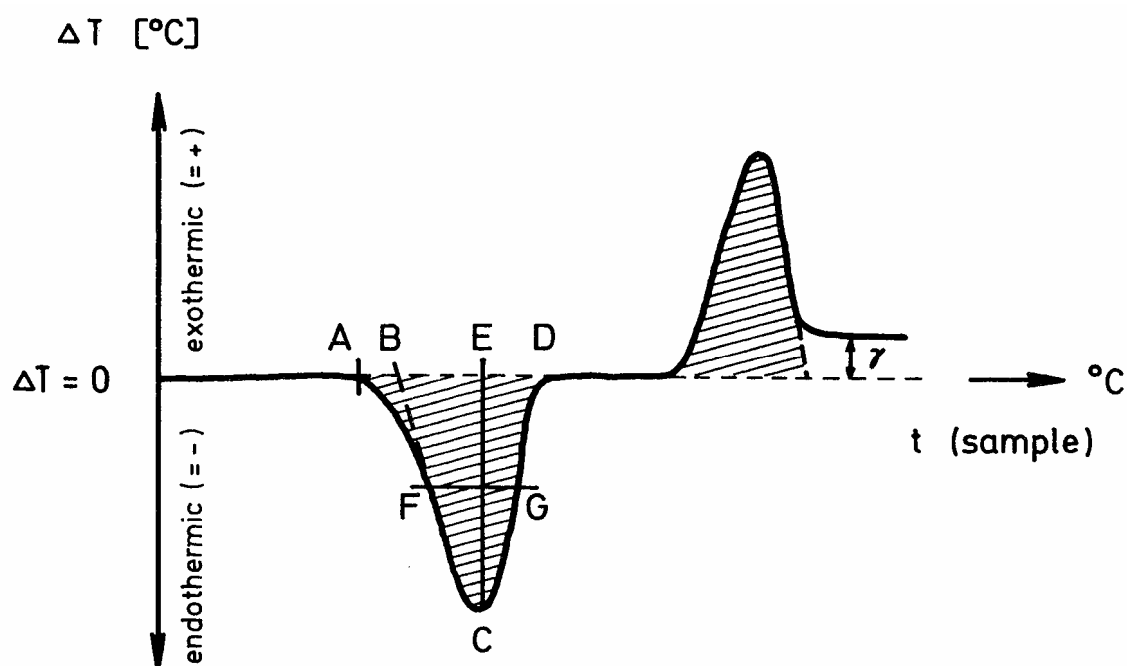
Diferenční termická analýza (DTA) je analytická metoda, která přináší informaci o chemických reakcích, fázových přechodech a strukturních změnách, které představují odezvu materiálu na zahřívání a chlazení. Metodou DTA se měří rozdíly v uvolněné nebo spotřebované energii a změny v tepelné kapacitě materiálů v závislosti na teplotě.

Měření probíhá tak, že se simultánně zahřívá studovaný a referenční vzorek za stejných podmínek, přičemž se zaznamenávají vzájemné teplotní rozdíly. Referenční materiál je volen tak, aby ve zvoleném měřicím teplotním intervalu byl inertní. Procesy související s výměnou tepla ve zkoumaném vzorku se potom projeví ve zkoumaném vzorku rozdílem teploty vůči danému referenčnímu materiálu. Změřená diferenční teplota se vynáší do grafu v podobě křivky DTA v závislosti na teplotě ohřevu (Obr. 8.1) nebo na čase. Každá reakce se na křivce projeví následujícími jevy: nástupní teplotou (bod A na Obr. 8.1), zesílenou nástupní teplotou (bod B), vrcholnou teplotou (bod C), konečnou teplotou (bod G), teplotním rozdílem ΔT (úsečka mezi body C a E), teplotním rozsahem (rozdíl mezi konečnou a počáteční teplotou reakce), šířkou reakčního píku v poloviční výšce (úsečka mezi body F a G), reakční plochou (vyšrafovaná oblast na Obr. 8.1) a posunem základní linie (γ), který souvisí například s rozdílným měrným teplem produktů reakce.

Vzhledem k dynamickému charakteru DTA nedochází při této metodě k nastolení rovnovážných podmínek, a proto ani zjištěné teploty nemusí odpovídat termodynamickým rovnovážným teplotám.

8.3 Termogravimetrická analýza (TG)

Metoda slouží ke kvantitativnímu zjištění změny (úbytku, přírůstku) hmotnosti studovaného vzorku při rostoucí teplotě. Navíc pomáhá určit teplotní intervaly, v nichž je daný materiál stálý. V současnosti používané přístroje, tzv. termováhy, jsou velmi přesné váhy s horizontálním nebo vertikálním uspořádáním, které jsou založené na kompenzačním principu, kdy je jakákoliv změna hmotnosti elektromagneticky kompenzována, což mimo jiné umožňuje i přesné zaznamenání měřené veličiny.



Obr. 8.1: Příklad DTA křivky (převzato z Smykatz-Kloss, 1974)

Změna hmotnosti studovaného vzorku se vynáší zpravidla vůči teplotě (popř. i času) v podobě termogravimetrické křivky. Tvar křivky závisí na rychlosti ohřevu, přičemž pro rozpoznání drobných změn je vhodné volit pomalejší zahřívání. Změřená data se rovněž mohou derivovat a vynést v podobě diferenciální termogravimetrické křivky, která má podobný tvar jako křivka DTA. Plocha jednotlivých vrcholů na této křivce je úměrná příslušným změnám hmotnosti.

8.4 Faktory ovlivňující výsledky měření

Termická analýza může být velmi přesnou analytickou metodou, za splnění několika důležitých předpokladů, které lze charakterizovat jako instrumentální, metodické a materiálové. Instrumentální faktory souvisejí s typem použitého přístroje, tj. s použitým zdrojem tepla, se způsobem ohřevu komory nebo geometrickým uspořádáním termovah.

Do skupiny metodických faktorů patří způsob ohřevu (lineární, skokový) a jeho rychlost (pomalejší ohřívání dává vždy přesnější výsledky). Při výzkumu přírodních anorganických materiálů se používá rychlost ohřevu 5 až 15 °C min⁻¹ (Smykatz-Kloss, 1974). Velký vliv má také typ použité atmosféry při měření (inertní atmosféra s dusíkem či oxidační typy atmosféry). Do skupiny metodických faktorů patří také způsob úpravy vzorku před měřením (kusové či práškové vzorky, homogenizace) a způsob jeho umístění při měření (používání uzavřených či otevřených měřicích nádob). Do skupiny materiálových faktorů patří fyzikální a chemické vlastnosti vzorků (velikost částic, tepelná vodivost, hustota, tepelná kapacita atd.).

8.5 Použití termických metod v geologii a příbuzných materiálových vědách

Navzdory rozšířeným představám, že termické metody patří k identifikačním analytickým metodám fází v anorganických materiálech, je třeba mít na paměti, že jde primárně o soubor metod, které podávají informaci o fyzikálně-chemických dějích v příslušných látkách při zahřívání (Tab. 8.2). Z tohoto důvodu se termické metody široce rozšířily při studiu přírodních anorganických materiálů – nerostných surovin, které se používají v takových průmyslových procesech, kde jsou vystaveny tepelné úpravě (sušení, výpal) nebo teplotnímu namáhání (žárovzdorné materiály).

Tab. 8.2: *Fyzikálně-chemické děje doprovázející tepelný rozklad anorganických materiálů (podle Smykatz-Kloss, 1974)*

Typ reakce	Změny
endotermická	dehydratace strukturní transformace (zahřívání) rozpad struktury tavení sublimace magnetická transformace (demagnetizace) redukce
exotermická	oxidace rekonstrukce krystalové struktury strukturní transformace (chlazení)

Mezi přírodní materiály standardně studované pomocí termických metod patří zejména suroviny obsahující křemičitany s vrstevním uspořádáním – fylosilikáty (jílové minerály), které tvoří součást surovin jako je kaolin, bentonit, průmyslové jíly a cihlářské suroviny. Každý z vrstevnatých křemičitanů se vyznačuje specifickým chováním při zahřívání (Tab. 8.3).

Druhou významnou skupinou surovin, při jejichž výzkumu se využívají metody termické analýzy, jsou anorganická stavební pojiva, vyráběná výpalem (vzdušné a hydraulické vápno, hydraulická pojiva typu portlandského cementu, sádrové a hořečnaté maltoviny). Cílem studia těchto surovin (tedy zpravidla směsí různých krystalických fází), případně jejich jednotlivých členů, je porozumění dějům, které při výpalu probíhají, ale též optimalizace výroby (např. snížení energetické náročnosti) (Ramachandran et al. 2003). Druhou významnou skupinou úloh je stanovení dehydratačních reakcí (St John et al. 1998).

Tab. 8.3: Příklad hlavních přeměn ve vybraných křemičitanech s vrstevní strukturou (upraveno podle Smykatz-Kloss, 1974)

Minerál	Endotermické reakce a jejich teploty ve °C	Exotermické reakce a jejich teploty ve °C
Skupina kaolinitu		
kaolinit	569-581 (ztráta OH ⁻ , vznik metakaolinitu)	970-1 005 (krystalizace spinelu)
dickit	708 (ztráta OH ⁻)	999
halloysit	555-567 (ztráta OH ⁻)	983-990
skupina mastek-pyrophylit		
pyrophyllit	745 (ztráta OH ⁻)	-
mastek	937-942 (ztráta OH ⁻)	-
Skupina smektitu		
montmorillonit	118-220 (ztráta H ₂ O z mezivrství), 632-855 (ztráta OH ⁻ a rozklad)	936-1 000
hektorit	155 (ztráta H ₂ O z mezivrství), 634 (ztráta OH ⁻), 769 (rozklad)	1 010
nontronit	110-188 (ztráta H ₂ O z mezivrství), 470-493 (ztráta OH ⁻), 860 (rozklad)	950
Skupina slíd		
illit	98-142 (ztráta H ₂ O), 517-740 (ztráta OH ⁻), 864-878 (rozklad)	426-440, 510, 763, 925
vermikulit	90-271 (ztráta H ₂ O z mezivrství), 503-658 (ztráta OH ⁻), 818-851 (rozklad)	845-878
Skupina sepiolitu a palygorskitu		
palygorskít	108-316 (ztráta H ₂ O), 478-706 (ztráta OH ⁻), 808-853 (rozklad)	880-910
sepiolit	80-113 (ztráta H ₂ O), 550-630 (ztráta OH ⁻), 745-800 (rozklad)	824-840

Literatura

- Borovec Z., 1992. Metody laboratorního výzkumu hornin a minerálů. Universita Karlova, Praha.
- Le Chatelier H., 1887. De l'action de la chaleur sur les argilles. Bull. Soc. Fr. Minéral. Crystal., 10, 204-211.
- Mackenzie R.C., ed., 1970. Differential Thermal Analysis. Vol. 1, Academic Press, London.
- Mackenzie R.C., ed., 1972. Differential Thermal Analysis. Vol. 2, Academic Press, London.
- Ramachandran V.S., Paroli R.M., Beaudoin J.J., Delgado A.H., 2003. Handbook of thermal analysis of construction materials. Noyes Publications, William Andrew Publishing, Norwich, New York.
- Smykatz-Kloss W., 1974. Differential Thermal Analysis. Application and Results in Mineralogy. Springer Verlag, Berlin.
- St John D.A., Poole A.W., Sims I., 1998. Concrete petrography. Arnold, London.