

Analýza vod

Eva Tesařová
tesarove@natur.cuni.cz

Literatura

Analytická chemie životního prostředí
Popl, Fahrnich
VŠCHT, 1999

Introduction to Environmental Analysis
Roger Reeve
Wiley; 2002

Znečištění povrchových vod

1. Primární

- inertní materiály
- organické látky – přirozený x antropogenní původ
- anorganické látky – zvýšení salinity a korozivnosti, změna pH, toxicita
- znečištění bakteriální
- znečištění tepelné

2. Sekundární

- eutrofizace

Mezná hodnota (MH)

- horní hranice přípustné hodnoty - překročením ztrácí voda vyhovující jakost (v daném ukazateli)
- překročení MH případně povoluje orgán hygienické služby

Nejvyšší mezná hodnota (NMH)

- hodnota ukazatele, jejíž překročení vylučuje užití vody jako pitné
- NMH = hmotnostní koncentraci škodliviny, totožná s nejvyšší přípustnou koncentrací (NPK)

Mezná hodnota přijatelného rizika (MHPR)

- hodnota ukazatele jakosti pitné vody, která u populace 10^5 průměrných spotřebitelů při celoživotní konzumaci způsobí jeden případ úmrtí navíc
- překročení MHPR vylučuje užití vody jako pitné

Množství škodlivin, které mohou být přítomny v povrchových vodách a pitné vodě

normy:

ČSN 75 7111 a ČSN 83 0602

Norma

údaje v mg/l

ukazatel	Pitná voda ČSN 75 7111 (limite hodnoty)	Povrchové vody osazné (ne vodárenský) Nalizení vody ČSN 83 0602 (limity při průpustné Podstaty)
pH	6,5-8,5	5,0-9,0
BSK ₅	-	max. 8
CHSK ₂₀	5	20
Amoniakální azot	1,000	1000
Hořčík a vápník	0,05*	0,2
Polycyklické uhlovodíky (PAU)	0,04*	-
Chrom	0,02*	-
Teplota (°C) a vodní barva	0,001; 0,20*	0,2
Formaldehyd	0,01*	-
Polychlorované bifenyl (PCB)	0,001 µg/l**	-
Tenidly aniontové	0,2	0,0
Tenidly kationtové (neiontové)	-	0,0

Norma

údaje v mg/l

Hg	0,001**	0,005
Cd	0,005**	0,3
Pb	0,05**	0,5
Cu	0,1	0,1
As	0,05*	0,5
Fe	0,3	1,5
Amoniakální azot (NH ₄ ⁺)	0,5	3,0
Dusičany (NO ₃ ⁻)	50	50
Perchlórany (ClO ₄ ⁻)	-	1,0**
Kyanidy (CN ⁻)	0,01*	0,2
Chlorky (Cl ⁻)	100	100
Síraný (SO ₄ ²⁻)	250	300
Dusičany (NO ₂ ⁻)	0,1	0,16**

* Na vodě určené k pití

** Dle českých norem pro úroveň znečištění vody

Kontaminanty ve vodách

látky produkované činností člověka

změny obsahu kontaminantů – pravidlo:

odpadní vody -> povrchové vody -> pitné vody

10^{-3} g/l -> 10^{-9} g/l -> 10^{-12} g/l

Analýza vod

vzorkování = zásadní bod

reprezentativní vzorek

variabilitou složení - *přes horizontální i vertikální profil*

změny složení - *sezónní, týdenní i denní*

rozhaha o cílech analýzy – před odběrem - *přízří sobit další postup*

podrobnosti o vzorkování vod - v normě ČSN EN 25667

Sedimenty - (na)plaveniny

- dle konvence = všechny částice větší než 0,45 µm
- třeba odebírat více vzorků a homogenizovat
- odběr vrstvy do hloubky 10cm

Transport a uchování vzorků

- **plastové nádoby** – pro stanovení kovů

vymyté a vyloužené kyselinami,

ihned po odběru okyselení (HNO₃, konc.),

lze přechovávat při lab. teplotě do 1 měsíce

- **skleněné nádoby** - pro stanovení organických

látek a aniontů, pro těkavé látky, plyny

pro (g) nádoba zcela plná, hned po odběru ochlazení na 4 °C,

zpracování do 24 hodin

pro fenoly, kyanidy alkalizace na pH 9,8 resp. 11 (+ KOH (s))

- **nelze skladovat**, zpracování okamžitě – *např. BSK*

před analýzou - filtrace přes membránový filtr 0,45 µm =>

rozdělení plavenina x voda – analýza každé zvlášť

sedimenty – uchování při – 18°C, lyofilizace

Kvalita vody

- Ø suspendované pevné látky
- Ø rozpuštěný kyslík a spotřeba kyslíku (BSK, CHSK)
- Ø celkový organický uhlík (TOC)
- Ø pH, acidita, alkalita
- Ø tvrdost
- Ø vodivost

Suspendované pevné látky

i inertní pevné suspendované látky mohou snižovat kvalitu vody

např.:

- snížení propustnosti pro světlo => omezení fotosyntézy
- následná sedimentace => omezení existence organismů u dna

Rozpuštěný kyslík, spotřeba kyslíku

- rozpustnost kyslíku ve vodě = 8,54 mg/l (při 20°C, 1 atm)
- spotřeba = dýchání, oxid. procesy org. i anorg. sloučenin

měření obsahu kyslíku ve vodách

přímé

vhodné pro informaci o lokálním stavu vody v určitém čase

nepřímé

měří se množství kyslíku potřebné k oxidaci určitého materiálu, tzv. "spotřeba kyslíku"
vhodnější pro zjištění skutečného stavu

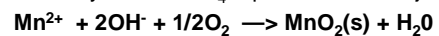
Přímé měření kyslíku

- titrační metody
- elektrochemické metody

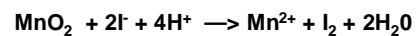
titrace

uchovávání vzorku - dle Winklera

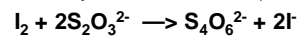
fixace kyslíku MnSO_4 + přídavek zalkal. jodidu a azidu



titrační stanovení – jodometrie



titrace jodu thiosíranem (indikátor = škrob, I_3^-)

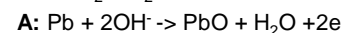
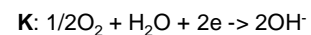


elektrochemie

Meckerethova cela:

- proud v cele závislý na difúzi O_2 přes membránu

- reakce na elektrodách:



Nepřímé měření kyslíku

biochemická spotřeba kyslíku (BSK)

- dlouhodobé sledování přírodních ne-/slabě kontaminovaných vod

chemická spotřeba kyslíku (CHSK)

- rychlá analýza silně kontaminovaných vod

biochemická spotřeba kyslíku (BSK)

1) změřeno množství kyslíku v plně provzdušněném vzorku vody (titračně nebo elektrochemicky)

2) změřeno dtto po 5 dnech stání v temnu

- v plném konteineru, $T=20^\circ\text{C}$, pH 6,5-8,5

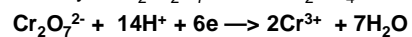
- lze za předavku živin - solí Mg, Ca, Fe (III), fosfát = **ideální podmínky pro mikrobiologickou aktivitu**

$$\text{BSK [mg/l]} = c_1(\text{O}_2) - c_2(\text{O}_2)$$

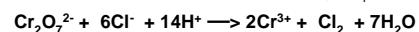
chemická spotřeba kyslíku (CSK)

Dichromanová metoda

+ nadbytek $K_2Cr_2O_7$ v konc. H_2SO_4 :

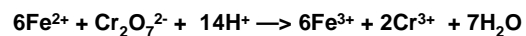


- lze + Ag_2SO_4 katalyzuje oxidaci alkoholů a nízkomolekulárních kyselin
- Cl^- interferují (nutné komplexovat reakcí s $HgSO_4$):



nadbytek dichromanu

- stanovení titračně



- stanovení spektrofotometricky – $\lambda = 620 \text{ nm}$

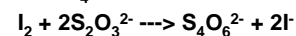
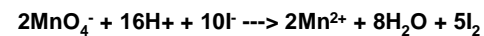
chemická spotřeba kyslíku (CSK) – pokr.

Manganistanová metoda

+ nadbytek $KMnO_4$

nadbytek manganistanu

- titrace, např.:



Celkový organický uhlík (TOC)

metody založeny na oxidaci organických látek na CO_2

1) nástřik malého množství vody do proudu plynu procházejícího vyhřívanou trubicí

lze měřit TOC do koncentrace ~ jednotek mg/l

2) oxidace mokrou cestou + $K_2S_2O_8$

CO_2 následně stanoven:

- absorpcí v roztoku a měřením vodivosti
- redukcí na metan a plameno-ionizační detekcí (FID)
- přímou IČ spektrometrií

~ 100 x citlivější než metoda ad 1)

snaha nahradit metody měření spotřeby kyslíku metodami stanovení TOC

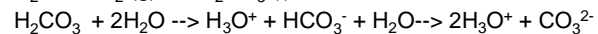
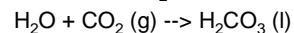
výhody

- rychlost TOC měření
- reprodukovatelnost výsledků
- jednoduchá automatizace

pH vody

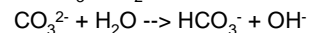
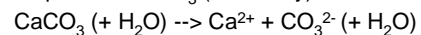
v reálných podmínkách např.:

rozpuštění CO₂ (z atmosféry)



kyselé polutanty – okyselení vod

rozpuštění CaCO₃ (z litosféry)



měření potenciometricky – skleněná elektroda

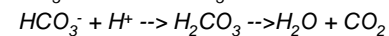
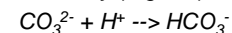
Měření pufrční kapacity vody

titračně

- přidání kyseliny nebo zásady ke vzorku vody => posun hodnoty pH na 4,5
- indikace = metylová oranž

pufrční kapacita vod

uhlíčitany (Mg, Ca)



Tvrdość vody

- Ca²⁺, Mg²⁺ - hlavně
- hliník, železo, mangan a zinek

- minerály

vápenec (CaCO₃)

dolomit (CaCO₃·MgCO₃)

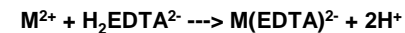
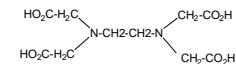
sádrovec (CaSO₄)

koncentrační rozmezí - **mg ml⁻¹ CaCO₃**

0-50 měkká voda 200-300 tvrdá voda

Měření tvrdosti vody

komplexometricky



bod ekvivalence - metalochromní indikátory

např. Eriochrom čern T

- stanovení Ca²⁺ a Mg²⁺ vedle sebe, při pH>10
- stanovení samotného Ca²⁺, při vyšším pH
- hořčík jako Mg(OH)₂

Vodivost

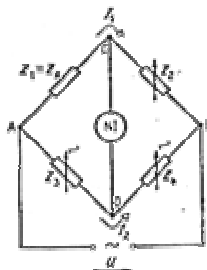
měření vodivosti => odhad celkového množství iontů ve vzorku

• měření

ve vodivostní cele
malým střídavým proudem
měří se elektrický odpor

$$R = 1/S$$

$$\begin{aligned} I_1 Z_1 &= I_2 Z_3 \\ I_1 Z_2 &= I_2 Z_4 \end{aligned} \quad Z_1 = Z_x = Z_2 Z_3 / Z_4$$



Polutanty ve vodách

podle technik pro jejich stanovení

organické polutanty

- **těkavé (VOC)** - lze je vytěsnit inertním plynem rozpouštědla b.v. do ~ 140 °C, uhlovodíky, chlorované uhlovodíky b.v. do ~ 250 °C
- **netěkavé**
vyšší uhlovodíky, polycyklické aromáty, fenoly, pesticidy, PCB, polychlorované dibenzodioxiny a dibenzofurany, povrchově aktivní látky

anorganické polutanty

- **kovové**
těžké kovy, ve formě volných iontů, komplexů, organokovových sloučenin
- **anionty** – nitráty, fosfáty (*eutrofizace*)

Organické polutanty těkavé

těkavé halogenované uhlovodíky

trihalogenmethany - hlavním zdrojem je chlorovaná voda

chlorovaná rozpouštědla

čistírny, výroba léků

těkavé aromáty

monojaderné aromatické uhlovodíky – benzen, toluen,

xylen, naftalen, chlorbenzeny

chemický průmysl, zpracování ropy

ostatní rozpouštědla

sírouhlík, diethyleter, aceton, akrylonitril, akrolein, dioxan, allylalkohol, isobutylalkohol, krotonaldehyd

Izolace těkavých organických látek

z vod

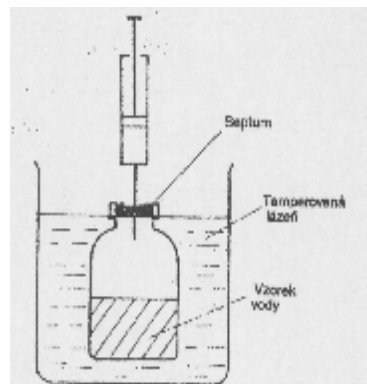
- **Head-space**
- **Purge and trap** - extrakce plynem se zakoncentrováním na pevném sorbentu
- **Extrakce rozpouštědlem**
- **Destilační zkoncentrování**

Head-space

manuální

- ustavení rovnováhy mezi (g) a (l) fází
- část těkavých látek přejde z (l) do (g)
- (g) analýza GC

dávkuje se (g) v rovnováze s (l) v uzavřené nádobě



Head-space

automaticky

fáze procesu:

- 1) výplach
- 2) tlakování
- 3) vyrovnání na atmosferický tlak
- 4) nástřik vzorku

Head-space

třeba minimalizovat vliv matrice vzorku na složení plynné fáze nad kapalinou:

- vysolení vodných vzorků
- úprava pH
- kontaminace z ovzduší (blank)

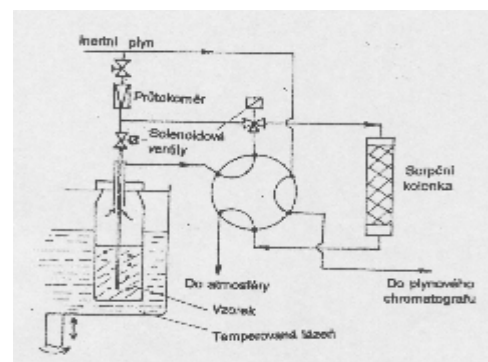
kvantifikace:

- externí standard
- referenční modelový systém
- standardní přídavek
- vícenásobný odběr vzorku

Purge and trap

extrakce plynem, dynamický head space

- výhoda = **vysoká citlivost** - těkavé složky kvantitativně -> na sorbent



desorpce:

- tepelná (200-800°C/min)
- solventem

- analýza na analytické GC koloně

kvantifikace:

- referenční modelový systém
- standardní přídavek

Head-space x purge and trap

Head-space

- technicky méně náročné
- nevadí vysoká koncentrace vody
- bez adsorbentů => menší nebezpečí ztrát
- těkavost vzorku lze ovlivnit zahřátím
- lze opakovat nástřik z jednoho vzorku

Purge and trap

- citlivější metoda
- kvantitativní převod složek ze vzorku na adsorbent

Extrakce rozpouštědlem

rovnovážná distribuce analytu mezi dvě vzájemně nemísitelné kapalné fáze – **distribuční poměr**

$$D_c = \frac{(c_A)_{org}}{(c_A)_{aq}} \quad (c_A)_{org} \text{ a } (c_A)_{aq} \text{ koncentrace všech forem látky A (dimerizace, polymerace, disociace aj.) v organické resp. vodné fázi}$$

výtěžek extrakce

$$R_{(A)} = \frac{(m_A)_{org}}{(m_A)_{org} + (m_A)_{aq}} = \frac{D_{c,A}}{D_{c,A} + V_{aq} / V_{org}}$$

vícenásobná extrakce

$$R_{n(A)} = R_{(A)} (1 - R_{(A)})^{n-1}$$

celkový výtěžek extrakce

$$\sum_{i=1}^n R_{i(A)} = 1 - (1 - R_{(A)})^n$$

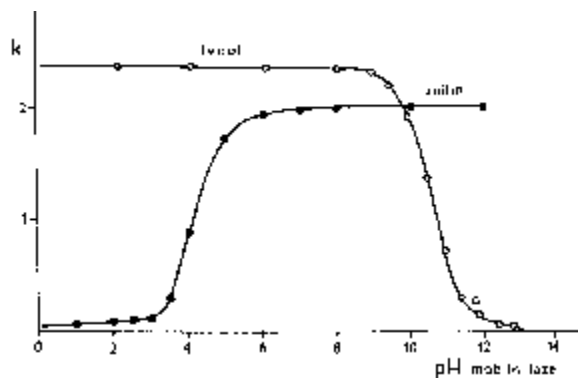
Extrakční činidlo - „podobné se rozpouští v podobném“

- extrakce z vody => zkoncentrování nepolárních látek => do nepolárního rozpouštědla – hexan, cyklohexan, diClmethan
- **parametr rozpustnosti d**
- posouzení snadnosti extrakce látky
<= rozpustnost dané látky ve vodě S_{aq}
<= distribuční koeficient oktanol-voda $\log K_{ow}$

sekundární rovnováhy => ovlivnění výtěžku extrakce

- disociace - ve vodě
- dimerizace, polymerizace – v org. rozpouštědle

vliv pH na extrakci z vody



Zkoncentrování extraktu

- odpaření => **problémy:**
 - ztráta analytů (*různých různě*)
 - zkoncentrování nečistot

Mikroextrakce

na 1,0 l vodného vzorku 0,2 ml–1,0 ml extrakčního činidla
=> fázový poměr 1:5000 – 1:1000

podmínka: extrakční činidlo minimálně rozpustné ve vodě – pentan, hexan, dichlormethan, chloroform

důsledek: přednostní extrakce alifatických látek ve srovnání s aromatickými a dalšími polárnějšími látkami

Organické polutanty těkavé

těkavé halogenované uhlovodíky

pro pitnou vodu v ČR platí např.:

- 1,2-dichlorethen 0,3 µg/l (MHPR)
- chloroform 30,0 µg/l (NMH)
- tetrachlormethan 3,0 µg/l (MHPR)

těkavé aromáty

- NPK 1-10 mg/l
- pitná voda (norma v ČR) - benzen (MHPR) 10 µg/l
- lipofilní, kumulace v organismu, obtížná degradace

ostatní rozpouštědla

v odpadních průmyslových vodách – aceton, butanon, pentanon, acetonitril, akrylonitril, akrolein, dioxan, aj
v povrchových vodách - nízké koncentrace

• **těkavé halogenované uhlovodíky**

hlavně chlorované uhlovodíky - trihalogenmethany

Tabulka 3.8. Fyzikální data těkavých halogenovaných uhlovodíků [8]

Složka	Bod varu °C	Rozpustnost ve vodě při 20 °C, g/l [*]	Tlak par při 20 °C, kPa
Dichlormethan	39,7	15,6	45,6
Chloroform	61,2	7,92	21,3
Tetrachlormethan	76,5	0,78	12,1
1,1-Dichlorethan	57,5	6,50	24,4
1,1,1-Trichloroethan	74,1	1,32	13,3
Vinylchlorid	-13,4	2,73 [*]	344,0
Trichloroethylen	87,0	1,10	7,75
Tetrachloroethylen	121,0	0,16	1,37
Bromoform	149,5	3,00	0,67
Bromdichlormethan	90,0	4,50	6,67
Dibromochlormethan	120,0	4,00 [*]	2,00

^{*}při 25 °C

Příklad - **stanovení halogenmethanů ve vodě**

- **vzorkování vody** - vzorkovnice úplně plná, přechovává se v chladu, minimálně se otevírá a přelévá
- **purge and trap** nebo extrakce rozpouštědlem – sorpce na směs Tenax-silikagel-aktivní uhlí
- **separace** - náplňové a **kapilární kolony** s polární fází – methyl kyanopropyl fenylpolysiloxan
- **detekce** - Hallův detektor, detektor elektronového záchytu (ECD) a **hmotnostní spektrometr (MS)**

• **těkavé aromatické uhlovodíky x alkyly**

Tabulka 3.9. Fyzikální data těkavých uhlovodíků

Složka	Bod varu °C	Tlak par při 25 °C kPa	Rozpustnost ve vodě při 20 °C, mg/l [*]
n-Pentan	36,1	57,8	40
n-Hexan	68,7	20,1	14
n-Okтан	125,7	1,86	1,4
n-Dekán	174,1	0,17	0,05
2,2,4-Trimethylpentan	95,2	6,57	2,4
Cyklohexan	90,7	13,0	60
Benzen	80,1	12,6	1780
Toluen	110,7	3,80	540
Ethylbenzen	136,2	1,28	180
p-Xylen	138,0	1,17	195
o-Xylen	144,0	0,88	175
Isopropylbenzen	152,4	0,61	53

těkavé aromatické uhlovodíky

stanovení závisí na koncentraci

koncentrace vyšší než ~ 1 mg/l

lze rovnou **separace GC-FID**

koncentrace do 1 mg/l

nejprve zkoncentrování analytů - **head-space** nebo **purge and trap** - Tenax TA , příp. **extrakce rozpouštědlem**
separace a detekce fotoionizační detektor nebo hmotnostní spektrometr

- **ostatní rozpouštědla**

nízká koncentrace ->
nezbytné zkoncentrování -

- **destilační zkoncentrování**

separace, detekce – FID, MS

Organické polutanty netěkavé

- **polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH)**
- **fenoly**
- **pesticidy**
- **tenzidy**
- **netěkavé ropné látky**
- **aj.**

Izolace netěkavých organických látek

z vod

- **extrakce pevným sorbentem**
- **mikroextrakce pevným sorbentem**
- **extrakční destilace**
- **extrakce rozpouštědlem**

(přímé stanovení bez zkoncentrování spektrálními metodami)

extrakce pevným sorbentem (SPE)

fyzikálně-chemická podstata i mechanismus
separace/prekoncentrace jako u HPLC

uspořádání **statické** nebo **dynamické**

často nahrazuje extrakci kapalina-kapalina

SPE - cíl = analyt plně sorbovat / eluovat

Sorbenty pro SPE

různé fyzikálně-chemické vlastnosti: měrný povrch, velikost částic a pórů, typ matrice, typ modifikace, apod.

volba sorbentu

- dle vlastností analytu a matrice vzorku
- ideálně - specificky zadržován jen analyt
- reálně - koextrakce nečistot – snaha minimalizovat

měrný povrch sorbentů 250 – 600 m²/g

velikost pórů ~7 nm

velikost částic 40-60 μm

Sorbenty pro SPE

• Sorbenty se silikagelovou maticí

nejčastější

levné

chemická stabilita pH 2-8

lze derivatizovat

botnají, nesráží se

• Polymerní sorbenty

kopolymery – např. styren-divinylbenzen

dříve pouze hydrofobní, nyní hydrofilizace - např. styren-vinylpyrolidon

lze derivatizovat

chemická stabilita pH 1-12

omezená botnavost

postup SPE

• kondicionace/aktivace sorbentu

aktivace povrchu

• solvatace a ekvilibrace

• nanesení vzorku na sorbent

• promytí vhodným rozpouštědlem

možnost ovlivnění selektivity

• desorpce/eluce žádaného analytu

eluce analytu ze sorbentu „silným“ rozpouštědlem

nebo zahřátím

off x on-line

Mikroextrakce na tuhou fázi (SPME)

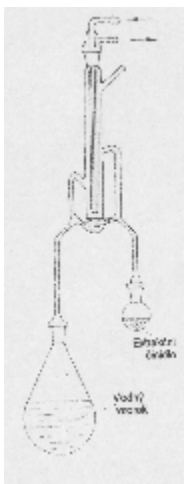
= zakoncentrování analytu na mikrovlákně pokrytém vrstvou sorbentu

volí se:

- tloušťka vrstvy <= dle množství analytu
- sorbent <= dle typu analytu a analyzovaného vzorku
- vliv extrakčního prostředí – pH, přísadky soli

extrakční destilace

- spojení destilace a extrakce
- vhodné pro látky těkající s vodní parou a pro látky tvořící azeotrop s vodou s minimem bodu varu
- kontinuální technika
- zkoncentrování až o tři řády
- výhody: malá spotřeba extrakčního činidla, možné extrahovat i ze silně znečištěných vzorků vod
- použití: chlorované pesticidy, chlorované bifenyly, fenoly
- analýza většinou GC



extrakce rozpouštědlem

- **kontinuální extrakce rozpouštědlem** – pro látky s malým distribučním poměrem D_c
- vliv pH vody
- použití – stanovení pesticidů, uhlovodíků, PAH, chlorovaných bifenyly

PAH

rozpuštěnost klesá s počtem cyklů

- vzorkování – do skleněných tmavých nádob, silanizace, ukládání v lednici, ztráty sorpcí na skle
- stanovení v povrchových vodách - nejprve filtrace přes teflonový filtr pevná zachycená fáze zpracována jako prachové částice filtrát izolace PAH:
 - extrakcí kapalina-kapalina - *cyklohexan* nebo *dichlormethan*
 - SPE – styren-divinylbenzen, Amberlite XAD 2, aj.
 - desorpce - diethyl ether nebo aceton

fenoly a chlorfenoly

- EPA - max. 1 mg/l všech fenolů ve vodách pro domácnost
- toxicita poměrně malá, smrtelná dávka pro člověka ~ 10-15 g
- ve vodě oxidace, nejrychlejší při pH 6-8, UV záření a zvýšená T také zrychlují proces degradace:

první produkt 1,2-dihydroxybenzen, konečné produkty CO₂ a HCl

fenoly a chlorfenoly

vzorkování - do tmavých skleněných nádob, stabilizace
okyselením, přechovávání v lednici

stanovení - dle koncentrace fenolů ve vodách a matrici
fotometrie - po reakci s 4-aminoantipyrinem – pro $c > 1$ mg/l,
UV 510 nm, stanovuje se minimální množství fenolických látek
(*p*-deriváty nepodléhají reakci)
c malá => lze barevný produkt vytřepat do chloroformu, UV
460 nm, mez stanovitelnosti 10 µg/l
GC, méně **HPLC** - pro stanovení jednotlivých látek

fenoly a chlorfenoly

složitá matrice vzorku => před GC/HPLC:

- **přímá derivatizace vzorku vody se současnou extrakcí rozpouštědlem** – **fenoly** - derivatizace pentafluorbenzoylchloridem, extrakce hexanem (*pak GC, kapilární kolona, ECD*), **chlorfenoly** - derivatizace acetanhydridem
- **extrakce rozpouštědlem** – kontinuální x diskontinuální, popř. s následnou derivatizací - okyselení na pH 1-2, extrakce např. dichlormethanem, benzenem, diethyletherem, přečištění gelovou permeační chromatografií a odpaření v koncentrátoru Kuderna-Danish, *analýza GC-MS*
- **SPE**

fenoly a chlorfenoly

• **SPE**

užití ~ extrakce rozpouštědlem

úprava pH => sorpce v iontové nebo neutrální formě

- fenoly sorbovány v iontové formě, eluce okyselením organického solventu, separace RP-HPLC
- fenoly sorbovány v nedisociované formě, eluce gradientem v slabě kyselém pufru, separace RP-HPLC

desorpce – rozpouštědlem off-line

on-line (+HPLC)

teplem (+GC) - méně

pesticidy

stanovení

$c > 1$ mg/l => přímo **GC** nebo **HPLC**

běžně $c < 1$ mg/l => nutná **prekoncentrace**:

- **extrakce rozpouštědlem** – kontinuální x diskontinuální dichlormethanem, chloroformem, hexanem umožňuje i hrubou preseparaci
- **SPE**
selektivita sorpce dle pH
analýza – GC, HPLC, TLC
EPA upřednostňuje kontinuální extrakci (SPE) a GC-MS

PCB

- kvantifikuje se obvykle 7 kongenerů vyskytujících se ve velkých koncentracích v syntetických směsích (Aroclor, Delor)

Chemické označení	Číslo IUPAC
2,4,4'-trichlorbifenylyl	28
2,2',5,5'-tetrachlorbifenylyl	52
2,2',4,5,5'-pentachlorbifenylyl	101
2,3',4,4',5-pentachlorbifenylyl	118
2,2',3,4,4',5'-hexachlorbifenylyl	138
2,2',4,4',5,5'-hexachlorbifenylyl	153
2,2',3,4,4',5,5'-heptachlorbifenylyl	180

PCB

analogicky jako pesticidy

- **prekoncentrace** – extrakce do org. rozpouštědla, SPE
- **analýza**

nej důležitější metoda pro stanovení PCB v extraktech = **GC selektivita a citlivost zvyšována použitím speciálních GC detektorů**

tenzidy

transport a skladování vzorků – pravidla ~ fenoly
navíc konzervace 1% formaldehyd => snížení degradace alkylových řetězců

stanovení

1. fotometricky
2. extrakce rozpouštědlem a chromatografická separace

tenzidy

- **fotometricky**

především pro stanovení **aniontových tenzidů**
převedení tenzidu do elektroneutrálního barevného extrahovatelného komplexu

tenzidy

- **extrakce rozpouštědlem + chromatografie**
extrakce z vody obtížná, distribuční poměr zvyšován
přídavkem soli - $MgSO_4$
 - **extrakce** do $CHCl_3$
 - filtrace a odparek k suchu
 - rozpuštění v $CHCl_3$**chromatografické stanovení - RP-HPLC, NP-HPLC,**
příp. TLC

netěkavé ropné látky

- ve vodě málo rozpustné
- => snadná **extrakce** n-hexanem nebo freonem 113

- extrakt na silikagelovou kolonku => zadrží polární látky

- separace a stanovení **GC** nebo **IČ**

analýza vod s využitím techniky "Immunoassay"

interakce **protilátka-antigen**
princip - často **ELISA** (Enzyme-Linked ImmunoAssay),
RIA (RadioImmunoAssay) - mikrotitrační destičky
komerční sady - např. pro řadu pesticidů, BTEX, PCB,
PAH, aj

výhoda: **snadné provedení i v terénu , rychlost,**
orientační měření

v terénu koncentrace do ~ $\mu g/l$

v laboratoři koncentrace do ~ ng/l

nevýhoda: **pro každou stanovovanou látku individuální**
test

Stopová analýza kovů

ve vodách

*nejzávažnější kontaminanty – olovo (Pb^{2+} , Et_3Pb^+ , Et_2Pb^{2+}),
kadmium (Cd^{2+} , **organické komplexy**), rtuť (kovová, Hg_2^{2+} ,
 Hg^{2+} , RHg^+ , R_2Hg , CH_3Hg^+ , $(CH_3)_2Hg$ – **těká**)
koncentrace < mg/l*

způsoby stanovení:

celková koncentrace prvku - rozpustného i suspendovaného

koncentrace prvku v rozpustné formě

speciační analýza všech rozpustných forem prvku

skladování a přeprava vzorků

- polyetylenové lahve x Hg skleněné (reaktivita Hg)
- vymytí lahví kyselinami
- vzorky okyseleny k zamezení srážení kovových iontů, teplota 4 °C, pro delší skladování –20 °C

příprava vzorku před analýzou

- **odpaření vzorku do sucha**
- **rozpuštění odparku v kyselině**
- **extrakce/zakonzentrování** kovu – spojeno s odstraněním interferujících látek
 - převedení do neutrálního komplexu a extrakce do organického rozpouštědla
 - užití chelatačního sorbentu

Nejvýznamnější metody pro stanovení stopových kovů

1. Metody atomové absorpční spektroskopie:

- **plamenová atomová absorpční spektroskopie (AAS)**
- **elektrotermická atomová absorpční spektroskopie (GFAAS)**
- **optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)**
- **hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)**

atomová absorpční spektroskopie

- záření charakteristické vlnové délky
- atomizace vzorku
- atomy v základním stavu absorbují záření
- Lambertův-Beerův zákon - kvantifikace

kvantifikace

- **interference** mezi různými kovy - obvykle nevýznamné => pro kalibraci **metoda externího standardu**
- možnost interferencí => preference **metody standardního přídávku**

optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES)

současně - možno měřit ~ 60 prvků <= výběrem vhodných charakteristických l
velký lineární dynamický rozsah ~ 10^5 => lze současně měřit velmi odlišné koncentrace prvků

- vzorek atomizován v plazmovém plameni při $T = 6 \cdot 10^3 - 10^4 K$
- plazma tvořena radiofrekvenčně ionizovaným Ar
- měřeno emisní spektrum

hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

indukčně vázané plazma = iontovým zdrojem pro hmotnostní spektrometr

většinou **kvadrupólový hmotnostní spektrometr**

lze měřit kolem **20 prvků za 4 s**

lineární dynamický rozsah $10^6 - 10^8$

v jistých případech nutné předem odstranit interferující složky

Spektrometrie ve viditelné oblasti

do značné míry nahrazena AAS a ICP

tvorba barevných komplexů kovů s vhodnými činidly
Lambertův-Beerův zákon

kov	komplexotvorné činidlo
Cu, Mo	benzoinoxim (kupron)
Ni	biacetyldioxim
Pb, Mn, Cu	2,2'bipyridyl
Fe	1.10-fenanthrolin
Cd, Hg, Pb, Zn, Bi	difenylthiokarbazon (dithizon)

Další metody pro stanovení stopových množství kovů

Elektrochemické metody - polarografie, anodická stripovací voltametrie

Chromatografické metody – iontová chromatografie, HPLC

=> možnost **speciace** = stanovení jednotlivých chemických forem kovů

Iontově výměnná chromatografie (IEC)

sorbenty = měniče iontů

na bázi silikagelu

na bázi kopolymeru – styren-divinylbenzen, aj.

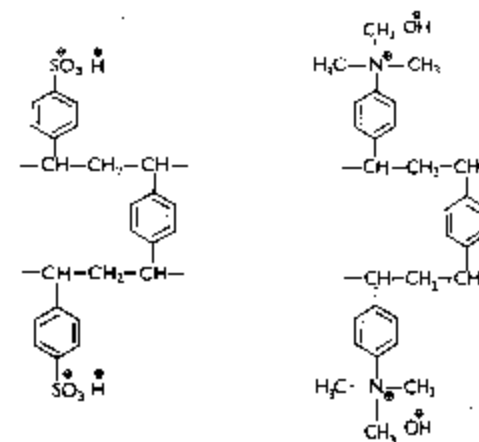
silný katex $-\text{SO}_3\text{H}$

slabý katex $-\text{COOH}$

silný anex $-\text{N}^+\text{R}_3$

slabý anex $-\text{NHR}$, $-\text{NR}_2$

- kapacita iontoměníče, ~ 2 mmol/g sorbentu



Příklady stanovení stopových množství kovů

Pb

NMH v pitné vodě = 50 mg/l

- **AAS** - s plamenovou nebo elektrotermickou atomizací, základní čára = 217 nm, další 283,3 a 261,4 nm
- **DPP** - diferenční pulzní polarografie
- **GC** s FID - organokovové látky = iontové => derivatizují se alkylací před stanovením x tetraalkylderiváty přímo

Cd

NMH v pitné vodě = 5 mg/l

- **AAS** - s plamenovou nebo elektrotermickou atomizací, základní čára 217 nm
- **DPP** - diferenční pulzní polarografie

Hg

NMH v pitné vodě = 1 mg/l

- **AAS** – metoda studených par
+ SnCl_2 , uvolněná elementární rtuť se vytěsňuje proudem inertního plynu a přes trubici se sušící vrstvou se přivede do měrné kvyety, zaznamenává se průběh absorpance při $\lambda = 253,65$ nm jako pík
- + SnCl_2 => pro anorganickou rtuť
- pro celkovou rtuť <=> nutno předem rozložit organokovové sloučeniny
- **rozpouštěcí voltametrie**
- **fotometrie** – využití barevných komplexů

Analýza běžných aniontů ve vodách instrumentálními metodami

pro koncentrace iontů mg/l lze bez prekoncentrace

- **UV-VIS spektrometrie** (fotometrie)

většina aniontů neabsorbuje v UV-VIS oblasti (výjimka = ionty NO_2^- , NO_3^-)
x řada poměrně specifických reakcí => deriváty absorbující v UV-VIS oblasti

lze využít metody kontinuálního toku - FIA (flow-injection-analysis)

- **iontová chromatografie**

pro stanovení více iontů současně v jednom vzorku

- kolona = měnič iontů
- běžný HPLC systém
- vodivostní detekce
- bez potlačení a s **potlačením vodivosti**

- **další možnosti stanovení - příklady**

F

iontově selektivní elektrody

- membrána tvořená monokrystalem LaF_3 s příměsí EuF_2
kalibrační roztoky a měřené vzorky se srovnatelnou iontovou silou a stejným pH

omezená selektivita elektrod, řada rušících iontů

SO_4^{2-}

srážení jako BaSO_4 – **gravimetrie**

nebo **titrace** nadbytku Ba^{2+}

NO_3^-

potenciometrie s ISE

iontová chromatografie

fotometrie či **spektrofotometrie** v UV oblasti

kapilární elektroforéza nebo **izotachoforéza**