

**UNIVERZITA KARLOVA**  
**FARMACEUTICKÁ FAKULTA V HRADCI KRÁLOVÉ**



**Katedra analytické chemie**

**AUTOMATIZACE STANOVENÍ VYBRANÝCH  
PARAMETRŮ V HODNOCENÍ KVALITY PITNÉ  
VODY**

**Bakalářská práce**

**Hradec Králové 2006**

**Veronika Ptáčková**

## Obsah

1. Úvod.....	3
1.1. Cíl.....	3
2. Stanovení vybraných látek průtokovými metodami v platných normách.....	4
2.1. Stanovení chloridů průtokovou analýzou (FIA a CFA).....	4
2.1.1. Stanovení chloridů průtokovou analýzou (FIA a CFA) se spektrofotometrickou detekcí.....	4
2.1.2. Stanovení chloridů průtokovou analýzou (FIA a CFA) s potenciometrickou detekcí.....	6
2.1.3. Ostatní stanovení chloridů v průtokových systémech.....	9
2.2. Stanovení rozpuštěných křemičitanů průtokovou analýzou (FIA a CFA) s fotometrickou detekcí.....	11
2.2.1. Ostatní stanovení křemičitanů v průtokových systémech.....	14
2.3. Stanovení veškerých kyanidů a volných kyanidů kontinuální průtokovou analýzou.....	15
2.3.1. Ostatní stanovení kyanidů v průtokových systémech.....	19
2.4. Stanovení amoniakálního dusíku průtokovou analýzou (FIA a CFA) se spektrofotometrickou detekcí.....	21
2.4.1. Stanovení amoniakálního dusíku průtokovou injekční analýzou (FIA) a spektrofotometrickou detekcí.....	21
2.4.2. Stanovení amoniakálního dusíku nepřetržitou průtokovou analýzou (CFA) a spektrofotometrickou detekcí.....	24
2.4.3. Ostatní stanovení amoniakálního dusíku v průtokových systémech.....	26
2.5. Stanovení fenolů průtokovou analýzou (FIA a CFA).....	27
2.5.1. Stanovení fenolů (bez destilace) po extrakci.....	27
2.5.2. Stanovení fenolů (bez extrakce) po destilaci.....	30
2.5.3. Ostatní stanovení fenolů v průtokových systémech.....	32
3. Praktická část.....	35
3.1. Stanovení chloridů.....	35
3.2. Stanovení amoniakálního dusíku.....	35
4. Závěr.....	36
5. Seznam použitých zkratk.....	39
6. Literatura.....	40

# 1. ÚVOD

Metody průtokových analýz (FIA a CFA) slouží především k automatizaci chemických analýz. Umožňují zpracování velkého množství vzorků, analýzu vzorků se složitou maticí, k analýze používají jen malé objemy vzorků ( $\mu\text{l}$ ). Při přípravě vzorků odpadá fáze odměřování jejich objemu, pipetování a eliminuje se tak kontakt pracovníka s toxickými látkami, jedy a rozpouštědly a především se zvyšuje reprodukovatelnost výsledků. Minimalizují spotřebu činidel a výsledky analýzy poskytují v krátkém čase. Metody jsou rovněž velice flexibilní, umožňují provádět změny vzorku přímo v průtokovém systému.

FIA metoda je založena na injikování přesného objemu vzorku do proudu činidla, jejich vzájemném promísení v kapiláře a chemické reakci. Reakční produkt je pak měřen v průtokovém detektoru, jehož signál je zpracováván počítačem. Při CFA metodě je vzorek kontinuálně přiváděn do proudu reagentu automatickým dávkovačem. Je možno přivádět roztoky více reagentů současně.

## 1.1. Cíl

Cílem této práce bylo přehledné zpracování informací o stanovení chloridů, křemičitanů, kyanidů, amoniakálního dusíku a fenolů uvedených v platných normách a jejich porovnání se stanoveními uvedenými v literatuře v letech 2000 – 2005.

## **2. STANOVENÍ VYBRANÝCH LÁTEK PRŮTOKOVÝMI METODAMI V PLATNÝCH NORMÁCH**

### **2.1. Stanovení chloridů průtokovou analýzou (FIA a CFA) (ČSN EN ISO 15682)**

#### **2.1.1. Stanovení chloridů průtokovou analýzou (FIA a CFA) se spektrofotometrickou detekcí (ČSN EN ISO 15682)**

##### **Princip**

Při práci s metodou FIA se vzorek vstříkují vstříkovacím ventilem do kontinuálně protékajícího nosného roztoku (vody), u metody CFA se vzorek čerpá do nosného roztoku pomocí peristaltického čerpadla. Vzorek se ředí vodou podle koncentrace chloridů. Roztok činidla (thiokyanatanu rtuťnatého s dusičnanem železitým), čerpaný také peristaltickým čerpadlem, se potom mísí s proudem nosného roztoku. Thiokyanatanové ionty, které jsou uvolněny chloridy, reagují s ionty  $\text{Fe}^{3+}$  za vzniku červeně zbarveného komplexu thiokyanatanu železitého.

##### **Rušivé vlivy**

Analýzu ruší:

- a) Chemikálie uvolňující thiokyanatany z thiokyanatanu rtuťnatého, např. bromidové a jodidové ionty
- b) Chemikálie tvořící barevné sloučeniny s používaným činidlem, např. thiokyanatanové a sulfidové ionty
- c) Přirozená barva vzorku

Hodnota pH vzorků musí být upravena na pH 3 až pH 10.

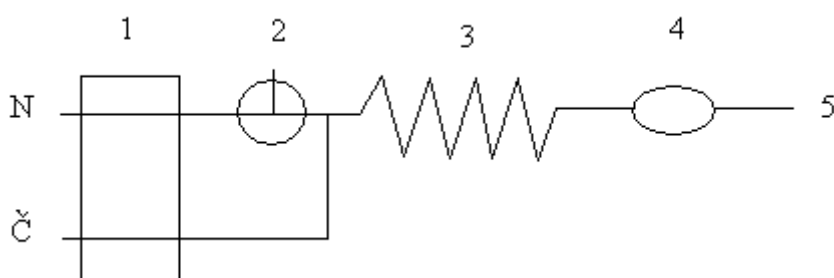
##### **Chemikálie a činidla**

Všechny chemikálie musí být zaručené analytické jakosti.

- Roztok činidla – připraven z vodného roztoku nonahydrátu dusičnanu železitého, methanolu, thiokyanatanu rtuťnatého a kyseliny dusičné I (c = 1,4 g/ml, 65%).

- Chloridy, zásobní roztok I,  $c = 10\,000\text{ mg/l}$  – vodný roztok chloridu sodného.
- Chloridy, zásobní roztok II,  $c = 100\text{ mg/l}$  – připraven ze zásobního roztoku I a vody.
- Nosný roztok pro FIA – voda.
- Nosné roztoky pro CFA – připraveny z vodného roztoku kyseliny dusičné I a roztoku tenzidu.
- Kalibrační roztoky – připraveny zředěním zásobního roztoku I nebo II .

**Přístrojové schéma metody FIA pro stanovení chloridů se spektrofotometrickou detekcí**



N – nosný roztok (voda)

Č – roztok činidla

1 – čerpadlo

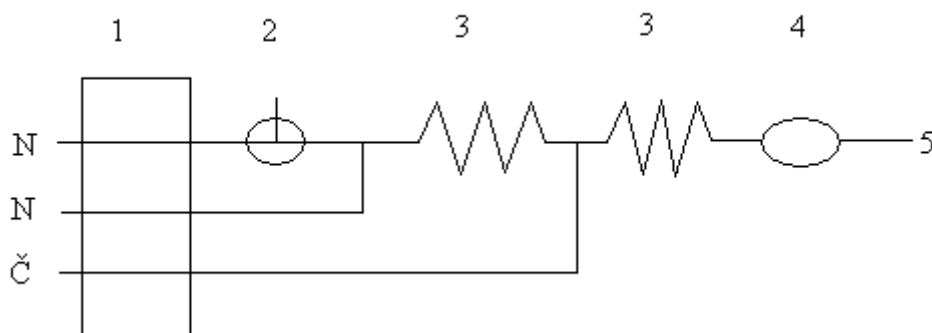
2 – vstřikovací ventil

3 – reakční spirála

4 – detektor

5 – odpad

## Přístrojové schéma metody CFA pro stanovení chloridů se spektrofotometrickou detekcí



N – nosný roztok (voda)

Č – roztok činidla

1 – čerpadlo

2 – vstřikovací ventil

3 – reakční spirála

4 – detektor

5 – odpad

### 2.1.2. Stanovení chloridů průtokovou analýzou (FIA a CFA) s potenciometrickou detekcí (ČSN EN ISO15682)

#### Princip

U metody FIA se vzorek vstříkuje vstřikovacím ventilem do nosného roztoku, u CFA se vzorek mísí s proudem nosného roztoku. Nosný roztok obsahující vzorek se smísí s tlumivým roztokem. Chloridy se stanoví chloridovou iontově selektivní elektrodou (s referenční elektrodou) v průtočné kvetě.

#### Rušivé vlivy

Stanovení ruší:

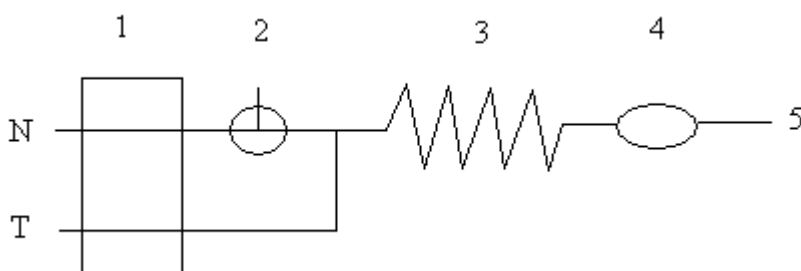
- Ionty tvořící nerozpustné sloučeniny se stříbrem, např.  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{S}^{2-}$
- Ionty tvořící komplexy se stříbrnými ionty, např.  $\text{CN}^-$ ,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$

## Chemikálie a činidla

Kromě činidel uvedených u předchozího stanovení se používají dále uvedená činidla zaručené analytické jakosti.

- Nosný roztok pro metodu FIA – neobsahuje-li vzorek rušivé ionty, použije se jako nosný roztok voda. Jsou-li ve vzorku rušivé ionty, připraví se nosný roztok z bromičnanu draselného, kyseliny dusičné II,  $c(\text{HNO}_3) = 1 \text{ mol/l}$ .
- Tlumivý roztok pro metodu FIA k nastavení iontové síly :
  - 1) Pro vzorky bez rušivých iontů – vodný roztok kyseliny dusičné II a dusičnanu draselného.
  - 2) Pro vzorky s rušivými ionty – vodný roztok bromičnanu draselného a kyseliny dusičné II.
- Tlumivý roztok pro metodu CFA k nastavení iontové síly:
  - 1) Pro vzorky bez rušivých iontů – připraven z vodného roztoku kyseliny dusičné II a dusičnanu draselného a z roztoku tenzidu.
  - 2) Pro vzorky s rušivými ionty – připraven z vodného roztoku kyseliny dusičné II a bromičnanu draselného a z roztoku tenzidu.

## Přístrojové schéma metody FIA pro stanovení chloridů s potenciometrickou detekcí



N – nosný roztok

T – tlumivý roztok k nastavení iontové síly

1 – čerpadlo

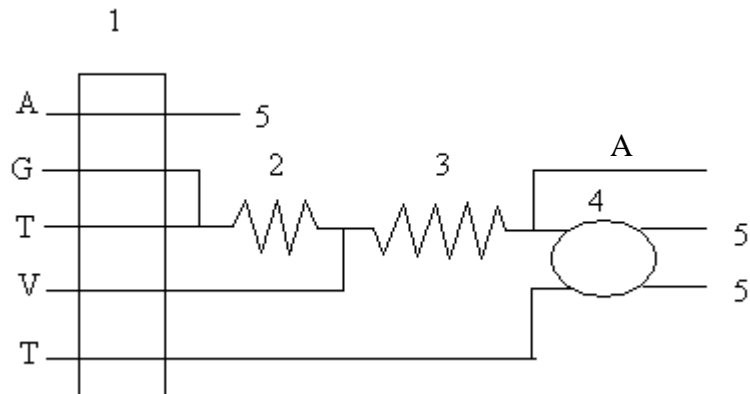
2 – vstřikovací ventil

3 – reakční spirála

4 – iontově selektivní detektor s referenční elektrodou

5 – odpad

## Přístrojové schéma metody CFA pro stanovení chloridů s potenciometrickou detekcí



A – transport reakční směsi do odpadu

G – segmentační plyn (vzduch)

T – tlumivý roztok k nastavení iontové síly

V – vzorek

1 – čerpadlo

2 – reakční spirála

3 – reakční spirála

4 – iontově selektivní detektor s referenční elektrodou

5 – odpad



### 2.1.3. Ostatní stanovení chloridů v průtokových systémech

Vzorek	Činidla	Detekce	Detekční limit mg/l	Pracovní rozsah mg/l	Počet vzorků/h	Průtok. rychlost ml/min	Lit.
Voda	Ionodes	Amperometr	ppt konc. solí				[1]
Cigarety	Hg(SCN) <sub>2</sub> , Fe <sup>3+</sup>	Spektrofotometr	0,02	do 7,5	60		[2]
Minerální a pitná voda		Spektrofotometr, detekce vzniku červeného komplexu thiokyanatanu železitého	3,01	do 50	37	3,21	[3]
Mořská, vodovodní a velmi čistá		Amperometr			60		[4]
Voda	AgNO <sub>3</sub> , NH <sub>3</sub>	Spektrofotometr při 550 nm		3 - 30		2,0	[5]
Voda		Potenciometr	FIA 2,7 SIA 1,6	FIA 6 -3500 SIA 10 -3500	FIA 30 SIA 15		[6]
Půda		Potenciometr	1,2	5 - 5000			[7]
Voda	Hg(SCN) <sub>2</sub> , Fe <sup>3+</sup>	Spektrofotometr, při 480 nm	1,4.10 <sup>-5</sup> mol/l	5,6.10 <sup>-5</sup> – 2,2.10 <sup>-4</sup> mol/l	100		[8]
Mléko a kokosové mléko		Potenciometr	0,4	4 - 1000			[9]
Voda	KNO <sub>3</sub>	Potenciometr					[10]

Stanovení chloridů [1] je založeno na měření proudu, spojeného s přenosem iontu přes polarizované mikrofázové rozhraní mezi vodným roztokem vzorku a 2-nitrofenyloctyl ether-poly(vinylchloridovým) gelem, označovaným jako ionodes. Byly vyšetřovány sodné soli chloridu, fluoridu, bromidu, ledku a sulfátu a bylo zjištěno, že použití amperimetrického pulsního módu a čisté vody jako eluentu snižuje detekční limit až na úroveň ppt koncentrace solí.

Metoda [7] spojuje izolaci analytu z matrix membránovou separací s potenciometrickou detekcí v miniaturním průtokovém systému. Výhodou je zde kromě velikosti nízká spotřeba činidel a vysoká výkonnost.

Metoda [6] porovnávala multiinjekční průtokovou analýzu (MSFA) a sekvenční injekční analýzu (SIA) pro stanovení chloridů. Výsledky potvrdily nadřazenost MSFA nad SIA.

Hlavní výhodou metody [8] je 400 % redukce odpadu obsahujícího rtuť, která je součástí činidla, ve srovnání s konvenčními metodami stanovení.

## 2.2. Stanovení rozpuštěných křemičitanů průtokovou analýzou (FIA a CFA) s fotometrickou detekcí (ČSN EN ISO 16264)

### Princip

Při metodě FIA se vzorek vstříkují vstříkovacím ventilem do nosného proudu vody. Ke vzorku se přidá kyselý roztok heptamolybdenanu, který reaguje s křemičitany a s fosforečnany za vzniku kyseliny molybdatokřemičité a kyseliny molybdatofosforečné. Kyselina molybdatofosforečná se rozloží kyselinou šťavelovou, kyselina molybdatokřemičitá se redukuje roztokem chloridu cínatého na molybdenovou modř. Výsledek se vyjadřuje v miligramech  $\text{SiO}_2$  v litru vody.

Při metodě CFA se ke vzorku přidá kyselý roztok heptamolybdenanu, který reaguje s křemičitany a fosforečnany za vzniku kyseliny molybdatokřemičité – redukuje se kyselinou askorbovou na molybdenovou modř a za vzniku kyseliny molybdatofosforečné – rozloží se kyselinou šťavelovou. Výsledek se vyjadřuje v miligramech  $\text{SiO}_2$  v litru vody.

### Rušivé vlivy

Analýzu ruší tanin a vysoké koncentrace železa, sulfidů a fosforečnanů.

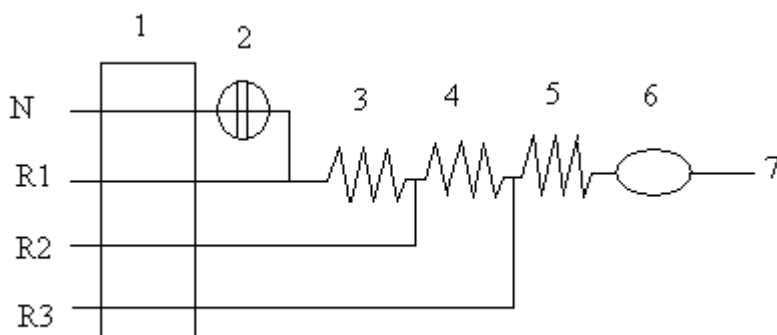
### Chemikálie a činidla

Používají se chemikálie zaručené analytické jakosti, pokud není uvedeno jinak. Voda a činidla se kontrolují slepým stanovením, všechny roztoky činidel se pečlivě odplyňují (vakuovou filtrací nebo probubláváním heliem).

- Roztok molybdenanu – vodný roztok tetrahydrátu heptamolybdenanu hexaamonného a kyseliny sírové ( $c = 1,84 \text{ g/ml}$ ).
- Roztok kyseliny šťavelové – vodný roztok dihydrátu kyseliny šťavelové.
- Roztok chloridu cínatého – vodný roztok kyseliny sírové ( $c = 1,84 \text{ g/ml}$ ), dihydrátu chloridu cínatého a hydrazin-sulfátu.
- Roztok kyseliny askorbové – vodný roztok kyseliny askorbové.
- Roztoky tenzidu I a II – vodné roztoky dodecylsíranu sodného.

- Alkalický roztok křemičitanů –  $\text{SiCl}_4$  v roztoku hydroxidu sodného nebo nonahydrát metakřemičitanu sodného.
- Zásobní roztok křemičitanů – připraven zředěním alkalického roztoku křemičitanů vodou.
- Kalibrační roztoky – připraveny zředěním zásobního roztoku křemičitanů vodou.
- Roztok k čištění průtokové sestavy – vodný roztok hydroxidu sodného a dihydrátu disodné soli kyseliny ethylendiamintetraoctové.

**Přístrojové schéma metody FIA pro stanovení rozpuštěných křemičitanů s fotometrickou detekcí**



N – nosný proud (voda)

R1 – roztok molybdenanu

R2 – roztok kyseliny šťavelové

R3 – roztok chloridu cínatého

1 – čerpadlo

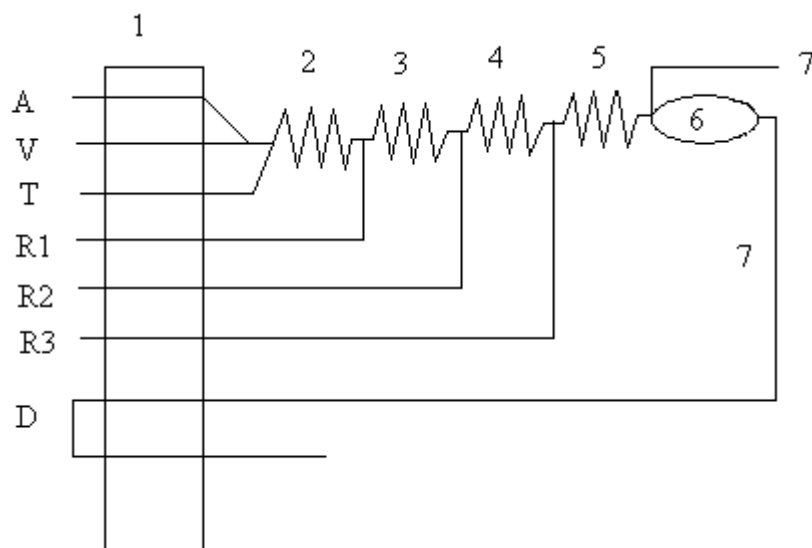
2 – vstřikovací ventil

3,4,5 – reakční spirála

6 – spektrofotometr

7 – odpad

### Přístrojové schéma metody CFA pro stanovení rozpuštěných křemičitanů s fotometrickou detekcí



A – vzduch

V – vzorek

T – roztok tenzidu

R1 – roztok molybdenanu

R2 – roztok kyseliny šťavelové

R3 – roztok chloridu cínatého

1 – čerpadlo

2, 3, 4, 5 – reakční spirála

6 – detektor

7 – odpad

### 2.2.1. Ostatní stanovení křemičitanů v průtokových systémech

Vzorek	Činidla	Detekce	Detekční limit	Prac. rozsah	Počet vz./h	Lit.
Buněčné kultivační médium a vzorky z prostředí	Molybdenan		1 mg/l	5 – 50 mg/l	40	[11]
Bojlerová voda v elektrárnách		Spektrofotometr		0,05 – 24 mg/l	60 - 120	[12]
Voda	Molybdenan	LED - fotometr				[13]
Ultračistá voda	Interakce molybdátokřemičitanu a rhodaminu B v prostředí HNO <sub>3</sub>	Měření fluorescenční síly excitace i emise při 560 nm 580 nm	0,06 ng/cm <sup>3</sup>	0,1 – 5 ng/cm <sup>3</sup>		[14]
Voda	Molybdenan amonný, luminol	Chemiluminiscenční	0,35 µg/l	0,35 – 140 µg/l	80	[15]
Ultračistá voda	Molybdátokřemičitan, malachitová zeleň, methylcellosolve	Spektrofotometr při 627 nm	10 pg/ml	do 0 25 µg/l		[16]

V metodách [11], [12] a [13] byly společně s křemičitany stanovovány také fosforečnany. Při stanovení SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> metodou [11] byla interference PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> iontů odstraněna 10 % roztokem kyseliny šřavelové a interference SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> při stanovení PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> roztokem molybdenanu amonného (5 mmol/l) v kyselině dusičné (0,2mol/l).

Stanovení SiO<sub>3</sub><sup>2-</sup> v ultračistých vodách [14] a [16] je založeno na tvorbě iontových asociátů..

## **2.3. Stanovení veškerých kyanidů a volných kyanidů kontinuální průtokovou analýzou (ČSN EN ISO 14403)**

### **Princip stanovení veškerých kyanidů**

Komplexně vázané kyanidy se rozloží UV zářením v kontinuálně proudícím toku při hodnotě pH 3,8. Použije se UV-B lampa (312nm) a rozkladná spirála z borokřemičitého skla, která odfiltruje UV záření vlnové délky menší než 290 nm. Tak se předejde konverzi thiokyanatanů na kyanidy. Lze také použít dlouhovlnnou UV lampu (351nm), která neemituje záření kratší než 290 nm a je vybavena rozkladnou spirálou z křemenného skla nebo polytetrafluorethenu. Kyanovodík přítomný při hodnotě pH 3,8 je separován on-line destilací při teplotě 125 °C nebo plynovou difuzí hydrofobní membránou při teplotě 30 °C. Kyanovodík se pak stanoví spektrofotometricky reakcí kyanidu s chloraminem T za vzniku chlorkyanu. Ten reaguje s kyselinou pyridin-4-karboxylovou a s kyselinou 1,3-dimethylbarbiturovou za vzniku červeného zbarvení.

### **Princip stanovení volných kyanidů**

Při stanovení koncentrace volných kyanidů je UV lampa vypnuta. Během destilace při hodnotě pH 3,8 k separaci přítomného kyanovodíku se k proudu vzorku přidá roztok síranu zinečnatého, kterým se přítomné kyanidy železa vysráží jako komplexní sloučeniny zinku.

### **Rušivé vlivy**

- a) Oxidačních činidel – rozkládají většinu kyanidů, jejich přítomnost se zkouší jodoškrobovým papírkem.
- b) Sulfidů – ruší v koncentraci vyšší než 60 mg/l, jejich přítomnost se zkouší reagenčním papírkem s octanem olovnatým.
- c) Další – soli v koncentracích vyšších než 10 g/l mohou ucpávat destilační spirálu, nerozpuštěné látky ve vzorku mohou ucpávat transportní hadičky a rušit spektrofotometrické měření, thiokyanatany mohou slabě rušit.

## Chemikálie a činidla

KCN,  $K_2Zn(CN)_4$  a jejich roztoky a odpady jsou toxické a musí být náležitě odstraňovány.

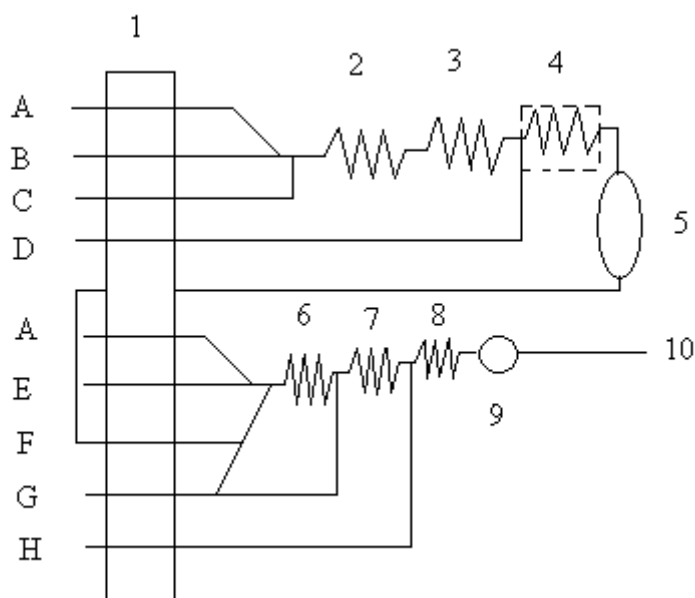
Používají se pouze chemikálie zaručené analytické jakosti.

- Kyanid draselný, zásobní roztok,  $c(CN^-) = 100 \text{ mg/l}$  – připraven z kyanidu draselného a z roztoku hydroxidu sodného,  $c(NaOH) = 0,01 \text{ mol/l}$ . Lze použít také
- Tetrakyanozinečnan draselný, roztok,  $c(CN^-) = 1000 \text{ mg/l} \pm 2 \text{ mg/l}$  – komerčně dostupný.
- Kyanidy, roztok I,  $c(CN^-) = 10 \text{ mg/l}$  – připraven ze zásobního roztoku kyanidu draselného, roztoku tetrakyanozinečnanu draselného a roztoku hydroxidu sodného,  $c(NaOH) = 0,01 \text{ mol/l}$ .
- Kalibrační roztoky – připraveny ředěním roztoku kyanidu I roztokem hydroxidu sodného,  $c(NaOH) = 0,01 \text{ mol/l}$ .
- Tlumivý roztok ( $pH = 3,8$ ) pro destilační metodu a metodu plynové difuze – vodný roztok kyseliny citronové (monohydrát) a roztoku hydroxidu sodného,  $c(NaOH) = 2,5 \text{ mol/l}$ . Je-li to nutné, upraví se  $pH$  kyselinou chlorovodíkovou,  $c(HCl) = 1 \text{ mol/l}$  nebo roztokem hydroxidu sodného,  $c(NaOH) = 1 \text{ mol/l}$  na 3,8.
- Síran zinečnatý, roztok (pouze pro destilační metodu) – vodný roztok heptahydrátu síranu zinečnatého.
- Jímací roztok (pouze pro plynovou difuzi) – roztok hydroxidu sodného,  $c(NaOH) = 0,1 \text{ mol/l}$ .
- Tlumivý roztok pro konečné spektrofotometrické stanovení,  $pH = 5,2$  – vodný roztok hydroxidu sodného a hydrogenftalanu draselného a roztok tenzidu. Je-li třeba, upraví se hodnota  $pH$  kyselinou chlorovodíkovou,  $c(HCl) = 1 \text{ mol/l}$  nebo roztokem hydroxidu sodného,  $c(NaOH) = 1 \text{ mol/l}$  na 5,2.
- Trihydrát chloraminu T, roztok – vodný roztok trihydrátu chloraminu T.
- Vybarvovací činidlo – vodný roztok hydroxidu sodného, kyseliny 1,3-dimethylbarbiturové a kyseliny pyridin-4-karboxylové. Je-li třeba, upraví se hodnota  $pH$  stejně jako u tlumivého roztoku pro konečné spektrofotometrické stanovení. Roztok se filtruje přes skládaný filtr.



- Thiokyanatan, roztok standardu, vypočtená koncentrace kyanidů:  
 $c(\text{CN}) = 100 \text{ mg/l}$  – připraven z roztoku hydroxidu sodného,  $c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol/l}$  a thiokyanatanu draselného.
- Hexakynoželezitan draselný, roztok standardu (červená krevní sůl), vypočtená koncentrace kyanidů:  $c(\text{CN}) = 10 \text{ mg/l}$  – připraven z roztoku hydroxidu sodného,  $c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol/l}$  a hexakynoželezitanu draselného.
- Proplachovací roztok – vodný roztok tenzidu.
- Kyselina askorbová
- Práškový uhličitan olovnatý

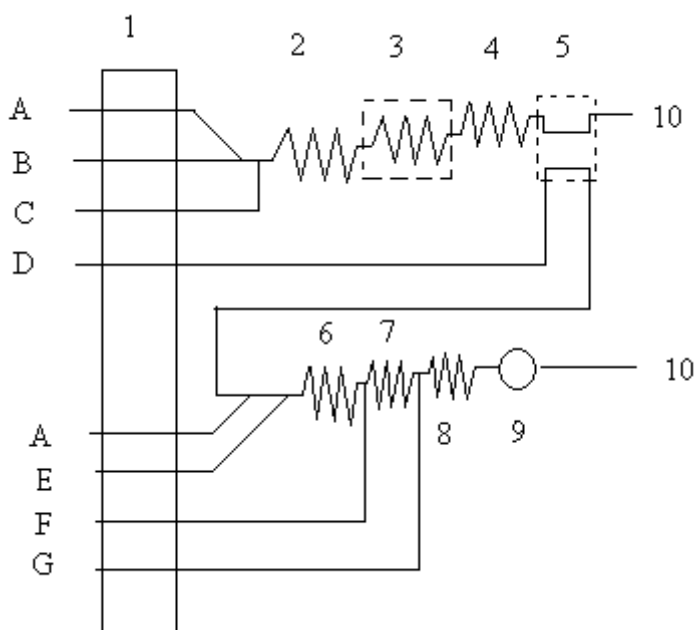
### Přístrojové schéma metody CFA pro spektrofotometrické stanovení kyanidů s destilací



- A – segmentační plyn
- B – tlumivý roztok pro destilaci
- C – vzorek
- D – roztok síranu zinečnatého
- E – tlumivý roztok pro konečné spektrofotometrické stanovení
- F – opakovaný vzorek
- G – roztok trihydrátu chloraminu T
- H – vybarvovací činidlo
- 1 – čerpadlo
- 2, 6, 7 – reakční spirála

- 3 – zařízení pro rozklad UV zářením
- 4, 8 – ohřívací lázeň
- 5 – destilační přístroj
- 9 – detektor
- 10 – odpad

**Přístrojové schéma metody CFA pro spektrofotometrické stanovení kyanidů se separací plynovou difuzí**



- A – segmentační plyn
- B - vzorek
- C – tlumivý roztok pro plynovou difuzi
- D – jímací roztok pro plynovou difuzi
- E – tlumivý roztok pro konečné spektrofotometrické stanovení
- F – roztok trihydrátu chloraminu T
- G – vybarvovací činidlo
- 1 – čerpadlo
- 2, 6, 7 – reakční spirála
- 3 – zařízení pro rozklad UV zářením
- 4, 8 – ohřívací lázeň
- 5 – zařízení pro plynovou difuzi
- 9 – detektor
- 10 - odpad

**Stanovení veškerých kyanidů a volných kyanidů lze provést též kontinuální průtokovou analýzou (CFA) s plynovou difuzí a amperometrickou detekcí.**

Výhodou této detekce je, že se lze vyhnout použití toxických a nebezpečných látek a citlivost metody je zlepšena na nižší úroveň  $\mu\text{g/l}$ .

### 2.3.1. Ostatní stanovení kyanidů v průtokových systémech

Vzorek	Činidlo	Detekce	Detekční limit	Prac. rozsah	Počet vz./h	Lit.
Voda	o-phthalaldehyd, glycin	Fluorescenční – detekce isoindolového derivátu	0,4 ng/ml	0,4 – 40 ng		[17]
Odpadní voda	Cu-calcein komplex	Fluorescenční	$5 \cdot 10^{-4}$ mM		10	[18]
Voda	Kyselé prostředí s UV zářičem, uvolněný HCN je sbírán do roztoku NaOH	Potenciometrická – iontově selektivní elektroda	0,1 $\mu\text{g/l}$	0,05 – 50 mg/l	40	[19]
Odpadní voda průmysl.čistíren vod	Kyselé prostředí → přeměna na HCN	Amperometrická				[20]
Lidské sliny, roztok pralidoxinu	Měď, DPQH, chloroform, formaldehyd	Spektrofotometr	0,004 mg/l	0 – 3 mg/l	60	[21]
Roztoky pro extrakci vzácných kovů		Potenciometry různých typů		$10^{-4}$ – 1 mol/l	20	[22]
Voda	Alkalické médium a $\text{Cu}^{2+}$ oxidují thiamin na thiochrom	Fluorescenční detekce redukováného produktu $[\text{Cu}^+(\text{CN}^-)_n]^{1-n}$		0,02 – 2,5 mg/l	120	[23]
Průmyslová odpadní voda	$\text{CdCO}_3$ , NaOH jako nosný proud	PAS – detekce Cd- $\text{CN}^-$ komplexů	0,2 mg/l	do 15 mg/l	72	[24]

Plná krev		Chemiluminiscenční	$2,3 \times 10^{-7}$ mol/l	$5,0 \times 10^{-7}$ – $5,0 \times 10^{-5}$ mol/l		[25]
-----------	--	--------------------	-------------------------------	---------------------------------------------------------	--	------

Použití velmi citlivého FIA systému pro nepřetržité monitorování  $\text{CN}^-$  [17] je založeno na reakci o-phthalaldehydu a kyanidu v přítomnosti glycinu. Síla fluorescence vzniklých isoindolových derivátů je přímo úměrná koncentraci  $\text{CN}^-$ .

Metoda [18] byla použita pro stanovení  $\text{CN}^-$  ve vzorcích z průmyslových bioreaktorů, za účelem ohodnocení jejich účinnosti v degradaci toxického  $\text{CN}^-$  v metalurgických odpadních vodách.

Největší počet vzorků stanovených za hodinu byl dosažen fluorimetrickým stanovením volných kyanidů FIA metodou [23], založenou na oxidaci nefluorescenčního thiaminu na fluorescenční thiochrom v alkalickém médiu za přítomnosti mědi.

Za zmínku také stojí stanovení  $\text{CN}^-$  společně s  $\text{SCN}^-$  rozpouštěcí extrakcí se spektrofotometrickou detekcí [21]. Barevné produkty reakce  $\text{CN}^-$  a  $\text{SCN}^-$  s mědí a 2,2'-dipyridyl-2-quinolyldiazonem jsou extrahovány do chloroformu. Stanovení  $\text{SCN}^-$  v přítomnosti  $\text{CN}^-$  je dokončeno po pozdějším maskování  $\text{CN}^-$  formaldehydem.

## **2.4. Stanovení amoniakálního dusíku průtokovou analýzou (FIA a CFA) se spektrofotometrickou detekcí (ČSN EN ISO 11732)**

### **2.4.1. Stanovení amoniakálního dusíku průtokovou injekční analýzou (FIA) a spektrofotometrickou detekcí (ČSN EN ISO 11732)**

#### **Princip**

Zkoušený vzorek obsahující amoniak a amonné ionty se vstříkuje pomocí vstříkovacího ventilu do kontinuálně proudícího nosného roztoku, kde se mísí s kontinuálně proudícím tokem alkalického roztoku. Vzniklý amoniak se oddělí od roztoku v difuzní kyvetě průchodem hydrofobní polopropustnou membránou a je zaveden do proudícího toku akceptoru, ve kterém je obsažen indikátor pH. V důsledku změny hodnoty pH změní indikátor zbarvení; barevná změna je nepřetržitě zaznamenána průtokovým spektrofotometrem.

#### **Rušivé vlivy**

Těkavé aminy difundují membránou a působí posun hodnoty pH – vzorek s upravenou hodnotou pH na 5,8 je nutno před rozborem předestilovat.

U silně kyselých nebo tlumených roztoků nedojde k úplnému převedení amoniakálního dusíku na amoniak (vzorek nedosáhne pH minimálně 12 po přidavku alkal. činidla) – pH vzorku se upravuje na hodnotu 3 – 5 přidavkem roztoku hydroxidu sodného.

Rušivý vliv kovových iontů, které se sráží jako hydroxidy (Cu, Zn, Fe, Ca, Mg a Al) se odstraní přidavkem vhodného komplexačního činidla (disodná sůl kyseliny ethylendinitrilotetraoctové) k alkalickému reakčnímu roztoku.

Vzorky obsahující sole v koncentraci > 10 g/l se před stanovením ředí.

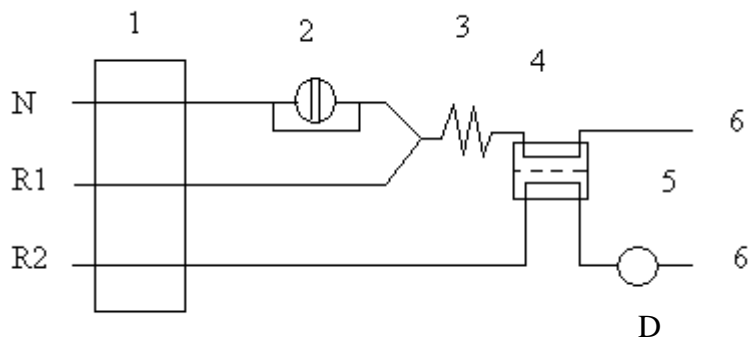
Vzorky obsahující nerozpuštěné látky se před stanovením zfiltrují (riziko ucpání soustavy hadiček).

## Chemikálie a činidla

Používají se chemikálie zaručené analytické jakosti.

- Směsný indikátor – suchá směs, připravena z bromkrezolové červeně, bromthymolové modře, krezolové červeně a chloridu draselného.
- Nosný roztok – voda zbavená plynů za sníženého tlaku.
- Alkalické činidlo – vodný roztok monohydrátu disodné soli EDTA, kyseliny borité (95% m/m) a roztoku hydroxidu sodného  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/l}$ . Roztok se zbaví plynů filtrací membránovým filtrem.
- Roztok indikátoru 1 – vodný roztok roztoku hydroxidu sodného  $c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol/l}$  (m/m), ethanolu (95% m/m) a směsného indikátoru.  
Pro úpravu barvy na světle oranžovočervenou se po kapkách přidá roztok kyseliny chlorovodíkové  $c(\text{HCl}) = 1,0 \text{ mol/l}$ . Nerozpuštěné částice se odfiltrují.
- Roztok indikátoru 2 – připraven z roztoku indikátoru 1, vody a roztoku hydroxidu sodného  $c(\text{NaOH}) = 0,01 \text{ mol/l}$ . Roztok se zbaví plynů a filtruje membránovým filtrem.
- Amonné ionty, zásobní roztok,  $c(\text{N}) = 1000 \text{ mg/l}$  – vodný roztok chloridu amonného a kyseliny sírové,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$ . (pH 2)
- Amonné ionty, standardní roztok I,  $c(\text{N}) = 100 \text{ mg/l}$  – připraven ze zásobního roztoku amonných iontů a vodného roztoku kyseliny sírové,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$ . (pH 2)
- Amonné ionty, zásobní roztok II,  $c(\text{N}) = 10 \text{ mg/l}$  – připraven ze zásobního nebo standardního roztoku I amonných iontů a vodného roztoku kyseliny sírové,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$ . (pH 2)
- Kalibrační roztoky – připraveny ředěním standardního roztoku I nebo II amonných iontů.

## Přístrojové schéma metody FIA pro stanovení amoniakálního dusíku



N – nosný roztok

R1 – roztok alkalického činidla

R2 – roztok indikátoru amonných iontů

D – detektor

1 – čerpadlo

2 – vstřikovací ventil

3 – reakční spirála

4 – jednotka pro difuzi plynu

5 – PTFE membrána

6 – odpad

## **2.4.2. Stanovení amoniakálního dusíku nepřetržitou průtokovou analýzou (CFA) a spektrofotometrickou detekcí (ČSN EN ISO 11732)**

### **Princip**

Amoniak a amonné ionty přítomné ve vzorku reagují v kontinuálně protékajícím proudu nosiče děleného plynem v alkalickém roztoku s chlornanem, který byl předtím uvolněn z dichlorisokyanuranu. Vzniklý chloramin reaguje za katalýzy nitroprussidu se salicylanem při teplotách 37 °C až 50 °C za vzniku modrozeleného indofenolového barviva, jehož absorbance se měří v průtočné kyvetě spektrofotometru při 640 nm až 660 nm.

### **Rušivé vlivy**

Aminy nízkých relativních molekulových hmotností reagují podobně jako amonné ionty, což vede ke zvýšeným výsledkům.

Rušivé vlivy se projeví, pokud reakční směs po přidavku všech roztoků činidel nedosáhne hodnoty pH nejméně 12,6 – především u silně kyselých a tlumených vzorků, které mají být před rozborem přibližně neutralizovány.

Malou reprodukovatelnost působí kovové ionty vysokých koncentrací s tendencí srážet se jako hydroxidy.

K odstranění rušivé organické matrice (vysokomolekulární sloučenina) je možno vzorek dialyzovat nebo vzorek zfiltrvat aktivním uhlím za předpokladu, že koncentrace amonných iontů se v důsledku použití tohoto způsobu nezmění.

Vzorky obsahující nerozpuštěné látky se filtrují nebo dialyzují.

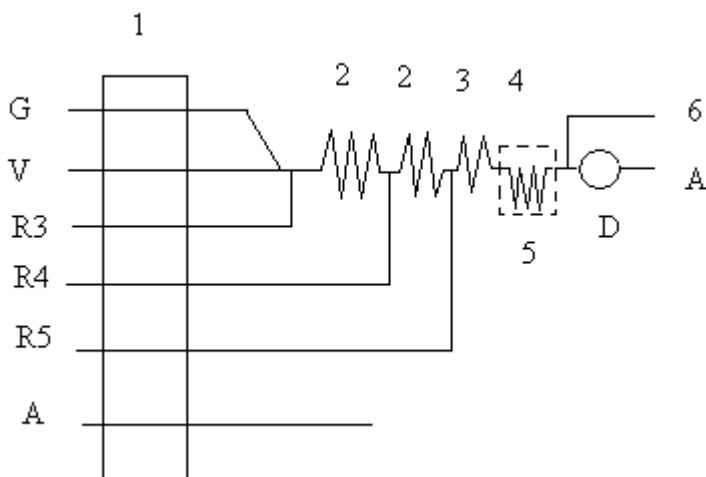


## Chemikálie a činidla

Spolu s chemikáliemi uvedenými v 2.4.1. se používají dále uvedené chemikálie zaručené analytické čistoty:

- Citranový tlumivý roztok – vodný roztok citranu trisodného dihydrátu a polyethylenglykol dodecyletheru.
- Ředicí roztok – při použití dialyzátoru je třeba tlumivý roztok, např. citranový, k průběžnému ředění lze používat tlumivý roztok vody.
- Salicylan sodný, roztok – vodný roztok salicylanu sodného, nitroprussidu sodného dihydrátu a polyethylenglykol dodecyletheru.
- Dichlorisokyanuran sodný, roztok – vodný roztok dichlorisokyanuranu sodného dihydrátu a hydroxidu sodného  $c(\text{NaOH}) = 5 \text{ mol/l}$ .

## Přístrojové schéma metody CFA pro stanovení amoniakálního dusíku



G – segmentační plyn

V – vzorek

R3 – citranový tlumivý roztok

R4 – salicylan sodný

R5 – dichlorisokyanuran sodný

A – nesegmentovaná reakční směs odcházející z detektoru a vracející se k čerpadlu

1 – čerpadlo

2, 3, 4 – reakční spirála

5 – termostat

6 – dialyzační jednotka

### 2.4.3. Ostatní stanovení amoniakálního dusíku v průtokových systémech

Vzorek	Činidla	Detekce	Detekční limit	Pracovní rozsah	Počet vz./h	Lit.
Voda		Fotometr	25 µg/l		60	[26]
Odpadní voda	Peroxisíran/UV fotooxidace	Spektrofotometr – detekce NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> vzniklého oxidací NH <sub>3</sub>				[27]
Mořská voda	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> oxidován chlornanem v přít. KBr na NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> , ten reaguje s N-(1-naftyl)ethylendiamin dihydrochloridem a sulfanylamidem	Spektrofotometr – měří absorbanci azobarviva	26 µg/l		10	[28]
Vzduch		Elektrovodivostní senzor	do 1 ppm	9,8 – 0,3 ppm		[29]
Farmaceutické produkty, voda	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> redukován NaOH na NH <sub>3</sub>	UV/VIS spektrofotometr – měří absorbanci při 194 nm	8 µg/ml	10 – 650 µg/ml	40	[30]

Stanovení amoniakálního dusíku byla ve většině případů prováděna společně se stanovením dusitanů a dusičnanů. Výjimkou je stanovení amoniak. dusíku ve vzduchu [29], pomocí miniaturizovaného měřicího systému. NH<sub>4</sub><sup>+</sup> je zde redukován na NH<sub>3</sub> a výsledná koncentrace je měřena elektrovodivostním senzorem.

U stanovení NH<sub>4</sub><sup>+</sup> v [26] byla výrazně redukována spotřeba činidel na 25%.

## **2.5. Stanovení fenolů průtokovou analýzou (FIA a CFA) (ČSN EN ISO 14402)**

### **2.5.1. Stanovení fenolů (bez destilace) po extrakci (ČSN EN ISO 14402)**

#### **Princip**

Vzorek je přiváděn do kontinuálně protékajícího nosného roztoku a mísen s rovněž kontinuálně protékajícími roztoky 4-aminoantipyrinu a peroxodisíranu draselného. Fenolové sloučeniny přítomné ve vzorku jsou oxidovány peroxodisíranem draselným a vzniklé chinony reagují se 4-aminoantipyrinem na barevné kondenzační produkty. Tyto produkty se z vodné fáze extrahují v průtočném extraktoru do trichlormethanu. Trichlormethanová fáze se oddělí vhodným separátorem (např. hydrofobní semipermeabilní membránou). Absorbance organické fáze se změří v průtočné kyvetě spektrofotometru při 470 nm až 475 nm.

#### **Rušivé vlivy**

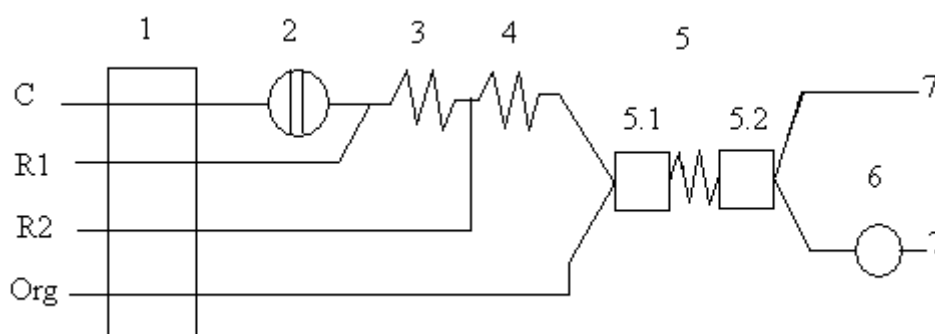
- a) Chemické – aromatické aminy také tvoří za běžných reakčních podmínek kondenzační produkty se 4-aminoantipyrinem, k rušivému působení dochází, jestliže pH vzorku po přidavku roztoků činidel nedosáhne hodnoty 10,0 až 10,5 (zvláště u silně kyselých, silně alkalických a tlumených roztoků – před přidavkem roztoků činidel se hodnota pH vzorku upraví na 5 až 7).
- b) Fyzikální, vyvolané FIA a CFA – vzorky obsahující nerozpuštěné látky je třeba před stanovením filtrovat, u zbarvených roztoků je třeba ověřit, zda se barva extrahuje do trichlormethanu, detergenty v odpadní vodě mohou rušit segmentaci a separaci fází (tvorbou pěny).

#### **Chemikálie**

Používají se chemikálie zaručené analytické jakosti. Roztoky používané v průtokovém systému musí být zbaveny plynů. Doporučuje se odplyňovat vzorky za sníženého tlaku, neboť tímto postupem se roztoky současně čistí.

- Tlumivý roztok – roztok hydrogenuhličitanu sodného, kyseliny borité a hydroxidu draselného ve vodě.
- Nosný roztok – voda zbavená plynů za sníženého tlaku.
- 4-aminiantipyrin, roztok I – připraven z 4-aminoantipyrinu a tlumivého roztoku, roztok se zbaví plynů např. membránovou filtrací.
- Peroxodisíran draselný, roztok – roztok peroxodisíranu draselného ve vodě, pH upraveno roztokem hydroxidu draselného  $c(\text{KOH}) = 1,0 \text{ mol/l}$  na hodnotu 11, roztok se zbaví plynů např. membránovou filtrací.
- Trichlormethan – zbaví se plynů buď membránovou filtrací nebo odplyněním v ultrazvukové lázni po dobu 3 minut.
- Fenol, zásobní roztok,  $c = 1000 \text{ mg/l}$  – vodný roztok fenolu.
- Fenol, standardní roztok I,  $c = 10 \text{ mg/l}$  – připraven ze zásobního roztoku a vody.
- Fenol, standardní roztok II,  $c = 1 \text{ mg/l}$  – připraven ze standardního roztoku I a vody.
- Kalibrační roztoky – připraveny ředěním standardního roztoku I nebo II.
- Kyselina boritá
- Ethanol, 96%
- 2-propanol, 100%
- Kyselina sírová,  $c(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,84 \text{ g/ml}$
- Kyselina chlorovodíková, 50% roztok

### Přístrojové schéma metody FIA pro stanovení fenolů po extrakci



C – nosný roztok

R1 – 4-aminoantipyrin, roztok I

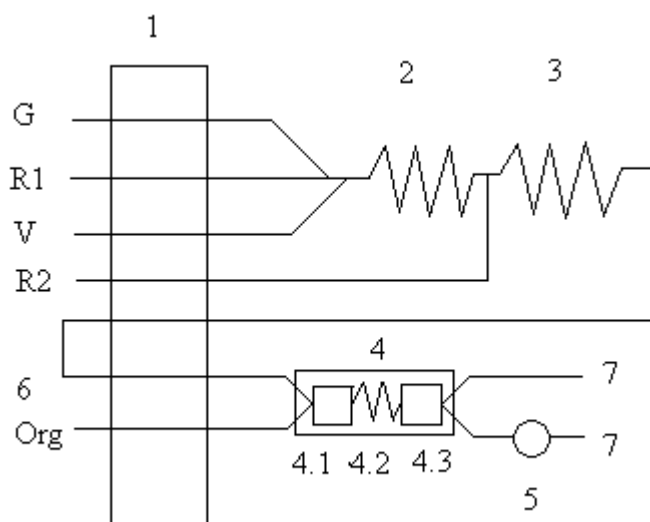
R2 – roztok peroxodisíranu draselného

Org – trichlormethan

1 – čerpadlo

- 2 – vstřikovací ventil
- 3, 4 – reakční spirála
- 5 – extrakční jednotka
- 5.1 – segmentor fází
- 5.2 – separátor fází
- 6 – detektor
- 7 – odpad

### Přístrojové schéma metody CFA pro stanovení fenolů po extrakci



- G – segmentační plyn
- R1 – 4-aminoantipyrin, roztok I
- V – vzorek
- R2 – roztok peroxodisíranu draselného
- Org – trichlormethan
- 1 – čerpadlo
- 2, 3, 4.3 – reakční spirála
- 4 – extrakční jednotka
- 4.1 – segmentor fází
- 4.2 – separátor fází
- 5 – detektor
- 6 – opakovaný vzorek
- 7 – odpad

## 2.5.2. Stanovení fenolů (bez extrakce) po destilaci (ČSN EN ISO 14402)

### Princip

Vzorek se přivádí do kontinuálně protékajícího nosného roztoku, mísí se s kyselinou fosforečnou a souběžně destiluje při hodnotě pH 1,4. Destilát, který obsahuje fenolové látky těkající s vodní párou, se pak mísí s kontinuálně protékajícími roztoky 4-aminoantipyrinu a hexakynoželezitanu daselného. Hexakynoželezitan oxiduje fenolové látky v destilátu a vzniklé chinony reagují se 4-aminoantipyrinem na žlutě zbarvené kondenzační produkty, které se spektrofotometricky měří v průtokovém spektrofotometru při 505 nm až 515 nm.

### Rušivé vlivy

- a) Chemické – při pH 4 přecházejí do destilátu také aromatické aminy a za daných reakčních podmínek tvoří kondenzační produkty se 4-aminoantipyrinem. Protože jde výhradně o stanovení fenolů těkajících s vodní párou, destiluje se při pH 1,4.
- b) Fyzikální, vyvolané FIA a CFA – překročí-li obsah solí ve vzorku 10 g/l, ředí se roztok vodou (může se ucpávat destilační kapilára, vzorky obsahující nerozpuštěné látky je třeba před stanovením filtrovat, detergenty v odpadní vodě mohou rušit destilaci těkavých fenolů s vodní párou (tvorbou pěny).

### Chemikálie

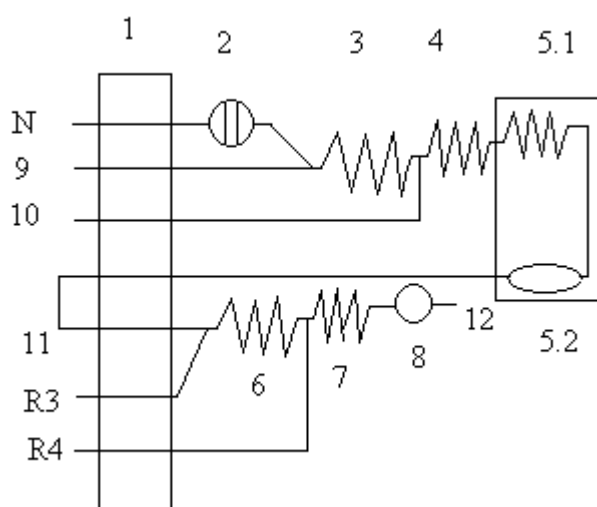
Používají se chemikálie zaručené analytické jakosti. Roztoky používané v průtokovém systému musí být zbaveny plynů. Doporučuje se odplyňovat vzorky za sníženého tlaku, neboť tímto postupem se roztoky současně čistí.

Kromě činidel uvedených u stanovení fenolů (bez destilace) po extrakci jsou zapotřebí ještě:

- Destilační činidlo – vodný roztok kyseliny fosforečné, 85%, roztok se zbaví plynů např. membránovou filtrací.
- Nosný roztok – voda zbavená plynů za sníženého tlaku.

- 4-aminoantipyrin, roztok II – připraven z vodného roztoku 4-aminoantipyrinu a roztoku tenzoru – polyethenglykoldodecylether, 30% (hmotnostní zlomek), roztok se zbaví plynů např. membránovou filtrací.
- Hexakynoželezitan draselný, roztok – roztok hexakynoželezitanu draselného, kyseliny borité a chloridu draselného ve vodě, roztokem hydroxidu draselného  $c(\text{KOH}) = 1,0 \text{ mol/l}$  se upraví pH na hodnotu 10,3, roztok se zbaví plynů např. membránovou filtrací.

### Přístrojové schéma kombinované sestavy FIA/CFA pro stanovení fenolů po destilaci



N – nosný roztok

R3 – 4-aminoantipyrin

R4 – roztok  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$

1 – čerpadlo

2 – vstřikovací ventil

3, 4, 6, 7 – reakční spirála

5.1 – vyhřívací lázeň  $155 \text{ }^\circ\text{C}$

5.2 – destilační jednotka

8 – detektor

9 – destilační činidlo

10 – segmentační plyn (vzduch)

11 – opakovaný vzorek

12 – odpad

### 2.5.3. Ostatní stanovení fenolů v průtokových systémech

Vzorek	Činidlo	Detekce	Detekční limit	Pracovní rozsah	Počet vz./h	Lit.
Voda		Luminiscenční		0,5 – 30 μg/l		[31]
Voda	KMnO <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Chemiluminiscenční	5 ng/ml		12 /60	[32]
Voda	NaCl, KNO <sub>3</sub> , NaOH	Amperometricky – uhlíková elektroda při 0,6 V	0,9 mg/l	1 – 50 mg/l	5	[33]
Voda	Organ.rozp., NaOH	Fotodiodearray detektor		0,4 – 4,6 mg/l (2-NF) 0,6 – 11,2 mg/l (3-NF) 55,6 – 938 mg/l (4-NF)	4	[34]
	Protilátka	Fluorescenční, detekce komplexu Ag - Ab	0,5 μg/l (4-NF)	5 – 1000 μg/l (4-NF)	30	[35]
	HBrO <sub>3</sub>	Biamperometricky		0,05 – 8 mug/l	70	[36]
Voda	Anhydrid kyseliny octové, K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> pufr	Hmotnostní spektrometr	0,5 -20 mug/l		6	[37]
Voda		Spektrofotometr	10 mug/l	0,1 – 1,0 mg/		[38]
Odp. voda	Oxidace fenolu a redukce MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> na platinové elektrodě	Biamperometricky	4.10 <sup>-7</sup> M	1.10 <sup>-6</sup> - 1.10 <sup>-4</sup> M	180	[39]



Voda	Anhydrid kyseliny octové, NaCl	Amperometricky, uhlíková elektroda při 0,62 V	25 µg/l	50 – 1000 µg/l	4	[40]
Voda	Fotooxidace fenolu volnými radikály kyslíku, luminol	Chemiluminiscenční	1 µM			[41]
Víno	KMnO <sub>4</sub>	Chemiluminiscenční	4.10 <sup>-10</sup> - 7.10 <sup>-7</sup> M			[42]
Voda	Alkalický nosný roztok	Měření absorbance při 237 nm	V některých případech blízko 1 ng/ml			[43]
	4-aminoantipyrimin v alkal.médiu s K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]	Spektrofotometr	1 mug/l	10 – 100 mug/l	90	[44]
Odp., podz. voda	KMnO <sub>4</sub> v kyselém médiu	Chemiluminiscenční	5,0 ng/ml	1,0 – 20 ng/ml		[45]
	4-aminoantipyrimin, NaOH					[46]

Stanovení fenolů [32] vyniká díky použití elektromagnetických ventilů a přímé chemiluminiscenční detekce velmi nízkou spotřebou činidel, nízký detekční limit je dán použitím prekoncentračního sloupce naplněného XAD-4 pryskyřicí. S jeho použitím ale klesá výkonnost metody.

Metoda [34] je kombinací SIA a liquid - liquid extrace, zahrnuje extrakci fenolu do organického rozpouštědla adherovaného na povrchu extrakční cívky a zpětnou extrakci fenolu do malého množství roztoku NaOH. Metodou byly stanovovány 2-nitrofenol, 3-nitrofenol a 4-nitrofenol.

Průtoková imunoanalýza [35] byla použita k monitorování 4-nitrofenolu. Principem je kompetice značeného 4-nitrofenolu s analytem o omezený počet vazebných protilátkových míst.

FIA MIMS spojená s přímou derivatizací [37] umožňuje rychlé, přesné, citlivé a téměř bez interferencí stanovení fenolických směsí (fenol, 2-methylfenol, 2,4-dichlorfenol, ...). Metoda je méně náročná na čas a lidskou práci.

Vyšší citlivost a nižší spotřebu činidel vykazuje metoda [38].

Jednoduché a ekonomické je stanovení celkových fenolů v odpadní vodě FIA a biamperometrickým detektorem [39]. Vyniká vysokou výkonností.

Metodou [42] byly stanovovány fenolové antioxidanty ve víně – quercetiny, katechiny, epikatechiny, ...

Zlepšený průtokový systém pro stanovení fenolů [44] používá 100 cm optickou dráhu a vykazuje 80× vyšší citlivost a 200× nižší spotřebu činidel než systém s 1 cm průtokovou kvyetou.

### **3. PRAKTICKÁ ČÁST**

V rámci získání informací o stanovení iontů uvedených v této práci v praxi jsem navštívila laboratoř firmy 1. Středočeská Vodárenská, a.s., Provoz Příbram, Novohospodská 93, Příbram IX, 261 01.

Laboratoř provádí hodnocení pitné a odpadní vody. Z požadovaných iontů však stanovuje pouze chloridy a amoniakální dusík. Laboratoř není kromě Spekolu vybavena žádnými přístroji, všechna stanovení se zde provádí jednoduchými titračními metodami a spektrometricky. Důvodem je spolehlivost metod a nízké finanční náklady na provoz. Vzorky vyžadující složitější analýzu posílá laboratoř do Prahy.

#### **3.1. Stanovení chloridů**

**Argentometrické stanovení s chromanovým indikátorem (metoda podle Mohra) – dle ČSN ISO 9297**

Chloridy se titrují standardním odměrným roztokem dusičnanu stříbrného v roztoku, jehož hodnota pH je 5,0 až 9,5, za vzniku málo rozpustného chloridu stříbrného, který se kvantitativně sráží. Malý přebytek stříbrných iontů dává s chromanovými ionty, které byly přidány jako indikátor, červenohnědé zbarvení chromanu stříbrného. Reakce se používá k indikaci bodu ekvivalence.

#### **3.2. Stanovení amoniakálního dusíku**

**Stanovení dle ČSN ISO 7150 - 1**

Reakcí amoniaku, chlornanu a salicylanu vznikají sloučeniny indofenolového typu. V alkalickém prostředí jsou disociovány na intenzivně modré indofenolové barvivo, jehož absorbance je měřena při 655 nm.

Reakce je katalyzována dihydrátem nitrosopentakyanoželezitanu sodného (nitroprussid sodný).

## 4. ZÁVĚR

Na základě mnou zjištěných informací, o stanovení jednotlivých iontů průtokovými metodami jsem dospěla k těmto závěrům:

### Chloridy

- nejnižší detekční limit vykazuje FIA metoda používající  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  [2] – shodná s metodou uvedenou v platné normě a metoda FIA s potenciometrickou detekcí [9]
- nejvýkonnější je FIA spektrofotometrická metoda využívající epoxidovou pryskyřici s  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  [8] – 100 vzorků/h, vysoký výkon má i FIA metoda používající  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  [2] nebo plynová difuzní průtoková injekční metoda s amperometrickou detekcí [4] (60 vzorků/h)
- mikrodialyzační separační jednotka s integrovanou potenciometrickou detekcí [7] vyniká miniaturní velikostí, nízkou spotřebou činidel a vysokou výkonností

### Křemičitany

- ve většině případů stanovovány metodou používající molybdenan – shodně s metodou uvedenou v platné normě
- velmi nízký detekční limit vykazuje průtoková injekční fluorimetrická metoda [14], založená na tvorbě iontových asociátů mezi molybdatokřemičitanem a rhodaminem B –  $0,06 \text{ ng/cm}^3$  a průtoková injekční metoda s luminol chemiluminiscenční detekcí [15] –  $0,35 \text{ } \mu\text{g/l}$
- metoda [15] patří rovněž spolu s FIA spektrofotometrií [12] k metodám nejvýkonnějším
- stopped-FI-systém [13] je jednoduchý ručně ovládaný systém pro stanovení křemičitanů společně s fosforečnany

### Kyanidy

- nejnižší detekční limit vykazuje extrakční FI spektrofotometrické stanovení  $\text{CN}^-$  a  $\text{SCN}^-$  [21] –  $0,004 \text{ mg/l}$ , k tvorbě barevných komplexů je zde využita měď a DPQH, metoda má rovněž poměrně dobrou výkonnost

- dobrou metodou ze zdá být též FIA-plamenová atomová absorpční spektrometrie, využívající jako náplň kolony  $\text{CdCO}_3$  [24] – má nízký detekční limit (0,2 mg/l) a výkonnost 72 vzorků/h
- nejvýkonnější je fluorimetrické stanovení FIA [23] – 120 vzorků/h
- velmi citlivý je FIA systém s fluorescenční detekcí isoindolových derivátů [17], slozžící k nepřetržitému monitorování  $\text{CN}^-$  – det.limit 0,4 ng/ml

### **Amoniakální dusík**

- miniaturizovaný měřicí systém pro  $\text{NH}_4^+$  ve vzduchu [29] je citlivý do koncentrace 1 ppm
- nízký detekční limit lze nalézt u SIA pro stanovení  $\text{NH}_4^+$  a  $\text{NO}_3^-$  [30] – 8  $\mu\text{g/ml}$ ,  $\text{NH}_3$  vzniklý redukcí  $\text{NH}_4^+$  je oddělen od kapalné fáze pomocí gas-liquid separátoru a jeho absorbance je měřena v průtokové cele UV/VIS spektrofotometru
- jiná spektrofotometrická detekce FIA [28] je založena na tvorbě azobarviva reakcí dusitanu (vzniká z  $\text{NH}_4^+$  oxidací chlornanem), metoda má ale nízkou výkonnost – pouze 10 vzorků/h
- největší výkonnost má průtokový systém využívající 2 barevné světelné elektrody a fotodiodu [26] – 60 vzorků/h a zároveň je u tohoto stanovení velmi silně redukována spotřeba činidel – na 25 % při stanovení  $\text{NH}_4^+$  a na 45 % při stanovení  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$

### **Fenoly**

- metoda průtokové injekční luminiscence spojená s chromatografií [31] zahrnuje 3 fáze: 1) chromatografickou separaci analyzu, 2) zpětnou extrakci do vodného roztoku a chromatomembránovou separaci vodné a organické fáze; vytvořila základ průtok. inj. metody pro on-line stanovení fenolů v přírodní vodě
- spojení FIA a chromatografie (LC) je rovněž v metodě s přímou chinin – fotooxidací a zhasenou luminol chemiluminiscencí [41]; fotooxidace je způsobena reaktivními radikály kyslíku a dosažena použitím cívkového fotoreaktoru, vyrobeného z fluoroethylen-propylenového kopolymeru, stočeného kolem rtuťové UV/lampy, použitím 2 tandem. cívkových fotoreaktorů lze metodu též použít pro LC separaci fenolů, 4-nitrofenolů a 4-chlorfenolů na koloně s oktadecylsilikagelem

- v průtokovém systému [44] byla použita místo 1 cm kyvety 100 cm optická dráha – metoda vykazuje 80-krát větší citlivost, 200-krát nižší spotřebu činidel, zpracuje 90 vzorků/h
- nejvíce vzorků/h bylo zpracováno FIA s biamperometrickou detekcí [39] – 180 vzorků/h
- FIA MIMS spojená s přímou derivatizací [37] umožňuje rychlé, přesné a citlivé stanovení, derivatizace je prováděna anhydridem kyseliny octové v alkal.prostředí, vzniklé fenolové acetáty prochází membránou přímo do hmotnostního spektrofotometru
- Velký pracovní rozsah (1 – 50 mg/l) a malý detekční limit (0,9 mg/l) vykazuje pervaporační průtoková injekční analýza [33] – vzorek je injikován do proudu NaCl, tento proud je zastaven proudem KNO<sub>3</sub>, v této době fenol přejde přes membránu do komory akceptora, po obnovení toku je koncentrace fenolu detekována amperometricky uhlíkovou elektrodou při 0,6 V

## **5. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK**

CFA – continual flow analysis, kontinuální průtoková analýza

DPQH – 2,2'-dipyridyl-2-quinolyldiazon

FI – flow injection, průtoková injekční

FIA – flow injection analysis, průtoková injekční analýza

FIA MIMS – flow injection analysis membrane introduced mass spectrometry

LC – liquid chromatography, kapalinová chromatografie

MSFA – multisyringe flow analysis, multiinjekční průtoková analýza

PAS – plamenová absorpční spektrometrie

PTFE – polytetrafluorethylen (polytetrafluorethylen)

SIA – sequential injection analysis, sekvenční injekční analýza

## 6. LITERATURA

- [1] Lee, HJ., Pereira, CM., Silva, AF. a Girault, HH.: Pulse amperometric detection of salt concentrations by flow injection analysis using ionodes, *Anal-Chem.* 15 Nov 2000; 72(22): 5562- 5566
- [2] Liu, JF., Jiang, GB.: Evaluation of a reagent.injection flow injection technique for sample background absorption elimination: determination of chloride in cigarettes, *TALANTA* 54 (2): 329-332 APR 12 2001, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [3] van Staden, JF., Tlowana, SI.: Spectrophotometric determination of chloride in mineral and drinking waters using sequential injection analysis, *FRESENIUS JOURNAL OF ANALYTICAL CHEMISTRY* 371 (3): 396-399 OCT 2001, [www.isiknowledge.com/webofscience](http://www.isiknowledge.com/webofscience), leden 2006
- [4] Lolic, A., Nikolic-Mandic, S. a Solic, P.: Optimization and application of the gas-diffusion flow injection method for the determination of chloride *JOURNAL OF THE SERBIAN CHEMICAL SOCIETY* 66 (9): 637-646, 2001,[www.isiknowledge.com/webofscience](http://www.isiknowledge.com/webofscience), leden 2006
- [5] Zenki, M., Iwadou, Y.: Repetitive determination of chloride using the circulation of the reagent solution in closed flow-through system *TALANTA* 58 (6): 1055-1061 DEC 6 2002, [www.isiknowledge.com/webofscience](http://www.isiknowledge.com/webofscience), leden 2006
- [6] Andrade-Eiroa, A., Erustes, J.A., Forteza, R., Cerdá, V., a Lima, JLFC.: Determination of chloride by multisyringe flow injection analysis and sequential injection analysis with potentiometric detection, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [7] Miro, M., Frenzel, W.: A novel flow-through microdialysis separation unit with integrated differential potentiometric detection for the determination of chloride in soil samples , *ANALYST* 128 (10): 1291-1297 2003, [www.isiknowledge.com/webofscience](http://www.isiknowledge.com/webofscience), leden 2006
- [8] Silva, CR., Vieira, HJ., Cannes, LS., Nóbrega, JA. a Fatibello-Filho, O.: Flow injection spectrophotometric method for chloride determination in natural water using  $\text{Hg}(\text{SCN})_2$  immobilized in epoxy resin, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006



- [9] da Silva, AS., Richter, EM., do Lago, CL., Gutz, IGR., Tanaka, AA. a Angnes,: FIA-potentiometry in the sub-Nernstian response region for rapid and direct chloride assays in milk and in coconut water, *TALANTA* 67 (3): 651-657 SEP 15 2005, [www.isiknowledge.com/webofscience](http://www.isiknowledge.com/webofscience), leden 2006
- [10] Jakmuneea, J., Patimapornlert, L., Suteerapataranon, S., Lenghor, N. a Grudpan, K.: Sequential injection with lab-at-valve (LAV) approach for potentiometric determination of chloride, *TALANTA* 65 (3): 789-793 FEB 15 2005, [www.isiknowledge.com/weofscience](http://www.isiknowledge.com/weofscience), leden 2006
- [11] Galhardo, CX., Masini, JC.: Spectrophotometric determination of phosphate and silicate by sequential injection using molybdenum blu chemistry [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [12] Li, YS., Muo, Y. a Xie, HM.: Simultaneous determination of silicate and phosphate in boiler water at power plants based on series flow cells by using flow injection spectrophotometry, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [13] Grudpan, K., Ampan, P., Undan, Y., Jayasvati, S., Lapanantnoppakhun, S., Jakmuneee, J., Christian, GD. a Ruzicka, J.: Stopped-flow injection simultaneous determination of phosphate and silicate using molybdenum blue, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [14] Sabarudin, A., Oshima, M., Ishii, N. a Motomizu, S.: Novel flow injection-fluorometric method for the determination of trace silicate and its application to ultrapurified water analysis, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [15] Yaqoob, M., Nabi, A. a Worsfold, PJ.: Determination of silicate in freshwaters using flow injection with luminol chemiluminescence detection, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [16] Sabarudin, A., Osníma, M. a Motomizu, S.: Slope comparison method (SCM) for the determination of trace amounts of silicate in ultrapurified water, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [17] Nomura, Y., Nagakubo, K., Ji, HS., Watanabe, A., Akimoto, T., McNiven, S., Hayashi, K., Arikawa, Y., Karube, I.: Continuous in situ cyanide monitoring using a highly sensitive and selective FIA system, *Environ-Sci-Technol.* 15 Jun 2000; 34(12): 2618-2622

- [18] Recalde-Ruiz, DL., Andres-Garcia, E., Diaz-Garcia, ME.: Fluorimetric flow injection and flow-through sensing systems for cyanide control in waste water, *Analyst* (Cambridge, UK). Nov 2000; 125(11): 2100-2105
- [19] Vallejo-Pecharroman, B., de Castro, MDL.: Determination of cyanide by a pervaporation-UV photodissociation-potentiometric detection approach, *ANALYST* 127 (2): 267-270 2002, [www.isiknowledge.com/webofscience](http://www.isiknowledge.com/webofscience), leden 2006
- [20] Weinberg, HS., Cook, SJ.: Segmented flow injection, UV digestion, and amperometric detection for the determination of total cyanide in waste water treatment plant effluents, *Anal-Chem.* 1 Dec 2002; 74(23): 6055-6063
- [21] Themelis, DG., Tzanavaras, PD.: Solvent extraction flow injection manifold for the simultaneous spectrophotometric determination of free cyanide and thiocyanate ions based upon on – line masking of cyanides by formaldehyde, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [22] Ipatov, A., Ivanov, M., Makarychev-Mikhailov, S., Kolodnikov, V., Legin, A. a Vlasov, Y.: Determination of cyanide using flow - injection multisensor system, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [23] Beck, HP., Zhang, B. a Bordeanu, A.: Fluorimetric determination of free cyanide by flow-injection analysis. *Anal-Lett.* Jul 2003; 36(10): 2211-2228
- [24] Noroozifar, M., Khorasani-Motlagh, M. a Hosseini, MS.: Flow injection analysis-flame atomic absorption spectrometry system for indirect determination of cyanide using, cadmium carbonate as a new solid-phase reaktor, *ANALYTICA CHIMICA ACTA* 528 (2): 269-273 JAN 10 2005, [www.isiknowledge.com/webofscience](http://www.isiknowledge.com/webofscience), leden 2006
- [25] Lv, J., Zhang, Z., Li, J. a Luo, L.: A micro-chemiluminiscence determination of cyanide in whole blood, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [26] Rocha, FRP., Reis, BF.: A flow system exploiting multicommutation for speciation of inorganic nitrogen in waters, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [27] Roig, B., Pouly, F., Gonzalez, C. a Thomas, O.: Alternative method for the measurement of ammonium nitrogen in wastewater, *ANALYTICA CHIMICA ACTA* 437 (1): 145-149 JUN 20 2001, [www.isiknowledge.com/webofscience](http://www.isiknowledge.com/webofscience), leden 2006

- [28] Tovar, A., Moreno, C., Manuel-Vez, MP. A García-Vargas, M.: A simple automated method for the speciation of dissolved inorganic nitrogen in seawater, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [29] Timmer, BH., van Delft, KM., Otřes, RP., Olthuis, W. a van den Berg, A.: Miniaturized measurement system for amonia in air, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [30] Haghighi, B., Farrokhi Kurd, S.: Sequential flow analysis of amonium and nitrate using gas phase molecular absorption spectrometry, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [31] Moskvín, AL., Moskvín, LN., Mozzhukhin, AV. a Fomin, VV.: Flow-injection luminescence determination of phenols with extraction-chromatographic preconcentration and chromatomembrane separation of the extract from the aqueous phase. *J-Anal-Chem (Transl-of-Zh-Anal-Khim)*. Apr 2000; 55(4): 354-357
- [32] Michalowski, J., Halaburda, P. a Kojlo, A.: Determination of phenols in natural waters with a flow-analysis method and chemiluminescence detection. *Anal-Lett*. May 2000; 33(7): 1373-1386
- [33] Sheikheldin, SY., Cardwell, TJ., Cattrall, RW., Luque de Astro, MD. a Kolev, SD.: Determination of phenol in water by pervaporation – flow injection analysis, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [34] Cladera, A., Miró, M., Stela, JM. a Cerdá, V.: Multicomponent sequential analysis determination of nitro-phenols in waters by on – line liquid-liquid extraction and preconcentration, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [35] Nistor, C., Oubina, A., Marco, MP., Barceló, D. a Emnéus, J.: Competitive flow immunoassay with fluorescence detection for determination of 4-nitrophenol, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [36] Kojlo, A., Wolyniec, A. a Michalowski, J.: Flow-injection biamperometry of phenol, *Anal- Lett* 33 (2): 237-248 2000, [www.isiknowledge.com/webofscience](http://www.isiknowledge.com/webofscience)
- [37] Alberici, AM., Sparrapan, R., Jardim, WF. A Berlin, MN.: Selective trace level analysis of phenolic compounds in water by flow injection analysis – Membrane introduction mass spektrometry, *ENVIRONMENTAL SCIENCE & TECHNOLOGY* 35 (10): 2084-2088 MAY 15 2001

- [38] Martelli, PB., Rocha, FRP., Gorga, RCR. a Reis, BF.: A flow system for spectrophotometric multidetermination in water exploiting reagent injection, [www.isiknowledge.com/webofscience](http://www.isiknowledge.com/webofscience), leden 2006
- [39] Zhao, C., Song, JF., Zhang, JC., Determination of total phenols in environmental wastewater by flow-injection analysis with a biamperometric detector. *Anal-Bioanal-Chem.* Oct 2002; 374(3): 498-504
- [40] Satienerakul, S., Sheikheldin, SY., Cardwell, TJ., Cattrall, RW., Luque de Astro, MD., McKelvie, ID. a Kolev, SD.: Pervaporation-flow injection analysis of phenol after on – line derivatisation to phenyl acetate, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [41] Zhang, W., Danielson, ND.: Determination of phenols by flow injection and liquid chromatography with on – line quinine – sensitized photooxidation and quenched luminol chemiluminescence detection, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [42] Costin, JW., Barnett, NW., Lewis, SW. A McGillivery, DJ.: Monitoring the total phenolic/antioxidant levels in wine using flow injection analysis with acidit pottassium permanganate chemiluminescence detection, [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com), duben 2006
- [43] Rama, MJR., Medina, AR., Diaz, AM.: A simple and straightforward procedure for monitoring phenol compounds in waters by using UV solid phase transduction integrated in a continuous flow system. *Microchim-Acta.* Mar 2003; 141(3-4): 143-148
- [44] Omuro-Lupetti, K., Rocha, FRP. a Fatibello, O.,-filho.: An improved flow system for phenols determination exploiting multicommutation and long pathlength spectrophotometry. *Talanta.* 27 Feb 2004; 62(3): 463-467
- [45] Coromias, BGT., Mateo, JVG., Zamora, LL. a Calatayud, JM.: Determination of phenol by preconcentration-direct chemiluminescence in a FIA assembly, *Anal-Lett* 38 (3): 499-510 2005, [www.isiknowledge.com/webofscience](http://www.isiknowledge.com/webofscience)
- [46] Oliveira, HM., Sekundo, MA., Reis, S. a Lima, JLFC.: Multi-syringe flow injection system with in-line pre-concentration for the determination of total phenolic compounds, *MICROCHIMICA ACTA* 150 (2): 187-196 JUN 2005, [www.isiknowledge.com/webofscience](http://www.isiknowledge.com/webofscience)