

**Dlouhodobý monitoring migračních procesů.
Stanovení obsahu jodidů ve vzorcích podzemní vody**

Meziuniverzitní laboratoř pro „in situ“ výuku transportních procesů
v reálném horninovém prostředí

Martin Člupek, Antonín Kaňa, Oto Mestek, Tatiana Šiškanová, Michal Tatarkovič
a Karel Volka



**VYSOKÁ ŠKOLA
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ
V PRAZE**

2014

Obsah*

1	ÚVOD	3
2	ODBĚR VZORKŮ A “IN SITU” MĚŘENÍ VLASTNOSTÍ PODZEMNÍ VODY POMOCÍ VZORKOVAČE ISCO 6712	5
2.1	Úvod	5
2.2	Automatický vzorkovací system ISCO 6712	5
2.3	Ovládání vzorkovače	7
3	POSTUP STANOVENÍ CELKOVÉ KONCENTRACE JODIDU V PODZEMNÍCH VODÁCH METODOU DIFERENČNÍ PULZNÍ VOLTAMETRIE	9
3.1	Úvod	9
3.2	Popis přístrojového vybavení	9
3.3	Metodický postup	12
4	STANOVENÍ CELKOVÉ KONCENTRACE JODU A SPECIAČNÍ ANALÝZA JODU V PODZEMNÍCH VODÁCH POMOCÍ HMOTNOSTNÍ SPEKTROMETRIE S INDUKČNĚ VÁZANÝM PLAZMATEM	18
4.1	Problematika stanovení jodu pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem	18
4.2	Popis měřicího zařízení	19
4.3	Metodický postup	20

* Tento návod byl vypracován pro projekt „Meziuniverzitní laboratoř pro *in situ* výuku transportních procesů v reálném horninovém prostředí“. Slouží jako zdroj informací pro laboratorní úlohy, které jsou součástí předmětů „Laboratoře z analytické chemie II“(N402007), „Semestrální práce oboru Analytická chemie III“(N402048), “Laboratoř elektrochemických metod”(N402012) a “Laboratoř atomové spektroskopie (N402005).

1 Úvod

Jedním z radioaktivních prvků vyskytujících se ve vysokoradioaktivním jaderném odpadu je ^{129}I (β^-). Z důvodu dlouhého poločasu rozpadu ($1,59 \cdot 10^7$ let) a malé sorpční schopnosti na většině jílových materiálů může tento prvek v případě průniku vyhořelého jaderného paliva z kontejneru způsobit vážné kontaminace. Ze všech radioizotopů v jaderném odpadu má největší potenciál projít ještě před rozpadem na zanedbatelnou úroveň radiace až do biosféry. Pro výzkum jeho mobility v horninách se používají z důvodu vysoké citlivosti zejména radiochemické metody založené na sledování aktivity buď přímo izotopu ^{129}I , nebo jiných radioaktivních izotopů jodu s kratším poločasem rozpadu jako jsou ^{125}I (60,1 dní) a ^{131}I (8,04 dní). Pro zjednodušení laboratorního výzkumu, zejména z hlediska bezpečnosti práce, je však jednodušší a žádoucí pracovat s neradioaktivními sloučeninami jodu. Jednou z možností je diferenční pulzní voltametrie nebo hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

Jod patří mezi prvky, které se mohou vykytovat ve více oxidačních stavech: jako jodistan IO_4^- (oxidační číslo +VII), jodičnan IO_3^- (oxidační číslo +V), jodnan IO^- (oxidační číslo +I), elementární jod I_2 (oxidační číslo 0) a jodid I^- (oxidační číslo -I). Při studiu migračních vlastností těchto specií v bariérách jaderných úložišť tvořených obvykle bentonitem lze však očekávat výskyt pouze některých z nich. Stabilní bude především jodid. Elementární jod, který by mohl během jaderných přeměn vyhořelého jaderného odpadu také vznikat, bude v alkalickém prostředí disproportionovat ve dvou krocích na jodid a jodičnan:



Tyto reakce probíhají v alkalickém prostředí rychle, oproti tomu v neutrálním prostředí se první disproportionace zastaví. Další disproportionace na jodistan:



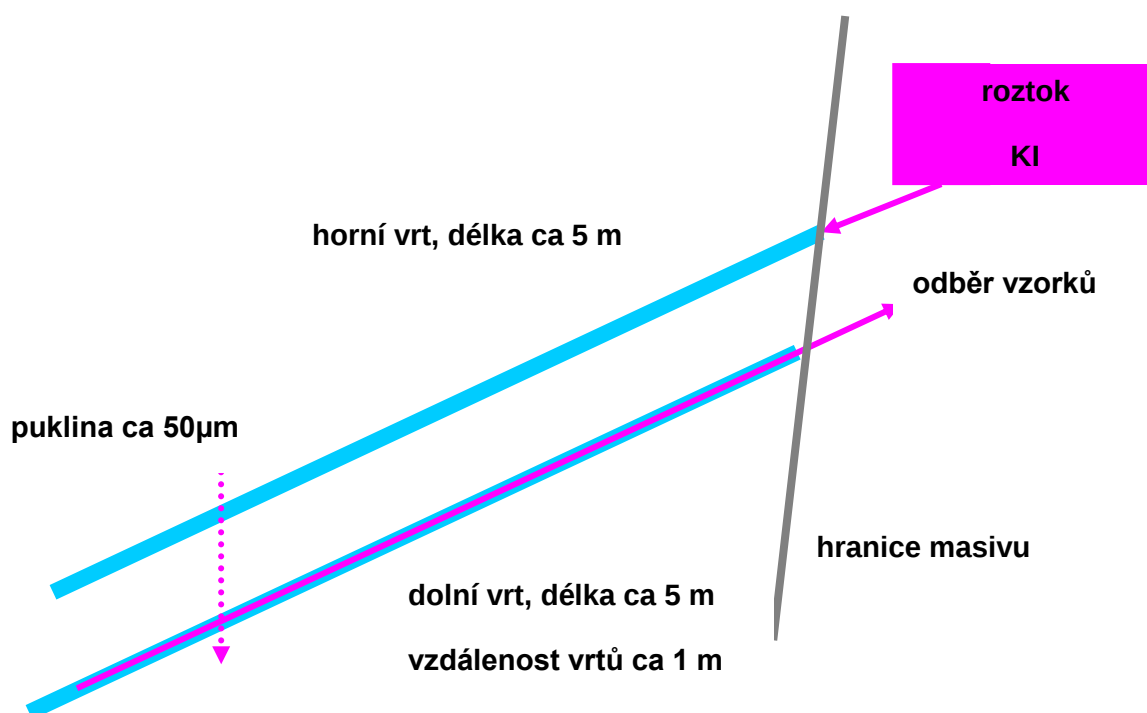
již nenastává a vzhledem k anaerobnímu prostředí a nepřítomnosti jiných oxidovadel nelze předpokládat ani jeho vznik jinými chemickými pochody. Za přítomnosti silné alkálie může tedy trvale existovat pouze jodid a jodičnan. Vzhledem k nízké rovnovážné konstantě první reakce a hodnotě pH podzemních vod je však možné očekávat i přechodnou existenci elementárního jodu.

Cílem výuky je ukázat citlivý analytický postup pro sledování mobility sloučenin jodu, který splňuje dva cíle, jednak stanovení celkové koncentrace jodu bez ohledu na formu jeho výskytu či dokonce současný výskyt více sloučenin jodu pomocí univerzální metodiky a na druhé straně metodiku, která dokáže rozlišovat mezi jednotlivými formami jodu a určit jejich koncentraci, neboli provést tzv. speciační analýzu. Vzhledem k podmínkám panujícím v hlubinných úložištích není nutné studovat všechny formy jodu. Lze očekávat výskyt pouze jodidu a jodičnanu a po přechodnou dobu i elementárního jodu.

Jednou z cest, jak vyhořelé palivo bezpečně ukládat, je uložení kontejnerů s vyhořelým palivem do soudržného žulového masivu hluboko pod zemí. Tento masiv, stejně jako několik inženýrských bariér (ocelový plášť kontejneru, bentonitový obal) musí garantovat, že se radioaktivní odpad nedostane do životního prostředí. Žulový masiv představuje poměrně kompaktní prostředí, které však může být narušeno puklinami či kanálky. Při vlastním transportu látek se pak mohou uplatnit

rozličné fyzikálně-chemické rovnováhy – adsorpce/desorpce na materiálu bariery, srážecí/rozpouštěcí rovnováhy při tvorbě a uzavírání jednotlivých kanálků, difúze, atd.

Tato laboratorní úloha testuje možnosti, jak případný průnik jodu do životního prostředí efektivně monitorovat. Uvedená situace je v této práci modelována sledováním migrace jodidu draselného mezi dvěma rovnoběžnými vrty o délce ca 5 m (obr. 1). Horní vrt je trvale napájen roztokem jodidu draselného o koncentraci 0,01 mol/l ze zásobní nádoby, spodní vrt je na začátku naplněn čistou vodou.



Obr. 1.1: Schéma provedení vrtů pro migrační experiment

Oba vrty spolu komunikují puklinou o velikosti ca 50 µm, která je 3,5-4,5 m od ústí vrtů (zjištění doc. Hokra a kol., TUL). Ze spodního vrtu je v pravidelných intervalech peristaltickým čerpadlem automatického vzorkovače ISCO 6712 nasáván vzorek vody. Nezávisle na tomto odběru je pomocí sondy SDI-12 monitorována teplota, vodivost a koncentrace rozpuštěných solí (tzv. salinita) a zjištěná data ukládána do paměti vzorkovače. Uložené vzorky vody jsou po vyčerpání kapacity odběrového zařízení převezeny do laboratoří VŠCHT, kde je provedeno stanovení jodidů diferenční pulzní voltametrií a metodou ICP/MS. Získaná data jsou vyhodnocována v rámci předmětu „ Vícerozměrné statistické metody“ (N402039).

2 Odběr vzorků a “in situ” měření vlastností podzemní vody pomocí vzorkovače ISCO 6712

2.1 Úvod

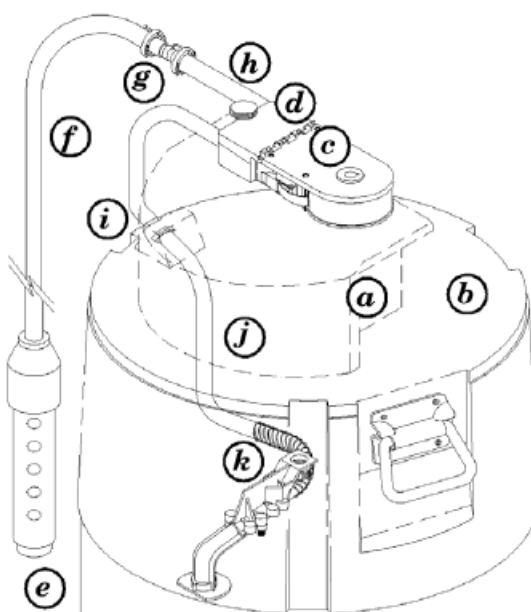
První fáze projektu počítá s automatickým odběrem vzorků vody z experimentálního stanoviště, které bylo uvedeno v úvodu, a “in-situ” měřeními tří charakteristik odebírané vody: teploty, vodivosti a koncentrace rozpuštěných solí (tzv. salinity). Pro odběr vzorků i měření uvedených charakteristik bude použit automatický vzorkovací systém ISCO 6712. Odebrané vzorky pak budou předmětem stanovení jodidů metodou diferenční pulzní voltametrie a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

2.2 Automatický vzorkovací systém ISCO 6712



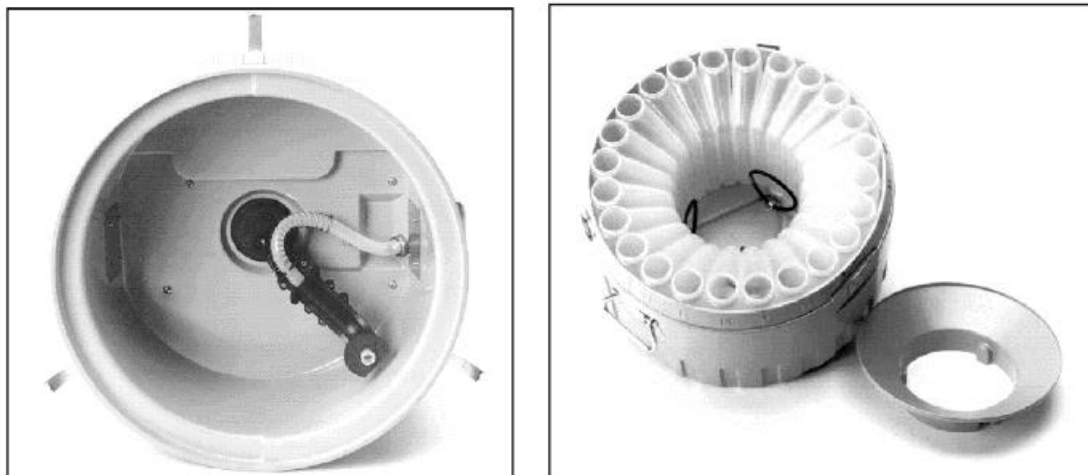
Přenosný vzorkovač ISCO 6712 je plně automatický odběrový systém pro dlouhodobý monitoring vzorků vody. Horní část vzorkovače je tvořena řídicí jednotkou se vstupní klávesnicí a peristaltickým čerpadlem s příslušenstvím (obr. 2.1). Střední část vzorkovače tvoří motorizovaný systém rozvodného ramene pro automatickou výměnu vzorkovacích lahví (obr. 2.1 a 2.2).

- a. Řídicí jednotka
- b. Střední část
- c. Peristaltické čerpadlo
- d. Detektor kapaliny
- e. Sací koš
- f. Sací vedení
- g. Spojka
- h. Hadice čerpadla, vedená od vstupního portu detektoru kapaliny přes čerpadlo, na výstupní port detektoru, podél boku řídicí jednotky do průchodky na střední části vzorkovače
- i. Průchodka
- j. Rozvodná hadice vedoucí od průchodky na vnitřní straně střední části přes pružinu a rozvodné rameno
- k. Rozvodné rameno a pružina



Obr. 2.1: Popis komponent vzorkovače

Ve spodní části vzorkovače se nachází sestava 24 vzorkovacích lahví, do kterých je na základě programu odebrán vzorek (obr. 2.2). Součástí automatického vzorkovače může být systém sond SDI-12 (max. 10 sond pro až 16 parametrů), který umožňuje on-line monitoring vzorkované vody.



Obr. 2.2: Rozvodné rameno a sada 24 vzorkovacích 1000 ml lahví

Vzorkovaná kapalina protéká do hadice čerpadla přes detektor kapaliny, poté čerpadlem a rozvodným ramenem do lahve pro vzorek. Typický vzorkovací cyklus tvoří tyto kroky:

1. Natočení ramene nad láhev, do které bude odebrán vzorek.
2. Profouknutí hadice zpětným chodem čerpadla.
3. Nasátí kapaliny.
4. Po zaregistrování kapaliny na detektoru, zahájení měření objemu vzorku.
5. Profouknutí hadice po uložení vzorku.

Vzorkovač v uvedené konfiguraci umožňuje dva druhy vzorkovacího schématu. Prvním je pravidelný odběr vzorku na základě předem naprogramovaného času odběru a druhým pak tzv. „odběr při události“. Vzorkovací schéma „odběr při události“ umožňuje odebrat vzorek mimo pravidelné schéma v závislosti na změně zvoleného monitorovaného parametru. Lze nastavit konkrétní mezní hodnotu i relativní změnu, při které se toto schéma aktivuje a dojde k odebrání vzorku do vybrané vzorkovací lahve.

Vzorkovač ISCO 6712 Standard, který je použit v této práci, je osazen jednou sondou SDI-12 (obr. 2.3) monitorující tři základní parametry: teplotu, vodivost a obsah rozpuštěných látek (tzv. salinitu). Vybaven je 24 PE vzorkovacími lahvemi o objemu 1000 ml, které jsou v systému fixovány plastovým kroužkem a trojicí gumových úchytů.



Obr. 2.3 Sonda SDI-12

Instalovaná sonda SDI-12 obsahuje vnitřní kalibraci od výrobce, která by měla zajistit správnost měřených hodnot. V případě nesprávnosti vnitřní kalibrace lze ve vzorkovači nastavit korekční hodnotu, aby měřené hodnoty odpovídaly skutečnosti.

2.3 Ovládání vzorkovače

Vzorkovač představuje velmi pokročilé zařízení, ovládané řídicí jednotkou. Řídicí jednotka má vlastní mikroprocesor, klávesnici a paměťový modul ve kterém je nahrán „operační systém“ a série přednastavených programů, které lze uživatelsky měnit přímo z klávesnice. Do paměťového modulu se rovněž ukládají stavové zprávy o činnosti vzorkovače a měřené hodnoty z instalovaných sond. Ovládání vzorkovače se provádí volbou přednastavených příkazů ze stromové struktury základního menu „operačního systému“. Pokud přednastavený příkaz vyžaduje doplnění konkrétní hodnoty (např. datum, čas, objem vzorku atd.), vkládá se tato přímo stisknutím číslic na klávesnici řídicí jednotky (obr. 2.4). Vzorkovač sám deteguje připojení kompatibilních modulů, senzorů a čidel (např. zmíněné SDI elektrody) na příslušné konektory na zadní části řídicí jednotky. Při připojení kompatibilního příslušenství se automaticky přizpůsobí menu operačního systému, aby bylo možné ovládat i tato příslušenství. Operační systém vzorkovače tak představuje poměrně obsáhlý a komplexní systém řídicích, kontrolních a diagnostických funkcí, které svým rozsahem překračují náplň této úlohy. Případné zájemce odkazujeme na podrobný návod, který je uveden v manuálu „Návod k obsluze. 6712 Přenosné vzorkovače“ (soubor 6712 Standard.pdf).

V rámci této laboratorní práce bude využito jen některých možností odběru vzorku a měření vlastností odebírané kapaliny. Při ovládání vzorkovače se řiďte pokyny vyučujícího, nevhodná volba příkazu může ovlivnit schopnost dlouhodobého monitoringu migračního experimentu, včetně smazání doposud naměřených dat (Před nevratnou změnou operační systém varuje a požádá o její potvrzení).



Klávesa	Název	Funkce
	On-Off	Zapíná nebo vypíná vzorkovač.
	Stop	Zastavuje čerpadlo, rozvodné rameno nebo běžící program. V programovacích oknech vrací na předchozí okno.
	Enter	Potvrzuje výběr z menu nebo zadané číslo a přechází na další programovací okno.
	Help	V programovacích oknech zobrazuje stručná pomocná hlášení.
	Dolů, vpravo	Vybírá alternativy z menu pod nebo napravo od aktuální pozice.
	Nahoru, vlevo	Vybírá alternativy z menu nad nebo vlevo od aktuální pozice.
	Číslice	Písaní číslic.
	Desetinná tečka	Písaní desetinné tečky.
	Čerpadlo reversné	Pokud jste v hlavním menu, můžete touto klávesou spustit čerpadlo v reversním směru.
	Čerpadlo vpřed	Pokud jste v hlavním menu, můžete touto klávesou spustit čerpání vpřed.

Obr. 2.4: Klávesnice řídicí jednotky

Kromě ovládání prostřednictvím instalované klávesnice umožňuje řídicí jednotka řízení všech funkcí vzdáleně pomocí připojeného počítače. Z počítače lze vzdáleně ovládat veškeré nastavení vzorkovače zcela stejně jako prostřednictvím samotné řídicí jednotky. Vzorkovač komunikuje s připojeným počítačem pomocí hyperterminálu, který obsahuje obdobný systém příkazů jako samotný operační systém.

Prostřednictvím počítače lze ze vzorkovače stáhnout i dosud naměřená data, stavové zprávy, apod. Podrobný postup je součástí návodu pro praktické cvičení.

3 Postup stanovení celkové koncentrace jodidu v podzemních vodách metodou diferenční pulzní voltametrie

3.1 Úvod

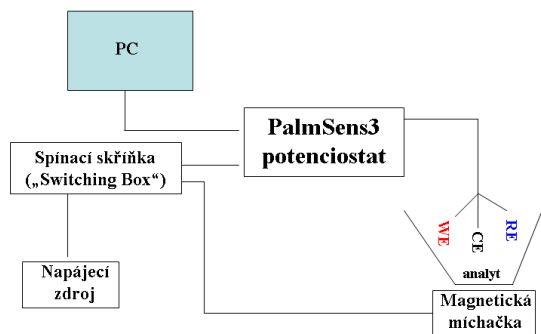
Metoda stanovení jodidu ve vodě zahrnuje chemickou oxidaci jodidu chlornanem na jodičnan v zásaditém prostředí (rovnice 1) a následnou elektrochemickou redukci jodičnanu diferenční pulzní voltametrií (rovnice 2). [www.metrohm.com, VA Application Note V-197].



Nežádoucí kyslík se z roztoku odstraní přidavkem roztoku Na_2SO_3 . Mez detekce je ca $2,5 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$.

3.2 Popis přístrojového vybavení

Měřicí sestavu pro diferenční pulzní voltametrii tvoří potenciostat PalmSens3 v tříelektrodovém zapojení (pracovní elektroda WE, referentní elektroda RE a pomocná Pt-elektroda CE) a magnetická míchačka, připojená k napájení přes spínací skříňku (obr. 3.1). Funkce potenciostatu i magnetického míchačla jsou řízeny softwarem PStace 4.4 (PalmSens BV, Nizozemsko).



Obr. 3.1: Měřicí sestava potenciostatu

Potenciostat PalmSens3

PalmSens3 (obr. 3.2) je přenosný, plně digitální víceúčelový potenciostat, řízený pomocí PC programem PStace. Může pracovat ve třech módech: vědeckém („Scientific“), analytickém („Analytical“) nebo korozním („Corrosion“). Přístroj je určen především k voltametrickému stanovení řady anorganických i organických iontů, kovových prvků, organických látek, a jiných elektrochemicky aktivních analytů v různých oblastech. Připojením multiplexeru MStat (MUX8) lze rozšířit počet sledovaných kanálů až na 8 a to ve třech různých režimech:

- osm samostatných cel nebo samostatných voltametrických senzorů (pracovní, referenční a pomocná elektroda).
- osm samostatných cel nebo samostatných voltametrických senzorů, které pracují se společnou kombinovanou referenční a pomocnou elektrodou
- senzorové pole s osmi pracovními elektrodami, které sdílejí jednu referenční a pomocnou elektrodu



USB potenciostat PalmSens3



Kabel propojující potenciostat s měřicí celou



Multiplexer EmStat (MUX8)

Obr. 3.2: Potenciostat PalmSens3 s multiplexerem EmStat (MUX8)

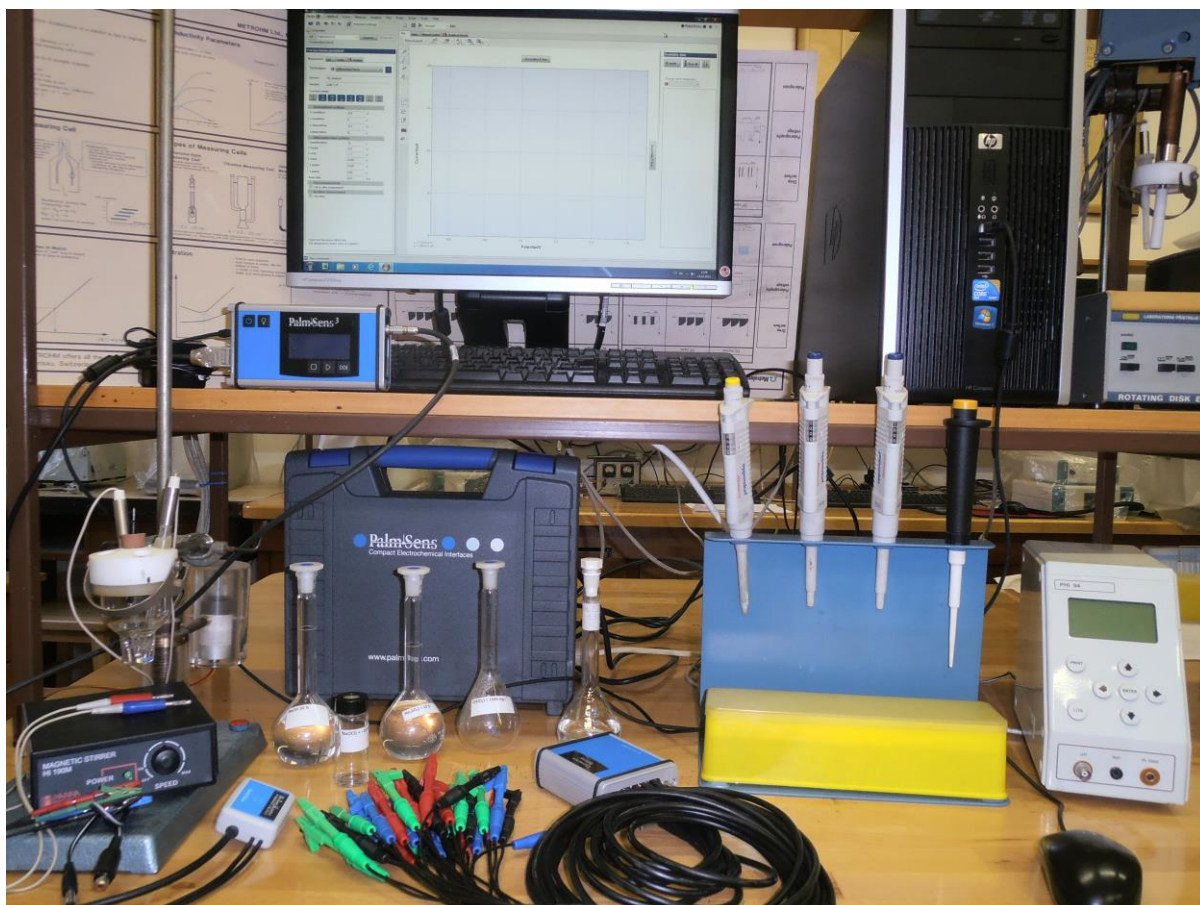
Elektrody



Obr. 3.3: Pracovní elektroda **WE** : rtuťová filmová elektroda (Ltd „NPP Tomanalit“, Rusko); referentní elektroda **RE**: chlorido-stříbrná elektroda Ag/AgCl (Elektrochemické detektory, Ltd., Czech Republic); pomocná Pt-elektroda **CE** (Elektrochemické detektory, Ltd., Czech Republic)

Elektrody (obr. 3.3) jsou k potenciostatu PalmSens3 připojeny propojovacím kabelem se čtyřmi konektory banánek včetně krokosvorek, které odpovídají pracovní (**WE**: červená barva), pomocné (**CE**: černá barva) a referentní (**RE**: modrá barva) elektrodě. Zelený banánek slouží pro uzemnění. Míchání lze ovládat v záložce „Manual Control“ zaškrtnutím „Stirrer On“.

Celá sestava potenciostatu, použitá v této práci, je uvedena na obr. 3.4.



Obr. 3.4: Sestava pro měření celkové koncentrace jodidu pomocí diferenční pulzní voltametrie

3.3 Metodický postup

Reagencie

- NaOH, p.a.
- NaClO, p.a.
- Na₂SO₃, bezvodý, p.a.
- Chelaton 3 (disodná sůl kyseliny ethylendiamintetraoctové), p.a.
- KIO₃, p.a.

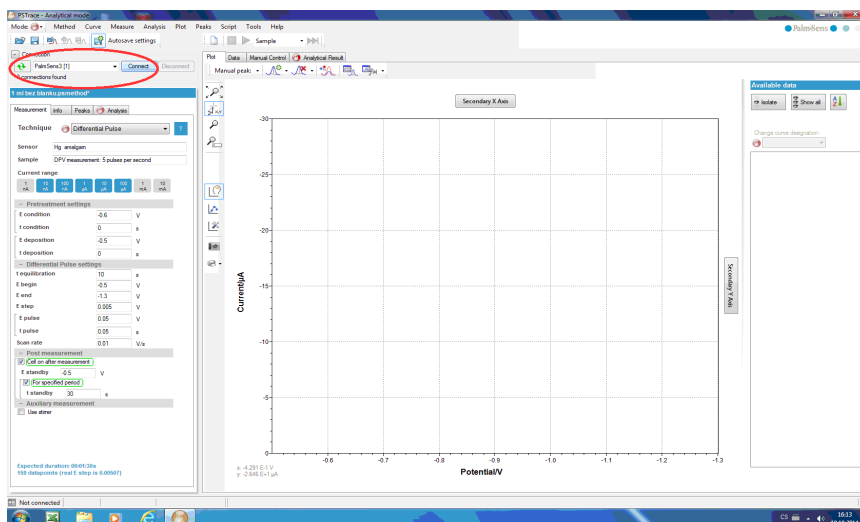
Základní roztoky

- w (NaOH) = 30 %
- w (NaClO) ~10-15 %
- w (Na₂SO₃) = 10 %
- c (Chelaton 3) = 0,5 mol·l⁻¹ o pH=11 (NaOH)
- c (KIO₃) = 0,004 mol·l⁻¹

Ovládání přístroje

Zapneme počítač včetně monitoru, spustíme program „PSTrace 4.4“ a stisknutím „Connect“ připojíme potenciostat PalmSens3 (obr. 3.5a). Pokud se přístroj připojí, na předním panelu PalmSens3 potenciostatu bude svítit kontrolka (obr. 3.5b) a v hlavní nabídce se objeví „Connected: PalmSens3“ a rozsvítí se zelená kontrolka (obr. 3.5c).

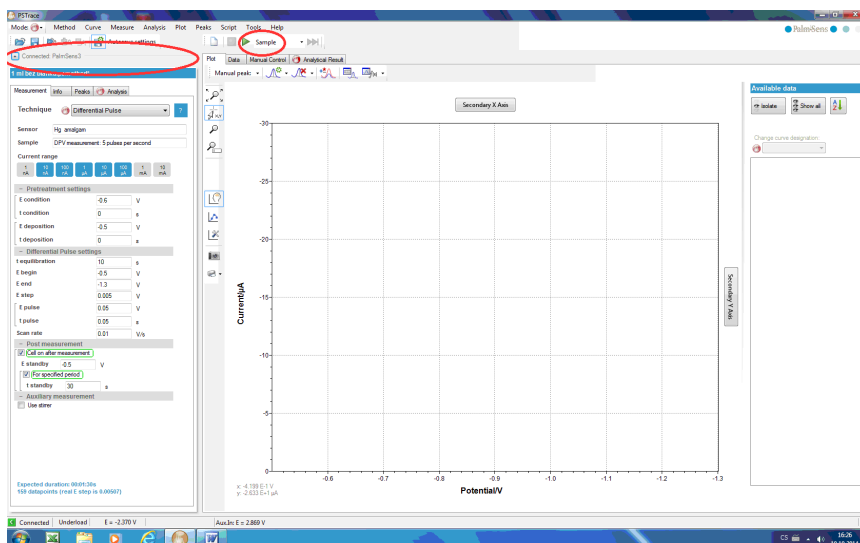
a



b

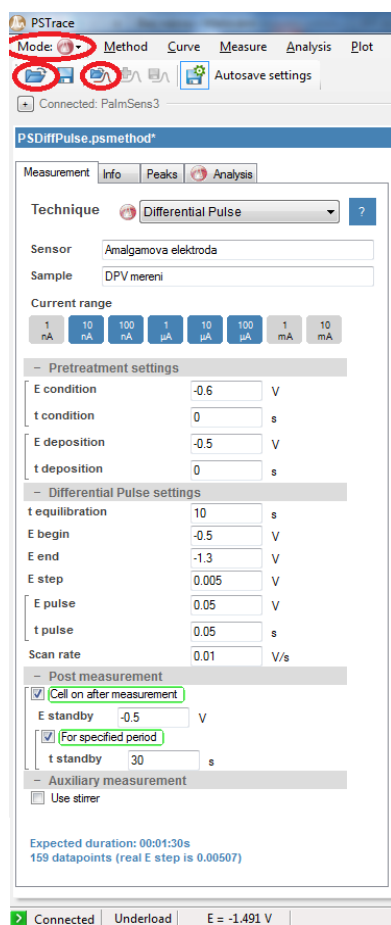


c



Obr. 3.5: Připojení PalmSens3 potenciostatu

Nastavení parametrů měření



Přepneme do analytického módu („*Analytical Mode*“) pomocí volby „*Mode*“, který umožňuje provádět stanovení metodou kalibrační přímky nebo standardního přídatku.

Nahrajeme metodu „*PSDiffPulse*“ pomocí tlačítka „*Method*“ nebo vyznačené ikony . Napíšeme do pole „*Sensor*“ typ použité elektrody. Uvedeme označení měřeného vzorku do pole „*Sample*“.

Ikony „*Current range*“ označují použité měřicí rozsahy proudu, program si je umí přepínat automaticky. Měření začíná nejvyšším rozsahem proudu. Pro naše experimenty označíme 10 nA až 100 μ A.

Nastavíme následující parametry:

- $t_{\text{condition}} = 0 \text{ s}$, $t_{\text{deposition}} = 0 \text{ s}$ (má význam při rozpouštění voltametrii) a $t_{\text{equilibration}} = 10 \text{ s}$ (přispívá k uklidnění roztoku po míchání).
- Počáteční ($E_{\text{begin}} = -0.5 \text{ V}$) a konečný ($E_{\text{end}} = -1.3 \text{ V}$) potenciál měření.
- $E_{\text{pulse}} = 0.05 \text{ V}$, $t_{\text{pulse}} = 0.05 \text{ s}$; E_{pulse} je výška pulzu, který vkládáme na potenciálovou rampu (typicky 25 nebo 50 mV), t_{pulse} udává čas trvání pulzu.
- $E_{\text{step}} = 0.005 \text{ V}$; Přístroj je plně digitální, potenciál vkládaný na elektrodu se nezvyšuje plynule, ale po krocích. Průběh má tedy tvar lomené čáry. Jemnost kroku (E_{step}) je programově nastavitelná, omezení je dáno pouze rychlostí a rozlišením DA převodníku přístroje. Nastavíme $E_{\text{step}} = 0.005 \text{ V}$, tj. provedeme 2 měření během 1 s.
- „*Scan rate*“ = 0.01 V/s. „*Scan rate*“ udává strmost potenciálové rampy, typické rychlosti jsou 5 až 25 mV/s, vyšší rychlosti jsou typické pro cyklickou voltametrii.
- $E_{\text{standby}} = -0.5 \text{ V}$ (zaškrtnutím „*Cell on after measurement*“) a $t_{\text{standby}} = 30 \text{ s}$ (zaškrtnutím „*For specified period*“). Tento krok slouží k elektrochemickému odstranění jodidu adsorbovaného na povrchu elektrody během stanovení.

Nastavení vyhodnocovaných parametrů

Measurement Info Peaks Analysis

Determination
☒ Standard addition ☐ Calibration

Analytes
 Concentration unit: mM
☒ Added volumes in µl ☐ Concentration in cell

	Analyte 1	Analyte 2	Analyte 3	Analyte 4
Id	jodid			
Sol nr.	1	1	1000	1000
Conc	4.03	10	10	10
St. 1	50	50	10	10
St. 2	50	50	10	10
St. 3	50	50	10	10
St. 4	50	50	10	10

Volumes
 Sample volume (ml): 10.0
 Cell volume (ml): 12.07

Peak settings
 Use peak value: ☒ height ☐ area ☐ sum of slopes

	E peak	Auto	E left	E right
jodid	-1.15	☒	9999	9999
		☐		
		☐		
		☐		

Auto peak search window around E peak (V): 0.1

Nastavíme parametry v záložce „Analysis“ před vlastním měřením, aby došlo k správnému propojení naměřených dat s vyhodnocovacím algoritmem programu PStTrace.

Zvolíme:

- Metodu standardního přídavku (*Determination: „Standard addition“*).
- Koncentrační jednotku pro analyzovaný analyt (*„Concentration unit“, mM*).
- Způsob výpočtu koncentrací programem na základě objemů přidávaných standardních přídavků (*„Added volumes in µl“*).

Protože se jedná o stanovení jen jednoho analytu (jodidu), vyplníme jen první sloupec tabulky, který informuje o vybraném analytu (*„Id“*), v jakém kalibračním roztoku je obsažen analyt (*„Sol nr.“*), skutečnou koncentraci standardního přídavku v naší zvolené koncentrační jednotce (*„Conc“*) a přidávaných objemech standardního přídavku (*„St. 1 až 4“*) v µl.*

Doplníme objemy (ml):

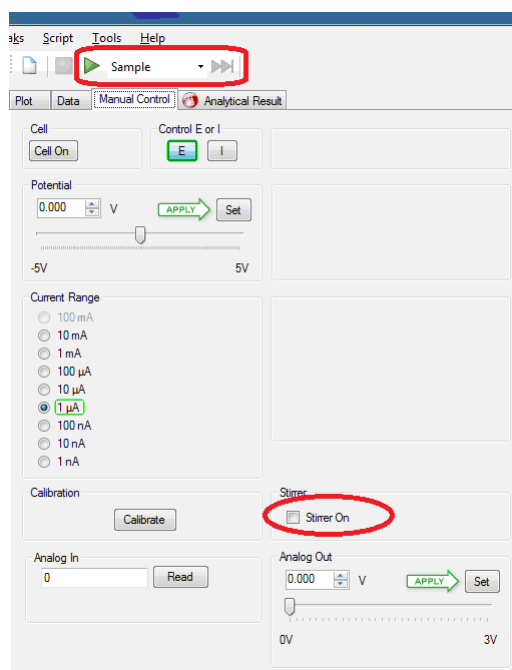
- analyzovaného vzorku (10 ml)
- celkový objem (včetně objemu vzorku) základního elektrolytu ve voltametrické nádobce (12.07 ml).

Vybereme k vyhodnocování výšku píku (*„Peak settings“: „height“*).

Vyplníme v dolní tabulce orientační potenciál $E_{\text{peak}} = -1.15$ V, při kterém očekáváme redukci jodičnanu na jodid.

* Program umožňuje stanovit až 4 analyty. Analyty se přidávají vyplněním položek „Id“. Pak je nutné říci, kde v jakém kalibračním roztoku je obsažen který analyt. Např. když máme 4 analyty a každý analyt bude mít vlastní kalibrační roztok, tak v „Sol nr.“ vyplníme 1, 2, 3, 4. Když všechny 4 analyty budou obsaženy v jednom kalibračním roztoku, tak vyplníme 1, 1, 1, 1. Poté se vyplní příslušné koncentrace a objemy přidávaných standardů.

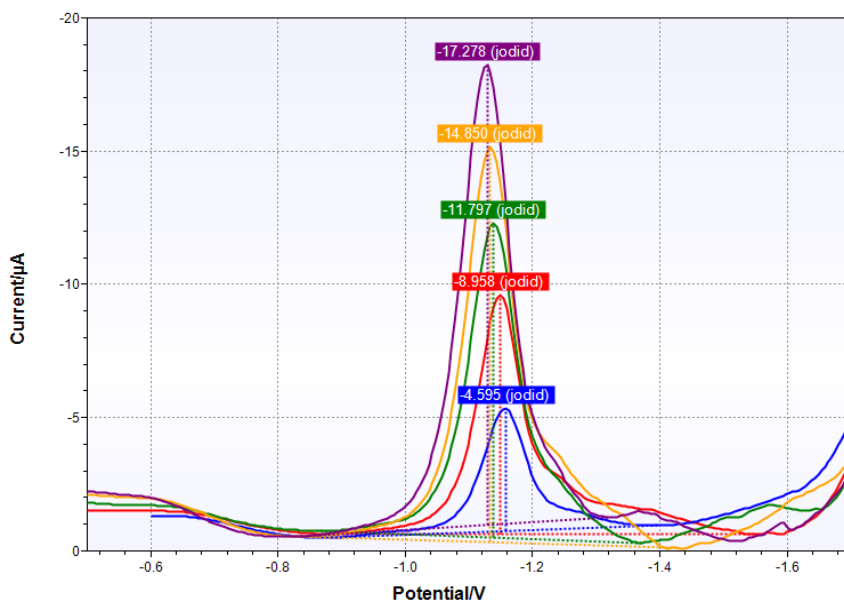
Měření



- Automatickou pipetou do voltametrické Přidáme nádoby 10 ml vzorku + 20 µl NaOH (pH 11,0 – 11,5) + 50 µl NaClO.
- Vhodíme magnetické míchadlo.
- Zapneme míchání na záložce „Manual Control“ zaškrtnutím „Stirrer On“.
- Počkáme 20 min, dokud se všechny jodid nezoxiďuje na jodičnan.
- Automatickou pipetou do voltametrické nádoby pořídáme 1 ml Na₂SO₃ + 1 ml Chelatonu 3.
- Vybereme v pravé horní části programu podle obrázku z rolovacího menu „Sample“.
- Spustíme měření zelenou šipkou nebo klávesou F5.
- Po skončení měření vzorku přidáme 50 µl standardního přídatku (jodičnan) a z menu vybereme „Standard_1“ a opět spustíme analýzu.
- Obdobně postupujeme pro další 3 přídatky.

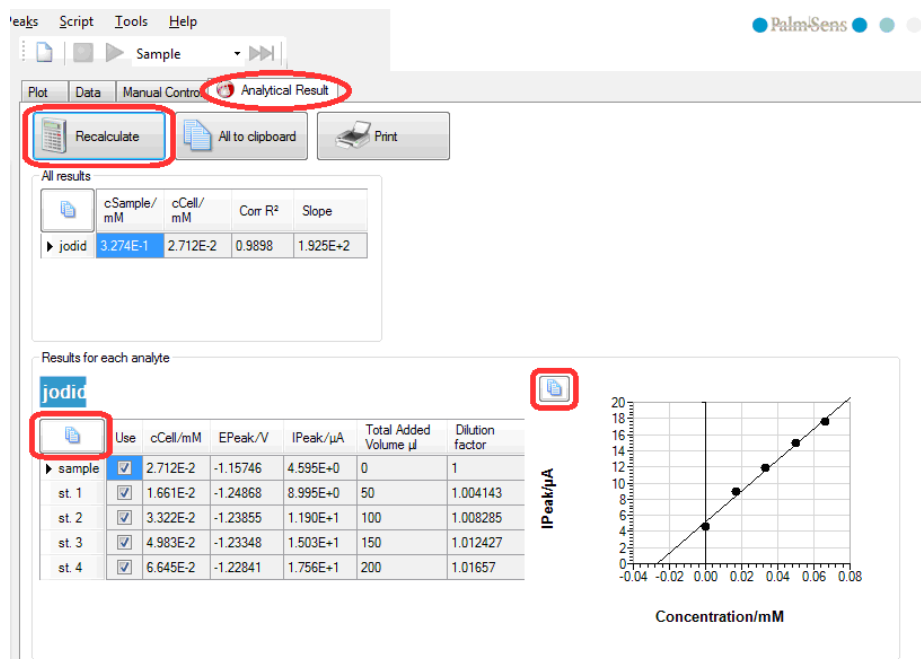
Vyhodnocení analýzy

Je-li vše nastaveno správně, v měřicím okně se postupně zobrazují jednotlivé voltamogramy z měření vzorku a přidávaných standardů. Rovněž dochází k automatickému odečtu výšky píků (obr. 3.6).



Obr. 3.6: Ukázka voltamogramů získaných při stanovení jodidu na rtuťové filmové elektrodě metodou diferenční pulzní voltametrie pomocí programu PSTrace

V okně grafu na další záložce „Analytical Result“ tlačítkem „Recalculate“ provedeme závěrečný výpočet obsahu analytu ve vzorku (obr. 3.7). Výsledky ve formě tabulky a grafu lze přepokírovat pomocí přilehlých tlačítek do Excelu/Wordu.



Obr. 3.7: Ilustrace vyhodnocení neznámé koncentrace jodidu ve vzorku v programu PSTrace

4 Stanovení celkové koncentrace jodu a speciální analýza jodu v podzemních vodách pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

4.1 Problematika stanovení jodu pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Výzkum mobility jodu vyžaduje tedy existenci citlivé a přesné metodiky, která by na jednu stranu umožnila stanovit celkovou koncentraci tohoto prvku bez ohledu na jeho formu výskytu, na druhou stranu ale byla i schopna určit jeho distribuci mezi různé sloučeniny, tzv. speciace. Dalším požadavkem je schopnost analýzy obtížných vzorků s vysokou iontovou silou odpovídající zasoleným vodám. Tyto nároky splňuje moderní technika hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), která patří v současné době mezi nejvíce využívané metody stopové prvkové analýzy. ICP-MS umožňuje velice citlivé stanovení většiny prvků s mezemi detekce na úrovních až $\mu\text{g/l}$, vyniká velkým rozsahem stanovovaných koncentrací (až osm řádů) a umožňuje také snadné provedení multielementární analýzy.

Citlivost stanovení metodou ICP-MS je z principu nezávislá na druhu analyzované specie, atomizace a ionizace vzorku probíhá v plazmatu při teplotách 4 000 – 5 000 K, při kterých veškeré molekulové struktury zanikají. Vliv speciace se však může projevit během transportu vzorku do plazmatu. Zejména těkavé sloučeniny jako elementární jod nebo jodovodík, který se tvoří v kyselém prostředí, mohou při tvorbě aerosolu vzorku ve zmlžovači spektrometru lépe přecházet do plazmatu, což se projeví zvýšením citlivosti měření oproti ostatním iontovým a tedy netěkavým speciím jodu. Naproti tomu vysoká reaktivita těchto látek se projeví jejich sorpcí na plastové kapiláry transportního systému vzorků a projeví se tak formou paměťových efektů. Tyto jevy lze potlačit např. převedením veškerých sloučenin jodu na netěkavý jodičnan. Častěji se ale k potlačení paměťových efektů volí práce v alkalickém prostředí. K úpravě vzorků před analýzou lze použít amoniak, častěji se však používá hydroxid tetramethyl amonný (TMAH). Alkalické prostředí zároveň zabrání oxidaci jodidu na elementární jod vzdušným kyslíkem, jak vyplývá z hodnot standardních elektrodových potenciálů:



Dalším důležitým krokem analýzy vedle úpravy vzorku je volba vhodného vnitřního standardu. Ta je důležitá zejména pro vzorky s vysokou iontovou silou, kde bude v plazmatu docházet k významným posunům v ionizačních rovnováhách. V dříve publikovaných pracích týkajících se stanovení jodu v nejrůznějších typech materiálů bylo popsáno použití Cs, Ge, In, Rh, Rb, Sb a Te. Jako nejvhodnější se ukázalo použití Ge.

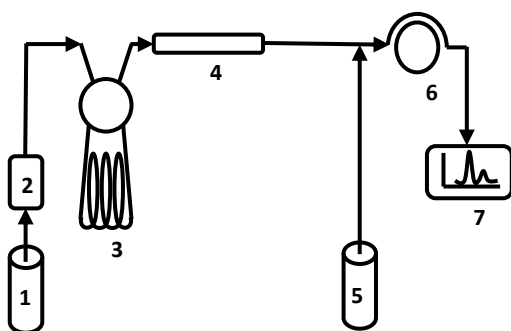
Pohyblivost prvků v životním prostředí je obecně ovlivněna i jejich speciací. Kromě celkového obsahu jodu je tedy třeba umět i rozlišit jeho jednotlivé vazebné formy – specie. V současné době se za nejúčinnější nástroj speciální analýzy považuje kombinace separačních metod s citlivým prvkově selektivním detektorem. Tím v případě stopové analýzy specií jodu může být právě ICP-MS. Ze separačních metod mají přednost ty, které umožňují on-line spojení s detektorem. Vzhledem k povaze sledovaných analytů (jedná se vesměs o netěkavé sloučeniny) se ve speciální analýze

anorganických forem jodu používají zejména metody kapalinové vysokoúčinné chromatografie (HPLC), výhodné je zejména použití iontově výměnné chromatografie (IEC).

4.2 Popis měřicího zařízení

Měření metodou ICP-MS se provádí na spektrometru Elan DRC-e (Perkin Elmer, Concord, Kanada) vybaveném koncentrickým zmlžovačem s cyklonickou mlžnou komorou a reakční/kolizní celou (DRC) pro eliminaci spektrálních interferencí.

Aparatura pro speciální analýzu se skládá z vysokotlakého čerpadla (Series 200, Perkin Elmer, USA), injektoru Rheodyne 9010 vybaveného nástřikovou smyčkou z materiálu PEEK, stejně jako kapiláry spojující jednotlivé části aparatury. Pro separaci se použije kolona PRP X100 (250×4,6 mm, 5 µm, Hamilton). Efluent z kolony je pomocí T-spojky smíchán s roztokem vnitřního standardu a smíšený proud je přiváděn peristaltickým čerpadlem Minipuls 3 (Gilson, Middleton, WI, USA) přivádí do zmlžovače hmotnostního spektrometru, viz obr. 4.1. Detail vlastního spojení chromatografu a spektrometru je v obr. 4.2.



Obr. 4.1: Blokové schéma aparatury pro spojení HPLC a ICP-MS, 1 – zásobník mobilní fáze, 2 – vysokotlaké čerpadlo, 3 – nástřik vzorku, 4 – kolona, 5 – zásobník přísávaného roztoku vnitřního standardu, 6 – peristaltické čerpadlo, 7 – ICP-MS



Obr. 4.2: Detail propojení výstupu z kolony, zásobní lahve s vnitřním standardem a zmlžovače spektrometru

4.3 Metodický postup

Reagencie a základní roztoky

Roztoky specií jodu.

Základní roztok jodičnanu o koncentraci 1000 mg/l I se připraví z navážky 169,1 mg KIO_3 (GR ACS, Merck) rozpuštěním ve vodě a doplněním na objem 100 ml v odměrné baňce. Pracovní roztok o koncentraci 10 mg/l I se připraví pipetováním 500 μl základního roztoku do 50 ml odměrné baňky, stabilizuje se přidavkem 0,5 ml roztoku TMAH a doplnění vodou po rysku.

Základní roztok jodidu o koncentraci 1000 ± 2 mg/l I je od firmy Analytika spol. s.r.o. Pracovní roztok o koncentraci 10 mg/l I se připraví pipetováním 500 μl základního roztoku do 50 ml odměrné baňky, stabilizuje se přidavkem 0,5 ml roztoku TMAH a doplnění vodou po rysku.

Mobilní fáze pro chromatografické dělení specií jodu

Mobilní fáze je tvořena roztokem 0,1 mol/l NH_4NO_3 (extra pure, Merck) jehož pH bylo upraveno na hodnotu 10 přidavky NH_3 (Suprapur, Merck). 8 g NH_4NO_3 se rozpustí v ca 750 ml vody, pH se za potenciometrické kontroly upraví přidavky zředěného (1 + 1) amoniaku a roztok se doplní na 1 l.

Ostatní roztoky a činidla

Roztok 25% (m/m) pentahydrátu hydroxidu tetramethylammonia (TMAH) se připraví rozpuštěním 25 g TMAH (Sigma) v 75 g vody.

Roztok vnitřního standardu pro stanovení celkové koncentrace jodu obsahuje Ge o koncentraci 10 mg/l a připraví se odpipetováním 1000 µl základního roztoku Ge o koncentraci 1000 mg/l Ge ve formě $(\text{NH}_4)_2\text{GeF}_6$, do 100 ml plastové lahvičky, okyselením 2 ml HNO_3 a doplněním objemu na cca 100 ml vodou.

Roztok vnitřního standardu pro speciální analýzu obsahuje 150 µg/l Ge a připraví se tak, že do 1 l vody ve skleněné lahvi se odpipetuje 150 µl základního roztoku Ge o koncentraci 1 000 mg/l.

K přípravě všech roztoků a k ředění vzorků se používá redestilovaná demineralizovaná voda.

Postup zkoušky

Stanovení celkové koncentrace jodu

Vzorek pro stanovení celkové koncentrace jodu se před analýzou ředí v poměru 1:2 až 1:20 podle pokynů vyučujícího asistenta. Do 50 ml odměrné baňky se odpipetuje potřebné množství vzorku (2,5 – 25 ml), stabilizuje se 0,25 ml roztoku TMAH, přidá se 1 ml roztoku vnitřního standardu a doplní se vodou po rysku. Kalibrační roztoky obsahující 0 a 100 µg/l I se připraví z pracovního roztoku jodičnanu tak, že do dvou 50 ml odměrných baněk se odpipetuje 0 nebo 500 µl pracovního roztoku jodičnanu, stabilizuje se 0,25 ml roztoku TMAH, přidá se 1 ml roztoku vnitřního standardu a doplní se vodou po rysku. Měření metodou ICP-MS probíhá za podmínek popsanych v tab. 4.1. Vlastní měřicí metodu pro ovládání spektrometru vypracují studenti pod dohledem vyučujícího asistenta.

Výpočet koncentrace jodu v analyzovaném vzorku se provede pomocí vztahu:

$$\rho = \rho_{\text{mer}} \cdot \frac{50}{V}$$

kde

ρ je hmotnostní koncentrace jodu v analyzovaném vzorku [ng/ml],

ρ_{mer} je hmotnostní koncentrace jodu [ng/ml] zjištěná měřením v naředěném vzorku,

V je pipetovaný objem vzorku [ml].

Speciální analýza jodu pomocí on-line spojení ICP/MS a HPLC

Vzorek se před analýzou přefiltruje pomocí 0,45 µm diskových nylonových filtrů a podle celkové koncentrace jodu zjištěné předchozím měřením se analyzují neředěné, nebo se ředí vodou. Do čisté a suché PE zkumavky se odpipetuje daný objem vzorku a objem vody takový, aby celkový objem byl 10 ml, a promíchá se. Vzhledem k tomu, že citlivost měření je shodná pro obě specíe jodu, postačí, když kalibrační roztok bude obsahovat pouze jednu z nich. Kalibrační roztok o koncentraci 100 µg/l I se tedy připraví ředěním pracovního roztoku jodičnanu draselného vodou. Do 50 ml odměrné baňky se odpipetuje 0,5 ml tohoto roztoku a doplní se po rysku vodou.

Objem nástřiku do chromatografické kolony je 50 µl, průtok mobilní fáze je 1 ml/min a průtok přimíchávaného roztoku vnitřního standardu je 0,2 ml/min. Těchto podmínek se dosáhne tím, že na peristaltickém čerpadle umístěné za spojkou obou toků se nastaví 20 ot/min. Měření probíhá za podmínek popsanych v tab. 4.1. Vlastní měřicí metodu pro ovládání spektrometru vypracují studenti pod dohledem vyučujícího asistenta. Důležité, aby v metodě byla zvolena šablona pro výstup dat *Intensity vs Time*. Synchronizace spuštění chromatografické separace a měření ICP-MS se provede manuálně tak, že v okamžiku, kdy první student nadávkuje vzorek do kolony pootočením dávkovacího ventilu, druhý student spustí měření ICP-MS.

Integrace ploch chromatografických píků se provádí pomocí software pro spojení ICP-MS a HPLC vytvořeného na Ústavu analytické chemie (viz níže), ostatní zpracování dat se provádí pomocí datového procesoru Excel. Typický chromatogram vzorku obsahujícího obě specie je uveden v obr. 4.3. Za daných podmínek je retenční čas jodičnanu ca 3,5 min a retenční čas jodidu je ca 11,0 min.

Výpočet koncentrace jodu odpovídající jednotlivým speciím v analyzovaném vzorku se provede pomocí vztahu:

$$\rho_i = \rho_{kal} \cdot \frac{A_i}{A_{i,kal}} \cdot f$$

kde

i je pořadové číslo specie,

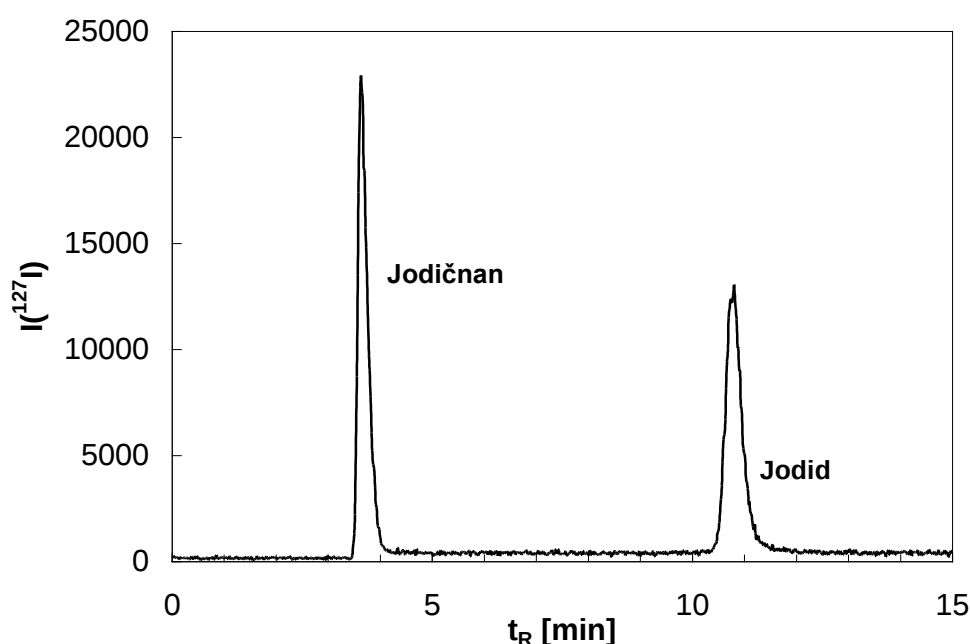
ρ_i je hmotnostní koncentrace jodu v analyzovaném vzorku [µg/l] odpovídající příslušné specii,

ρ_{kal} je hmotnostní koncentrace jodu v kalibračním roztoku [µg/l]

A_i je plocha píku v chromatogramu vzorku odpovídající příslušné specii,

A_{kal} je plocha píku v chromatogramu kalibračního roztoku,

f je stupeň ředění vzorku, pro neředěný vzorek $f=1$.



Obr. 4.3: Chromatogram roztoku obsahujícího obě specíe jodu, koncentrace každé odpovídá 100 µg/l I

Tab. 4.1 Parametry měření pomocí ICP-MS

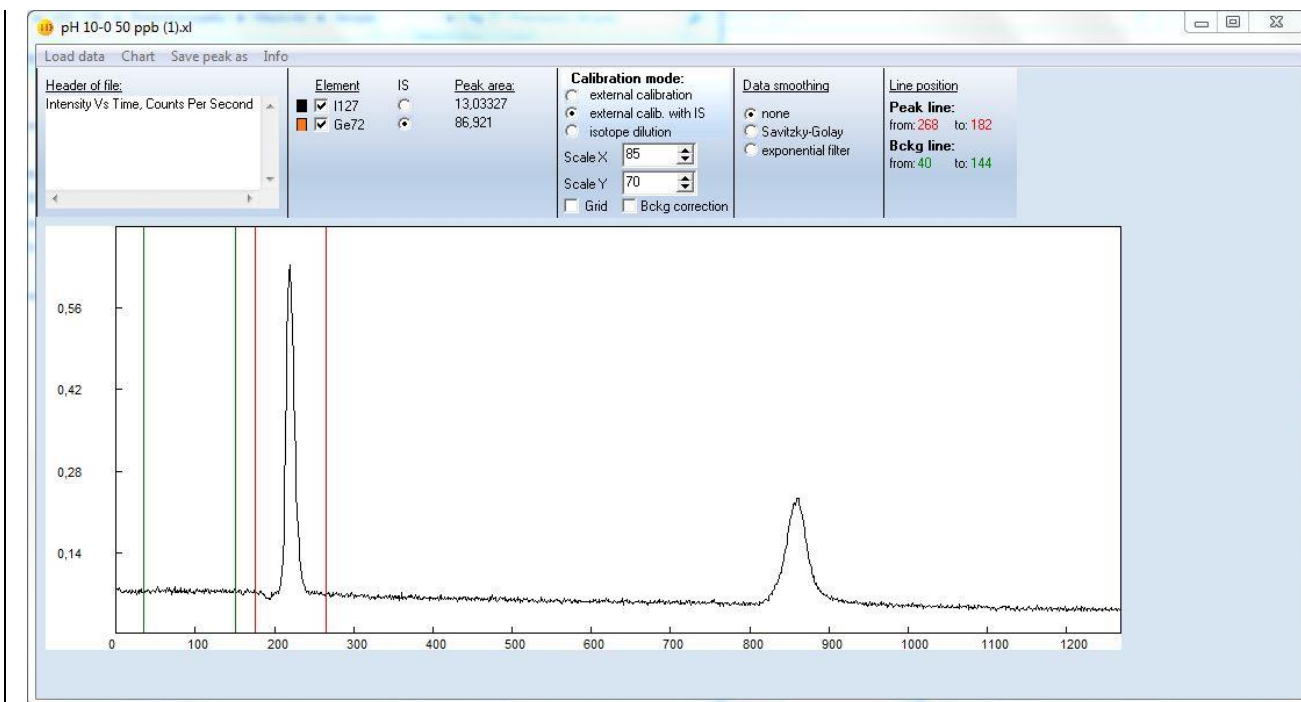
Parametr	Hodnota	
	Stanovení celkové koncentrace	Speciační analýza
Příkon do plazmatu	1100 W	
Průtok vzorku zmlžovačem	1,2 ml/min	
Průtok Ar zmlžovačem	0,75 l/min	
Průtok plasmového plynu	11 l/min	
Průtok pomocného plynu	1 l/min	
režim iontové optiky	AutoLens	
režim detektoru	Dual Detector	
Monitorované nuklidy	analyt: ^{127}I vnitřní standard: ^{72}Ge	analyt: ^{127}I vnitřní standard: ^{72}Ge ,
Doba měření při jednom scanu (Dwell Time)	50 ms na nuklid,	50 ms na nuklid,
Počet scanů na odečet (Sweep / Reeding)	10	10
Počet odečtů na opakování (Reeding / Replicate)	1	900 (odpovídá počtu bodů v chromatogramu)
Počet opakování (Replicates)	20	1
Celková doba měření	20 s	15 min

Výpočet ploch píků

Výstupem měření při spojení kapalinového chromatografu a hmotnostního spektrometru je textový soubor *.xl, jehož název je totožný s názvem analyzovaného vzorku. Soubor obsahuje intenzity sledovaných nuklidů naměřené v jednotlivých bodech chromatogramu:

Intensity Vs Time, Counts Per Second
Time in Seconds ,I127,Ge72
0.,2532.3526554308,32538.1261084
1.068,2528.3515419984,32722.78714155
2.128,2592.3695682056,32913.47365949
3.188,2530.3520984945,33403.25522346
4.248,2548.3571267677,32162.79402657
5.308,2478.337772655,33216.57307833
6.368,2456.3318012997,33684.28932466
7.428,2440.3274919494,33915.1452523
8.488,2456.3318012997,34168.08976934
9.548,2530.3520984945,34692.06861623
10.608,2446.3291046544,33610.01518341
atd.

Tento soubor se otevře pomocí software pro spojení ICP-MS a HPLC, viz Obr. 4. Pro správné zpracování dat je nutné zvolit metodu kalibrace s vnitřním standardem (*external calib. with IS*) a jako vnitřní standard zvolit nuklid ^{72}Ge . Pomocí myši se nastaví oblast pro odečet pozadí (přetažením zelených přímek) a oblast integrace signálu (přetažením červených přímek). Software automaticky vypočte plochu pod vymezenou oblastí pomocí Simpsonova pravidla.



Obr. 4.4: Okno programu pro integraci ploch píků chromatogramů při spojení ICP-MS a HPLC