

**Určení průměrného složení granitového vrtného  
jádra ze štolý Josef**

---

Antonín Kaňa



**VYSOKÁ ŠKOLA  
CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ  
V PRAZE**

**2018**

**Pracovní text pro Podzemní výukové středisko Josef  
Meziuniverzitní laboratoř pro *in situ* výuku transportních procesů**

*Slouží jako zdroj informací během laboratorní úlohy, která je součástí předmětu „Semestrální práce oboru analytická chemie III“ magisterského programu Analytická chemie a jakostní inženýrství VŠCHT Praha.*

**Podpořeno v rámci projektu PIGA C1\_VSCHT\_2018\_053**

**„Udržitelnost a inovace *in situ* výuky transportních procesů v reálném horninovém prostředí v rámci vybraných předmětů bakalářského a magisterského studia na Ústavu analytické chemie“**

## 1. *Odběr a měření vzorků ve štole Josef*

Vzorky podzemních vod jsou odebrány ve štole Josef, kde jsou *in situ* změřeny jejich základní vlastnosti pomocí přenosných přístrojů: pH metr, konduktometr, Clarkovo čidlo. Každý student odebere dva vzorky podzemní vody o objemu cca 500 ml, zaznamená místo odběru a změří ihned po odběru pH, vodivost, obsah rozpuštěného kyslíku a teplotu. Poté jsou vzorky zafixovány přidávkem 10 ml koncentrované kyseliny dusičné pro další zpracování v laboratoři. Vzorky horniny z vrtného jádra ze štole Josef studenti obdrží v laboratoři. V podzemí dále studenti zmapují prvkové složení vybraného překopu pomocí přenosného rentgenově-fluorescenčního analyzátoru X-met 5100 a zhodnotí homogenitu horninového prostředí.

## 2. *Namletí vzorku na analytickou jemnost*

Navážka 5 g rozdrčeného vzorku se rozemele ve vibračním kulovém mlýnku PULVERISETTE 0, doba mletí cca 10 min. Pro určení průměrného složení granitového vrtného jádra budete potřebovat celkem minimálně 15 g.

## 3. *Stanovení tvrdosti podzemní vody*

### **a) Příprava odměrného roztoku chelatonu 3**

#### - *Činidla*

Zásobní roztok Chelatonu 3 o koncentraci  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$

#### - *Pracovní návod*

Odměrný roztok chelatonu 3 o koncentraci asi  $0,02 \text{ mol l}^{-1}$  připravíme přibližným zředěním zásobního roztoku  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  Chelatonu 3, který je v laboratoři k dispozici. Odměrným válečkem odměříme 100 ml  $0,2 \text{ mol l}^{-1}$  Chelatonu 3, přelijeme do odměrného válce a destilovanou vodou doplníme na objem 1000 ml. Roztok důkladně promícháme a přelijeme do zábrusové zásobní láhve. Skutečnou koncentraci odměrného roztoku (titr roztoku) stanovíme titrací známého množství základní látky, tj. např. thiokyanatanu dipyridinzinečnatého nebo chloridu olovnatého.

Má-li být hodnota titru odměrného roztoku chelatonu 3 delší dobu (několik týdnů) stálá, je třeba roztok přechovávat v dobře uzavřené polyethylenové nádobě nebo alespoň v láhvi z chemicky odolného skla.

## b) Stanovení titru chelatonu 3

- Činidla (již připraveno v laboratoři)

PbCl<sub>2</sub> p.a.;

HNO<sub>3</sub> 1 mol l<sup>-1</sup> - (zřed. 1 + 14 (V/V));

pevný hexamethylentetramin (urotropin);

xylenolová oranž s KNO<sub>3</sub> (zřed. 1 + 100 (m/m))

- *Pracovní návod*

Do titrační baňky o objemu 250 ml navážíme diferenčně asi 0,12 g PbCl<sub>2</sub> (s přesností na 0,1 mg), přidáme asi 50 – 100 ml destilované vody a 2 až 3 kapky 1 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>. Na topné desce necháme roztok projít krátkým varem, až se veškerý chlorid olovnatý rozpustí!!! Poté přidáme indikátor xylenolovou oranž a po malých dávkách za míchání pevný hexamethylentetramin, dokud se roztok nezbarví trvale červenofialově. Takto upravený čirý roztok olovnaté soli titrujeme chelatonem 3 z byrety o objemu 50 ml do čistě žlutého zbarvení. Přidáme další podíl pevného hexamethylentetraminu. Pokud se odstín zbarvení nezmění, je titrace ukončena. Jestliže se barva roztoku změnila (oranžová až fialová), pokračujeme v titraci do čistě žlutého zbarvení. Jestliže se barva roztoku během titrace mění jen pozvolna do červeného odstínu, přidáme hexamethylentetraamin i během titrace.

$M(\text{PbCl}_2) = 278,1 \text{ g mol}^{-1}$

## c) Stanovení tvrdosti vody

Postup viz Horáková, Lischke, Grunwald: Chemické fyzikální metody analýzy vod, str. 166 a dále, postup A. V případě, že se jedná o neupravovanou vodu, je nutné stanovit hodnotu KNK 4,5. Jestliže se jedná o vodu fixovanou přísadkou kyseliny dusičné, je potřeba zjistit množství přibližně 0,1 mol/l NaOH potřebné k neutralizaci na methyloranž a vzorek vody před stanovením tvrdosti zneutralizovat.

*Neutralizace fixované vody přísadkou hydroxidu sodného:*

Pro přípravu roztoku hydroxidu sodného o přibližné koncentraci 0,1 mol/l se odváží vypočtené množství pevného hydroxidu sodného a rozpustí se v destilované vodě v odměrné baňce o objemu 1 l. U takto připraveného roztoku se z navážky a známého objemu vypočte skutečná koncentrace hydroxidu sodného.

Dále je nutné titrací zjistit potřebné množství hydroxidu sodného o vypočtené koncentraci potřebné pro neutralizaci 10 ml fixované podzemní vody. Do titrační baňky se odpipetuje 10 ml fixované podzemní vody, přidá se přibližně 100 ml

destilované vody a pár kapek methyloranže. Roztok se titruje z byrety připraveným roztokem hydroxidu sodného do bodu ekvivalence, který je indikován barevným přechodem z červené do cibulově žluté.

Před samotným stanovením tvrdosti vody je nutné objem vzorku zneutralizovat přidávkem ekvivalentního množství roztoku hydroxidu sodného.

#### 4. *Stanovení obsahu zlata*

##### **a) Příprava vzorku pro analýzu**

Navážka 5 g homogenizátu horniny se v porcelánovém kelímku praží po dobu 2-3 hodin v muflové peci při teplotě 600 °C. Vzorek se převede do 250ml kádinky (vysoký tvar), přidá se 30 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové a 10 ml koncentrované kyseliny dusičné a vaří se pod krycím sklem na topné desce 1 hodinu. Roztok se odpaří do hustého sirupovitého zbytku, přidá se 5 ml koncentrované kyseliny dusičné, a pomocí destilované vody se převede do 100 ml odměrné baňky. Po vychlazení se doplní destilovanou vodou po rysku a promíchá. Po usazení (druhý den) se do 25ml odměrné baňky odpipetuje 5 ml roztoku vzorku, přidá se 500 µl roztoku IS (roztok vnitřních standardů, viz návody pro ICP-MS) a doplní se destilovanou vodou po rysku.

Očekávaný obsah zlata: 0 – 10 g/t

##### **b) Kalibrace**

Základní roztok (ZR) 5 mg/l: 100ml odměrná baňka se naplní do jedné poloviny destilovanou vodou, přidá se 5 ml koncentrované kyseliny dusičné a 500 µl roztoku obsahující 1 g/l Au.

Kalibrační roztoky: tři 50ml odměrné baňky se naplní zhruba do jedné poloviny destilovanou vodou, přidá se po 1 ml koncentrované kyseliny dusičné, 1 ml roztoku IS a postupně 0; 1 a 2 ml roztoku ZR a baňky se doplní destilovanou vodou po rysku.

##### **c) Měření**

Obecný postup měření a ovládání software ICP-MS je popsán v návodech na Laboratoře atomové absorpční spektroskopie, viz [http://www.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod\\_ICP-MS\\_2010.pdf](http://www.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_ICP-MS_2010.pdf).

## 5. Stanovení Na a K pomocí AAS po rozkladu HF a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

### a) Příprava vzorku pro analýzu

0,4-0,5 g vzorku se naváží do Pt misky a odpařuje se na elektrické topné desce s 5 ml kyseliny sírové zředěné v poměru 1:1 (V:V) a 10 ml koncentrované kyseliny fluorovodíkové do dýmů kyseliny sírové. Po vychladnutí se přidá dalších 10 ml kyseliny fluorovodíkové a znova se odpaří do dýmů kyseliny sírové. Vychladlý odparek se vylouhuje v malé kádince potřebným množstvím destilované vody. Přidá se 5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové, krátce se povaří, dokud se soli nerozpustí. Roztok se převede do 100ml odměrné baňky a po vychladnutí na laboratorní teplotu se baňka doplní destilovanou vodou po rysku a promíchá se.

### b) Ředění vzorků

Do 50ml plastové odměrné baňky z jedné poloviny naplněné destilovanou vodou se odpipetuje 0,5 ml roztoku vzorku, přidá se 1 ml koncentrované kyseliny dusičné a 5 ml ionizačního pufru Cs.

### c) Kalibrace

*Základní roztok (ZR) obsahující 100 mg/l Na a 200 mg/l K:*

Do 50ml plastové odměrné baňky naplněné z jedné poloviny destilovanou vodou se přidá 1 ml koncentrované kyseliny dusičné a odpipetuje se 5 ml roztoku obsahujícího 1 g/l sodných iontů a 10 ml roztoku obsahujícího 1 g/l draselných iontů.

*Kalibrační roztoky:*

Do pěti 50ml plastových odměrných baněk naplněných z jedné poloviny destilovanou vodou se přidá po 1 ml koncentrované kyseliny dusičné, 5 ml ionizačního pufru Cs a postupně 0; 0,25; 0,5; 0,75 a 1 ml roztoku ZR. Roztoky tedy obsahují postupně: 0; 0,5; 1; 1,5 a 2 mg/l Na a 0; 1; 2; 3 a 4 mg/l K.

### d) Měření

Obecný postup měření na atomovém absorpčním spektrometru je popsán v návodech na Laboratorní cvičení analytické chemie II, viz <http://www.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>. V příručce výrobce „Flame Methods Manual for Atomic Absorption“ je nutné dohledat vhodné vlnové délky pro měření a další parametry nastavení přístroje.

Nejprve se provede orientační měření bez přidavku ionizačních pufrů pro ověření ředění.

Kalibrační roztoky je možné připravit společně pro celou skupinu.

## 6. Stanovení Fe, Ca, Mg a Al pomocí AAS po rozkladu v mikrovlnném rozkladném zařízení

### a) Příprava vzorků pro analýzu

Navážka 0,18 g - 0,2 g vzorku se odváží do rozkladné teflonové nádoby, ke vzorku se přidají 4 ml 65% kyseliny dusičné a 2,5 ml koncentrované kyseliny fluorovodíkové. Vzorek bude mineralizován v rozkladném mikrovlnném zařízení Speedwave4 dle návodů a pokynů asistenta.

Rozložené vzorky se kvantitativně převedou do 50ml odměrných baněk a doplní se demineralizovanou vodou po rysku. Stejným způsobem se připraví i slepé pokusy bez přítomnosti vzorku.

### b) Ředění vzorků

- Fe: do 50ml odměrné baňky z části naplněné demineralizovanou vodou se přidají 2 ml 65% kyseliny dusičné a odpipetuje se 2,5 ml vzorku, baňka se doplní demineralizovanou vodou po rysku
- Ca: do 50ml odměrné baňky z části naplněné demineralizovanou vodou se přidají 2 ml 65% kyseliny dusičné a odpipetuje se 10 ml vzorku a vypočtený objem vynašeče, tedy roztoku stroncia či lanthanu, baňka se doplní demineralizovanou vodou po rysku
- Mg: do 50ml odměrné baňky z části naplněné demineralizovanou vodou se přidají 2 ml 65% kyseliny dusičné a odpipetuje se 1 ml vzorku a vypočtený objem vynašeče, tedy roztoku stroncia či lanthanu, baňka se doplní demineralizovanou vodou po rysku
- Al: do 50ml odměrné baňky z části naplněné demineralizovanou vodou se přidají 2 ml 65% kyseliny dusičné a odpipetuje se vhodné množství vzorku a vypočtený objem roztoku draselných iontů, baňka se doplní demineralizovanou vodou po rysku.

### c) Kalibrace

- Fe: Kalibrační roztoky připravíte do 100ml odměrných baněk dle Tab. I odměřením uvedených množství základního roztoku s obsahem železa 1 g/l ( $V_{Fe}$ ) a kyseliny dusičné ( $V_{HNO_3}$ ).

Tab. I: Kalibrační roztoky pro stanovení železa

kalibr. č.	$\rho_{\text{Fe}}$ (mg/l)	$V_{\text{Fe}}$ (ml)	$V_{\text{HNO}_3}$ (ml)
1	2,5	0,25	1
2	5	0,5	1
3	7,5	0,75	1
4	10	1	1

- Ca: Kalibrační roztoky připravíte do 100ml odměrných baněk dle Tab. II odměřením uvedených množství základního roztoku s obsahem vápníku 1 g/l ( $V_{\text{Ca}}$ ) a kyseliny dusičné ( $V_{\text{HNO}_3}$ ). Ke kalibračním roztokům je nutné, před doplněním demineralizovanou vodou po rysku, přidat vypočtený objem vynašeče, tedy roztoku stroncia či lanthanu.

Tab. II: Kalibrační roztoky pro stanovení vápníku

kalibr. č.	$\rho_{\text{Ca}}$ (mg/l)	$V_{\text{Ca}}$ (ml)	$V_{\text{HNO}_3}$ (ml)
1	2,5	0,25	1
2	5	0,5	1
3	7,5	0,75	1
4	10	1	1

- Mg: Kalibrační roztoky připravíte do 100ml odměrných baněk dle Tab. III odměřením uvedených množství zásobního roztoku s obsahem hořčíku 100 mg/l ( $V_{\text{Mg}}$ ) a kyseliny dusičné ( $V_{\text{HNO}_3}$ ). Zásobní roztok s obsahem hořčíku 100 mg/l se připraví ze základního roztoku s obsahem hořčíku 1 g/l. Ke kalibračním roztokům je nutné, před doplněním demineralizovanou vodou po rysku, přidat vypočtený objem vynašeče, tedy roztoku stroncia či lanthanu.

Tab. III: Kalibrační roztoky pro stanovení hořčíku

kalibr. č.	$\rho_{\text{Mg}}$ (mg/l)	$V_{\text{Mg}}$ (ml)	$V_{\text{HNO}_3}$ (ml)
1	0,05	0,05	1
2	0,10	0,10	1
3	0,15	0,15	1
4	0,25	0,25	1

- Al: Kalibrační roztoky připravíte do 100ml odměrných baněk odměřením vhodných množství zásobního roztoku s obsahem hliníku 100 mg/l a kyseliny dusičné. Ke kalibračním roztokům je nutné, před doplněním demineralizovanou vodou po rysku, přidat vypočtený objem roztoku draselných iontů.



## d) Měření

Obecný postup měření na atomovém absorpčním spektrometru je popsán v návodech na Laboratorní cvičení analytické chemie II, viz <http://www.vscht.cz/anl/lach2/AAS.pdf>. V příručce výrobce Flame Methods Manual for Atomic Absorption je nutné dohledat vhodné vlnové délky pro měření a další parametry nastavení přístroje.

Nejprve se provede orientační měření bez přidavku vynašečů pro ověření ředění.

Kalibrační roztoky je možné připravit společně pro celou skupinu.

## 7. Stanovení V, Ag, Cd, Co, Cu, Mn, Ni, Zn, As, Tl a Pb metodou ICP-MS

### a) Příprava vzorků pro analýzu

Navážka 0,18 g - 0,2 g vzorku se odváží do rozkladné teflonové nádoby, ke vzorku se přidají 4 ml 65% kyseliny dusičné a 2,5 ml koncentrované kyseliny fluorovodíkové. Vzorek bude mineralizován v rozkladném mikrovlnném zařízení Speedwave4 dle návodů a pokynů asistenta.

Rozložené vzorky se kvantitativně převedou do 50ml odměrných baněk a doplní se demineralizovanou vodou po rysku. Stejným způsobem se připraví i slepé pokusy bez přítomnosti vzorku. Z takto připravených vzorků je nutné připravit (naředit) dvě série roztoků (A, B) pro samotné měření na ICP-MS:

### b) Ředění vzorků

A) Do 50ml odměrné baňky z části naplněné demineralizovanou vodou se odpipetuje 1 ml vzorku, přidá se 1 ml koncentrované kyseliny dusičné a 1 ml roztoku vnitřního standardu (směs Rh, Ge a Bi o koncentraci 2 mg/l), baňka se doplní po rysku demineralizovanou vodou.

B) Do 50ml odměrné baňky z části naplněné demineralizovanou vodou se odpipetuje 5 ml vzorku, přidá se 1 ml koncentrované kyseliny dusičné a 1 ml roztoku vnitřního standardu (směs Rh, Ge a Bi o koncentraci 2 mg/l), baňka se doplní po rysku demineralizovanou vodou.

Ve vzorcích ze série B budou stanoveny prvky o nižších obsazích, konkrétně stříbro ( $m/z=107$ ), kadmium ( $m/z=111$ ), kobalt ( $m/z=59$ ), měď ( $m/z=65$ ), nikl ( $m/z=58$ ), zinek ( $m/z=66$ ), thalium ( $m/z=205$ ) a olovo ( $m/z=208$ ).

Ve vzorcích ze série A budou stanoveny prvky o vyšším obsahu, konkrétně vanad ( $m/z=51$ ), mangan ( $m/z=55$ ) a arsen ( $m/z=75$ ).

### c) Kalibrace

Kalibrační roztoky se naředí z již připravených zásobních roztoků obsahující analyty i vnitřní standardy. K dispozici jsou tyto roztoky: roztok B obsahuje Fe o koncentraci 200 mg/l, Zn o koncentraci 50 mg/l a Cu a Mn o koncentraci 20 mg/l; roztok C/10 obsahuje Al, Cr, Mo, Ni a Pb o koncentraci 10 mg/l a současně Ag, As, Cd, Co, Se, Tl a V o koncentraci 2 mg/l a konečně roztok vnitřních standardů IS obsahuje Bi, Ge, a Rh o koncentraci 2 mg/l a In o koncentraci 1 mg/l.

Vlastní kalibrační roztoky S0 (blank), S1, S2 a S3 se připraví podle Tab. IV. tak, že se do 100ml plastových odměrných baněk, naplněných zhruba do poloviny demineralizovanou vodou, odpipetují zásobní roztoky a odměří se kyselina dusičná:

Tab. IV.: Příprava kalibračních roztoků pro stanovení pomocí ICP-MS

Standardní roztok	$V_{\text{HNO}_3}$ (ml)	$V_{\text{IS}}$ (ml)	$V_{\text{B}}$ (ml)	$V_{\text{C}/10}$ (ml)
S0	3	2	0	0
S1	3	2	0,25	0,25
S2	3	2	0,5	0,5
S3	3	2	1	1

### d) Měření

Obecný postup měření a ovládání software ICP-MS je popsán v návodech na Laboratoře atomové absorpční spektroskopie, viz [http://www.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod\\_ICP-MS\\_2010.pdf](http://www.vscht.cz/anl/josef/LabAtom/Navod_ICP-MS_2010.pdf).