



Univerzita Palackého
v Olomouci

Úvod

- Příprava vzorků pro AAS, AFS, ICP-OES a ICP-MS.
- Více než 95 % aplikací zavádí do spektrometrů kapalně vzorky.
- Odběr, skladování a příprava vzorků jsou klíčové kroky, výsledek nemůže být lepší než vzorek.
- Uchování vzorků:
 - materiál nádob (PP, PE, PFA, teflon),
 - materiál odběrového zařízení,
 - teplota skladování vzorků (např. biologické vzorky),
 - pH vzorku.
- Riziko kontaminace – roste se snižující se analyzovanou koncentrací.
- Riziko ztráty analytu – roste s náročností přípravy vzorku.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Riziko kontaminace

- Stopová prvková analýza vyžaduje práci v „čistých“ podmínkách:
 - „Clean room“ – ekonomicky náročný provoz,
 - přetlakový filtrovaný vzduch,
 - riziko kontaminace ze stěn, prachu na stolech či podlaze.
- Běžné kontaminanty z prostředí: Al, Zn, Fe, alkalické kovy.
- Čistá voda (18,2 MΩ.cm) – deionizace.
- Čistota kyselin – cena, podvarová destilace.
- Příprava laboratorního nádobí – loužení ve zředěné HNO₃.
 - oddělené nádobí pro stopovou analýzu.
- Čistota všech používaných chemikálií, nezbytnost slepých pokusů.
- Stabilita kalibračních roztoků (pH, koncentrace).



Univerzita Palackého
v Olomouci

Podvarová destilace



1. High purity constructing materials

To minimize corrosion risk and to guarantee high quality of purified acids the corrosion risk has to be minimized. Therefore, the only materials used are plastics (PP, TFM™, PTFE, PFA), ensuring that the possibility of corrosion is completely excluded even during long term operation. The distillate comes into contact solely with ultrapure PFA.

2. Sub-boiling principle

The sub-boiling apparatus is used for the production of high-purity acids for ultra-trace analysis. Heating is carried out contact-free with an infrared lamp whose output is adjusted so that without additional temperature regulation for H₂, HNO₃, HCl

or H₂O a maximum temperature of around 10°C-20°C under the boiling point of the acid is achieved. This results in an equilibrium between the absorbed infrared radiation and the heat of vaporisation of the liquid. The mild heating prevents the production of droplets and thus the co-occurrence of impurities. All low boiling substances, especially salts, remain in the residue. Users benefit from the high degree of purification.

3. Cost effectiveness

The equipment is quickly amortised due to the use of reasonably priced commercially available acids of a quality suitable for analysis (p.a.).

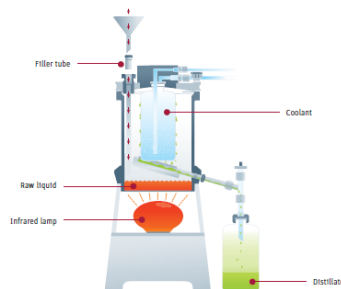
4. Fields of application

All low boiling acids are suitable for distillation. It is also possible to produce high purity water very easily.
→ HNO₃
→ HCl
→ HF
→ H₂O

5. Distillation quantities

Within 24 hours the following distillation quantities can be obtained.
→ HNO₃ 1.2 L
→ HCl 1.1 L
→ HF 1.0 L
→ H₂O 1.8 L

Sub-boiling principle





Univerzita Palackého
v Olomouci

Základní postupy přípravy vzorků

- **Vzorky v kapalném (vodném) skupenství:**
 - přímá analýza (ředění, zakoncentrování),
 - extrakce do organického rozpouštědla po komplexaci kovu,
 - rozklad na mokré cestě v případě vysokého obsahu organické fáze.
- **Vzorky v pevném skupenství:**
 - přímá analýza pevných vzorků (laserová ablace, ETV),
 - rozklad na mokré cestě,
 - rozklad na suché cestě.
- **Vzorky v plynném skupenství:**
 - přímá analýza jednoúčelovými spektrometry (př. Hg v pracovním ovzduší),
 - zachycení částic na filtru a analýza filtrů.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Kapalné vzorky

- **Vodné roztoky (pitná, odpadní, povrchová, minerální, mořská voda, víno, pivo moč):**
 - přímá analýza pomocí AAS, ICP-OES i ICP-MS – ředění, odpařování,
 - vliv solí,
 - stabilizace kovů – přidavek HNO_3 , filtrace přes membránový filtr.
- **Nevodné roztoky:**
 - někdy možná přímá analýza – rozdílná viskozita (problémy s pipetováním),
 - POZOR: složení plamene, toxicita spalin,
 - vhodná rozpouštědla pro AAS: ketony (MIBK), některé alkoholy,
 - vhodné kalibrační roztoky.



STANDARD AQUEOUS SOLUTIONS

1000 mg l ⁻¹	Wt (g)	Reagent	Dissolution
Cd	1.1423	CdO	20 ml 5 M HCl
Cd	1.0000	Metal rod	20 ml 5 M HCl + 2 drops conc. HNO ₃

REAGENTS FOR NON-AQUEOUS SOLUTIONS

Cadmium cyclohexanebutyrate, B, E, M.
Cadmium 2-ethylhexanoate, E.

EXTRACTIONS

(i) APDC-MIBK pH 0-11; (ii) NaDDC-MIBK (from ammonium citrate, ammonium sulfate buffered solution pH 9.5); (iii) Dithizone-carbon tetrachloride or chloroform, pH 6-9.

Univerzita Palackého
v Olomouci

Kapalné vzorky

- Extrakce kapalina-kapalina:

- kov z velkého objemu vodné fáze je převeden do malého objemu organického s vodou nemísitelného rozpouštědla po přidavku vhodného chelatačního činidla.
- volíme:
 - chelatační činidlo, populární je APDC,
 - organické rozpouštědlo, populární je MIBK,
 - volíme pH roztoku – možnost částečně selektivní extrakce.

Table 2.1 Dependence of pH on the ability of ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) to form complexes with various metals [2]. From Dean, J. R., *Methods for Environmental Trace Analysis*, AnTS Series. Copyright 2003. © John Wiley & Sons, Limited. Reproduced with permission

pH range	Metal-APDC complexes
2	W
2-4	Nb, U
2-6	As, Cr, Mo, V, Te
2-8	Sn
2-9	Sb, Se
2-14	Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cu, Fe, Hg, Ir, Mn, Ni, Os, Pb, Pd, Pt, Ru, Rh, Tl, Zn

Univerzita Palackého
v Olomouci

Kapalné vzorky

- Extrakce kapalina-kapalina:

Place 100-150 ml of aqueous sample in a 250 ml pre-cleaned glass bottle

Add 5 ml of a 1% APDC-DDDC solution (prepared by dissolving 10 g l⁻¹ of ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC) with diethylammonium diethyldithiocarbamate (DDDC))

Agitate the container for 10 s on a vortex mixer

Add 20 ml of 4-methylpentan-2-one (often called methylisobutyl ketone (or MIBK)) and vortex-mix for a further 20 s


Allow the resultant mixture to stand for 5 min. Then, remove the organic layer (MIBK containing the metal chelate) for analysis. Standards for calibration should be prepared in the same manner, i.e. chelated and extracted

8-Hydroxyquinoline

Ammonium pyrrolidine dithiocarbamate (APDC)

Sodium diethyldithiocarbamate

Dithiozone


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Kapalné vzorky

- Iontová výměna:

- kationtová (pozitivně nabitě částice), aniontová (negativně nabitě částice),
- iontoměniče na koloně, „vsádkové“ provedení,
 - Příklad: kolonová chromatografie přímo spojená s ICP-OES
- postup: vzorek projde kolonou, kovy se zkoncentrují a následně se desorbují vhodným činidlem.

Can you suggest a situation where an anion-exchange medium may be used in metal determination?


Answer

In the case of arsenic determination, where arsenite, AsO_2^- , and arsenate, AsO_4^{3-} , can be pre-concentrated by using an anion-exchange medium.

In the general case of a strong cation-exchange resin, the following two stages can be identified, i.e. pre-concentration and desorption of metal ions.

$$nRSO_3^-H^+ + M^{n+} = (RSO_3^-)_nM^{n+} + H^+ \quad (2.1)$$


$$(RSO_3^-)_nM^{n+} + H^+ = nRSO_3^-H^+ + M^{n+} \quad (2.2)$$

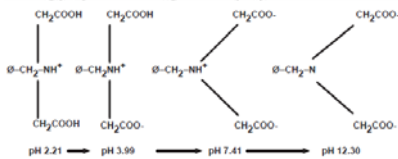

 Univerzita Palackého
v Olomouci

Kapalné vzorky

- Iontová výměna:

- Příklad: CHELEX 100 – iminodiacetátová kyselina,
- při pH 5-6 zadržuje řadu kovů například Al, Bi, Cd, Cu, Fe, Ni, Pb, Mo, Mn, Sn, Zn, ... zatímco nezadržuje alkalické kovy a kovy alkalických zemin a anionty,
- separace nadbytku alkalických kovů od ostatních kationtů.





$\text{pH } 2.21 \rightarrow \text{pH } 3.99 \rightarrow \text{pH } 7.41 \rightarrow \text{pH } 12.30$

Fig. 1. Change in structure of Chelex resin with increasing pH.


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Pevné vzorky


– Rozklady na mokré cestě:

- nejrozšířenější způsob rozkladu pevných vzorků,
- používané kyseliny lze relativně snadno získat v potřebné čistotě,
- materiál rozkladných nádob – sklo, křemen, teflon,
- ke vzorku přidáme minerální kyselinu nebo jejich směs a zahříváme,
- otevřený nebo uzavřený systém,
- podpora **MIKROVLNNÝM ZÁŘENÍM** – samostatná část přednášky,
- Př.:
 - HF nezbytná pro vzorky s obsahem silikátů, vzniká SiF₄, odkouření nadbytku HF nebo komplexace s kyselinou boritou.
 - HNO₃ + H₂O₂ – vhodná směs pro biologické vzorky.

Rozkladné autoklávy:

- nerezové nádoby s teflonovými inserty,
- max. t 250 °C, max. tlak 200 barů




 Univerzita Palackého
v Olomouci

Anorganické kyseliny používané při rozkladu na mokré cestě

- směsi kyselin
- kyseliny pro anorganické a organické materiály
- teplota varu směsí
- peroxid vodíku

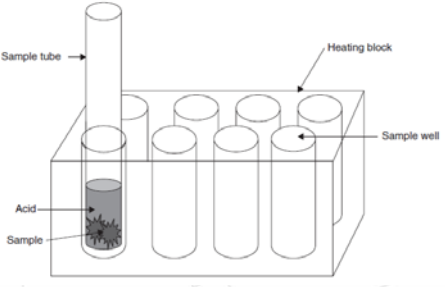
Acid (s)	Boiling point (°C)	Comments
Hydrochloric (HCl)	110	Useful for salts of carbonates, phosphates, some oxides and some sulfides. A weak reducing agent; not generally used to dissolve organic matter
Sulfuric (H ₂ SO ₄)	338	Useful for releasing a volatile product; good oxidizing properties for ores, metals, alloys, oxides and hydroxides; often used in combination with HNO ₃ . Caution: H ₂ SO ₄ must never be used in PTFE vessels (PTFE has a melting point of 327°C and deforms at 260°C)
Nitric (HNO ₃)	122	Oxidizing attack on many samples not dissolved by HCl; liberates trace elements as the soluble nitrate salt. Useful for dissolution of metals, alloys and biological samples
Perchloric (HClO ₄)	203	At fuming temperatures, a strong oxidizing agent for organic matter. Caution: violent, explosive reactions may occur – care is needed. Samples are normally pre-treated with HNO ₃ prior to addition of HClO ₄
Hydrofluoric (HF)	112	For digestion of silica-based materials; forms SiF ₆ ²⁻ in acid solution; caution is required in its use; glass containers should not be used, only plastic vessels. In case of spillages, calcium gluconate gel (for treatment of skin contact sites) should be available prior to useage; evacuate to hospital immediately if skin is exposed to liquid HF
Aqua regia (nitric/hydrochloric)	—	A 1:3 vol/vol mixture of HNO ₃ :HCl is called aqua regia; forms a reactive intermediate, NOCl. Used for metals, alloys, sulfides and other ores – best known because of its ability to dissolve Au, Pd and Pt

*Protective clothing/eyewear is essential in the use of concentrated acids. All acids should be handled with care and in a fumecupboard.

Univerzita Palackého
v Olomouci

Pevné vzorky

– Rozklady na mokré cestě:



```

graph TD
    A[1 g soil sample placed in beaker] --> B[Add 10 ml 1:1 nitric acid. Cover with a watch glass. Heat (< bpt) for 15 min]
    B --> C[Cool the sample. Add 5 ml concentrated nitric acid. Cover with watch glass. Heat (< bpt) for 30 min (additional nitric acid added until no brown fumes given off)]
    C --> D[Reduce volume to < 5 ml and cool. Add 2 ml water and 3 ml 30% H2O2 and heat (< bpt). Additional H2O2 added until effervescence ceased. Process continued for 2 h at T < bpt. Reduce volume to < 5 ml]
    D --> E[Add 10 ml HCl and heat (< bpt) for 15 min]
    D --> F[Filter/centrifuge, if necessary. Quantitatively transfer to 100 ml volumetric flask. Analyse by GFAAS or ICP-MS]
    E --> G[Filter and quantitatively transfer to a 100 ml volumetric flask. Analyse by FAAS or ICP-AES]
  
```

Rozklad sedimentů a půd podle EPA.

Univerzita Palackého
v Olomouci

Pevné vzorky

– Rozklady na suché cestě:

– **SPALOVÁNÍ:**

- oxidace za sucha či spalování je nejsnazším způsobem rozkladu a využívá se k odstranění organického materiálu ze vzorků,
- vzorek se v porcelánovém nebo křemenném kelímku zahřívá na 400-700 °C po dobu několika hodin a zbytek se rozpustí ve zředěné kyselině,
- současně lze rozkládat velké množství vzorků, minimální riziko kontaminace pokud je „čistý“ vzduch v laboratoři,
- riziko ztrát těkavých analytů Hg, As, Pb, Sb, Se, Cd, Mo závisí na:
 - formě, ve které se prvek vyskytuje, např. methylrtuť, organokovové sloučeniny,
 - chemickém okolí analytu.
- možný přídavek některých činidel pro urychlení a zabránění těkání, např. $Mg(NO_3)_2$, H_2SO_4 , HNO_3 .



Univerzita Palackého
v Olomouci

Pevné vzorky

– Rozklady na suché cestě:

- **TAVENÍ:**
- vhodné pro obtížně rozložitelné geologické a metalurgické vzorky,
- vzorek + tavidlo se umístí do grafitového nebo kovového kelímku a zahřívá nad plamenem nebo v muflové peci (300-1000 °C),
- tavenina se rozpustí ve vodě, vhodné kyselině či hydroxidu,
- Př. tavidel: peroxid sodný (Zr kelímky!), boritan litný (Pt kelímky) – rozpouštění v HF, Na₂CO₃ – rozpouštění v HCl, Na₂B₄O₇, ...
- tavení lze označit za nejjednodušší a nejuspěšnější způsob rozkladu složitých vzorků,
- větší riziko kontaminace pro ultrastopovou analýzu a vysoký obsah solí v roztoku rozpuštěné taveniny.



Univerzita Palackého
v Olomouci

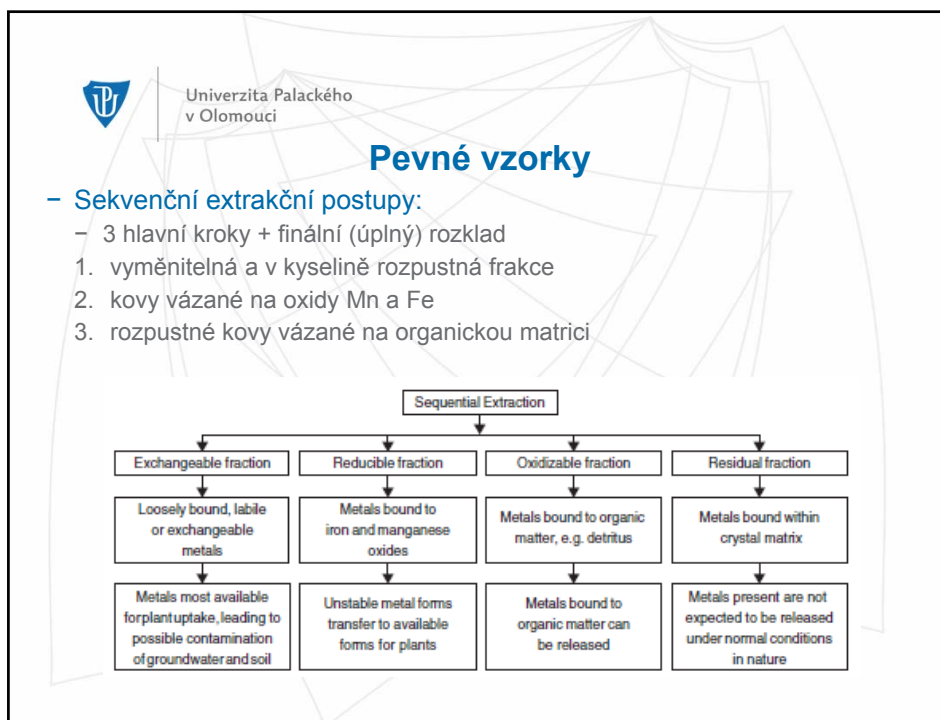
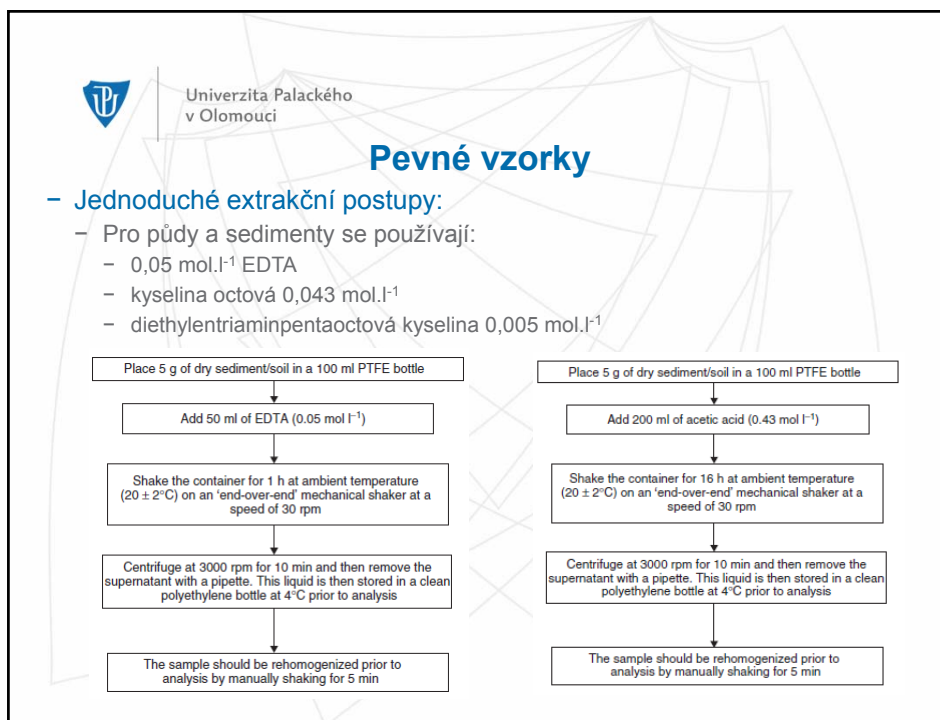
Pevné vzorky

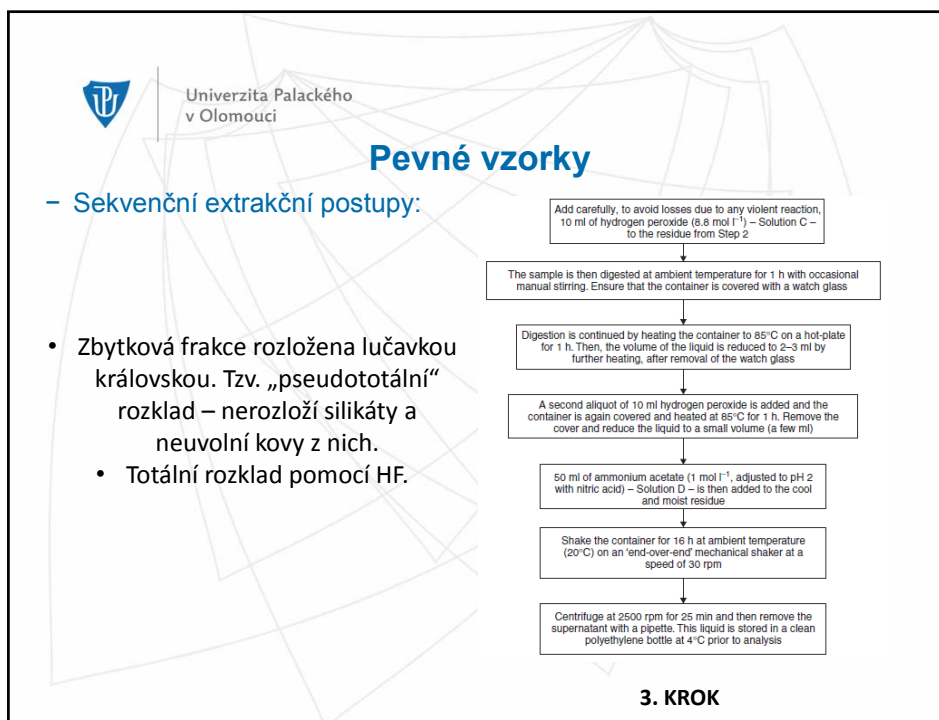
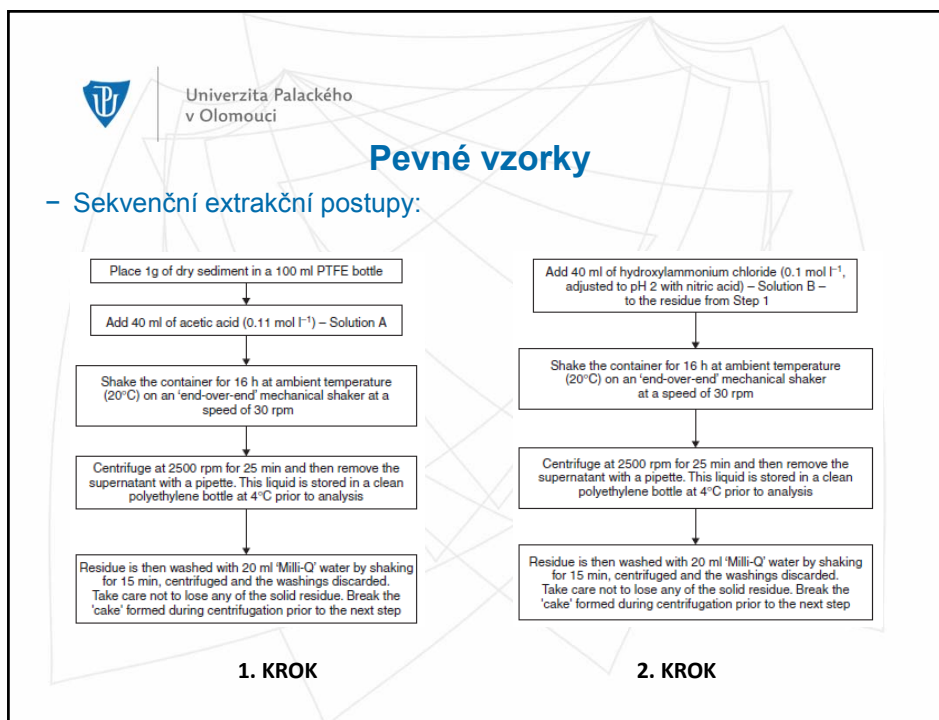
– Extrakční postupy:

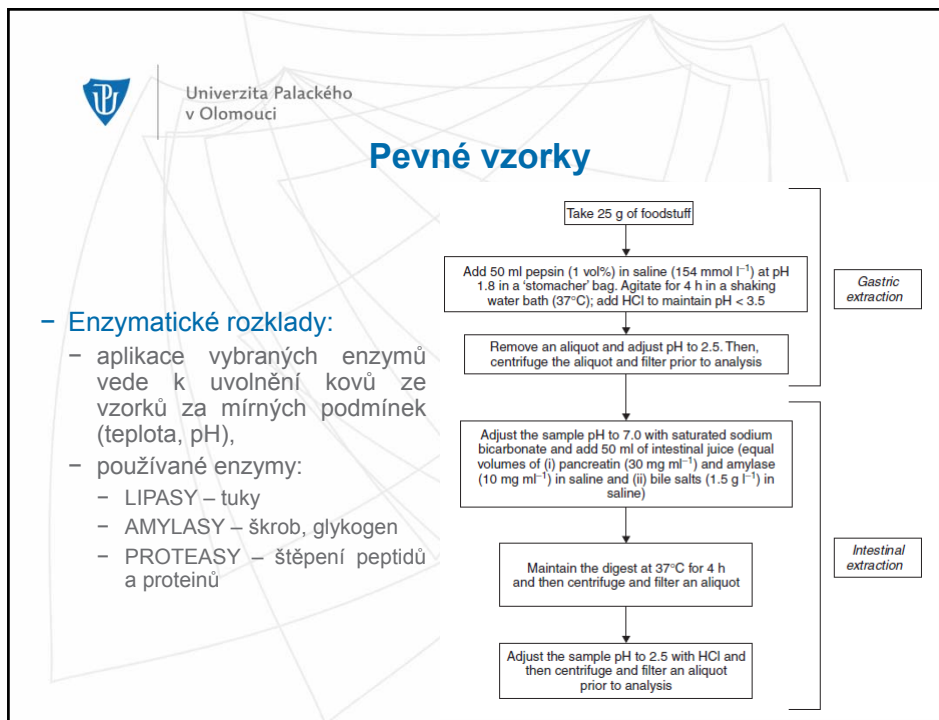
- uvolnění kovů z matrice vzorku bez jejího rozkladu,
- **speciace** – selektivní extrakce,
- extrakce se používá i v případech, kdy je třeba zachovat jejich chemickou formu,
- Operačně definované postupy – jednoduché nebo sekvenční extrakce podle jednoznačného postupu (př. kovy extrahovatelné do EDTA),
- extrakční postupy nejsou specifické,

– Zavedené (definované) extrakce půd:

- ve vodě rozpustné kovy,
- extrakce octanem amonným – slabě vázané kovy: Ca²⁺, Mg²⁺, NH₄⁺, ...
- organicky vázané kovy v huminových materiálech – 30% H₂O₂ při pH = 3,
- kovy vázané na uhličitany – octan sodný při pH = 5,
- oxidy Mn a Fe – okyselený hydroxylamin hydrochlorid.







Univerzita Palackého
v Olomouci

Teorie mikrovlnných rozkladů

ACH/APAS

© David MILDE, 2016


 Univerzita Palackého
v Olomouci

Úvod

- 1975 – poprvé popsán rozklad biologického vzorku za pomoci mikrovlnného záření.
- 1985 – první komerčně vyrobená laboratorní mikrovlnná pec.
- Základní výhody MW rozkladu:
 - významné zkrácení doby rozkladu,
 - dokonalý (nebo téměř dokonalý) rozklad organické matrice,
 - snížení spotřeby kyselin a dalších činidel pro rozklad,
 - lepší „hygiena“ práce.




© "Advanced Microwave Solids", Kingston, H.M., Walsh, P.J., Engman, W.G., and Parsons, P.J., Chapter 10 in Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications, Kingston, H.M. and S.J. Harwell, Eds., American Chemical Society, Washington, D.C., 1997, 407-426.



© "Advanced Microwave Solids", Kingston, H.M., Walsh, P.J., Engman, W.G., and Parsons, P.J., Chapter 10 in Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications, Kingston, H.M. and S.J. Harwell, Eds., American Chemical Society, Washington, D.C., 1997, 407-426.



© "Advanced Microwave Solids", Kingston, H.M., Walsh, P.J., Engman, W.G., and Parsons, P.J., Chapter 10 in Microwave Enhanced Chemistry: Fundamentals, Sample Preparation, and Applications, Kingston, H.M. and S.J. Harwell, Eds., American Chemical Society, Washington, D.C., 1997, 407-426.


 Univerzita Palackého
v Olomouci

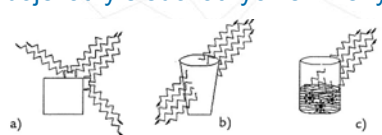
Charakterizace MW záření

- **Mikrovlnné záření je elektromagnetické neionizující záření, které vyvolává pohyb polárních molekul a iontů kapalín.**
- Při absorpci MW záření dochází k otáčení molekul látek s permanentními dipóly či pohybu iontů a to beze změny struktury látky. Některé pevné látky mohou absorbovat MW záření v důsledku vzájemné interakce sousedních atomů.
- MW oblast leží mezi IR a RF, $\lambda = 1-100$ cm, tj. frekvence 300 MHz až 30 GHz.
- Aby nedocházelo k interferenci MW mineralizátorů s telekomunikačními zařízeními, byly pro průmyslové a domácí mikrovlnná zařízení pro ohřev určeny 2 frekvence: 2,45 GHz ($\lambda = 12,2$ cm) a 900 MHz ($\lambda = 33,3$ cm). Domácí a laboratorní mikrovlnné pece používají hlavně frekvenci 2,45 GHz.

Univerzita Palackého
v Olomouci

Interakce MW záření s látkou

- Dělení látek podle dielektrických vlastností: vodiče, izolátory, dielektrika. Vodiče MW záření odrážejí, izolátory propouštějí. Tyto typy látek neinteragují s MW zářením.
- Dielektrika interagují s MW zářením a pohlcují jej. Při interakci dielektrik s MW zářením dochází k tzv. dielektrickému ohřevu.
- Ohřev kapalin (roztoků) závisí na fyzikálních vlastnostech (viskozita, t, polarita, dielektrická konstanta) a iontových charakteristikách (koncentrace, náboj, mobilita iontů, ...).
- Zdroj mikrovlnného dielektrického ohřevu spočívá ve schopnosti elektrického pole polarizovat náboj v látce a v neschopnosti polarizovaného náboje látky sledovat rychlé změny elektrického pole.



a) Odrážení záření - vodiče, b) Přechod záření - izolátory, c) Absorpce záření - dielektriká

Univerzita Palackého
v Olomouci

Interakce MW záření s látkou

- Dielektrické vlastnosti látek (tj. schopnost interakce s elektromagnetickým polem) charakterizují:
 - ϵ' - dielektrická konstanta - schopnost látky se polarizovat.
 - ϵ'' - dielektrické ztráty - schopnost látky převádět EM záření na teplo.
- **Koeficient rozptylu $\text{tg } \delta$** definuje schopnost materiálu konvertovat EM energii na tepelnou

$$\text{tg } \delta = \epsilon''/\epsilon'$$

Látka	Teplota t (°C)	Koeficient rozptylu $\text{tg } \delta$
Voda	25	157,0
Tavený křemen	25	0,06
Borosilikátové sklo	25	1,06
Fosfátové sklo	25	4,60
Plexisklo	27	5,70
Nylon 66	25	12,80
PVC	20	5,50
Polyetylén	25	0,31
Polystyrén	25	0,33
Teflon	25	0,15



Univerzita Palackého
v Olomouci

Interakce MW záření s látkou

- Velikost odezvy látky v EM poli závisí na schopnosti molekul a atomů v daném čase sledovat orientaci frekvence záření. Elektronová a atomová polarizace probíhá rychleji než 10^{-9} s. MW záření, u kterého je změna polarizace pomalejší než 10^{-9} s, tedy nevyvolá tyto polarizace.
- Na MW ohřevu se podílí dipolární polarizace (orientace permanentních dipólů v elektrickém poli) a polarizace rozhraní (v případě náboje na rozhraní pevné látky a kapaliny).
 - *Dipolární polarizace* vzniká např. ve vodných roztocích v důsledku orientace permanentních dipólů H_2O v EM poli MW záření. EM pole při své orientaci jedním směrem orientuje i dipóly H_2O . Při nulové hodnotě polarizace působení pole na H_2O zaniká a molekuly se vrací do chaotického pohybu. ...
 - Příklad: 2,45 GHz, 700 W – za 5 min se do vzorku dostane 180 kJ energie.
- **Efektivitu** MW ohřevu ovlivňují: výkon, frekvence záření, hmotnost vzorku a schopnost absorbovat záření.
 - Příklad: 100 g pohltí 55 % MW energie, 1000 g pohltí 91 % energie.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Základy konstrukce MW mineralizátorů

- **Základní typy konstrukce:**
 - s rozptýleným MW polem
 - s fokusovaným MW polem
 - Single Reaction Chamber
- **Hlavní součásti:**
 - mikrovlnný generátor (magnetron) a vysílací anténa,
 - vlnovod,
 - VF rezonátor,
 - směšovač a cirkulátor,
 - držák vzorků – často otočný karusel,
 - snímače teploty a tlaku,
 - regulátor výkonu mineralizátoru,
 - nádobky na vzorky.



Univerzita Palackého
v Olomouci

Základy konstrukce MW mineralizátorů

Charakteristiky materiálů nádobek na vzorky

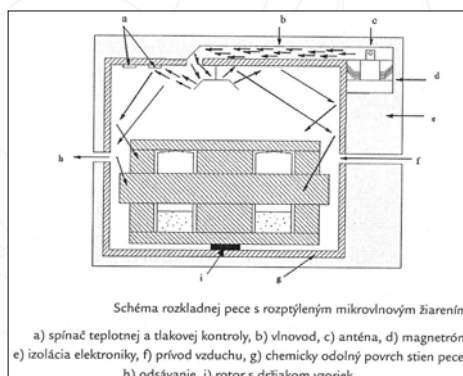
Materiál	Teplota tavení [°C]	Maximální pracovní teplota [°C]	$\text{tg } \delta \cdot 10^4$
Teflon PFA	302	260	2,1
Teflon FEP	252 - 262	204	2,1
Halon PTFE	320	260	2,1
Polymethylpentán	240	175	2,1
Polyetylén	120 - 135	71 - 93	2,2 - 2,3
Vysokotl. polyetylén	146	121	2,25
Polypropylén	168 - 171	100 - 105	2,24 - 2,4
Polystyrén	242	82 - 91	2,7 - 3,1
Polykarbonát	241	121	2,9
NYLON 6	216	102	3,4
Křemenné sklo	1665		3,8 - 4,1
Borosilikátové sklo	1080		6,3 - 6,8



Univerzita Palackého
v Olomouci

Mineralizátory s rozptýleným MW polem

- Stejný princip jako „kuchyňská mikrovlnka“.
- Násobné odrazy paprsků MW záření uvnitř.
- Otáčející se rotor zabezpečí, že se záření dostane do všech vzorků.
- Snímání teploty a tlaku v 1 nebo více nádobkách.
- Vzdušné chlazení (pomalé).



Univerzita Palackého
v Olomouci

Mineralizátory s rozptýleným MW polem



<https://www.youtube.com/watch?v=k-binBzVNmU>


Univerzita Palackého
v Olomouci

Mineralizátory s fokusovaným MW polem

- Rozklad za atmosférického nebo zvýšeného tlaku.
- U zvýšeného tlaku nádobka umístěna v ocelovém plášti a do jejího středu se fokusuje MW záření, kde působí na malý objem vzorku.
- Snímání tlaku a teploty v každé nádobce.
- Možnost odlišných programů pro každou nádobku.


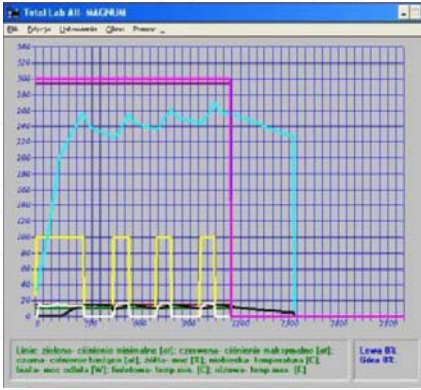



Schéma mikrovlnovej pece s usmereným (fokusovaným) mikrovlnovým žiarením
a) chladič, b) prívod chladiacej vody, c) kondenzát, d) rozkladné činidlo,
e) vzorka, f) miešadlo, g) magnetrón, h) MW žiarenie, i) vlnovod.



 Univerzita Palackého
v Olomouci

Mineralizátor s fokusovaným MW polem

EATEC

Line: výkon - cílová teplota [at], časová - cílová teplota [at]
 červená - cílová teplota [at], modrá - cílová teplota [at]
 žlutá - cílová teplota [at], zelená - cílová teplota [at]


 Univerzita Palackého
v Olomouci

EATEC


Mineralizátor s fokusovaným MW polem

Vzorek	Hmotnost vzorku	Postup rozkladu	Tlak (max-min)	Rozpouštědla
Vitaminové pilulky	0.1g	15min/100%	45-42 at	2ml HF, 2ml H ₂ O ₂
Krev	0.5g	7min/100%	45-42 at	7ml HNO ₃
Lněné semeno	0.5g	7min/100%	45-42 at	6ml HNO ₃
Hovězí játra	0.2g	8min/80%	45-42 at	3ml HNO ₃
Dětské vlasy	1.0g	Krok 1) 1min/50%, 30sek/0% Krok 2) 1min/60%, 30sek/0% Krok 3) 2min/70%, 30sek/0% Krok 4) 2min/80%	20-17 at 30-27 at 35-32 at 45-42 at	7ml HNO ₃ , 3ml H ₂ O
Koňská kopyta	0.2g	15min/100%	45-42 at	6ml HCl, 3ml H ₂ O ₂
Hovězí kosti	0.2g	25min/100%	45-42 at	6ml HCl, 3ml H ₂ O ₂
Odpadní vody	50ml	15min/100%	45-42 at	7ml HNO ₃
Hovězí maso, syrové	5.0g	Krok 1) 2min/80% Krok 2) 1min/60%, 30sek/0% Krok 3) 2min/70%, 30sek/0% Krok 4) 2min/80%	20-17 at 30-27 at 35-32 at 45-42 at	10ml HNO ₃
Salám, jitrnice	1.0g	6min/100%	45-42 at	6ml HNO ₃
Tvrdý sýr	1.0g	10min/100%	45-42 at	6ml HNO ₃
Máso	1.0g	Krok 1) 2min/60% Krok 2) 2min/70% Krok 3) 2min/80% Krok 4) 5min/90%	20-17 at 30-27 at 35-32 at 45-42 at	6ml HNO ₃
Vepřové sádlo	1.0g	10min/100%	45-42 at	6ml HNO ₃
Moucha	0.2g	5min/80%	45-42 at	1ml H ₂ O ₂

Univerzita Palackého
v Olomouci

Single Reaction Chamber mineralizátor

MILESTONE
HELPING
CHEMISTS



How It Works

- 1 Sample rack is lowered automatically into microwave chamber
- 2 Chamber clamp is secured by the operator. Interlocks prevent operation without clamp in place
- 3 Chamber is pre-pressurized with inert gas to prevent sample boiling. Cross contamination is eliminated
- 4 Microwave energy is applied. All samples under same temperature and pressure conditions
- 5 Very fast cooling step due to water cooling of chamber. Chamber is vented and acid vapors extracted
- 6 Clamp is released and sample rack automatically rises from chamber

<https://www.youtube.com/watch?v=8q3QaUz3R1E> short
<https://www.youtube.com/watch?v=avSz-ndMmDo> long

Univerzita Palackého
v Olomouci

Klasifikace MW rozkladů podle tlaku

- **Otevřené rozklady (za atmosférického tlaku)**
 - (+) práce i ve skleněných nádobkách, téměř neomezená navážka, přidávání reagentů během rozkladu, rozklad vzorků s velkým uvolněním plynů, možnost odpaření vzorků,
 - (-) neúplný rozklad organické matrice (nelze pracovat za vyšších t než je t_v , používaných činidel), vyšší spotřeba činidel, riziko kontaminace či ztrát analytu.
- **Uzavřené tlakové rozklady (až do tlaku 10 MPa)**
 - (+) efektivnější a účinnější (dokonalejší rozklad matrice), minimální riziko ztrát analytů, menší spotřeba činidel, kratší čas; u křemenných nádob možno dosahovat teplot nad 300 °C,
 - (-) u nádob z PTFE nebo PFA nelze použít H_2SO_4 a H_3PO_4 , omezená navážka (podle objemu nádobek), nelze přidávat činidla během rozkladu,
 - moderní systémy umožňují zakoncentrovat či odpařit vzorek po rozkladu nebo zařadit předběžný rozklad s vývojem plynů (H_2).



Univerzita Palackého
v Olomouci

Kyseliny používané při MW rozkladech

- Kyseliny a jejich směsi se vybírají tak, aby efektivně rozložili matici a aby anion kyseliny tvořil analytem rozpustnou sůl.
- Důležité je zvážit i reakci kyseliny s materiálem rozkladných nádob.
- Běžně používané kyseliny a směsi:
 - HNO_3 – silně oxidační; s růstem tlaku roste teplota varu; lze připravit ve vysoké čistotě; rozpustné dusičnany; směs s H_2O_2
 - HCl – vhodná pro kovy a těžkovtavitelné oxidy; ne pro biologické vzorky
 - HF – pro látky s obsahem Si; často ve směsích; vadí zbytky po rozkladu
 - H_3PO_4 – slitiny Fe a Al či Cr; často ve směsích
 - H_2SO_4 – vysoká teplota varu pro teflon(!); oxidy, hydroxidy, slitiny
 - HClO_4 – v MW nepoužívat koncentrovanou a důkladně ochladit nádoby(!)
 - směsi kyselin – dle potřeby k úplnému rozložení vzorku, základem směsí bývá HNO_3



Univerzita Palackého
v Olomouci

Použitá literatura

1. Lajunen L.H.J.: *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. RSC, Cambridge 1992.
2. Dean J.R.: *Practical Inductively Coupled Plasma Spectroscopy*. John Wiley & Sons Ltd., Chichester 2005.
3. Krakovská E., Kuss H.M.: *Rozklady v analytickej chémii*. Viena, Košice 2001.
4. Krakovská E.: Rozpúšťanie a rozklad vzorek v mikrovlnných zariadeniach. In: Sborník přednášek – Zpracování vzorků pro atomovou spektrometrii II. Katedra analytické chemie PŘF MU a Ústav chemie a biochemie MZLU, Radějov u Strážnice 1996.
5. Webové stránky výrobců laboratorních přístrojů.