

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická

Vývoj metody pro stanovení nízkých obsahů nečistot v čistých sloučeninách
manganu

Lucie Borovská

Bakalářská práce

2022

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2021/2022

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Lucie Borovská
Osobní číslo: C19150
Studijní program: B0588A130001 Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Téma práce: Vývoj metody pro stanovení nízkých obsahů nečistot v čistých sloučeninách manganu
Zadávající katedra: Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Zásady pro vypracování

1. Zpracujte literární rešerši mapující možné obtíže při stanovení stopových obsahů prvků v čistých látkách, zaměřte se zejména na optickou emisní spektrometrii s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP OES) a možné spektrální a nespektrální interference.
2. Navrhněte podmínky pro ICP OES stanovení stopových koncentrací vybraných prvků v nadbytku manganu v jeho sloučeninách vysoké čistoty s ohledem na reálné spektrální interference.
3. Dostupnými prostředky ověřte spolehlivost navržené metody a zhodnoťte její vhodnost pro rutinní využití.
4. Bakalářskou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 7/2019 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“ v platném znění.

Rozsah pracovní zprávy:
Rozsah grafických prací:
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **doc. Ing. Anna Krejčová, Ph.D.**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství
Konzultant bakalářské práce: **Ing. Frederika Mišíková**
Ústav environmentálního a chemického inženýrství
Datum zadání bakalářské práce: **25. února 2022**
Termín odevzdání bakalářské práce: **1. července 2022**

prof. Ing. Petr Kalenda, CSc. v.r.
děkan

L.S.

prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc. v.r.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 25. února 2022

Prohlašuji:

Práci s názvem Vývoj metody pro stanovení nízkých obsahů nečistot v čistých sloučeninách manganu jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon), ve znění pozdějších předpisů, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 7/2019 Pravidla pro odevzdávání, zveřejňování a formální úpravu závěrečných prací, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 29. 6. 2022

Lucie Borovská

Ráda bych poděkovala vedoucí práce doc. Ing. Anně Krejčové, Ph.D. za odborné vedení mé práce, za její čas, cenné poznámky a možnosti častých konzultací. Dále bych chtěla poděkovat konzultantce Ing. Frederice Mišíkové za ochotu, pomoc a cenné rady při zpracování práce. A v neposlední řadě mým rodičům, kteří mi byli vždy oporou a umožnili mi studium na Univerzitě Pardubice.

ANOTACE

Práce je zaměřena na možnosti stanovení stopových množství prvků ve vzorcích s obsahujícími velký přebytek prvků s bohatými emisními spektry. Zabývá se spektrálními a nespektrálními interferencemi a způsoby jejich eliminace. Je vyvinuta metoda pro analýzu velmi nízkých koncentrací vybraných nečistot (Ca, K, Na, Fe, Mg, Zn, Cu) ve velmi čistém síranu manganatém pro výrobu baterií MnSO₄ s využitím optické emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu vhodná pro rutinní použití.

KLÍČOVÁ SLOVA

mangan, síran manganatý, ICP OES, interference, nečistoty

TITLE

Method development for determination of low content of impurities in pure manganese compounds.

ANNOTATION

The work is focused on the possibility of determining trace amounts of elements in samples containing a large excess of elements with rich emission spectra. It deals with spectral and non-spectral interferences and methods of their elimination. The method is developed for the analysis of very low concentrations of selected impurities (Ca, K, Na, Fe, Mg, Zn, Cu) in very pure manganese sulfate for the production of MnSO₄ batteries using an optical emission spectrometry with excitation in inductively coupled plasma suitable for routine use.

KEYWORDS

Manganese, Manganese sulfate, ICP OES, interferences, impurities

OBSAH

ÚVOD	8
1 MANGAN	9
1.1 Základní vlastnosti manganu	9
1.2 Výroba a využití manganu	10
2 PRVKOVÁ ANALÝZA SLOUČENIN MANGANU VYSOKÉ ČISTOTY	11
2.1 Optická emisní spektrometrie	13
2.1.1 Uspořádání optického emisního spektrometru	14
2.1.2 Druhy metod OES	15
2.1.3 Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem	15
2.1.3.1 Interference ICP OES	18
2.1.3.2 Analýza komplikovaných materiálů	19
3 PRAKTICKÁ ČÁST	24
3.1 Chemikálie	24
3.2 Laboratorní pomůcky	24
3.3 Použité přístrojové vybavení	24
3.3.1 ICP OES spektrometr Integra 6000	24
3.4 Příprava roztoků	25
4 VÝSLEDKY	26
4.1 Požadavky na čistotu a detekční limity metody	26
4.2 Výběr vhodných spektrálních čar	28
4.3 Kalibrační strategie	37
4.4 Výsledky	38
ZÁVĚR	40
POUŽITÁ LITERATURA	42
SEZNAM OBRÁZKŮ	45
SEZNAM TABULEK	46
SEZNAM ZKRATEK	47

ÚVOD

Mangan je prvek nacházející v dnešní době uplatnění v mnoha průmyslových odvětvích. Ročně se ho spotřebují milióny tun a to především při výrobě oceli. Mimo to je ale velmi ceněnou surovinou v elektrotechnickém průmyslu, v němž se využívá především pro výrobu baterií. Více než 95 % všech známých ložisek manganu se nachází v Jižní Africe, Rusku, Gabonu, Austrálii, Brazílii a Indii. V Evropě je největším dovozcem Ukrajina, mimo ní se v Evropě nenacházejí žádná větší naleziště. Zásoby manganu se neustále zmenšují a to je důvodem hledání nových zdrojů. Jednou z možností je získávání manganu na místech, kde již jednou probíhala těžba jiných surovin a po ukončení těžby byla vytěžená hlušina vrácena zpět. Jednou z takových lokalit jsou haldy u Elektrárny Chvaletice v Pardubickém kraji. Zde probíhala mezi 50. a 70. lety 20. století těžba pyritu za účelem získávání síry. Jelikož se mangan poměrně často nalézá spolu se železem, bylo později zjištěno, že hlušina, jež po odtěžení pyritu neměla využití, je velmi bohatá na mangan. V posledních letech se téma chvaletického manganu znovu otevřelo, jedním z důvodů je narůstající poptávka automobilového průmyslu, který mangan potřebuje pro výrobu baterií do elektromobilů, tím druhým je možnost využívat zdroje v jednom z členských států EU a nemuset být tolik závislý na jeho dovozu ze zahraničí. Získávání manganu ze zemské kůry není nijak obtížná záležitost, ale velmi důležitá je čistota výsledného produktu. Podle využití se mění i nároky na jeho čistotu. Pro automobilový průmysl je potřeba velmi čistého manganu, zatímco v ocelářském průmyslu požadavky nejsou tak striktní. [1] Stanovení obsahu manganu se jeví jako rutinní úkol pro některou ze spektroskopických metod, např. pro atomovou absorpční spektrometrii s plamenovou či elektrotermickou atomizací nebo optickou emisní spektrometrii s buzením v indukčně vázaném plazmatu. Pokud vyhovují detekční limity, mohou být tyto metody použity i pro sledování stopových koncentrací nečistot v čistých manganových produktech. Jejich analýzu mohou komplikovat interference pocházející z podstaty matrice vzorku. Cílem této práce je vývoj metody pro stanovení nečistot v čistých manganových produktech s pomocí spektroskopických technik. Tyto metody mohou být aplikovány ve vývoji technologií získávání manganových produktů o vysoké čistotě.

1 MANGAN

Mangan je jeden z přechodných prvků periodické soustavy prvků. Nachází se v VII.B skupině spolu s dalšími dvěma prvky, a to techneciem a rheniem. Tvoří cca 0,1% zemské kůry. Je 12. nejrozšířenějším prvkem a 5. nejrozšířenějším kovem v zemské kůře. V přírodě se přirozeně nevyskytuje v elementární formě, ale je součástí více než stovky minerálů. Nejčastější formou minerálů jsou oxidy (pyrozulit, manganit, hausmanit), křemičitany (braunit, rodonit), sulfidy (hauserit) a uhličitany. Naleziště manganu se nacházejí nejen na souši, ale i na dně moří a oceánů. V moři ho lze nalézt v podobě tzv. manganových kuliček. Sem se mangan dostává postupným zvětráváním hornin v podobě oxidů, následně dochází ke shlukování částic do větších celků a jejich usazování na dně. [1, 2]

1.1 Vlastnosti manganu

Mangan je prvek se značkou *Mn*, protonovým číslem 25 a atomovou hmotností 54,938. Je to poměrně reaktivní prvek, především pokud není v čisté formě, a je schopen rozkládat vodu. Řadíme ho mezi tvrdé, křehké kovy šedostříbrné barvy s bodem tání 1246 °C. Pro rostliny a živočichy je esenciální. U rostlin se účastní procesu fotosyntézy, u živočichů plní roli kofaktoru pro velké množství enzymů. Mangan můžeme nalézt ve čtyřech krystalických modifikacích α , β , γ a δ . Jediná stálá modifikace je α -modifikace, která je křehká a tvrdá. Tato modifikace je stálá díky kubickému uspořádání. Narozdíl od ní γ -modifikace je tažná a kujná, ale nestálá. Mangan má 23 známých izotopů, ale jen jeden z nich stálý a to ^{55}Mn . Mangan patří mezi přechodné prvky, pro které je typická široká škála oxidačních stavů. Ve sloučeninách ho můžeme najít v oxidačních stavech -III až +VII, ale nejobvyklejší jsou pro něj především stavy +II, +IV a +VII. Ion manganu s oxidačním číslem +II je nejstálejší díky stabilnímu uspořádání elektronů v d-orbitalech a to tak, že v každém d-orbitale je po jednom elektronu. Ionty manganu s oxidačním číslem +VII vynikají svými výbornými oxidačními vlastnostmi především v kyselém prostředí. Pro sloučeniny s manganem s vyšším oxidačním číslem je důležitá schopnost vytvářet násobné vazby s atomy kyslíku. Se zápornými oxidačními čísly nalezneme mangan jako součást koordinačních sloučenin. [1, 3, 4, 5]

Spolu s různými oxidačními čísly se mění i podoba a vlastnosti forem manganu. Mn^0 je šedý čistý kov. Mn^{2+} je světle růžový a rozpustný. Mn^{3+} je červenofialový a nerozpustný. Mn^{4+} nalezneme nejčastěji v hnědočerné podobě jako součást pevného burelu. Mn^{6+} je tmavě zelený jako součást MnO_4^{2-} . Mn^{7+} má typické fialové zabarvení a je součástí KMnO_4 . Ve sloučeninách je mangan vázaný více či méně polárními kovalentními vazbami. Se zvyšujícím se kladným

oxidačním číslem manganu se zmenšuje polarita jeho vazeb s jinými atomy. Atom manganu je schopen tvořit 4, 5 nebo 6, v ojedinělých případech dokonce 7 až 8 sigma vazeb. [4, 6]

Mangan patří mezi neušlechtilé kovy, rozpouští se jednoduše ve zředěných neoxidujících kyselinách, a to především pokud je v podobě prášku. V pevném skupenství je na vzduchu stálý díky pokrytí svého povrchu vrstvou filmu. Ještě stabilnější oxidační vrstvu vytváří po ošetření kyselinou dusičnou. [7]

1.2 Výroba a využití manganu

Manganové rudy se žíhají do podoby Mn_3O_4 a poté se redukuje hliníkem. Čistý kovový mangan se získává také elektrolýzou nejčastěji z roztoku $MnSO_4$, vylučuje se na katodě. [7] Většina manganu (cca 90 %) nachází uplatnění v ocelářství. Zde se užívá především jako prostředek pro odstranění síry a kyslíku, se kterými tvoří sulfidy, resp. oxidy. Další užití má jako přísada oceli pro zvýšení její tvrdosti, odolnosti proti nárazu. Mimo to je používán i jako přídavek do neželezných slitin, jako je například manganin, který nachází využití v elektrotechnice díky tomu, že jeho elektrický odpor je téměř nezávislý na teplotě. Spolu s hliníkem tvoří slitinu, z níž se vyrábí plechovky na nápoje. [1, 2, 4] Kromě metalurgie a ocelářství je mangan hojně využíván i v mnoha jiných odvětvích. V podobě MnO_2 , tedy burelu, našel uplatnění v průmyslu sklářském jako odbarvovací prostředek skel obsahujících železo. $MnSO_4$ se používá jako přísada ve hnojivech pro rostliny a jako doplněk ve zvířecí stravě. Silné oxidační vlastnosti manganistanu ($KMnO_4$) se využívají v analytické chemii, na dezinfekci v medicínském prostředí a čištění pitné vody. [2, 5, 7] V posledních letech po manganu stoupá poptávka kvůli výrobě baterií, a to zejména v lithiových. V nich je ve formě oxidu $LiMn_2O_4$, který se používá jako materiál na výrobu katod. Lithiové baterie jsou součástí přenosné elektroniky i elektrických dopravních prostředků. Tyto baterie jsou poměrně levné, neobsahují toxické prvky a nezatěžují životní prostředí jako jiné druhy baterií. Mimo to se mangan používá i v zinek-manganových bateriích. Náklady na jejich výrobu také nejsou příliš vysoké a jsou schopny pracovat při vysokém pracovním napětí. Mangan je zde součástí katody v podobě MnO_2 . [8, 9]

2 PRVKOVÁ ANALÝZA SLOUČENIN MANGANU VYSOKÉ ČISTOTY

Analytická chemie nabízí velké množství metod, pomocí nichž lze provádět kvantitativní a kvalitativní analýzu vzorků. Obecně můžeme vybírat z metod odměrné a vážkové analýzy, a dále z metod elektroanalytických, separačních a optických. Pro sledování kvality technologie zpracování surovin či výroby sloučenin manganu s požadavkem na vysokou čistotu se tyto metody s výjimkou separačních mohou uplatnit. Analýza těchto produktů zahrnuje stanovení manganu a nežádoucích doprovodných látek. U stanovení manganu není problém s metodikou, jelikož mangan je hlavní složkou vzorků. Ovšem sledování nečistot v těchto produktech je analytickou výzvou, a to z toho důvodu, že koncentrace doprovodných složek obsažených ve vzorcích jsou velmi nízké a k tomu jsou problémové i vlivy matrice manganu. Pro stanovení manganu se běžně používá gravimetrie, volumetrie, voltametrie, rentgenová fluorescenční analýza (XRF), molekulová absorpční spektrometrie v oblasti UV/VIS (UV/VIS), atomová absorpční spektrometrie (AAS), spektrografie (arc/spark-OES), hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (ICP MS) a optická emisní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP OES). [3] Z výše zmíněných metod se gravimetrie a odměrná analýza používají pro stanovení vyšších koncentrací látek, protože ve srovnání s jinými analytickými metodami nejsou tak citlivé. Pro stanovení nečistot je potřeba analytických metod s vyšší citlivostí, tedy nižšími detekčními limity.

Gravimetrie (vážková analýza) je kvantitativní metoda založená na principu vyloučení látky z roztoku v podobě sraženiny pomocí srážedla. Srážedla mohou být organická a anorganická (např. H_2S). Po dokončení srážení se sloučenina izoluje, promyje a sušením či žiháním převede na produkt, který se následně váží. Mangan se z roztoků nejčastěji sráží v podobě Mn_3O_4 , MnS a $Mn_2P_2O_7$. Největší význam této metody je při kontrolních a srovnávacích analýzách. [3, 10]

Odměrná analýza (volumetrie, titrace) je další z kvantitativních metod analytické chemie založená na stanovení přesné koncentrace ze známého přídatku titračního roztoku o známé koncentraci. Titrační roztok je přidáván až do bodu ekvivalence, což je bod, ve kterém dojde k úplné reakci stanovované látky v analyzovaném roztoku s titračním činidlem. Následně pomocí známé koncentrace, přidaného objemu titračního roztoku a stechiometrie lze dopočítat koncentraci a množství stanovované látky. Podle mechanismu probíhající reakce rozlišujeme různé druhy titrací. Pro stanovení manganu se užívají komplexometrické a redoxní titrace.

Častěji užívané jsou titrace komplexometrické, pomocí nichž je možné stanovit Mn^{2+} reakcí s chelatonem 3 v kyselém prostředí. [10, 11]

Elektroanalytické metody jsou používány buď v kvantitativní, nebo kvalitativní analýze a jsou založeny na sledování změn vlastností analyzovaného roztoku (proud I , odpor R , napětí U , atd.) v závislosti na jeho složení. Mangan se stanovuje metodou diferenční pulzní voltametrie a to nejčastěji v neutrálním prostředí, kde dochází k redukci manganatých iontů na zavěšené rtuťové kapkové elektrodě. Výsledkem analýzy je pík, pomocí něhož lze následně vypočítat množství manganu ve vzorku. [10, 11] I tato metoda, stejně tak jako gravimetrie a titrace, je vhodná pro stanovení manganu a méně vhodná pro stanovení doprovodných prvků, které se vyskytují v nízkých koncentracích.

Skupina **optických metod** je založena na měření elektromagnetického záření, které studované systémy produkují nebo s ním reagují. Jejich výhoda spočívá v tom, že poskytují kvantitativní i kvalitativní informaci o vzorku. Prvotně jsou optické metody děleny na emisní a absorpční podle toho, zda je analytu dodávána energie za účelem následného vyzáření toku záření o určité vlnové délce nebo zda analyt záření absorbuje a je sledován jeho úbytek. Optických metod existuje velké množství a dělí se na základě druhu částic, které vstupují do reakce se zářením, oblasti použitého elektromagnetického záření a techniky, kterou je získáno výsledné spektrum.

Rentgenová fluorescenční analýza je založena na emisi záření o vlnové délce 0,01 až 10 nm. Na vyvolání fluorescence je možné požit rentgenfluorescenční záření, ozáření elektrony nebo radionuklidy. Vzorek k analýze může být v pevné nebo kapalné formě, vhodnější je však vzorek roztoku. Metoda XRF se používá pro kvalitativní i kvantitativní analýzu. Výsledkem kvalitativní analýzy jsou píky, jež odpovídají jednotlivým prvkům ve vzorku. V tomto případě lze stanovovat prvky s atomovým číslem vyšším než 11. U analýzy kvantitativní je to složitější, jelikož umožňuje stanovovat prvky s atomovými čísly 23 až 92 v obsazích 0,1 až 100 %. U stanovení prvků s atomovým číslem menším než 23 je problém s rušením fluorescenčního záření jinými jevy. [12]

Molekulová absorpční spektrometrie v ultrafialové a viditelné oblasti (UV-VIS) je jednou z nejčastějších laboratorních technik pro kvantitativní analýzu kapalných vzorků. Pro ultrafialovou oblast se pohybuje v rozmezí vlnových délek 180 až 380 nm, pro viditelnou oblast 380 až 780 nm. Je založena na absorpci záření a následným přechodem valenčních elektronů do vyšších energetických hladin. Tato metoda se nehodí pro spolehlivou identifikaci látek, jelikož vzniklá spektra jsou málo detailní a velký vliv hraje i teplota a rozpouštědlo. Ale pro účely kvantitativní analýzy je ideální díky své jednoduchosti, přesnosti a rychlosti. [12]

Atomová absorpční spektrometrie je rozšířenou metodou pro prvkovou analýzu a je schopna stanovit až 68 prvků, především kovů. Vhodná je především pro analýzu roztoků. Prvky jsou při zvýšené teplotě ve vhodném prostředí atomizovány na volné atomy, jež následně absorbují záření o určité vlnové délce a jejich valenční elektrony jsou excitovány na vyšší energetické hladiny. Podle použitého atomizátoru dělíme AAS na tzv. plamenovou atomovou absorpční spektrometrii (FAAS) nebo GFAAS, při které je atomizátorem grafitová trubice. [12]

Spektrografie je jednou z metod optické emisní spektrometrie, jež dosahuje excitace atomů pomocí jiskrového výboje nebo elektrického oblouku mezi dvěma elektrodami. Atomy jsou dodáním energie excitovány na vyšší energetické hladiny a při přechodu zpět na hladiny nižší vyzařují záření o určité vlnové délce, jež je detekováno přístrojem. Obě metody se používají především pro hutní analýzu, jiskra se používá spíše pro lehkotavitelné slitiny díky menšímu zahřívání a ničení vzorku. Oblouk ale na rozdíl od jiskry dosahuje lepších mezí detekce. [12]

Hmotnostní spektrometrie (MS) je separační metodou, jež nejdříve převede atomy ve vzorku na ionty v plynné fázi a následně tyto ionty dělí podle jejich efektivní hmotnosti. MS se často používá pro kvalitativní i kvantitativní analýzu organických molekul. Mimo to je ale hojně využívána též pro prvkovou analýzu vzorků za předpokladu použití tvrdého ionizačního zdroje, indukčně vázaného plazmatu (ICP), který zajistí úplnou atomizaci vzorku a následně ionizaci. ICP MS je používána díky nízkým limitům detekce, širokému rozsahu koncentrací a jednoduchosti vzniklých hmotnostních spekter. ICP MS ale má i své nevýhody, vyskytují se u ní spektrální i nespektrální interference, ty spektrální bývají nejčastěji zapříčiněny překryvem signálu dvou různých iontů o podobné hmotnosti.

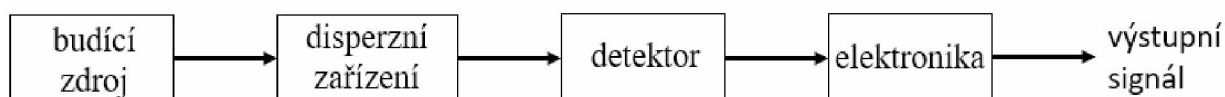
2.1 Optická emisní spektrometrie

Optická emisní spektrometrie je analytická metoda, jejíž princip je postaven na detekci fotonů, které vznikají při přechodech valenčních elektronů z vyšších energetických stavů na stavy nižší, případně základní. Nejdříve je nutné prvotní dodání energie atomu, aby došlo k jeho excitaci pomocí budícího zdroje. V energeticky vyšších hladinách atom dlouho nezůstává a vrací se zpět na nižší hladiny nebo až do základního stavu, přitom dochází k uvolnění přebytku energie ve formě polychromatického záření, jež je detekováno přístrojem. Množství záření, jež je emitováno excitovanými atomy či ionty při jejich deexcitaci, je zaznamenáváno. Emisní spektrum je soubor spektrálních čar, které odpovídají jednotlivým přechodům při určité vlnové délce, má čárový charakter. Pokud se ale v emisním prostředí vyskytují i molekuly či radikály v plynném stavu, je výsledkem velké množství nerozlišených

čar nacházejících se blízko sebe, výsledkem je poté spektrum pásové. Počet čar ve spektru je spojen s počtem přechodů elektronů do nižších stavů. Ty prvky, které mají stejný počet elektronů na nejvyšší neobsazené hladině, mají i podobná spektra. Stejný princip platí i u spekter atomů a iontů se stejným počtem elektronů, i u nich jsou si jejich spektra velmi podobná, jako je tomu kupříkladu u dvojice Li^+ a He . Počty čar u jednotlivých prvků se výrazně liší a to často až řádově. Zatímco alkalické kovy s kovy alkalických zemin mají své spektra tvořeny desítkami čar, u prvků jako je Fe , Mo nebo V jsou to tisíce čar. Čáry se od sebe mohou lišit intenzitou. Nejintenzivnějšími čarami jsou ty, které získáváme přechodem z vyšších hladin až do základního stavu, a nazýváme je čarami rezonančními. Pomocí vlnové délky, tedy polohy čar určujeme o jaké prvky se jedná, tzv. kvalitativní analýzou. Zatímco intenzita čar nás informuje o koncentraci daného prvku ve vzorku, tzv. kvantitativní analýzou. OES používáme pro oblast analýzy od 110 nm do 900 nm. Využití nachází především při prvkové analýze pevných vzorků a vzorků v roztoku. [13, 14]

2.1.1 Uspořádání optického emisního spektrometru

Optické emisní spektrometry se skládají z několika částí, jak je možné vidět na Obrázku 1. Budící zdroj slouží pro vybuzení elektronů do vyšších energetických stavů. Po budícím zdroji je zařazeno disperzní zařízení, jež polychromatické záření převádí na monochromatické a soustřeďuje ho na detektor. Detektor slouží k samotné detekci emisních spekter. A na úplném konci stojí zařízení se softwarem, které převádí signál do finální vizuální podoby. Velmi důležitou částí je budící zdroj, protože podle něj jsou rozlišeny různé metody OES. Jeho hlavním úkolem je dodání energie atomu pro jeho excitaci. Při dodání energie dochází k rozkladu vzorku a jeho následné atomizaci případně až ionizaci a převedení do plynného stavu. Mezi budícími zdroji jsou plamen, elektrický výboj, plazmové buzení, netermické buzení a rotační grafitovou elektrodu. Tyto zdroje se od sebe navzájem liší možnou dosažitelnou teplotou a dalšími parametry. Pomocí plamene nelze dosahovat vysokých teplot, je vhodný na buzení alkalických kovů a kovů alkalických zemin. Získané čárové spektrum je jednoduché s málo čarami. U buzení pomocí elektrického výboje se jako budící zdroj používá jiskra nebo elektrický oblouk. Další možností budícího zdroje je plazma. Plazma je definováno jako vysoce ionizovaný plyn, tzn. ionizován z více než 1 %. Plazma je vodivé, ale navenek vykazuje nábojovou neutralitu. Jako plazmový plyn se nejčastěji využívá argon díky jeho snadné ionizovatelnosti. [13, 14]



Obrázek 1 Základní uspořádání přístroje pro OES (Atomová spektroskopie, 1997)

2.1.2 Druhy metod OES

Nejjednodušší metodou OES je *plamenová fotometrie*. Jako zdroj buzení se používají různé typy plamenů s nízkou teplotou, nejčastěji acetylén-vzduch. Plamenová fotometrie se používá v klinických laboratořích pro její jednoduchost a nízké náklady, pomocí ní detekujeme především prvky skupin I.A a II.A. Je to z toho důvodu, že alkalické kovy a kovy alkalických zemin mají nízké excitační energie a není na jejich excitaci potřeba tak vysokých teplot jako u ostatních prvků. Tato metoda se využívá především v zemědělství pro stanovení základních živin (Ca, Mg, K), zdravotnictví (Na, K, Li) a při výrobě hnojiv (Ca, Mg, K, Na, Mn). Další metodou je *spektrografie* využívající pro buzení elektrický oblouk nebo elektrickou jiskru ale její význam v praxi neustále upadá. Samostatnou skupinu tvoří metody, které jsou založeny na dodání energie pomocí elektrického výboje, a které převádí nosný plyn do stavu plazmatu, a to buď stejnosměrně vázaného plazmatu, mikrovlnně indukovaného plazmatu nebo indukčně vázaného plazmatu. Nejvíce rozšířenou a používanou metodou je OES s buzením v indukčně vázaném plazmatu. [5, 13, 14]

2.1.3 Optická emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem

Jako budící zdroj je využíváno plazma. Plazma vzniká při zahřívání látek v plynném skupenství na vysokou teplotu (řádově tisíce kelvinů), nejdříve se látka atomizuje a ionizuje, načež dojde ke vzniku samotného plazmatu. Změna plynu v plazma nastává jen při dodání dostatečného množství energie vyššího, než je ionizační energie přítomných atomů. V plynu po zahřátí vznikají pohyblivé elektricky nabitě částice, z nichž nejdůležitější roli mají elektrony, jež při srážkách s těžšími atomy, resp. molekulami odevzdají svou kinetickou energii. Díky těmto srážkám se neustále zvyšuje teplota celé soustavy a zvyšuje se míra atomizace a ionizace. Plazma je tedy plyn, který obsahuje dostatečnou koncentraci ionizovaných částic, přičemž počet záporně a kladně nabitých iontů musí být stejný. Metoda ICP OES je používána pro multielementární analýzu, běžně je pomocí ní stanovováno přibližně 70 prvků. Nejčastěji je užívána pro roztoky. Její výhodou je rychlost analýzy, nízké detekční limity a poměrně malé zastoupení interferencí. Ale její nevýhodou je vysoká spotřeba argonu, vyplatí se ji používat pro větší série vzorků. V praxi je metoda využívána pro analýzu kovů

a průmyslové materiály. V rámci ochrany životního prostředí se používá pro analýzu vzorků vody, ovzduší, odpadních produktů. [13, 14, 15]

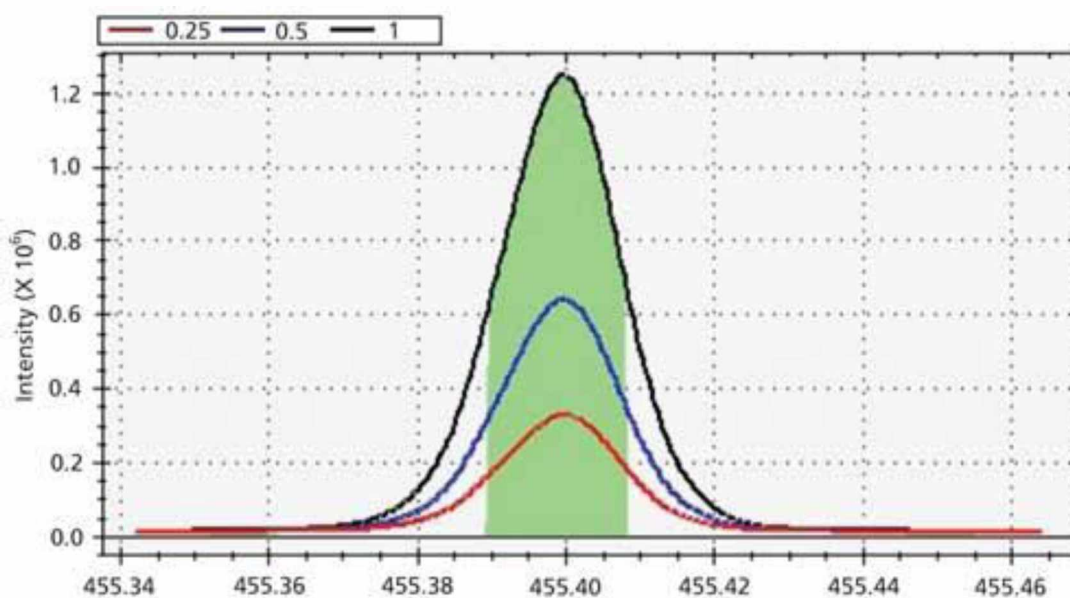
U metody ICP OES vzniká plazma v plazmové rozebíratelné hlavici, která bývá vyrobena ze tří křemenných trubic. Teplota plazmatu je přibližně 6000 – 7000 K. První impulz pro tzv. zapálení plazmy se iniciuje pomocí Teslova induktoru. Plyn poté dál putuje hlavici až k místu s indukční cívkou, zde začne plyn fungovat jako sekundární zkratovaná strana transformátoru. Vzniká sekundární proud, který zahřívá plyn na takovou teplotu, až vznikne plazma. Plazma je udržováno díky indukovanému vysokofrekvenčnímu proudu. Kromě trubice s tzv. vnitřním plazmovým plynem, pomocí něhož lze ovlivňovat pozici plazmatu, se v plazmové hlavici nachází ještě injektor, kterým se přivádí aerosol vzorku transportovaný argonem. Pro chlazení obou trubic je přiváděn tzv. vnější plazmový plyn, což je nejčastěji též argon, v některých případech dusík. Spotřeba argonu při této metodě je v průměru 12 l/min. Jednou z důležitých vlastností pro získání co nejlepších analytických výsledků je tvar plazmatu, který je zásadní pro vstup aerosolu vzorku do plazmatu. Ideální je tvar prstencový (toroidální, viz. Obrázek 2b). Aerosol vzorku je přiváděn doprostřed plazmatu díky vznikajícímu chladnějšímu kanálu. Díky tomu je možné odpaření vzorku do teplejších oblastí okolo něj a snížení rizika samoabsorpce. Toto je velká výhoda na rozdíl od plazmatu v oblouku či jiskry, kdy má plamen často tvar elipsoidální viz. Obrázek 2a. Tento tvar umožňuje velkému množství vzorku dostávat se do vnějších částí plazmatu a následuje samoabsorpce vzorku, což je nežádoucí jev. [13, 14, 16]



Obrázek 2 Typické tvary plamenů plazmatu, a) elipsoidální b) prstencový (Atomová spektroskopie, 1997)

ICP OES umožňuje analyzovat kapalně vzorky, ale i vzorky ve formě suspenzí. Do plazmové hlavičky jsou přiváděny v podobě aerosolu. Pro přeměnu z kapalného skupenství na aerosol jsou v zařízení zařazeny zmlžovače, ze kterých je aerosol odváděn injektorem přes mlžnou komoru. Mlžná komora slouží k odloučení velkých kapek z aerosolu. Existuje více druhů zmlžovačů. Tím prvním jsou pneumatické zmlžovače, které ještě dělíme na dva typy. U *pneumatických zmlžovačů se sacím účinkem* je vzorek většinou nasáván pomocí peristaltické pumpy. Jejich nevýhodou je možnost ucpání solemi. Pro vzorky s vysokým obsahem solí se

používá druhý typ *pneumatických zmlžovačů bez sacího účinku*. Dalším druhem jsou *ultrazvukové zmlžovače*, které fungují na principu rozkmitání keramické piezoelektrické destičky pomocí ultrazvuku, následkem toho se vytvoří aerosol. Třetím druhem zmlžovačů jsou tzv. *tepelné zmlžovače*. U nich k tvorbě aerosolu dochází rychlým zahřátím rozpouštědla nad bod varu v kapiláře. V praxi se nejvíce využívají pneumatické zmlžovače především kvůli nízké ceně. Pro detekci záření je možné použít fotografických desek či fotoelektrické zařízení. V současné době se fotografické desky už téměř nepoužívají. Fotoelektrické zařízení mohou být uspořádány buď simultánně, nebo sekvenčně. U sekvenčního je statický fotonásobič a pohyblivý monochromátor. Fungují tak, že při dopadu záření se monochromátor natáčí postupně a měří se intenzity každé emisní čáry zvlášť. U simultánního uspořádání je statický monochromátor a okolo něj je umístěno několik fotonásobičů. Jednotlivé emisní čáry dopadají na fotonásobiče a ty je snímají v jednu chvíli současně. Spektrometry mohou být sekvenčního či simultánního uspořádání. Výsledkem analýzy u obou uspořádání je tzv. pík (Obrázek 3). Na ose x je zaznamenána vlnová délka, na ose y intenzita emitovaného záření. U sekvenčních spektrometrů se buď nalezne nejmenší hodnota vlevo a vpravo od píku, což odpovídá spektrálnímu pozadí, nebo se nalezne jen jedna nejvyšší hodnota a odečte se intenzita pozadí od celkové intenzity vrcholu čáry. Přístroj polohu dané čáry hledá vždy podle maxima intenzity. Další možností je proměření okolí maxima čáry a proložení body funkční závislosti. [13, 14]



Obrázek 3 Výsledek analýzy ICP OES v podobě píků
<https://www.spectroscopyonline.com/view/importance-method-development-trace-element-analysis-inductively-coupled-plasma-optical-emission-spe>

U simultánních spektrometrů se měří intenzita v jednotlivých kanálech. Spektrální pozadí se zde zjišťuje buď pomocí matematických korekcí, nebo systémem pohyblivé vstupní štěrby. Analýza probíhá vždy při jedné určité vlnové délce. Pro potlačení interferencí a zvýšení stability měření intenzity záření se používá metoda vnitřního standardu. Její princip spočívá v měření intenzity čáry, kterou analyzujeme, a intenzity čáry vnitřního standardu. Pro vyhodnocení konečné koncentrace látky ve vzorku je použit poměr těchto dvou intenzit. Jako vnitřní standard používáme prvek, který ve vzorku nemá zastoupení a přidává se k němu ve známé koncentraci. [13]

Koncentraci prvků lze tedy zjišťovat buď pomocí metody vnějšího standardu, a nebo také metodou standardního přídávku. U instrumentálních metod je množství látky snímáno detektorem a převáděno na elektrický signál. Elektrický signál je zpracován softwarem a zapsán jako tzv. odezva systému. Abychom byli schopni z této odezvy zjistit námi hledanou koncentraci látky, je nutné přístroj kalibrovat. Kalibrace je označení pro nalezení vztahu mezi odezvou systému a koncentrací námi analyzované látky. Vztah pro výpočet koncentrace získáváme z kalibrační závislosti, která se zjišťuje experimentálně. Nejdříve se v přístroji analyzují standardní vzorky o známé koncentraci námi analyzované látky. Pro každý standardní vzorek se změří odezva přístroje, následně se všechny hodnoty vynesou do kalibračního grafu a zjistí se kalibrační rovnice. Pomocí této rovnice poté můžeme spočítat neznámou koncentraci námi analyzované látky ve vzorku. Kalibraci nejčastěji provádíme metodou standardního přídávku. Metoda standardního přídávku je založena na přidání standardního přídávku přímo do námi analyzovaného vzorku o neznámé koncentraci. Do každé odměrné baňky se vzorkem o neznámé koncentraci se přidá určité množství standardu o známé koncentraci. Po proměření odezev u vzorků ve všech baňkách se stanoví vztah mezi odezvou přístroje a koncentrací vzorku. [14, 17]

2.1.3.1 Interference ICP OES

Všechny analytické metody jsou do určité míry zatíženy interferencemi matrice, jež jsou způsobeny ostatními složkami vzorku. Jedním z kritérií při výběru vhodné analytické metody je přítomnost interferencí a náročnost jejich detekce. ICP OES je též zatížena interferencemi ale výhodou této metody je jejich snadná rozpoznatelnost. Interference rozlišujeme na spektrální a nespektrální. Nespektrální interference bývají spojeny s transportními jevy a změnou ionizačních podmínek. Spektrální interference lze pozorovat u vzorků, v nichž je jedna složka ve velkém nadbytku na rozdíl od složek ostatních a následně může docházet k překryvům spektrálních čar. Kromě toho souvisí spektrální interference i se spektrem pozadí.

Spektrální interference jsou způsobeny překryvem emisních čar. Tyto interference jsou snadno detekovatelné, ale těžko se odstraňují, v některých případech mohou analýzu úplně znemožnit. Časté jsou především u prvků s bohatým emisním spektrem (prvky vzácných zemin) nebo prvky, jež mají intenzivní čáru v blízkosti čáry analytické. Interference je možné odstínit volbou vhodné spektrální čáry, matematickými korekcemi či volbou vyššího řádu spektra pro lepší rozlišení čar. *Nespektrální interference* se u ICP OES vyskytují v mnohem menší míře než u jiných metod, především díky vysoké teplotě plazmatu a stabilnímu tlaku elektronů. Tyto interference jsou spojeny se složením matrice vzorku. Součástí matrice mohou být různé látky (soli, kyseliny, organické látky,...), které následně ovlivňují průběh analýzy. Nejčastěji se setkáváme s *transportními* a *ionizačními* interferencemi. Transportní jevy bývají způsobeny například solemi, jež mění fyzikální vlastnosti vzorku a následnou tvorbu aerosolu. S ionizačními interferencemi se lze setkat u snadno ionizovatelných prvků (alkalické kovy), jež mění podmínky v plazmatu pro excitaci jiných prvků. Tyto interference lze odstínit modelováním matrice a volbou vhodné kalibrační strategie (metoda standardního přídatku, metoda vnitřního standardu). [13, 18, 19]

2.1.3.2 Analýza komplikovaných materiálů

Schopnost přesné detekce stopových množství nečistot v čistých materiálech je velmi důležitá kvůli aplikacím v mnoha odvětvích průmyslu. Analýza nečistot v čistých materiálech je složitým úkolem především kvůli komplikované matici vzorků. Důsledkem toho bývá analýza zatížena ve velké míře spektrálními a nespektrálními interferencemi pocházejícími právě ze složení matrice vzorků. K řešení interferencí lze přistoupit různým způsobem podle jejich povahy. Nespektrální interference lze překonat modelováním matrice, vhodným porovnávacím prvkem či separačními postupy. Spektrální interference jsou řešitelné rovněž odstraněním matrice a problematického interferujícího prvku, volbou vhodné spektrální čáry či matematickou korekcí.

Železo má bohaté emisní spektrum, což vede u analýzy pomocí ICP OES ke spektrálním interferencím u mnoha prvků (např. Co, Ni, Mn, Mo). Yanghong Liu a spol., využili v práci, jež byla zaměřena na víceprvkovou analýzu pyritu a magnetitu pomocí ICP MS a ICP OES, extrakci pro odstranění železa, které rušilo stanovení sledovaných prvků. Extrakce byla provedena pomocí polyuretanové pěny v 6M HCl. Účinnost odstranění železa byla $92,7 \pm 0,7$ %. Extrakce pomocí polyuretanové pěny je jednoduchá, rychlá a ekonomicky výhodná. [20]

Metodu separace matrice železa pomocí extrakce rozpouštědlem a prekoncentrace stopových prvků s jejich následným stanovením pomocí atomové spektroskopie použili ve své

práci též Joeng Shein Chen a spol. Stopové množství prvků ve velmi čistém železe stanovovali pomocí AAS a ICP OES. Vyvinout citlivou a spolehlivou analytickou metodu na detekci nečistot bylo nutné kvůli obsahu nečistot, jež silně ovlivňovaly chemické a fyzikální vlastnosti železa. Vzorky bylo nutné předem upravit i kvůli obsahu solí, jež ruší proces zmlžování u ICP OES. Stanovení pomocí AAS se ukázalo být nejcitlivější při použití po separaci matrice a umožnilo stanovit malé obsahy stopových prvků v rozsahu ng/g. ICP OES byla použita pro její schopnost simultánního stanovování prvků, zejména žáruvzdorných prvků s vysokou schopností detekce. Spolehlivost vyvinutého postupu stanovení byla ověřena pomocí analýzy dvou komerčně dostupných vzorků železa o vysoké čistotě. Výsledky analýz pomocí AAS a ICP OES se shodovaly u 11 prvků (Ba, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, Ti, V). Detekované množství manganu ve vzorku železa "Koch Light" pomocí AAS činilo 0,19 $\mu\text{g/g}$, pomocí ICP OES 0,18 $\mu\text{g/g}$. Množství barya ve vzorku železa "Koch Light" detekované pomocí AAS činilo 0,102 $\mu\text{g/g}$, pomocí ICP OES 0,105 $\mu\text{g/g}$. Analýza vzorku železa "Koch Light" pomocí AAS vedla k 7 – 10 % relativní směrodatné odchylce, u ICP OES k 8 – 15 % relativní směrodatné odchylce. Analytické výsledky pro Cu, Ni a Pb v železe Amko byly v souladu s výsledky získanými z laboratoře v ocelářském průmyslu. Koncentrace Ti, V a Bi v obou zkoumaných vzorcích železa byly mimo možnosti detekce prezentované metody. [21]

Problémy spojenými s procesem přípravy velmi čistého MnSO_4 z průmyslové MnSO_4 se zabývali Houyang Chen a spol. Hlavními nečistotami byl vápínek, hořčík, draslík a sodík. Chemické vlastnosti vápíku a hořčíku jsou velmi podobné vlastnostem manganu a jejich odstranění je obtížné. Složitost procesu přípravy velmi čistého MnSO_4 je spojena především s odstraněním Ca^{2+} a Mg^{2+} . Tyto dva ionty mají též velký vliv na mnoho dalších procesů a při elektrolytické fázi ovlivňují účinnost elektrolýzy a čištění elektrolytických produktů manganu. Pro odstranění těchto iontů z roztoku MnSO_4 byly použity termodynamické softwarové simulace a experimentální procesy. Simulační model byl použit pro predikci trendu krystalizace různých iontů z roztoku pomocí přídavku H_2SO_4 . Simulace ukázala, že při objemovém poměru H_2SO_4 ku roztoku MnSO_4 větším než 0,2 začíná proces krystalizace a srážení. Výsledky dále ukázaly, že výtěžek MnSO_4 stoupá se zvyšujícím se podílem H_2SO_4 , zatímco míra odstranění obou iontů klesá. Kvůli ekonomickým aspektům byl zvolen poměr H_2SO_4 0,3 a výtěžek MnSO_4 dosáhl 86,44%. Míra odstranění iontů pomocí opakované rekrytalizace dosáhla 99,68 % (Ca^{2+}), 99,17 % (Mg^{2+}) po 6 následných cyklech. Přebytná H_2SO_4 byla z povrchu vymývána ethanolem a po vysušení byl získán čistý MnSO_4 . Čistota konečného MnSO_4 dosáhla požadovaných hodnot pro výrobu baterií a to 80,54 %. Tato metoda v porovnání s jinými metodami (extrakce, fluorizace) je méně energeticky a finančně náročná a je jednodušší

na přístrojové vybavení. Po odstranění Ca^{2+} a Mg^{2+} byla provedena analýza pomocí XRD, AAS a ICP OES. Výsledky obsahu nečistot v analyzovaném MnSO_4 byly srovnány s referenčním materiálem HG/T4823-2015 síranu manganatého pro materiály baterií. Referenční materiál se skládal z ≥ 99 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\leq 0,001$ Fe, $\leq 0,001$ Zn, $\leq 0,001$ Cu, $\leq 0,001$ Pb, $\leq 0,0005$ Cd, $\leq 0,01$ K, $\leq 0,01$ Na, $\leq 0,01$ Ca, $\leq 0,01$ Mg, $\leq 0,005$ Ni, $\leq 0,005$ Co, vše v hm.%. Konečné koncentrace ve vyčištěném MnSO_4 činily 99,3 $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 0,0005 Fe, 0,004 Zn, $< 0,001$ Cu, 0,0005 Pb, 0,0001 Cd, $< 0,001$ K, 0,002 Na, 0,002 Ca, $< 0,001$ Mg, 0,001 Ni, 0,007 Co, vše v hm.%. Obsah všech zbytkových iontů nečistot dosáhl hodnot nižších než uvádějí hodnoty zkušebního standardu, s důrazem na obsah Ca^{2+} a Mg^{2+} , jež činil 0,002 hm.% a 0,004 hm.%. [22]

Analýzou velkého množství prvků ve velmi čistých látkách se ve své práci zabývali též Krejčová a spol. Zaměřili se na detekci Na, K, Ca, Mg, Cd, Pb, Ba, Fe, Mn, Sr, Zr, Cu, Zn a Al v mg/kg ve vzorcích velmi čistého MgCl_2 a CaCl_2 . Kvůli spektrálním a nespektrálním interferencím způsobených maticí vzorku byla detekce stopových nečistot pomocí AAS, ICP OES, ICP MS možná jen v silně zředěných roztocích solí, avšak ředění roztoků zhoršilo detekční limity. Ředění vzorků bylo provedeno z toho důvodu, že při vyšších koncentracích solí ve vzorku dochází ke vzniku nespektrálních interferencí, které u ICP OES často vedou k potlačení intenzity analytického signálu. Komplikované složení matrice bylo modelováno kalibračními standardy. Pro analýzu nečistot v 10% roztocích CaCl_2 a MgCl_2 byla použita metoda standardního přídatku a metoda interního standardu. Výsledky obou těchto metod byly srovnatelné, ale metoda standardního přídatku byla časově náročnější. Výsledné koncentrace nečistot stanovené pomocí metody interního standardu ve vzorku CaCl_2 činily 23,3 Na, 25,9 K, 30,7 Mg, 1,94 Ba, 0,147 Fe, 5,80 Sr, 0,149 Zn, vše v mg/kg, ve vzorku MgCl_2 44,8 Na, 64,9 K, 23,3 Ca, 0,108 Ba, 0,06 Sr, 0,131 Zn, vše v mg/kg. Koncentrace Mn, Cd, Pb, Zr, Al a Cu nebylo možné stanovit, protože byly nižší než detekční limity přístroje. Výsledné koncentrace nečistot stanovené pomocí metody standardního přídatku ve vzorku CaCl_2 činily 22,7 Na, 25,5 K, 33,2 Mg, 2,04 Ba, 0,130 Fe, 5,75 Sr, 0,155 Zn, vše v mg/kg, ve vzorku MgCl_2 činily 48,2 Na, 63,8 K, 21,1 Ca, 0,321 Ba, 0,06 Sr, 0,141 Zn, vše v mg/kg. Koncentrace Mn, Cd, Pb, Zr, Al a Cu nebylo možné stanovit, protože byly nižší než detekční limity přístroje. Detekční limity pro jednotlivé prvky byly 1,01 Na, 3,12 K, 0,263 Ca, 0,275 Mg, 0,459 Al, 0,0153 Ba, 0,0832 Cd, 0,0732 Cu, 0,0528 Fe, 0,0473 Mn, 0,0203 Sr, 0,482 Pb, 0,0686 Zn, 0,0638 Zr, vše v mg/kg. [23]

Různé kalibrační strategie při stanovení nečistot ve velmi čistých látkách použili Krejčová a spol. i ve své další práci. Tato práce byla zaměřena na vývoj metody pro stanovení Na, K, Ca, Mg, Al, B, Ba, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Li, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, V a Zn v mg/kg v čistých

sloučeninách NaOH, KOH, NaCl, KCl pomocí ICP OES. Výsledky přímého stanovení s víceprvkovými vodnými standardy byly porovnány s výsledky získanými metodou standardního přídatku a metodou interního standardu (Y, Sc, Be). Přímá kalibrace s vodným standardem neposkytla dobré výsledky, výtěžky se pohybovaly mezi 60 a 95 % v závislosti na analyzovaném prvku a matici. Vnitřní standard beryllia zvýšil hodnoty výtěžnosti na 92 až 102 %. U scandia se výtěžky pohybovaly od 92 do 110 %, u yttria od 90 do 114 %. Na základě porovnání výsledků interních standardů bylo beryllium zvoleno nejlepším interním standardem použito pro korekci matricového efektu. Podmínky měření byly optimalizovány na základě SBR nejméně citlivých prvků (Al a Pb), ale bylo nutné je upravit tak, aby bylo plazma stabilní. Výsledky bez korekce matrice soli byly znatelně nižší a nepoužitelné pro rutinní stanovení. Metoda interního standardu byla použita pro detekci všech výše uvedených prvků v 10% vodných roztocích čistého NaOH, KOH, NaCl, KCl. Metoda standardního přídatku byla časově náročnější, ale při srovnání s metodou interního standardu beryllia byly výsledky obdobné. Vyvinutá metoda je perspektivní pro elementární analýzu nečistot v jiných podobných čistých materiálech nebo matici s vysokým obsahem solí. Umožňuje se vyhnout časově náročnému kroku zpracování vzorku separací, klesají náklady na analýzu i riziko kontaminace. [24]

Problémovou analýzou materiálů s komplikovanou maticí se zabývali též Graham a Robért. Jejich práce byla zaměřena na vývoj metody pro stanovení stopových množství nečistot v ušlechtilých kovech a jejich solích pomocí ICP MS. Řešeným problémem byly spektrální interference pocházející z prvků v matici o vysoké koncentraci, jež se projevily překryvy spektrálních čar a tvorbou oxidů ušlechtilých kovů. Při analýze pomocí ICP MS bývá žádoucí omezit úroveň koncentrace matricového prvku na maximálně 200 µg/ml kvůli zabránění nadměrné kontaminace přístroje. Pro analýzu velmi čistých ušlechtilých kovů bylo nutné snížit koncentraci matricového prvku ještě více kvůli nadbytečným překryvům čar. Výsledné koncentrace stopových nečistot v $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6$ získané analýzou na ICP MS činily 0,8 Rh, 4,6 Ir, 31 Ru, 0,2 Ag, 1,8 Au, 1,4 Pb, 0,6 Bi, 1,2 Al, 0,8 Sb, vše v µg/ml, koncentrace Pd, Cu, Co, Cr, Mn, Cd, Zr, Mo, Sn ve vzorku byly nižší než 0,1 µg/ml. Prvky Na, Fe, Ca, K, Si nebylo možné vůbec stanovit kvůli spektrálním interferencím pocházejících z pozadí molekulárních iontů. Součástí vzorků byly i chloridy, jejichž přítomnost znemožňovala detekci vanadu ve vzorku. Možným řešením bylo zavedení xenonového plynu do plazmatu, aby docházelo ke snížení tvorby ClO^+ . Aby došlo k eliminaci spektrálních interferencí, byly pečlivě vybrány izotopy analytu. Interference matrice byly kompenzovány přídatkem interních standardů Sc, In a Re. Materiál byl pouze rozpuštěn a naředěn na vhodný objem. [25]

Otázkou stanovení nečistot v čisté látce pomocí ICP OES se zabývali též Steharnik a spol. Ti ve svém článku představili metodu pro stanovení stopových obsahů stříbra, mědi, železa, palladia, zinku a platiny ve vzorcích rafinovaného zlata. Ke stanovení byl použit atomový emisní spektrometr s buzením v indukčně vázaném plazmatu v uspořádání s radiálním pozorováním v poloze radiálního hořáku a s cross flow zmlžovačem. Byla zkoumána možnost přímého stanovení stopových prvků v čistém zlatě s a bez modelové matrice a pomocí metody vnitřní standardizace. Pro metodu vnitřní standardizace byly zkoumány vhodné porovnávací prvky. Předběžné experimenty ukázaly, že většina běžně zkoumaných prvků (Sc, Mo, Y, Ge, Sr, V a Zr) se významně spektrálně překrývá s některými citlivými analytickými čarami analyzovaných prvků. Indium jako jediné nevykazovalo spektrální interference s analyzovanými prvky a bylo následně použito jako vnitřní standard. Vnitřní standardizace je účinná, pokud jsou vlastnosti prvků vnitřního standardu a analytu v plazmatu podobné, a silně závisí na pracovních podmínkách. Pro samotnou analýzu byly připraveny dvě sady kalibračních standardů. V první sadě matricových kalibračních standardů byla koncentrace matrice zlata stejná jako u vzorků, zatímco ve druhé sadě materiál matrice nebylo zlato přítomno. Detekční limity některých prvků pro kalibraci matrice byly vyšší než ty, které byly získány bez přidání matricového materiálu. Například u mědi byl detekční limit bez matricového materiálu 0,004 mg/kg s matricovým materiálem 0,016 mg/kg, u železa bez matricového materiálu 0,03 ppm, s matricovým materiálem 0,022 mg/kg. Nejlepších výsledků bylo dosaženo kalibrací bez matrice a metodou vnitřního standardu s použitím india na analytické čáře 230 nm. Konečné koncentrace nečistot ve zlatě stanovené pomocí metody kalibračního standardu činily 82,78 ± 3,67 Ag, 11,29 ± 0,28 Pt, 13,55 ± 0,63 Pd, 3,39 ± 0,18 Cu, 6,77 ± 0,25 Fe, vše v mg/kg. Výsledky u zinku byly nižší byla mez stanovitelnosti přístroje. [26]

3 PRAKTICKÁ ČÁST

3.1 Chemikálie

- práškový $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (z technologického výzkumu, Mangan Chvaletice, s.r.o.)
- 65% kyselina dusičná, p.a. (Lach-ner, Česká republika)
- jednoprvkové spektroskopické standardy: $1 \pm 0,005$ g/l: Ca, Mg, Na, Cu, Fe, Zn, K, Mn (SCP Science, Kanada)

3.2 Laboratorní pomůcky

- Plastová špachtle
- Plastová stříčka
- Skleněná nálevka
- Skleněné kádinky o objemu 25, 50, 250 ml
- Skleněné odměrné baňky 25, 100 a 500 ml
- Plastové nádoby pro uchovávání roztoků
- Automatický dávkovač 100 – 1000 μl , 0,5 – 5 ml (Eppendorf research, Hamburk, Německo), 1 – 10 ml a 20 – 200 μl (Biohit proline, Helsinky, Finsko)

3.3 Použité přístrojové vybavení

- Předvážka Navigator NT (Ohaus, Švýcarsko)
- Analytické váhy VIBRA 5A-120CE (Shinko Denshi, Japonsko)
- Zařízení pro přípravu deionizované vody SG Ultra Clear (SG, Hamburg, Německo)
- Optický emisní spektrometr s buzením v indukčně vázaném plazmatu Integra 6000 (GBC, Austrálie)

3.3.1 ICP OES spektrometr Integra 6000

Optický emisní spektrometr Integra 6000 se skládá z peristaltické pumpy, pneumatického zmlžovače, skleněné mlžné komory, vysokofrekvenčního generátoru, optické jednotky a detekčního systému. Peristaltická pumpa slouží k dopravě kapalného vzorku do pneumatického zmlžovače, ve kterém dochází k převedení roztoku na aerosol. Následně se v mlžné komoře odloučí z aerosolu větší kapky a aerosol je pomocí nosného plynu odveden do indukčně vázaného plazmatu. Plazma je zajištěno díky vysokofrekvenčnímu generátoru s frekvencí 40,68 MHz, pomocí něhož je dosahováno stability i u problémových matic. Optickou jednotkou u tohoto přístroje je monochromátor Czerny-Turner s rozsahem vlnových délek 160 – 800 nm. Detekční systém je tvořen dvěma fotonásobiči z důvodu optimální

citlivosti v celém rozsahu spektra. Přístroj je uzpůsoben k velmi rychlým scanům s velmi přesným nastavením vlnových délek. (<http://www.rmi.cz/integra-xl>)

Pro měření všech vzorků v rámci této práce byly nastaveny pro spektrometr Integra 6000 stejné parametry uvedené v tabulce 2.

Tabulka 1 Pracovní podmínky ICP OES analýzy

Parametr	Hodnota	Parametr	Hodnota
Průtok plazmového plynu	12 l/min	Výška pozorování	6 mm
Průtok vnějšího plynu	0,4 l/min	Počet opakování	3
Průtok nosného plynu	0,52 l/min	Korekce pozadí	Pevný bod
Příkon plazmatu	1200 W		

3.4 Příprava roztoků

Roztok MnSO₄ byl vytvořen rozpuštěním 5 g práškového MnSO₄ z technologického výzkumu v 500 ml deionizované vody na výslednou koncentraci 10 g/l.

Zásobní roztok nečistot (ZR) byl připraven ze standardních jednoprvkových standardů Ca, Mg, Na, K, Fe, Cu, Zn o koncentraci 1 g/l. Do odměrné baňky o objemu 100 ml byl pipetován 1 ml ze standardních roztoků Ca, Mg, Na, K pro konečnou koncentraci v roztoku 10 mg/l a 0,1 ml standardních roztoků Fe, Cu, Zn pro konečnou koncentraci 1 mg/l. Pro stabilizaci kalibračních roztoků byl přidán 1 ml 65 % HNO₃. Roztok byl doplněn po rysku deionizovanou vodou.

Kalibrační roztoky byly vytvořeny tři o různých přídavcích ZR. První roztok (S1) byl vytvořen z 1,5 ml ZR a doplněn roztokem MnSO₄ po rysku na 100 ml, výsledná koncentrace nečistot Ca, Mg, Na, K byla 0,15 mg/l a nečistot Fe, Cu, Zn 0,015 mg/l. Druhý roztok (S2) byl vytvořen z 1 ml ZR a doplněn roztokem MnSO₄ po rysku na 100 ml, výsledná koncentrace nečistot Ca, Mg, Na, K byla 0,1 mg/l a nečistot Fe, Cu, Zn 0,01 mg/l. Třetí roztok (S3) byl vytvořen z 0,5 ml ZR a doplněn roztokem MnSO₄ po rysku na 100 ml, výsledná koncentrace nečistot Ca, Mg, Na, K byla 0,05 mg/l a nečistot Fe, Cu, Zn 0,005 mg/l.

4 VÝSLEDKY

4.1 Požadavky na čistotu a detekční limity metody

Pro účely této práce byla vybrána ICP OES kvůli snadné detekci interferencí a vyhovujícím detekčním limitům, jež byly potřebné pro analýzu stopových množství nečistot ve vzorku. Metoda pro analýzu nečistot by měla sloužit pro sledování nečistot v čistých produktech jako síran manganatý, uhličitan manganatým, oxid manganičitý a práškový mangan. Vývoj a optimalizace metody v rámci této práce byla provedena s použitím síranu manganatého. Požadavky na čistotu produktu byly specifikovány od technologického vývoje Mangan Chvaletice, s.r.o. Hodnoty předpokládaného obsahu nečistot v MnSO_4 jsou uvedeny v Tabulce 2 ve srovnání s hodnotami uvedenými v patentu pro výrobu velmi čistého MnSO_4 z odpadních vod při výrobě kobaltových solí. V rámci patentu byly sledovány obsahy pouze některých nečistot, z toho důvodu chybí některé údaje pro srovnání. [27]

Tabulka 2 Předpokládaný obsah nečistot v MnSO_4

Nečistoty	Obsah nečistot [mg/kg]	Obsah nečistot [mg/kg]	Detekční limity metody [mg/kg]
Mn	< 32 %	≥ 32 %	–
Ca	5 – 15	≤ 38	0,01
Mg	5 – 15	≤ 29	0,01
Na	5 – 15	≤ 57	1
K	5 – 15	–	5
Fe	0,5 – 1,5	$\leq 6,1$	0,1
Zn	0,5 – 1,5	$\leq 4,1$	0,1
Pb	0,5 – 1,5	$\leq 2,6$	–
Cu	0,5 – 1,5	$\leq 3,1$	0,1
As	0,5 – 1,5	–	–
Se	0,5 – 1,5	–	–
Hg	0,05	–	–
Cl	5 – 10	–	–
F	5 – 10	–	–

* Požadavek od technologického vývoje Mangan Chvaletice, s.r.o.

** Údaje z patentu pro výrobu velmi čistého MnSO_4 [27]

Podle specifikace výrobce ICP-OES i vzhledem ke zkušenostem pracoviště, lze předpokládat detekční limity pro analýzu roztoků přibližně: Ca, Mg 0,1 $\mu\text{g/l}$, Cu, Fe, Zn 1 $\mu\text{g/l}$, K 50 $\mu\text{g/l}$, Na 10 $\mu\text{g/l}$. Technologické limity pro Pb, As a Se jsou pod detekčními schopnostmi ICP OES, proto nebyly v této fázi zahrnuty to vývoje metody a budou vyžadovat použití AAS,

v případě Hg termooxidační stanovení. Stanovení Cl a F je vzhledem k požadovaným limitům mimo možnosti obou technik. Kvůli použití ICP OES byla zvolena 1% koncentrace vzorku, tedy 10 g/l MnSO₄, což odpovídá 3,25 g/l Mn. Vzorek byl 100 násobně zředěn oproti původnímu vzorku s ohledem na detekční limity metody. Detekční limity metody byly stanoveny pro všechny sledované prvky a jsou uvedeny v Tabulce 2.

4.2 Výběr vhodných spektrálních čar

Dalším krokem pro vývoj metody byl výběr vhodných spektrálních čar, se kterými se dále pracovalo. Vybrané čáry se lišily svým původem (atomové, iontové) i citlivostí. V rámci citlivosti byly u všech sedmi sledovaných prvků zvoleny nejcitlivější spektrální čáry, jež lze nalézt v nabídce spektrální knihovny softwaru. Nejcitlivější čáry byly vybrány kvůli analýze nečistot ve velmi nízkých koncentracích tak, aby vyhovovaly detekční limity požadavkům technologie.

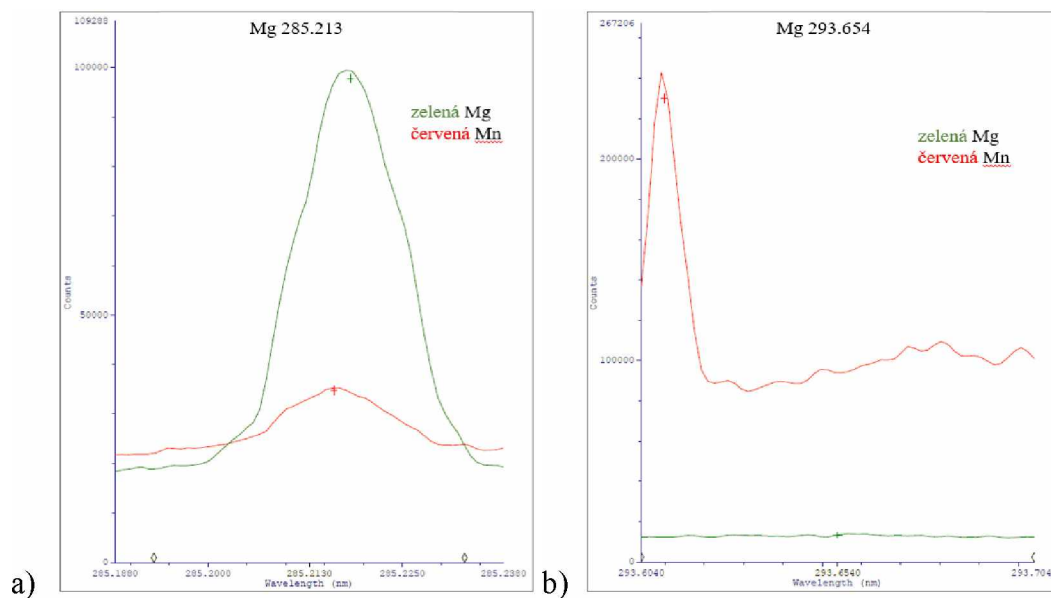
Tabulka 3 Výběr spektrálních čar a jejich vhodnost

Prvky	Spektrální čáry	Původ čar	SBR	Vhodnost čáry
Na	588.995	I	9	ANO
	589.592	I	5	NE
Ca	393.366	II	700	ANO
	396.847	II	300	ANO
	422.673	I	9	ANO
	317.933	II	3	NE
	184.006	II	2,5	NE
Cu	324.754	I	50	ANO
	327.396	I	30	ANO
	224.700	II	10	ANO
	219.958	I	5	NE
	223.008	II	5	NE
	221.810	II	4	NE
Fe	238.204	II	18	ANO
	259.940	II	20	NE
	239.562	II	9	NE
	240.488	II	6	ANO
K	766.490	I	0,9	ANO
	769.896	I	0,45	ANO
Mg	279.553	II	500	NE
	280.270	II	150	ANO
	285.213	I	60	ANO
	202.582	I	1,8	NE
	293.582	II	1,8	NE
Zn	213.856	I	30	NE
	202.548	II	10	ANO
	206.200	II	9	ANO
	334.205	I	0,4	NE
	481.053	I	0,3	NE

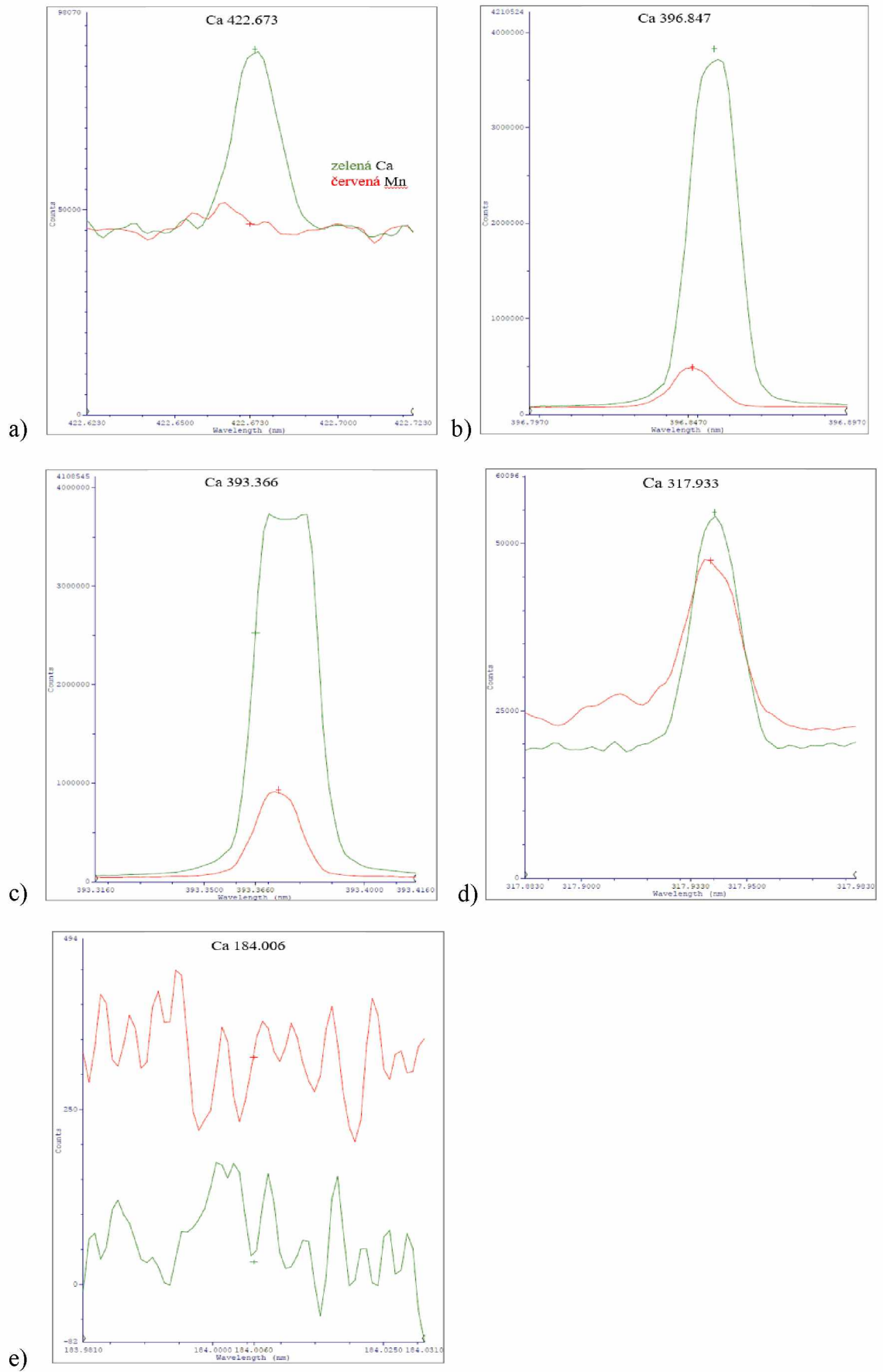
Dle jednotlivých prvků bylo zvoleno až 6 spektrálních čar a jejich vhodnost byla posouzena sledováním průběhu záznamu pro roztok Mn 1 g/l a spektrálního standardu daného prvku na každé spektrální čáře. Zvolené čáry a jejich vhodnost shrnuje Tabulka 2. Původem čar je myšleno, zda se jedná o čáry iontové (II) či čáry atomové (I). SBR je anglická zkratka „signal background ratio“ a představuje poměr signálu ku šumu. Čím větší hodnotu SBR má, tím citlivější daná čára je.

Obrázek 4 demonstruje způsob, kterým byla posuzována vhodnost jednotlivých čar. Záznam spektroskopického standardu manganu je značen červenou barvou, záznam spektroskopického standardu hořčíku zelenou barvou. Na Obrázku 4a je vidět spektrální čára při vlnové délce 285,213 nm, na této čáře je průběh hořčíku v pořádku, v malé míře se zde objevuje i interference manganu ale tu bylo možné odstínit pomocí vhodné kalibrační strategie. Tato čára byla vybrána jako vhodná a použita pro další měření. Na Obrázku 4b je vidět spektrální čára o vlnové délce 293,654 nm, tato čára nebyla dost citlivá a proto byla odezva hořčíku velmi nízká, naopak je na této čáře vidět silná interference manganu. Tato čára byla zamítnuta a dále s ní nebylo pracováno. Tímto způsobem byla stanovena vhodnost spektrálních čar u všech sledovaných prvků. Průběhy měření na jednotlivých čarách jsou zdokumentovány na obrázcích 5 – 9. Vhodnost jednotlivých čar je vyznačena v Tabulce 2. U sodíku byly k měření vybrány pouze dvě nejcitlivější čáry, jež lze vidět na Obrázku 10. Čára 589,582 nm je nevhodná kvůli interferencím způsobených manganem. Čára 588,955 nm lze použít. Pro vápník byly vybrány pro další měření tři spolehlivé čáry a to 393,366 nm, 396,847 nm a 422,673 nm. Čára 317,933 nm byla zamítnuta kvůli odezvě spojené s manganem, který by zde vůbec být neměl. Čára 184,006 nm byla zamítnuta kvůli formě signálu, jež není vyhodnotitelný z důvodu šumu. Průběhy měření na čarách u vápníku lze vidět na Obrázku 5. U mědi byly vybrány tři čáry vhodné pro další měření a to 224,700 nm, 324,754 nm a 327,396 nm. Čáry 223,008 nm a 219,958 nm jsou naprosto nevhodné kvůli velmi silným interferencím manganu. Čára 221,810 nm je ovlivněna interferencí manganu ale v menší míře. Průběhy měření na čarách u mědi lze vidět na Obrázku 6. U železa byly vybrány dvě vhodné čáry pro další měření a to 238,204 nm a 240,488 nm. Čára 259,940 nm je nevhodná kvůli interferenci manganu, jež na této čáře vytváří chybné výsledky. Čára 239,562 nm byla zrušena kvůli nízké citlivosti. Průběhy měření na čarách u železa lze vidět na Obrázku 7. U draslíku jsou výsledky měření na obou čarách poměrně špatné a bude potřeba korekcí na zmírnění interferencí způsobených manganem. Do dalšího měření budou ponechány obě čáry 766,490 nm a 769,896 nm, jež lze vidět na Obrázku 9. U hořčíku byly pro další měření vybrány čáry 279,553 nm, 280,270 nm a 285,213 nm. Čáry 202,582 nm a 293,654 nm byly z výběru vyřazeny kvůli interferencím

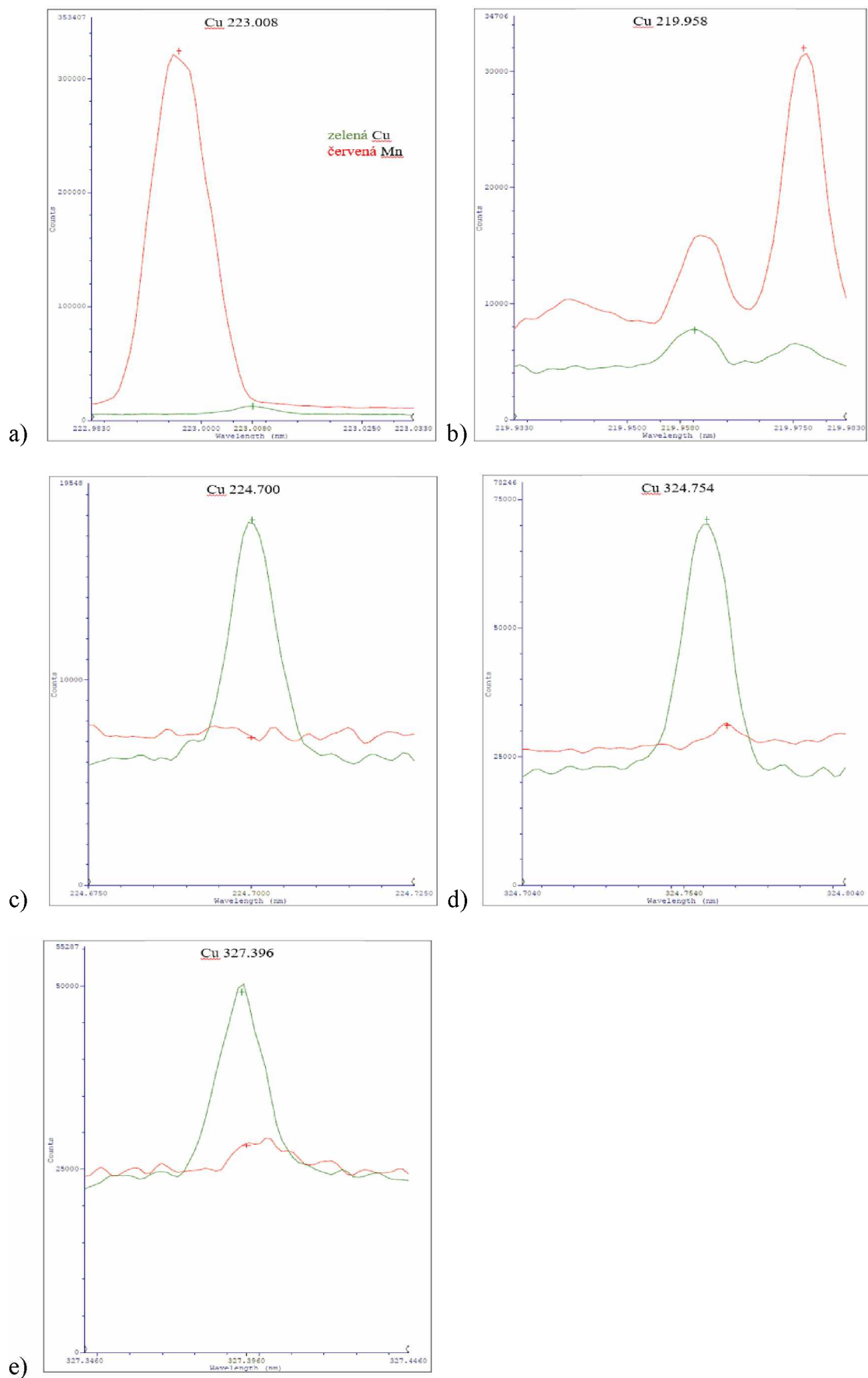
způsobených manganem. Průběhy měření na čarách u hořčíku lze vidět na Obrázku 8. U zinku byly vybrány jako vyhovující dvě čáry 206,200 nm a 202,548 nm. U čar 213,856 nm, 334,502 nm a 481,053 nm jsou opět patrné interference způsobené manganem. Průběhy měření na čarách u zinku lze vidět na Obrázku 11.



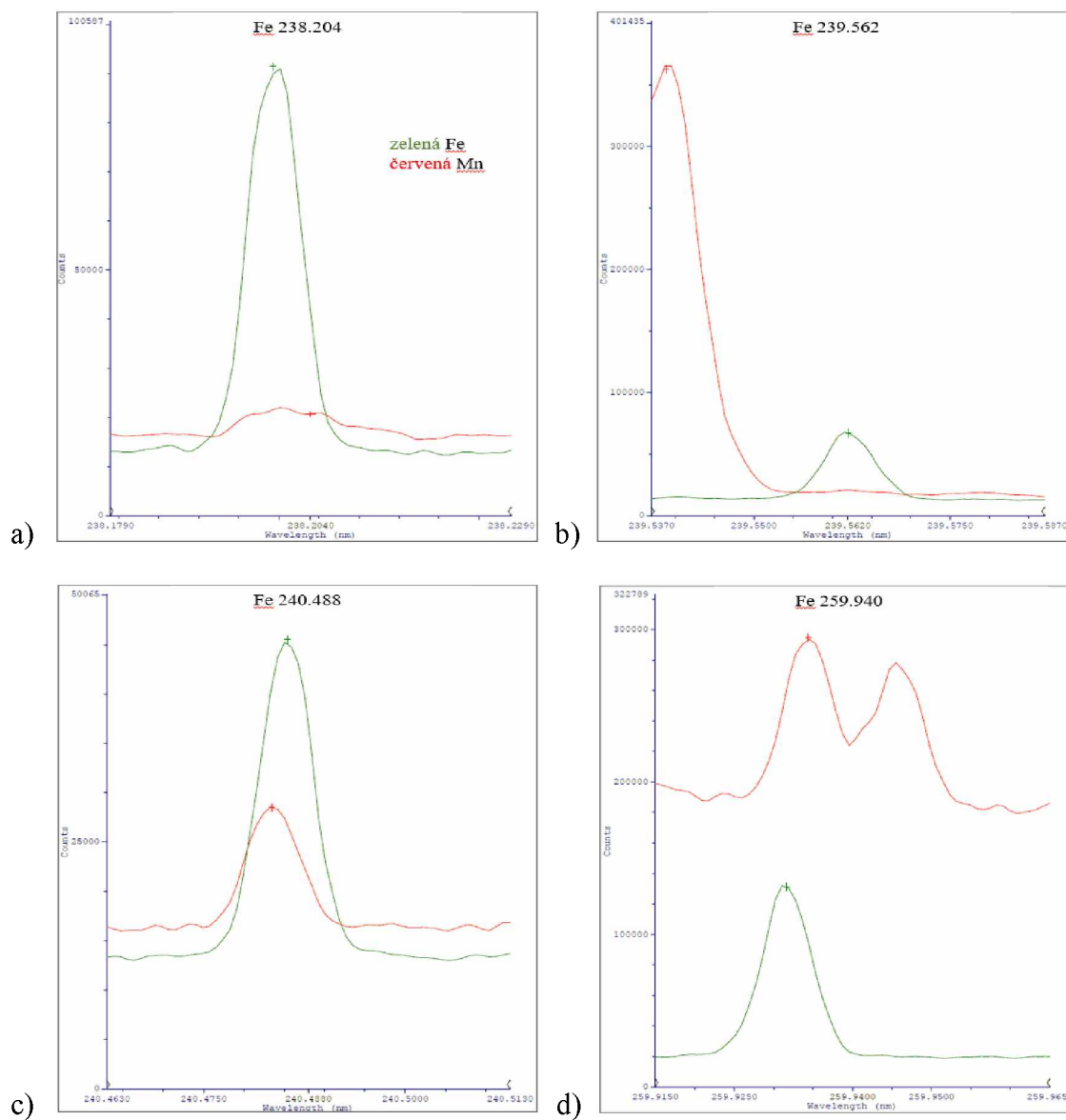
Obrázek 4 Výběr vhodné spektrální čáry u hořčíku **a)** 285,213 nm **b)** 293,654 nm



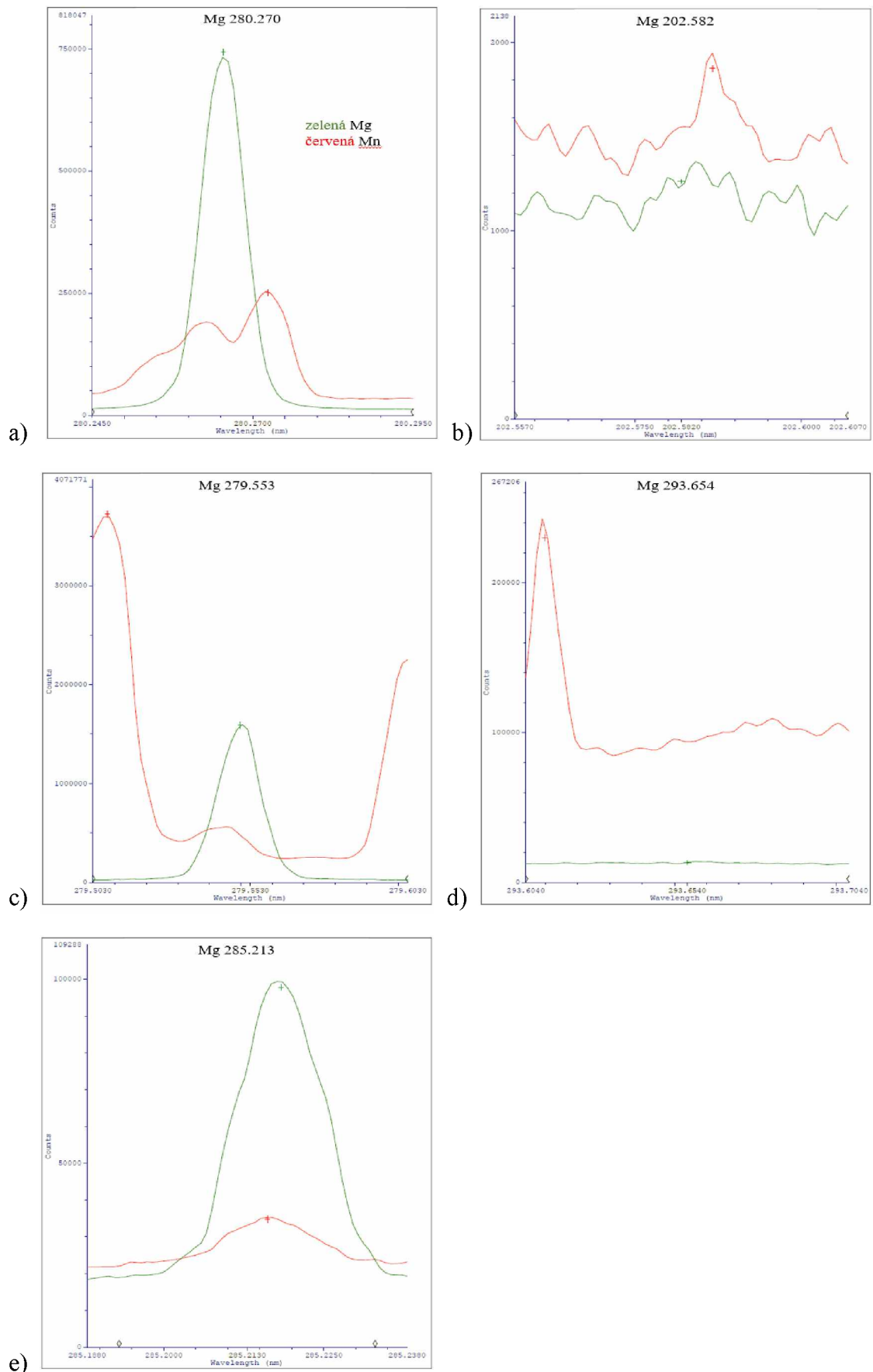
Obrázek 5 Výběr vhodných spektrálních čar u vápníku **a)** 422,673 nm **b)** 396,847 nm **c)** 393,366 nm **d)** 317,933 nm **e)** 184,006 nm



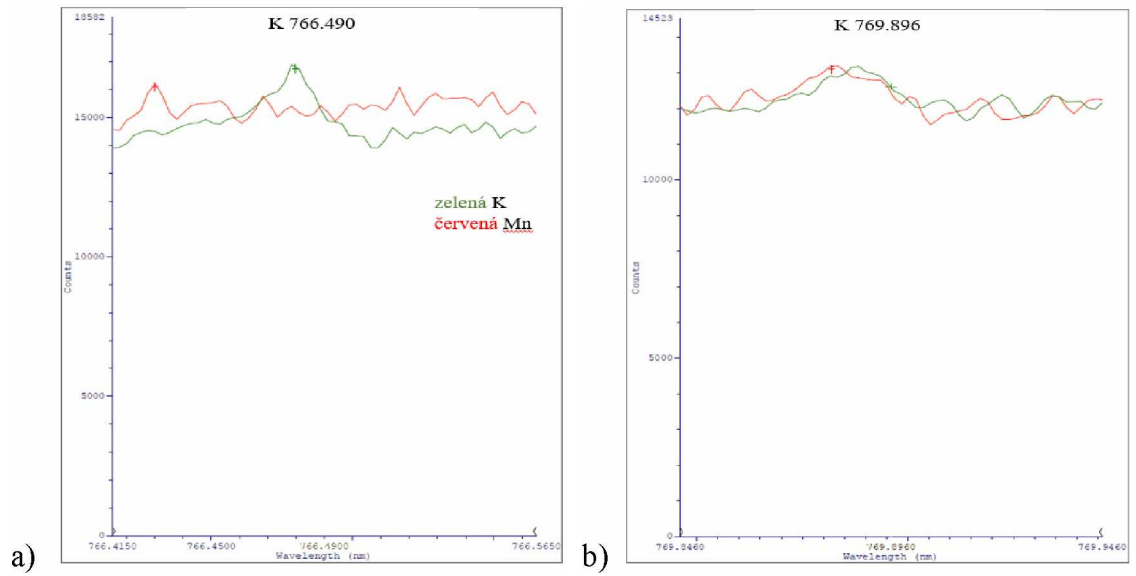
Obrázek 6 Výběr vhodných spektrálních čar u mědi **a)** 223,008 nm **b)** 219,958 nm **c)** 221,810 nm **d)** 224,700 nm **e)** 324,754 nm **f)** 327,396 nm



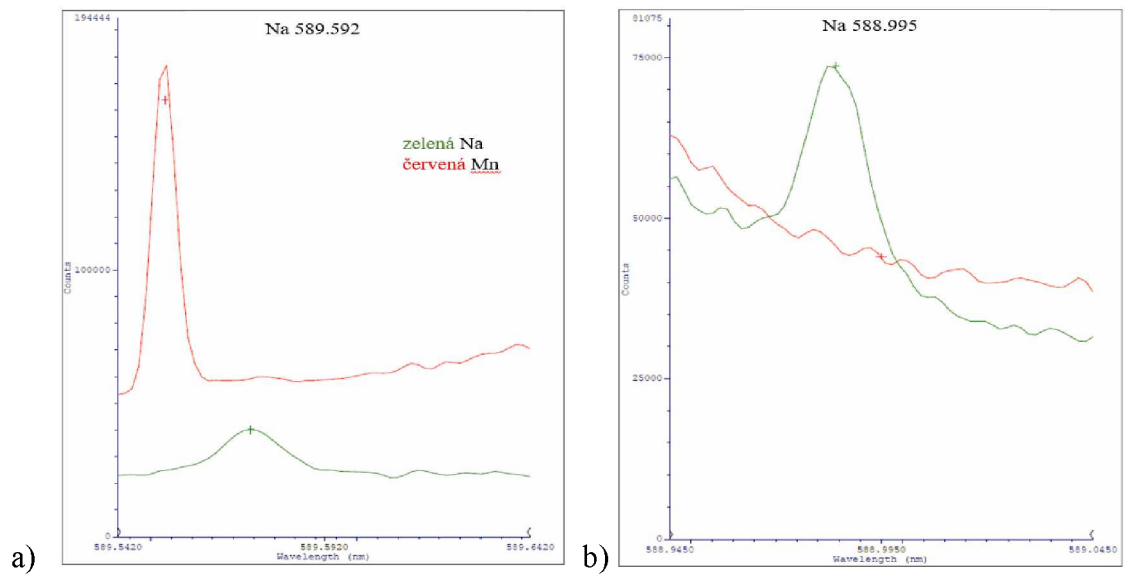
Obrázek 7 Výběr vhodných spektrálních čar u železa **a)** 238,204 nm **b)** 239,562 nm **c)** 240,488 nm **d)** 259,940 nm



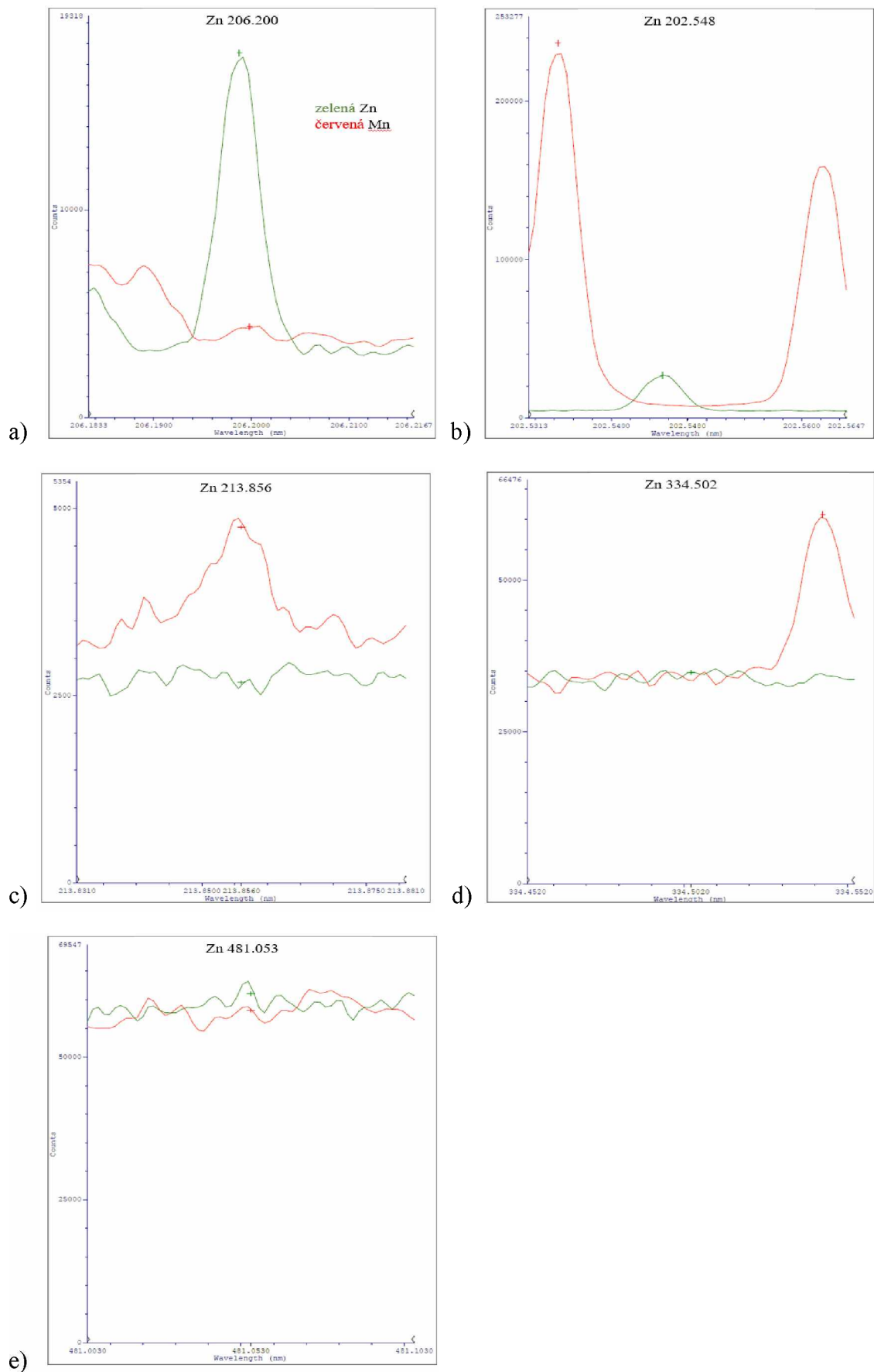
Obrázek 8 Výběr vhodných spektrálních čar u hořčíku **a)** 280,270 nm **b)** 202,582 nm **c)** 279,553 nm **d)** 293,654 nm **e)** 285,213 nm



Obrázek 9 Výběr vhodných spektrálních čar u draslíku **a)** 766,490 nm **b)** 769,896 nm



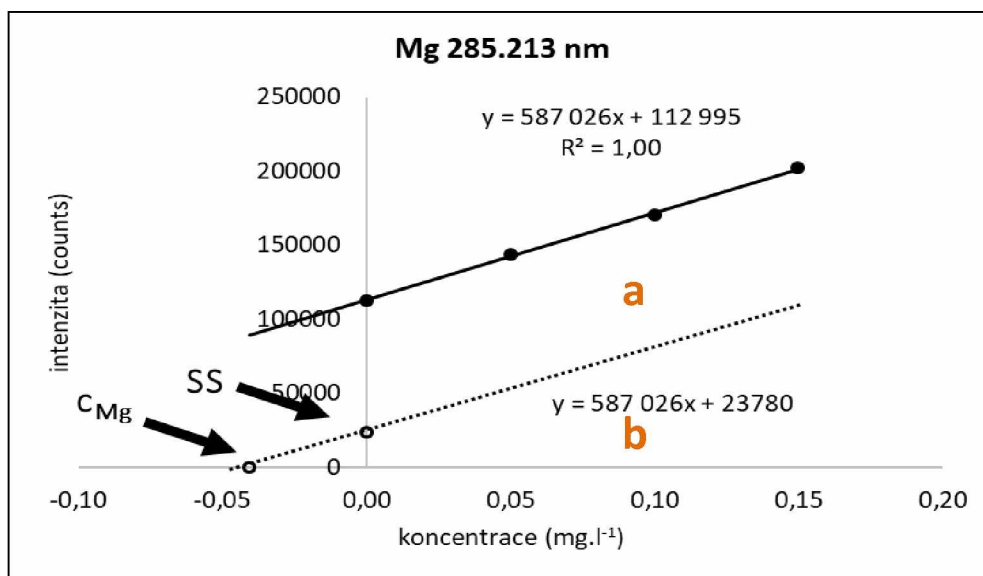
Obrázek 10 Výběr vhodných spektrálních čar u sodíku **a)** 589,592 nm **b)** 588,995 nm



Obrázek 11 Výběr vhodných spektrálních čar u zinku **a)** 206,200 nm **b)** 202,548 nm
c) 213,856 nm **d)** 334,502 nm **e)** 481,053 nm

4.3 Kalibrační strategie

Pro samotnou kvantitativní analýzu nečistot ve vzorku byla použita metoda standardního přidavku (STP) v kombinaci s odečtením slepého pokusu. STP lze s výhodou použít tehdy, je-li problém s komplikovanou maticí vzorku. V našem případě by modelování matrice v kalibračních standardech představovalo přidavek analytů do spektroskopicky čistého standardního roztoku manganu o koncentraci 3,25 g/l, což je možné, ale finančně náročné vzhledem k ceně komerčních standardních roztoků. Přídavek analytů k analyzovanému vzorku s vyhodnocením pomocí STP byl proto vhodnou alternativou. Standardní roztok manganu o koncentraci 3,25 g/l byl použit pro odečtení slepého pokusu (SS) pocházejícího z možné spektrální interference. Postup vyhodnocení pro případ stanovení hořčíku na vlnové délce 285,213 nm je znázorněn na Obrázku 12. V rámci STP byly použity přídavky na třech koncentračních úrovních potenciálních „nečistot“, a to (i) 0,05 Mg, Na, K a 0,005 Fe, Cu, Zn, (ii) 0,1 Mg, Na, K a 0,01 Fe, Cu, Zn a (iii) 0,15 Mg, Na, K a 0,015 Fe, Cu, Zn, vše v mg/l. Po změření roztoků o třech koncentračních úrovních byly výsledné hodnoty vyneseny do grafu a proloženy přímkou. Hodnota SS byla vynesena do grafu a proložena přímkou rovnoběžnou s přímkou a. Příмка b byla protažena a v určitém bodě prořála osu x. Tento bod značí koncentraci daného prvku (nečistoty) v analyzovaném vzorku. Stejným způsobem byly stanoveny konečné koncentrace všech nečistot ve vzorku. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 4.



Obrázek 12 Grafické vyhodnocení koncentrace hořčíku ve vzorku MnSO₄

Metoda standardního přídatku je ovšem pro praktické použití zdlouhavá a je pro rutinní analýzu vždycky výhodnější, může-li být použita přímo externí kalibrace. STP je opodstatněný, pokud v roztoku pro úpravě vzorku je vyšší koncentrace solí a předpoklad projevu nespektrálních, v tomto případě hlavně transportních interferencí. Proto byl využit i postup bez STP, tedy přímá externí kalibrace v kombinaci s odečtením slepého pokusu. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 4.

4.4 Výsledky

V této práci bylo provedeno stanovení obsahu nečistot ve vzorku MnSO_4 . Nejdříve byl proveden výběr ze 2 až 6 spektrálních čar u každého ze sledovaných prvků a byla vybrána nejvhodnější čára pro měření koncentrace nečistot ve vzorku s použitím metody standardního přídatku. Na každé čáře byl sledován průběh měření spektroskopického standardu manganu a spektroskopického standardu daného prvku. Pro další práci byly použity nejcitlivější spektrální čáry, jež byly nejméně zatíženy spektrálními interferencemi. Vybranými spektrálními čarami jsou: 422,7 nm Ca; 766,49 nm K; 285,213 nm Mg; 589,592 nm Na; 327,396 nm Cu; 240,488 nm Fe; 202,548 nm Zn.

K vlastní analýze posloužil jednak postup s využitím externí kalibrace s odečtem slepého pokusu, jednak metoda standardního přídatku s odečtením slepého pokusu. Slepým pokusem byl standardní roztok Mn o koncentraci 3,25 g/l, což odpovídá 1% roztoku síranu manganatého. Slepý pokus byl naředěn z komerčního standardního roztoku čistoty pro spektroskopii $10 \pm 0,05$ g/l, u kterého je deklarována nejistota koncentrace 0,5 %. To nezaručuje naprostou 100% čistotu standardu. Na trhu nejsou dostupné standardní roztoky vyšší čistoty. Výsledky analýz oběma postupy jsou uvedeny v Tabulce 4. V analyzovaném vzorku čistého síranu manganatého byly nalezeny nečistoty řádově v desetinách až desítkách mg/kg.

V Tabulce 4 jsou kromě výsledků našich testovaných postupů uvedeny technologické požadavky a detekční limity metody (DL_M). Je vidět, že pro všechny prvky detekční limity našeho postupu vyhovují požadavkům technologie s výjimkou draslíku, který není v ICP OES příliš citlivý, a technologický požadavek je na hranici možností tohoto přístroje.

Vzhledem k velké nejistotě ohledně spolehlivosti postupu analýzy při takto komplikované matici vzorku je třeba výsledky ověřit. Ověření správnosti výsledků je možné analýzou vhodných referenčních materiálů, které bohužel nejsou k dispozici. Možné je použití jiné metody či porovnat výsledky jiné laboratoře, jež provedla stejnou analýzu. V našem případě jsme se obrátili s požadavkem na pracoviště (Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice), které disponuje technikou hmotnostní

spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu (ICP MS). Kromě toho byla v průběhu vývoje metody dodána firmou Mangan, s.r.o. informace o výsledcích analýzy síranu manganatého blíže nespecifikovanými metodami v blíže neurčených laboratořích. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 4. Z tabulky je patrné, že strategie využívající STP s odečtem slepého pokusu vede v případě některých prvků k výsledkům oproti ostatním postupům nadhodnoceným. Jednodušší postup využívající externí kalibraci je v lepší shodě. Vzhledem k požadavkům technologie se analyzovaný vzorek síranu manganatého jeví jako vyhovující a ICP OES analýza jako vhodný postup pro toto analytické zadání.

Tabulka 4 Koncentrace nečistot v analyzovaném vzorku $MnSO_4$

Prvek	DL _M	Požadavek technologie	ICP MS	STP s odečtením SS	Externí kalibrace s odečtením SS	Ostatní laboratoře
mg/kg						
Na	1	5 – 15	23	9,3	10,7	8,5
K	5	5 – 15	14	15	–	5,4
Mg	0,01	5 – 15	19	6,6	7,3	8,3
Ca	0,01	5 – 15	35	57	10,4	7,7
Cu	0,1	0,5 – 15	0,92	7,8	0,41	0,43
Fe	0,1	0,5 – 1,5	1,24	22	1,84	1,51
Zn	0,1	0,5 – 15	0,16	25	0,78	0,63

ZÁVĚR

Práce byla zaměřena na vývoj metody pro stanovení nečistot v čistých sloučeninách manganu pomocí ICP OES. Spolehlivé měření stopových množství nečistot ve velkém nadbytku jednoho prvku je obtížné kvůli častým spektrálním interferencím, a to především pokud jsou ve vzorku přítomny prvky s bohatým emisním spektrem. Této problematice je věnována teoretická část.

V rámci této práce byla navržena metoda, jež by mohla sloužit pro rutinní analýzu prvků Na, K, Ca, Fe, Cu, Zn a Mg ve velmi čistém síranu manganatém. Čistota síranu manganatého je klíčová pro jeho následnému použití v automobilovém průmyslu při výrobě baterií. Prvním úkolem bylo hledání vhodné spektrální čáry pro všech sedm prvků. U sledovaných prvků bylo zvoleno 2 – 6 čar, na nichž byl sledován průběh měření pro spektroskopicky čistý standard manganu a spektroskopicky čistý standard daného prvku. Kvůli stopovému množství nečistot byly pro měření zvoleny nejcitlivější spektrální čáry, které zároveň byly i nejméně ovlivněné přítomností nadbytku manganu ve vzorku.

Druhým úkolem byl výběr vhodné kalibrační strategie. Tento krok byl důležitý kvůli komplikované matici vzorku. S ohledem na finanční a časovou náročnost byl pro analýzu zvolen jednak postup s využitím externí kalibrace s odečtem slepého pokusu, jednak metoda standardního přídávku s odečtením slepého pokusu. Pro odečtení slepého pokusu pocházejícího z možné spektrální interference byl použit standardní roztok Mn o koncentraci 3,25 g/l, což odpovídá 1% roztoku síranu manganatého. V analyzovaném vzorku čistého síranu manganatého byly nalezeny nečistoty řádově v desetinách až desítkách mg/kg. Stanovené koncentrace nečistot ve vzorku postupem externí kalibrace s odečtem slepého pokusu jsou následující: Ca 10,4; Mg 7,3; Na 10,7; Cu 0,41; Fe 1,84; Zn 0,78; vše v mg/l. Stanovené koncentrace nečistot ve vzorku metodou standardního přídávku s odečtením slepého pokusu jsou následující: Ca 57; Mg 6,6; Na 9,3; K 15; Cu 7,8; Fe 22; Zn 25; vše v mg/l. Detekční limity metody vyjádřené jako koncentrace odpovídající trojnásobku směrodatné odchylky šumu v místě korekce pozadí vyhovovaly u všech nečistot s výjimkou draslíku požadavkům na obsah nečistot v čistých sloučeninách manganu a jsou následující (v mg/kg): Ca (422,7 nm) 0,01; K (766,49 nm) 5; Mg (285,213 nm) 0,01; Na (589,592 nm) 1; Cu (327,396 nm) 0,1; Fe (240,488 nm) 1; Zn (202,548 nm) 0,1.

Spolehlivost obou zvolených postupů analýzy u vzorků s takto komplikovanou maticí bylo potřeba ověřit. Ověření správnosti výsledků je možné provést pomocí analýzy vhodných referenčních materiálů, ale ty bohužel v tomto případě nejsou k dispozici. Další možností je

použití jiné metody či porovnání výsledků s jinou laboratoří, jež provedla stejnou analýzu. V našem případě jsme využili možností jednoho z pracovišť FChT (Katedra analytické chemie, Fakulta chemicko-technologická, Univerzita Pardubice), na kterém byla provedena analýza vzorku síranu manganatého pomocí hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu. Kromě výsledků z ICP MS byly k dispozici od firmy Mangan s.r.o. výsledky analýzy blíže nespecifikovanými metodami v blíže neurčených laboratořích. Z výsledků je patrné, že námi zvolená strategie využívající STP s odečtením slepého pokusu vede u některých prvků (Zn, Fe, Ca, Cu) k nadhodnoceným výsledkům. Postup analýzy využívající externí kalibraci je výsledkově v lepší shodě s ostatními postupy. Z výsledků není jasné, zda rozdíly mezi postupy jsou statisticky významné nebo je rozdíl dán jejich opakovatelností. Opakovatelnost analýzy nebyla řešena a bude předmětem další práce. Dále je potřeba ověřit správnost našich výsledků ještě dalším způsobem. Analyzovaný vzorek síranu manganatého se s ohledem na požadavky technologie jeví jako vyhovující a analýza pomocí ICP OES jako vhodný postup pro toto analytické zadání.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] GREENWOOD N.N. a Alan EARNSHAW. *Chemie prvků. Svazek II.* Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9
- [2] BINGHAM, Eula a Barbara COHRSEN. (2012). *Patty's Toxicology (6th Edition) Volumes 1-6 - Manganese.* John Wiley & Sons. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00A6OI31/pattys-toxicology-6th/manganese>
- [3] BOBROWSKA-GRZESIK, Ewa. *Chemical Elements: Compendium.* Český Těšín: 2 Theta, 2013. ISBN 978-80-86380-66-7
- [4] ONDREJOVIČ, Gregor, Roman BOČA, Eugen JÓNA, Helena LANGFELDEROVÁ a Dušan VALIGURA. *Anorganická chemie.* Bratislava: Alfa, 1993. ISBN 80-05-01142-3
- [5] LANSDOWN, Alan B. G.. (2014). *Carcinogenicity of Metals - Human Risk through Occupational and Environmental Exposure - 7.2 Manganese.* Royal Society of Chemistry. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt00UM3G74/carcinogenicity-metals/manganese>
- [6] CIVARDI, John a Mark TOMPECK. (2015). *Iron and Manganese Removal Handbook (2nd Edition) - 3.1 Chemical Symbols, Common Formulas.* American Water Works Association (AWWA) . Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt010RDL71/iron-manganese-removal/chemical-symbols-common>
- [7] KOLDITZ, Lothar. *Anorganische Chemie: in 2 Teilen.* Teil 2. Berlin: Deutscher Verlag der Wissenschaften, 1980.
- [8] HUANG, Yimeng, Yanhao DONG, Sa LI, et al. Lithium Manganese Spinel Cathodes for Lithium-Ion Batteries. *Advanced Energy Materials* [online]. 2021, **11**(2) [cit. 2022-02-14]. ISSN 1614-6832. Dostupné z: doi:10.1002/aenm.202000997
- [9] ZHONG, Zhipei, Jinye LI, Lanyan LI, Xiaoyi XI, Zhigao LUO, Guozhao FANG, Shuquan LIANG a Xianyou WANG. Improving performance of zinc-manganese battery via efficient deposition/dissolution chemistry. *Energy Storage Materials* [online]. 2022, **46**, 165-174 [cit. 2022-02-14]. ISSN 24058297. Dostupné z: doi:10.1016/j.ensm.2022.01.006
- [10] ZÁRUBA, Kamil a kolektiv. *Analytická chemie (1.díl).* Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-950-1.
- [11] ŠELEŠOVSKÁ, Renáta, Lenka BANDŽUCHOVÁ a Jaromíra CHÝLKOVÁ. *Ekoanalýza II.* Pardubice: Univerzita Pardubice, 2013. ISBN 978-80-7395-633-2.

- [12] ZÁRUBA, Kamil a kolektiv. *Analytická chemie (2.díl)*. Praha: Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, 2016. ISBN 978-80-7080-951-8.
- [13] ČERNOHORSKÝ, Tomáš a Pavel JANDERA. *Atomová spektroskopie*. Pardubice: Univerzita Pardubice, 1997. ISBN 80-7194-114-X
- [14] OPEKAR, František. *Základní analytická chemie pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. Praha: Karolinum, 2002. ISBN 80-246-0553-8.
- [15] BRUNDLE, C.Richard, EVANS, Charles A. Jr., WILSON, Shaun. (1992). Encyclopedia of Materials Characterization - Surfaces, Interfaces, Thin Films - 10.9 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES, s 633. Elsevier. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt002ZAR53/encyclopedia-materials/mass-optical-inductively>
- [16] BOUIS, Paul A. (2015). Reagent Chemicals - Specifications and Procedures for Reagents and Standard-Grade Reference Materials (11th Edition) - 12.5 Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy (ICP-OES). Oxford University Press. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011QSTW1/reagent-chemicals-specifications/inductively-coupled-plasma>
- [17] NAMIK, Aras, K. ATAMAN, O. YAVUZ. (2006). *Trace Element Analysis of Food and Diet - 7.2.1 Optical Emission Spectrometry with Classical Sources*. Royal Society of Chemistry. Dostupné z: <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt007F1521/trace-element-analysis/atomic-emission-optical-spectrometry>
- [18] SOMMER, L. a kolektiv. Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech. Praha: Československá akademie věd, 1992.
- [19] *Anorganická analýza v životním prostředí*. Sborník přednášek ze semináře 21.-24.října 1997 Komorní Lhotka. 2THETA, 1998.
- [20] YANHONG, Liu, DINGSHUAI, Xue, WENJUN, Li, CHAOFENG, Li, BO, Wan. A simple method for the precise determination of multi-elements in pyrite and magnetite by ICP MS and ICP-OES with matrix removal. *Microchemical Journal*. 158. 2020. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105221>
- [21] CHEN, Joeng-Shein, BERNDT, Harald, TÖLG, Günther. A contribution to the trace analysis of high-purity iron by atomic spektrometry (Flame AAS, Furnace- AAS, ICP-OES). *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*. 344. 1992, s. 526-534. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/BF00324647>
- [22] CHEN, Houyang, WANG, Kaituo, MING, Xianquan, ZHAN, Feng, MUHAMMAD, Yaseen, WEI, Yuezhou, LI, Weijian a ZHAN, Haiqing. The Efficient Removal of Calcium

and Magnesium Ions from Industrial Manganese Sulfate Solution through the Integrated Application of Concentrated Sulfuric Acid and Ethanol. *Metals*. 11(9). 2021. Dostupné z: <https://doi.org/10.3390/met11091339>

[23] KREJČOVÁ, Anna, Tomáš ČERNOHORSKÝ a Miloslav POUZAR. Determination of metal impurities in ultrapure CaCl₂ and MgCl₂ by ICP OES. *Microchimica Acta*. 156. 2006, s. 271-275. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s00604-006-0621-y>

[24] KREJČOVÁ, Anna, Tomáš, ČERNOHORSKÝ a Miloslav, POUZAR. Determination of metal impurities in pure hydroxides and salts by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Analytica chimica Acta*. 582. 2006, s. 208-213. Dostupné z: <https://doi.org/10.1016/j.aca.2006.09.031>

[25] GRAHAM, S. M. a ROBERT, R. V. D. The analysis of high-purity noble metals and their salts by ICP-MS. Pergamon. 41 (8). 1994, s. 1369-1375. Dostupné z: [https://doi.org/10.1016/0039-9140\(94\)E0027-O](https://doi.org/10.1016/0039-9140(94)E0027-O)

[26] STEHARNIK, Mirjana, Marija, TODOROVIC, Dragan, MANOJLOVIC, Dalibor, STANKOVIC, Jelena, MUTIC a Vlastimir, TRUJIC. Determination of trace elements in refined gold samples by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of the Serbian Chemical Society*. 78 (4). 2013, s. 565-577. Dostupné z: <https://doi.org/10.2298/JSC120505135S>

[27] ZHEJIANG HUAYOU COBALT Co Ltd. Method for preparing high-purity manganese sulfate from manganese-containing waste liquid. Čína. CN104445424A. 2014.

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obrázek 1	Základní uspořádání přístroje pro OES.....	15
Obrázek 2	Typické tvary plamenů plazmatu, a) elipsoidální b) prstencový	16
Obrázek 3	Výsledek analýzy ICP OES v podobě píků	17
Obrázek 4	Výběr vhodné spektrální čáry u hořčíku a) 285,213 nm b) 293,654 nm.....	30
Obrázek 5	Výběr vhodných spektrálních čar u vápníku a) 422,673 nm b) 396,847 nm c) 393,366 nm d) 317,933 nm e) 184,006 nm.....	31
Obrázek 6	Výběr vhodných spektrálních čar u mědi a) 223,008 nm b) 219,958 nm c) 221,810 nm d) 224,700 nm e) 324,754 nm f) 327,396 nm	32
Obrázek 7	Výběr vhodných spektrálních čar u železa a) 238,204 nm b) 239,562 nm c) 240,488 nm d) 259,940 nm	33
Obrázek 8	Výběr vhodných spektrálních čar u hořčíku a) 280,270 nm b) 202,582 nm c) 279,553 nm d) 293,654 nm e) 285,213 nm.....	34
Obrázek 9	Výběr vhodných spektrálních čar u draslíku a) 766,490 nm b) 769,896 nm	35
Obrázek 10	Výběr vhodných spektrálních čar u sodíku a) 589,592 nm b) 588,995 nm.....	35
Obrázek 11	Výběr vhodných spektrálních čar u zinku a) 206,200 nm b) 202,548 nm c) 213,856 nm d) 334,502 nm e) 481,053 nm.....	36
Obrázek 12	Grafické vyhodnocení koncentrace hořčíku ve vzorku MnSO ₄	37

SEZNAM TABULEK

Tabulka 1	Pracovní podmínky ICP OES analýzy	15
Tabulka 2	Předpokládaný obsah nečistot v MnSO_4	16
Tabulka 3	Výběr spektrálních čar a jejich vhodnost.....	17
Tabulka 4	Koncentrace nečistot v analyzovaném vzorku MnSO_4	30

SEZNAM ZKRATEK

ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP MS	Hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
XRF	Rentgenová fluorescenční analýza
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
STP	Metoda standardního přídatku