

Koncept technologicky kritických prvků se objevil poměrně nedávno. Řadí se sem prvky jako niob, tantal, galium, indium, germanium, thallium, tellur nebo skupina platinových kovů a prvky vzácných zemin. Tuto heterogenní skupinu prvků spojuje to, že jsou v přírodě velmi vzácné, zato jsou nezbytné pro moderní technologie pro komunikaci, elektroniku nebo výrobu čisté energie. Rostoucí použití s sebou nese i otázky jejich vlivu na životní prostředí a rostoucí potřebu odpovídající analytické metodologie, aby bylo možné získávat data popisující přirozené úrovně i odhad jejich změn. Technologicky kritické prvky se v přírodních vodách vyskytují na úrovni koncentrací ppt (ng/L), které jsou i přes značný pokrok analytické instrumentace stále na hranici jejich detekčních možností. Germanium a tellur patří mezi kritické kovy pro budoucí udržitelné technologie, specifikované v United Nations Environment Programme; germanium je kritickou surovinou identifikovanou Evropskou Komisí. Význam technologicky kritických prvků odráží i ustavení Evropské COST akce TD1407 (Network on technology-critical elements - from environmental processes to human health threats).

Moderní instrumentace pro stopovou analýzu:

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)



Vzorek převedený do roztoku se zmlžuje ve zmlžovači (1) a jemný aerosol je vedený do plazmového hořáku (2 a vložený detail). Při průchodu indukčně vázaným argonovým plazmatem se kapénky vysuší a sloučeniny se rozpadnou na atomy a ionty. Ionty projdou malými otvory v kónusech do vakuové části spektrometru, jsou fokusovány iontovou optikou (3) do paprsku.



Plazmový hořák ICP-MS spektrometru

Sestava kolizně-reakční cely (4) a kvadrupólu (5) jako hmotnostního filtru pak vybere pouze ionty o žádaném poměru hmotnosti a náboje, které dopadají na detektor (6) a jsou počítány. Změnou podmínek na hmotnostním filtru lze proměřit během několika sekund většinu prvků periodické tabulky.

Kvantifikace se provádí porovnáním odezvy s odezvou standardních roztoků o známé koncentraci. Největším úskalím je vedle dostatečné citlivosti zajistit, aby složení vzorku (matrice) neovlivňovala velikost signálu.

Běžné koncentrační rozsahy prvků v přírodních vodách:

ppm (part per million) = mg/L = 0,0001% (běžné prvky jako Na, K, Ca, Mg)

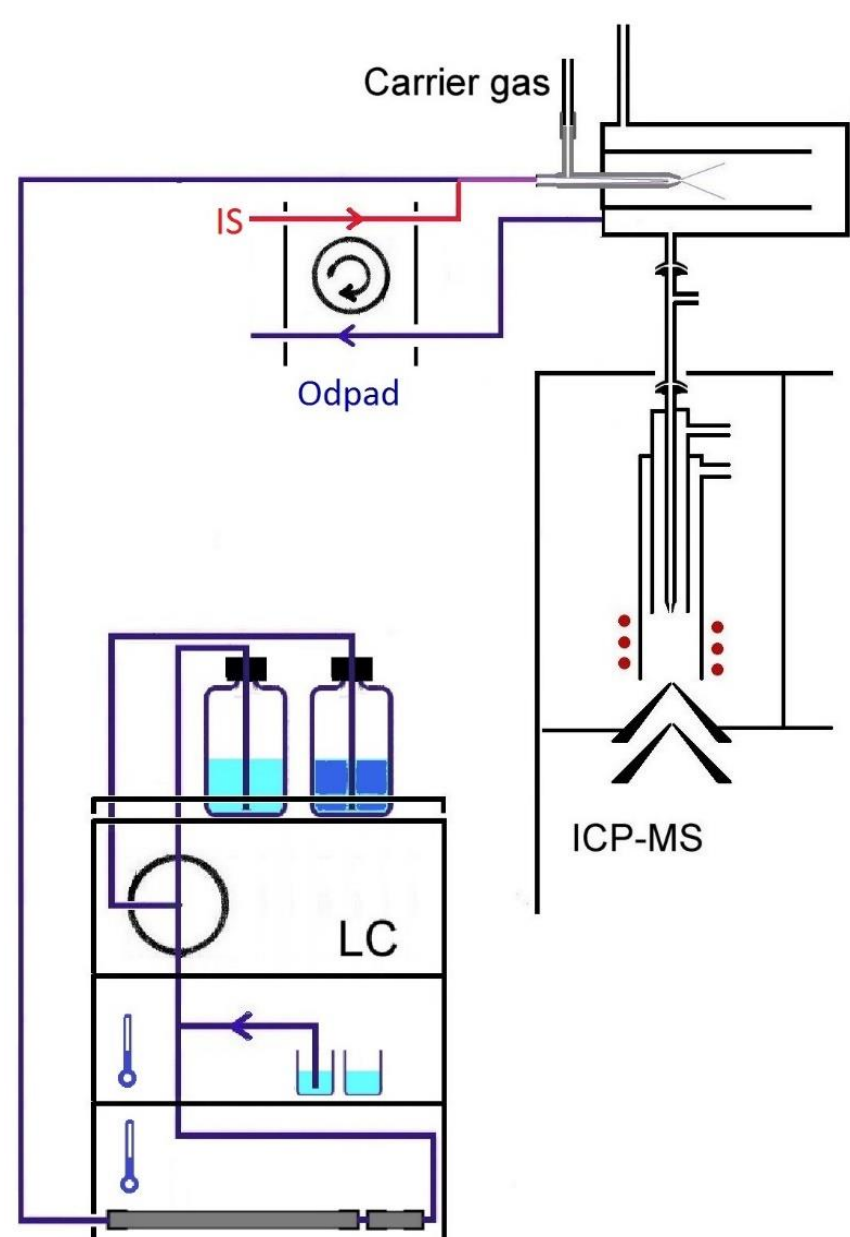
ppb (part per billion) = µg/L = 0,001 ppm (běžné kovy a další prvky)

ppt (part per trillion) = ng/L = 0,001 ppb (vzácné prvky včetně technologicky kritických prvků)
Koncentrace 1 ppt odpovídá přibližně 1 kávové lžičce látky rozpuštěné v rybníce Rožmberk.

Stopová speciální analýza:

Prvky se v přírodě vyskytují v různých formách (např. různých chemických sloučeninách s různým oxidačním stavem, komplexech)- speciích. Specie prvku se mohou zásadně lišit svými vlastnostmi, například biologickou aktivitou, toxicitou, mobilitou v životním prostředí, biodostupností, biologickým poločasem a metabolismem nebo chemickou a fyzikální aktivitou. Proto informace o pouhé celkové koncentraci prvku ve vzorku nemusí být dostatečná, nebo může být zavádějící.

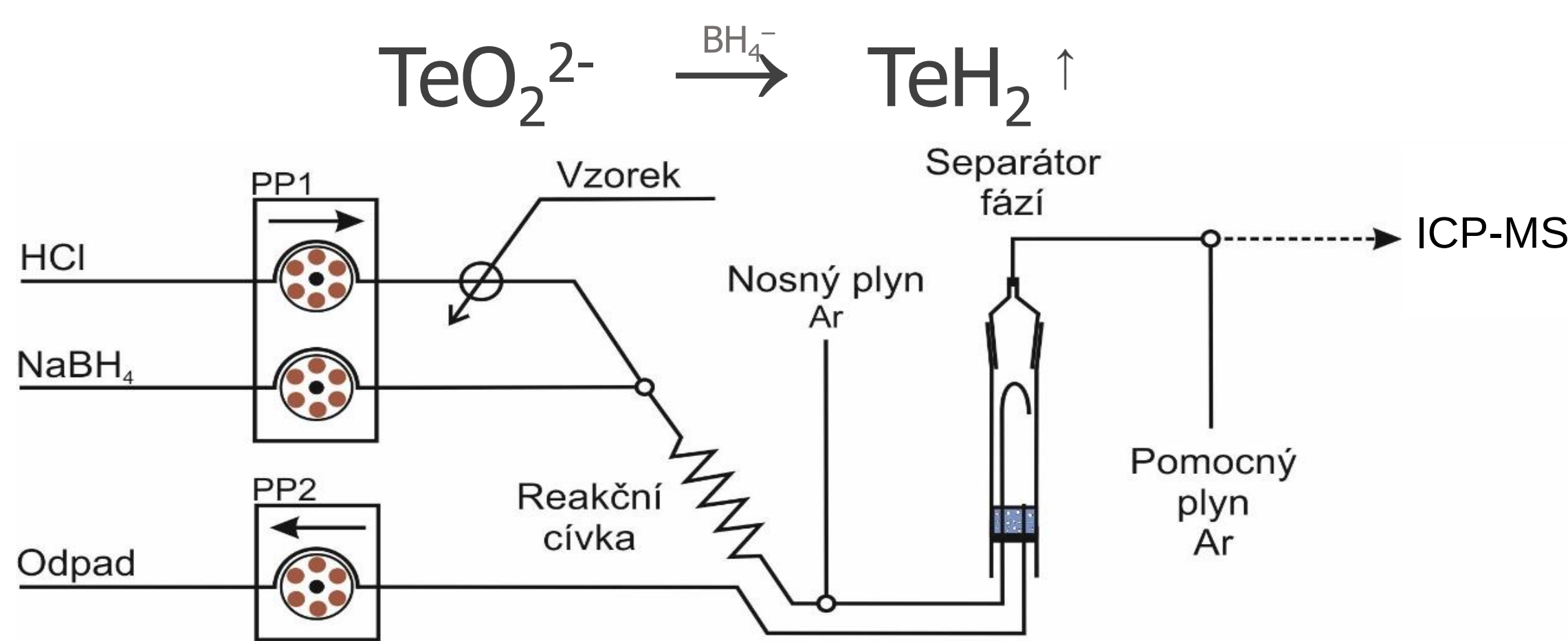
Současné nejběžnější postupy pro kvantitativní analýzu specií jsou založeny na postupech kombinujících separační krok, nejčastěji vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC), s citlivou prvkově specifickou detekcí. Problémem je ale nutnost extrakce specií z matrice vzorku, kde hrozí nedokonalá účinnost. Při extrakci a separaci je riziko rozkladu, respektive přeměny nestabilních specií původně přítomných ve vzorku. Limitem i při využití moderních hmotnostně spektrometrických technik je nízká citlivost daná objemem dávkovaného vzorku, který je omezen separační metodou na desítky až stovky mikrolitrů.



Když ani citlivost ICP-MS nestačí:

Analýzy s generováním hydridů

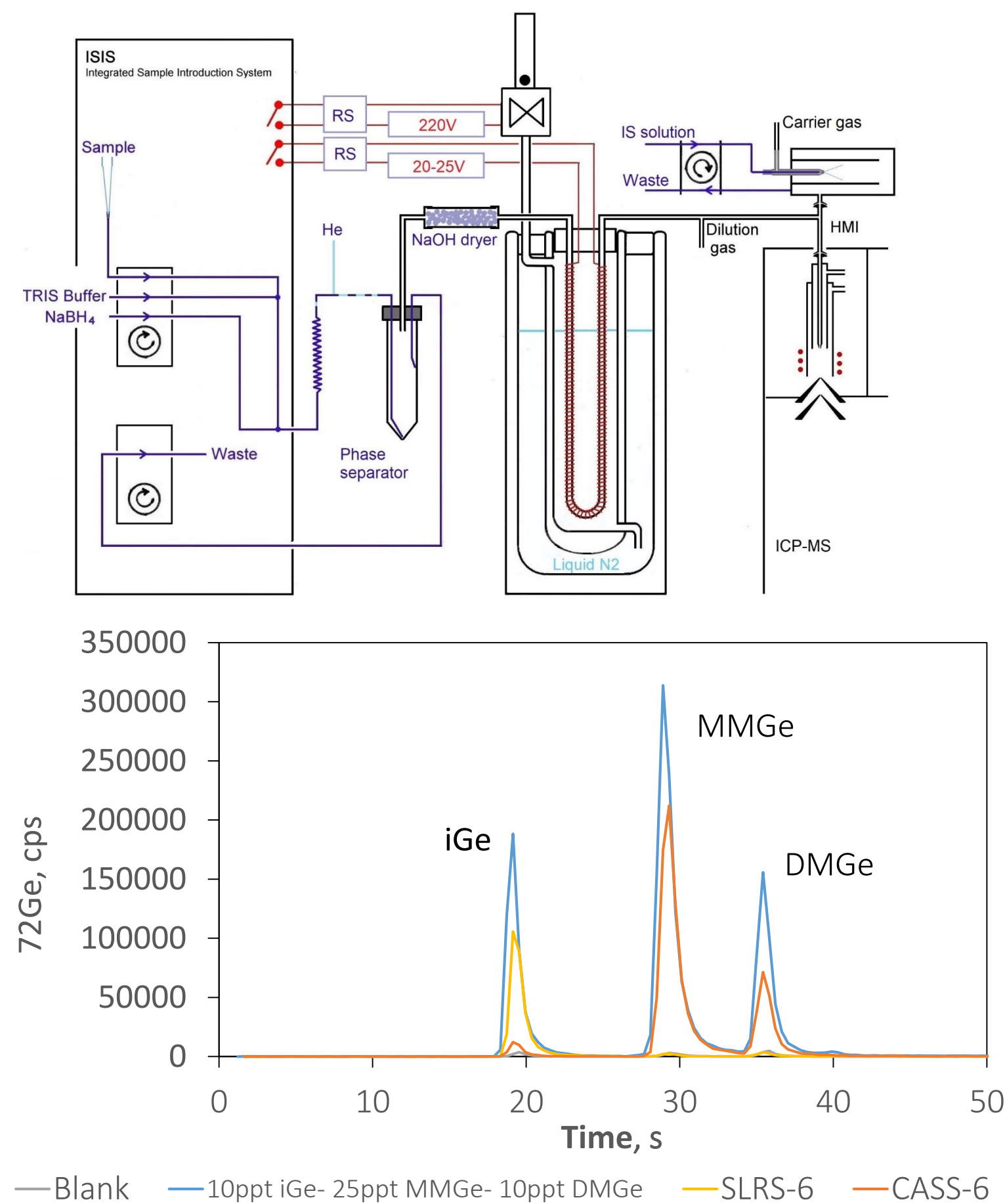
Tellur se v přírodních vodách vyskytuje v koncentraci kolem 1 ppt. Zároveň má pro ICP-MS nevýhodné vlastnosti - mnoho izotopů a vysokou ionizační energii. Proto je pro dosažení nízkých mezí detekce potřeba zvláštních technik. Jednou z nich je technika generování hydridů. Při ní se vzorek nechává zreagovat v kyselém prostředí s redukčním činidlem - tetrahydridoboritanem. Prvek se převede s vysokou účinností na plynný hydrid, který se pak vede do ICP-MS. Oproti zmlžování se až 20x zvýší citlivost a zároveň se odstraní matrice vzorku, která zůstane v kapalně fázi.



Vygenerované hydridy lze dále prekoncentrovat nebo využít jejich vlastností pro speciální analýzy.

Stopová speciální analýza germania

Germanium se v přírodních vodách vyskytuje ve formě tří specií: jako anorganické, tj. germaničitany (iGe), methylgermaničitany (MMGe) a dimethylgermaničitany (DMGe). Zatímco ve sladkých vodách se vyskytuje prakticky pouze iGe v koncentraci jednotek až desítek ppt, v mořských vodách je asi 1 ppt iGe spolu s 20ppt MMGe a 8 ppt DMGe.



	iGe	MMGe	DMGe
Mez detekce, ppt Ge	0.03	0.04	0.03
Mez kvantifikace, ppt Ge	0.10	0.12	0.11
Opakovatelnost (% RSD, n=5, 4 ppt)	1.1	2.3	4.4
Referenční materiál říční vody:			
SLRS-6, ppt Ge	5.34±0.1	n.d.	n.d.
Referenční materiály mořské vody:			
CASS-6, ppt Ge	0.51±0.01	22.4±0.5	5.2±0.2
NASS-7, ppt Ge	0.70±0.07	21.1±0.9	5.1±0.7

Postup pro stopovou speciální analýzu Ge využívá generování těkavých hydridů, tj. v případě Ge germanovodíků - germanů. Původní Ge specie s různým počtem methylových skupin se přemění na plynné methylované germany. Ty se oddělí od kapalně reakční směsi obsahující zbytky vzorku a zachytí se ve vymrazovací trubici chlazené kapalným dusíkem. Po ukončení reakce se trubice zahřeje, germany se podle bodu varu postupně uvolňují a jsou detekovány pomocí ICP-MS. Metody založené na generování hydridů poskytují vysokou citlivost danou možností prekoncentrace a nevyžadují složitou přípravu vzorků, mají však z principu omezenou selektivitu, protože dokáží rozlišit pouze čtyři těkavé sloučeniny germania: german a mono-, di- a trimethylgerman.