

# Použití rentgenfluorescenční spektrometrie při analýze nově syntetizovaných organických látek

Stanislava Matějková  
Štefan Štanga  
ÚOCHB AV ČR, v.v.i, Praha



# Osnova

- Proč XRF na ÚOCHB AV ČR
- Charakteristika ED-XRF Spectro iQ II
- Vývoj metodik
- Výsledky
- Souhrn

# Elementární analýza na ÚOCHB

- Analytická laboratoř – interní servisní pracoviště
- Různá stanovení + ELEMENTÁRNÍ ANALÝZA
- Analýza nově syntetizovaných organických látek, popř. látek izolovaných z přírodních materiálů
- Mnohdy neznámá struktura i celkové prvkové složení
- Neočekávané výsledky – nutný operativní kontakt se zadavateli analýzy

# Elementární analýza na ÚOCHB

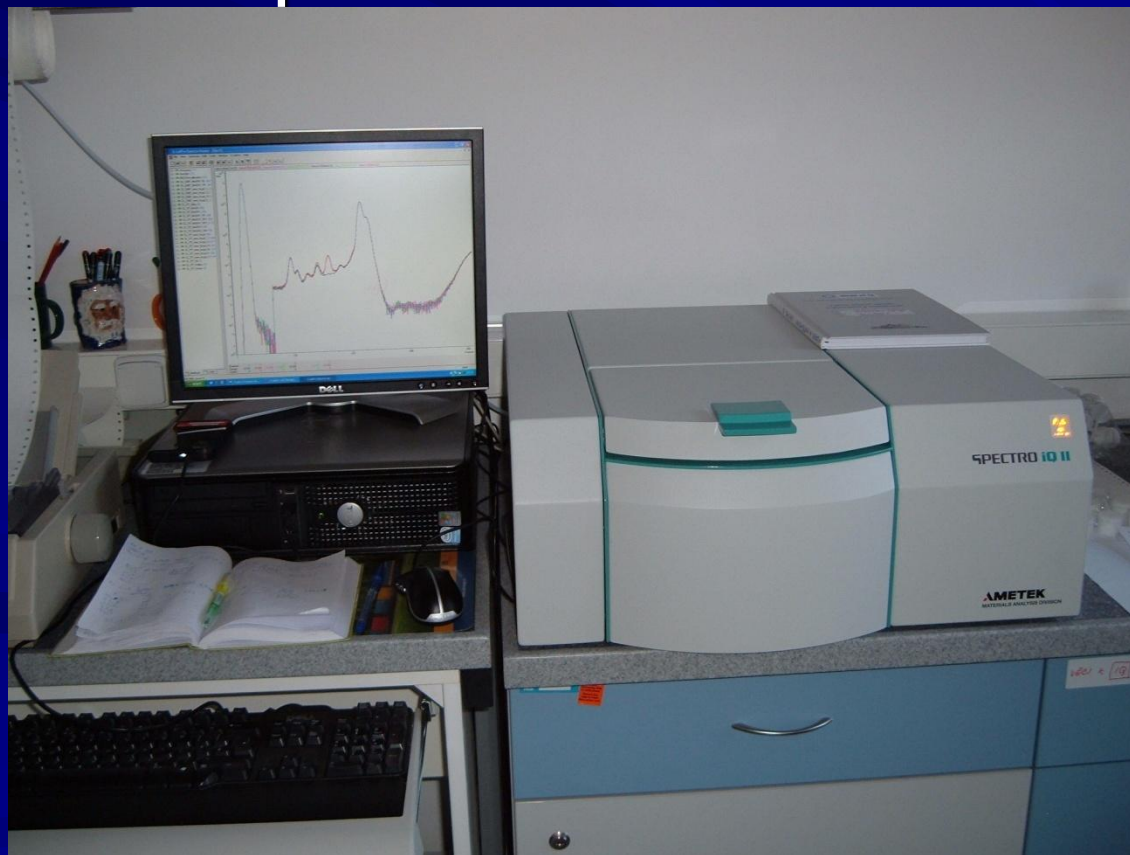
- CHN – automatický analyzátor PE (2mg/analýzu)
- F – pomocí ISE (1 – 3mg/analýzu)
- Další prvky: P, S, Cl, Br, I - titrace
- Výhody – bezkalibrační
- Nevýhody – pouze předem určené prvky, velká spotřeba vzorku (5 – 15mg/1 prvek), pracné, nelze stanovovat za přítomnosti rušivých prvků
- Požadovaná správnost stanovení  $\pm 0,3\%$  - vychází z publikačních požadavků

# Elementární analýza na ÚOCHB

- Hledání jiného způsobu stanovení: ED-XRF
- „nedestruktivní“
- Dostatečně citlivá – možno snížit navážku na cca 1 – 5 mg při zachování požadované správnosti stanovení
- Současné stanovení všech prvků
- Kvalitativní – přímo
- Kvantitativní – po kalibraci ve stanovené matrici

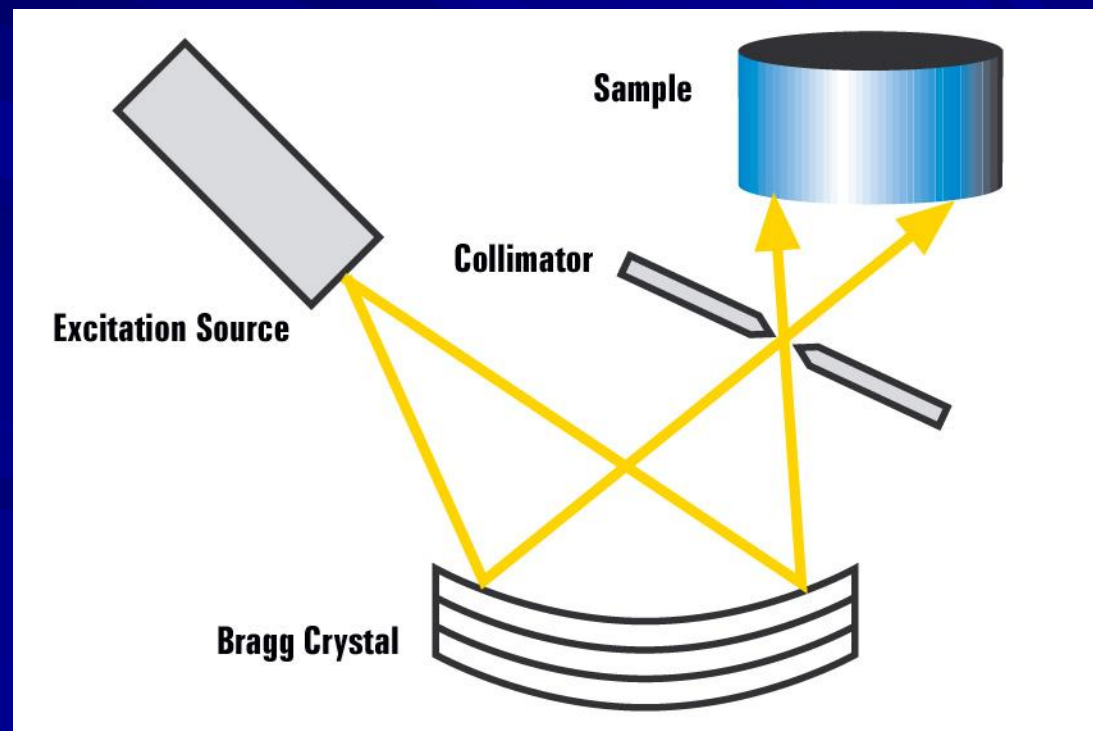
# Charakteristika Spectro iQ II

- Energo-disperzní RTG fluorescenční spektrometr SPECTRO iQ II (SPECTRO Analytical Instruments, SRN)
- instalován v srpnu 2008



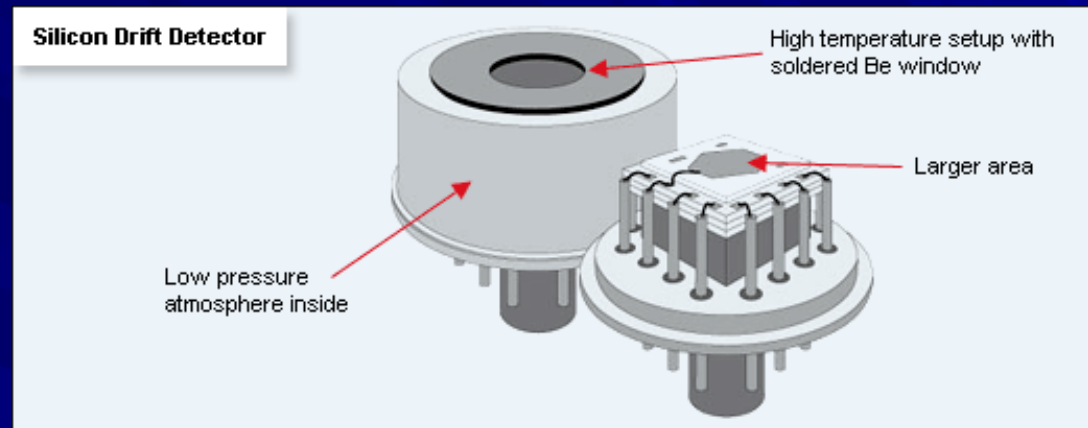
# Charakteristika Spectro iQ II

- Nízkovýkonová 50W rentgenka s Pd anodou chlazená vzduchem
- Speciální optika s polarizací budícího záření pro lepší citlivost u lehkých prvků
- He proplach

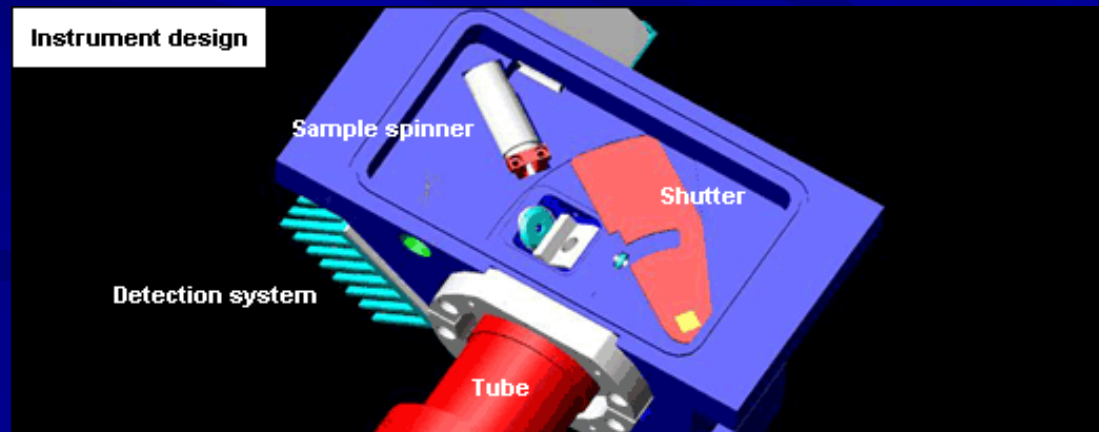


# Charakteristika Spectro iQ II

- Si-drift detektor chlazený Peltierem



- Těsné a pevné uspořádání měřicího prostoru





# Charakteristika Spectro iQ II

- **Není autosampler – podle výsledků měření je potřeba operativně upravovat další postup**
- **Pevný držák kyvety bez rotace vzorku během měření – při měření v roztoku není potřeba**

# Charakteristika Spectro iQ II

- Daný přístroj umožňuje
  - kvalitativní analýzu látek s prvkovým složením Na – U (kromě Pd) s dostatečným rozlišením i u lehkých prvků
  - kvantitativní analýzu u prvků po provedených kalibracích v roztocích
- I v případě nerozpustnosti látky lze získat informaci o kvalitativním složení a tak rozhodnout o dalším postupu

# Vývoj metodik

- Obecné podmínky analýz
- Příprava vzorků
- Parametry měření
- Ukázky kalibračních závislostí
- Analýza směsných vzorků

# Obecné podmínky analýz

- Podmínky provádění analýz při zachování požadované správnosti kvalitativního stanovení:
  - Měření v roztocích – homogenní prostředí
  - Vážení na přesných vahách
  - Pečlivé udržování čistoty přístroje a veškerých pomůcek
  - Opakování měření (obvykle 5x) a výpočet finální koncentrace z aritmetického průměru naměřených hodnot

# Příprava vzorků / standardů

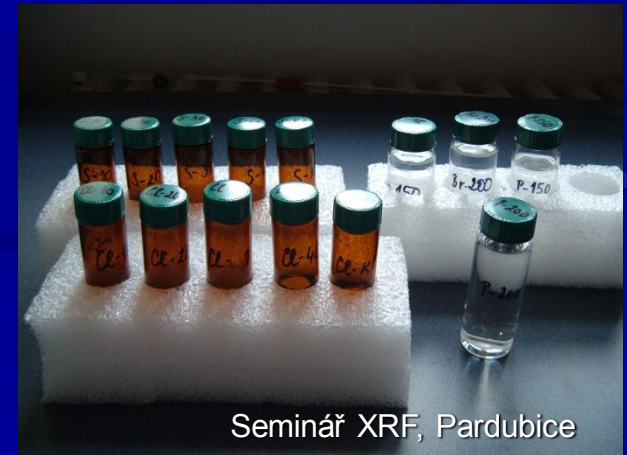
- Základní matrice pro kalibrace: metanol
- Relativně univerzální rozpouštědlo pro řadu organických látek (v našich podmínkách cca 90%), popř. po mírné úpravě (pH, zahřátí, ultrazvuk – i k odplynění roztoku)
- Dostatečně stabilní, relativně málo těkavý
- Z hlediska rentgenové fluorescence lehká matrice

# Podmínky měření

- Metody pro měření lehkých prvků (K čáry), resp. těžších na L (M) čarách:
  - Pracovní podmínky rentgenky 25kV, 1mA
  - Proplach He, doba jednotlivého měření 180s,
  - K-čáry pro Al, Si, P, S, Cl, K, L-čáry pro I
- Metody pro těžší prvky:
  - Pracovní podmínky rentgenky 48kV, 0,52mA
  - Proplach He, doba jednotlivého měření 180s,
  - K-čáry pro Br, L-čáry pro Pt
- Vyhodnocování metodou fundamentálních parametrů

# Kalibrační závislosti

- Kalibrační roztoky připraveny v laboratoři s použitím čistých látek používaných jako standardy
- Pro stanovení Al použit komerčně dostupný standard
- Kalibrační roztoky uchovávány ve speciálních dokonale těsnících vialkách s teflonovou vložkou ve víčku, dlouhodobě stabilní



# Kalibrační závislosti

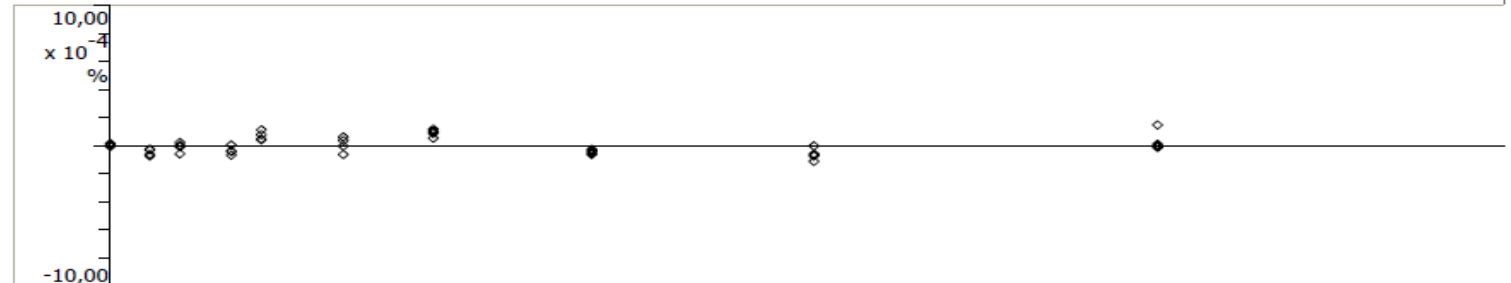
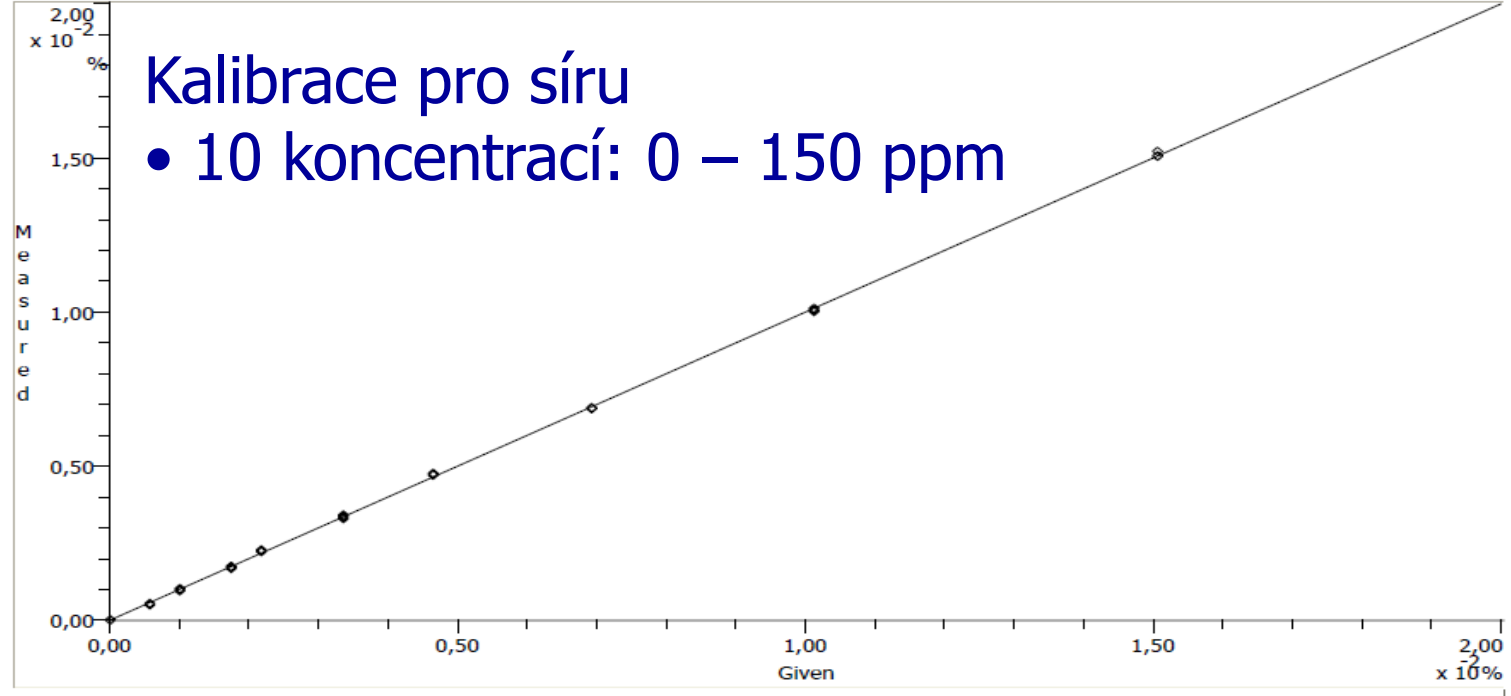
- Kalibrační závislosti v metanolu pro P, S, Cl, Br a I, dále Si a K (0 – 150/200ppm)
- Kalibrace ve směsném prostředí MeOH/voda (1:1) pro S a Cl (0 – 200ppm)
- Kalibrace pro Pt ve vodě (0 – 800ppm)
- Kalibrace pro Al v prostředí olej/toluen (0 – 5000ppm)
- Při těchto koncentracích by nemělo docházet k meziprvkovému ovlivnění



# Kalibrační závislosti

X-LabPro

Calibration Data



Certification:

◊ N.A.

◻ Laboratory

× Info

+ Certified

**Method:**

**SL\_FP\_new\_bcgd\_LS2**

Element:

Sulfur (16)

Number of Standards:

49

Sample State:

Liquid

Correlation Coeff.:

0,999922

Created by:

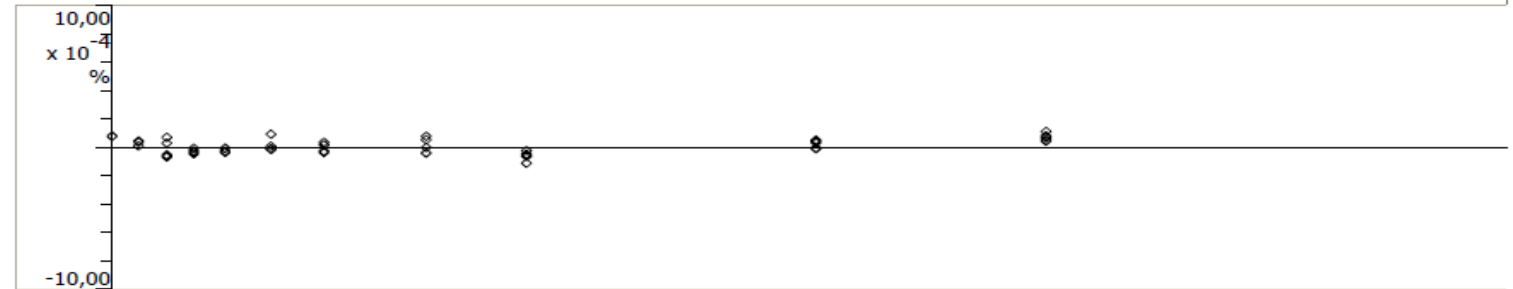
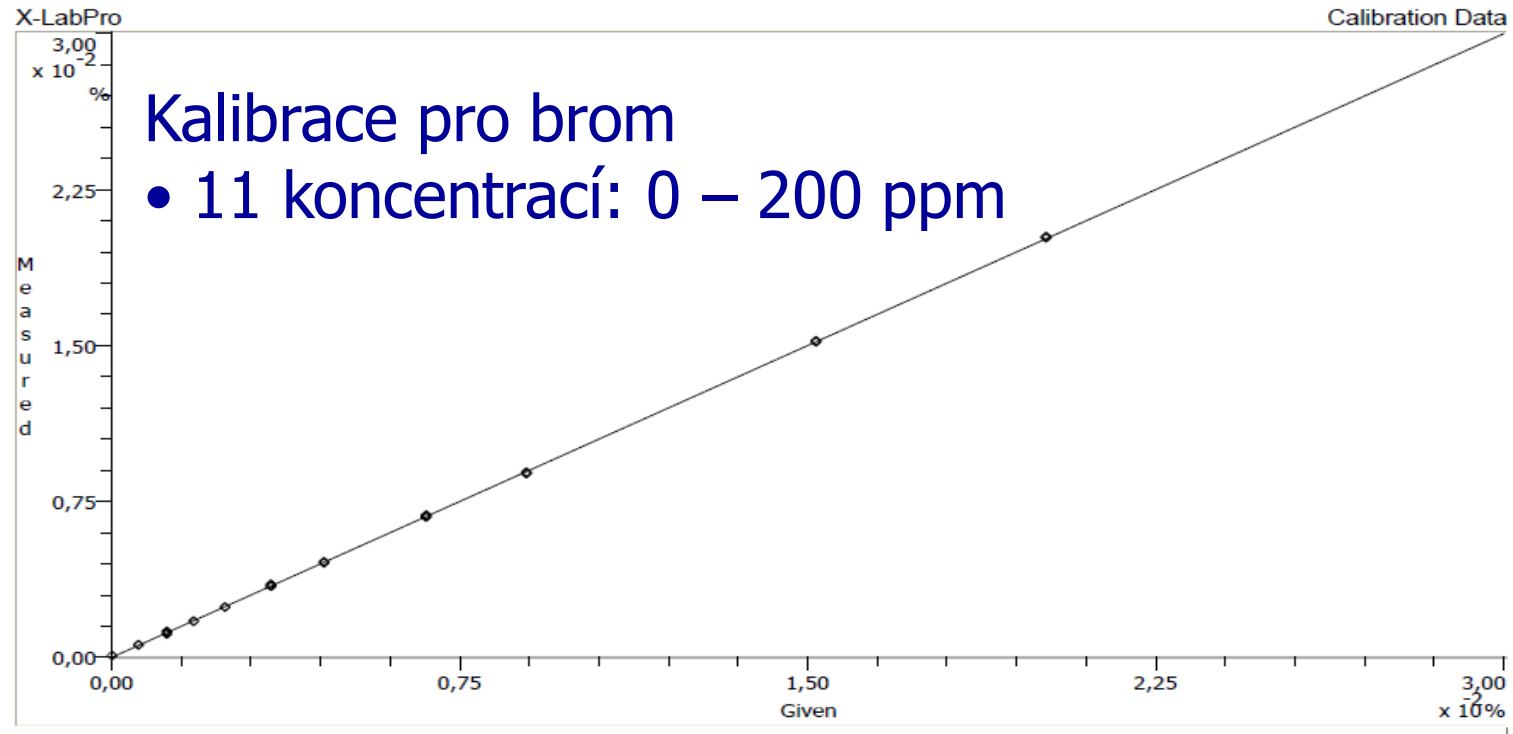
Deviation [µg/g]:

0,6

Description:

Must use a 4µm Prolene protection foil at sample and at liquid cuvette

# Kalibrační závislosti



Certification:  
◊ N.A.      ◻ Laboratory      × Info      + Certified

**Method:** SL\_FP\_new\_bcgd\_H2  
**Element:** Bromine (35)      Number of Standards: 53  
**Sample State:** Liquid      Correlation Coeff.: 0,999974  
**Created by:**      Deviation [µg/g]: 0,5  
**Description:** Must use a 4µm Prolene protection foil at sample and at liquid cuvette

# Příprava vzorků

- Navážka obvykle 2 - 4 mg vzorku do vialky na mikrovahách s přesností na tisícinny mg



# Příprava vzorků

- Přidání 5 ml metanolu – váženo na analytických vahách s přesností na setiny mg



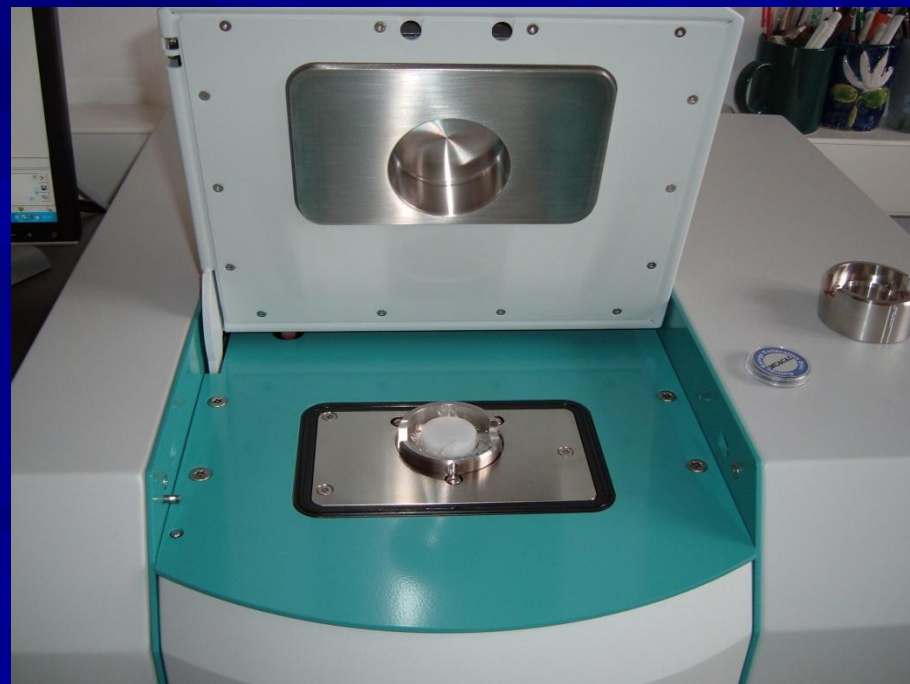
# Příprava vzorků

- Kapalinová kyveta s  $4\mu\text{m}$  prolenovou folií (v prostředí toluenu  $2,5\mu\text{m}$  mylar), u agresivních látek ochranný mikrofilm pod víčkem kyvety



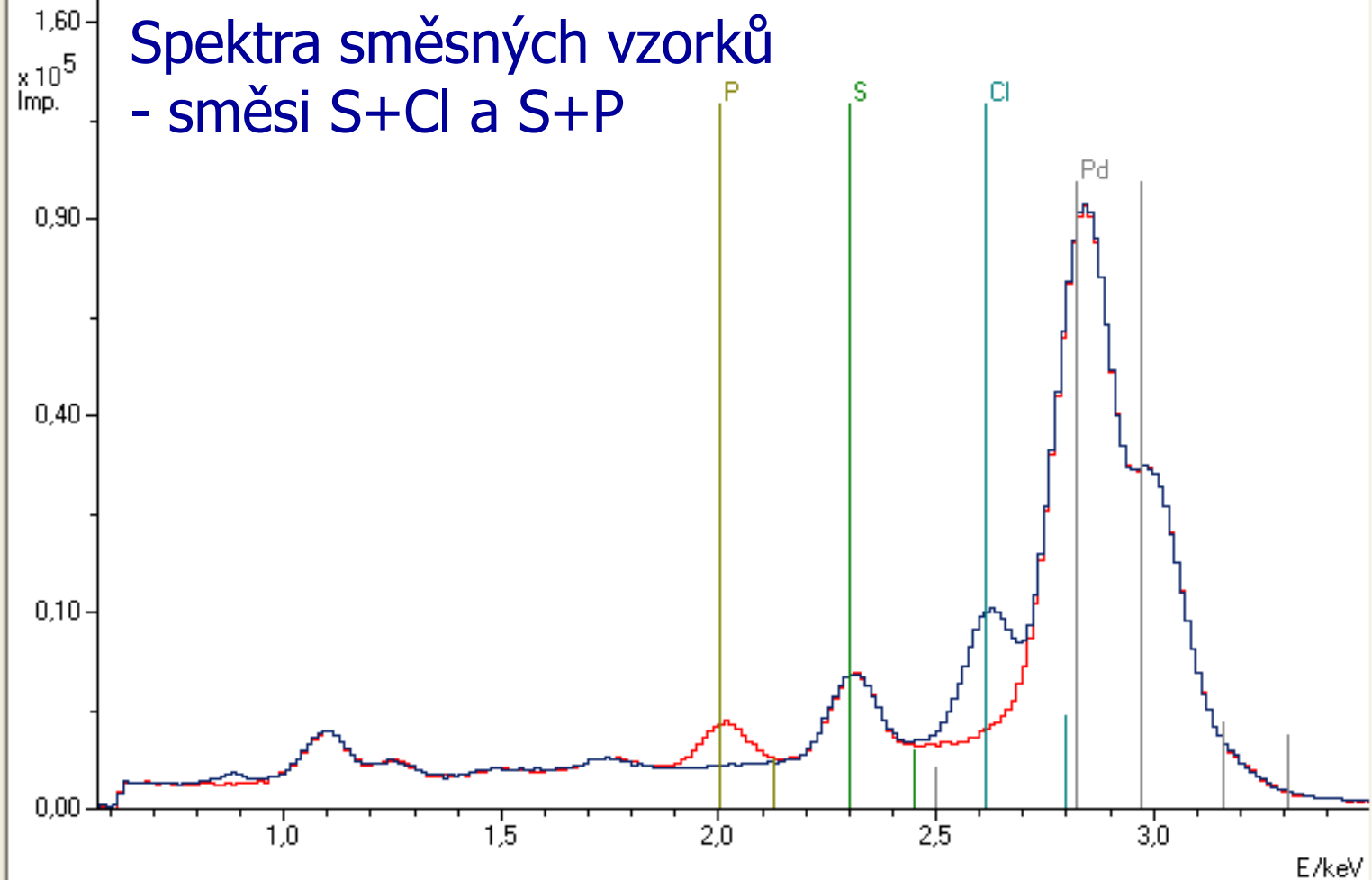
# Příprava vzorků

- Do kyvety se naváží 3g roztoku vzorku, zavíčkne a v držáku kyvet s ochrannou 4 $\mu$ m prolévkou folií umístí do měřicího prostoru

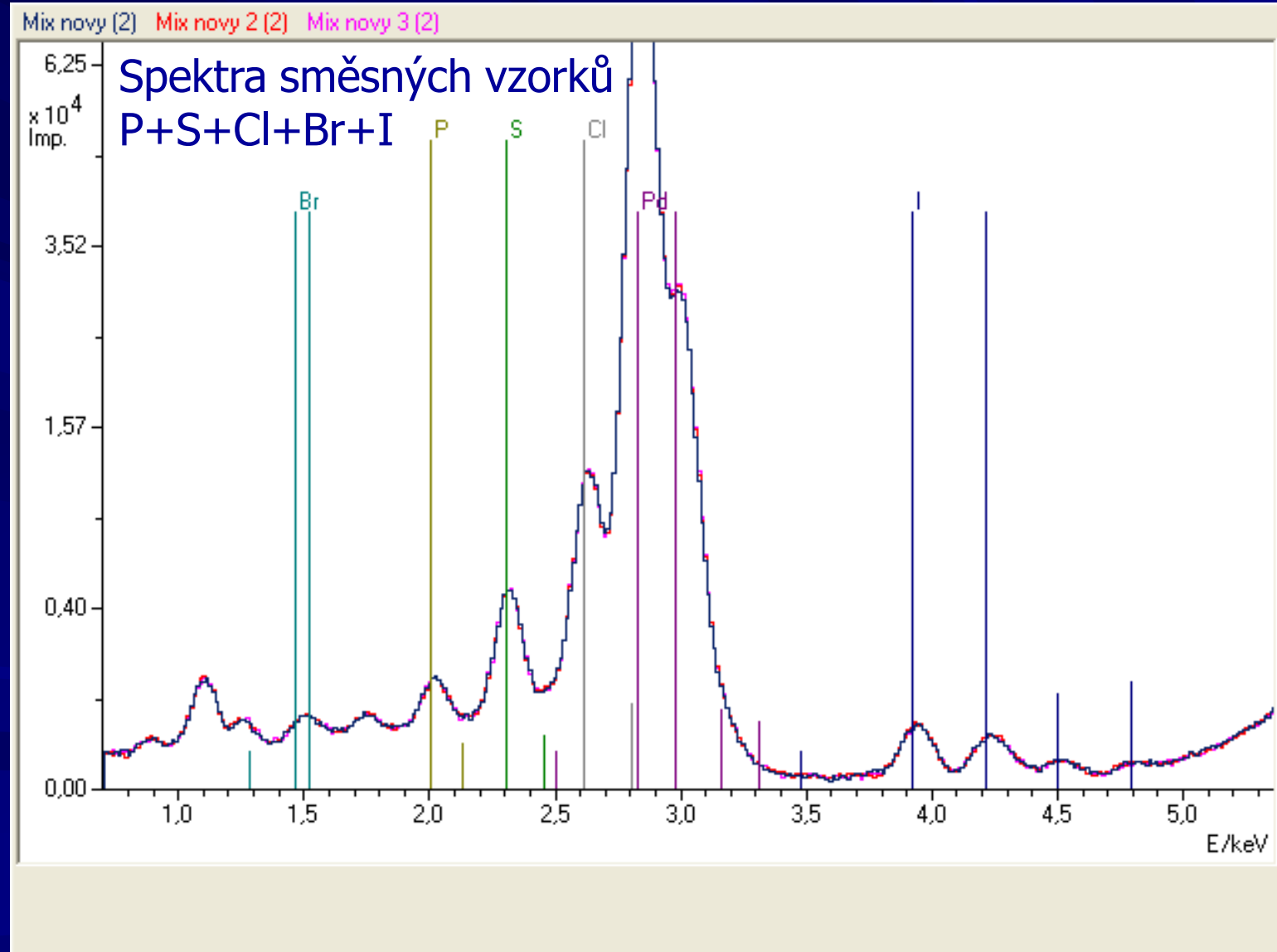


# Měření vzorků

S+Cl SM 3 (2) S+P SM 2 (2)

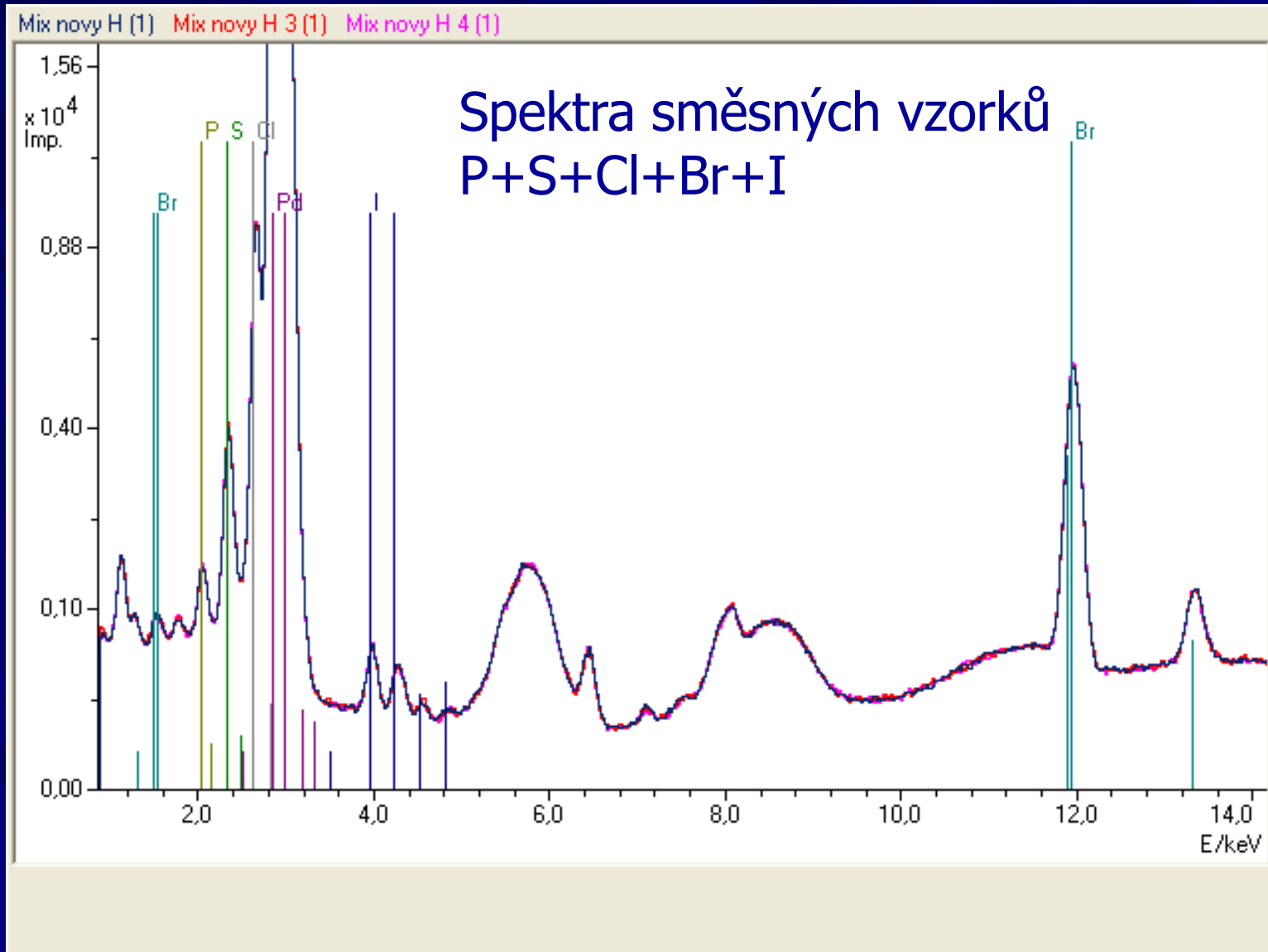


# Měření vzorků





# Měření vzorků



# Měření vzorků

## Výsledky měření směsných vzorků

Prvek	Průměr naměřených koncentrací, ppm	Přepočtený obsah prvku v látce %	Skutečný obsah prvku v látce %	Diference přepočteného a skutečného obsahu
P	65,56	12,07	11,81	+ 0,26
S	106,78	17,51	17,51	0,00
Cl	143,54	22,56	22,65	- 0,09
Br	170,73	37,30	37,33	- 0,03
I	254,88	51,34	51,17	+ 0,17

# Měření vzorků

## Srovnání titračních stanovení a RFA

Prvek	Potřebná navážka vzorku, mg	Trvání celého stanovení pro pevný vzorek, min
P	8	100
S	6	40
Cl	10	40
Br	15	40
I	15	45
RFA - P,S,Cl, Br, I	1 - 5	25 - 60

# Souhrn

- Výhody: v rutinních případech rychlá jednoduchá analýza s minimální spotřebou vzorku
- Simultánní zobrazení a identifikace všech přítomných prvků včetně neočekávaných
- U složitých případů „odhalení“ složení popř. v kombinaci s klasickým způsobem stanovení
- Informace o průběhu syntetických reakcí pro organické chemiky

# Souhrn

- Další využívání přístroje: Odpadové hospodářství
- Identifikace kvalitativního složení neznámých látek, zjišťování přítomnosti nebezpečných prvků (těžké kovy aj.)
- Stanovování obsahu Cl v odpadních rozpouštědlech
- Kontrola čistoty látek používaných k syntézám

# Souhrn

- Možné problémy: vzhledem k citlivosti přístroje nutné úzkostlivé dodržování čistoty – v našich podmínkách S aj.
- Pro kvantitativní analýzu nutná rozpustnost v použitelném rozpouštědle
- Získávání dostatečně čistých a chemicky i fyzikálně stabilních látek pro přípravu standardů
- Umístění přístroje v mechanicky i elektromagneticky stabilním prostředí

# Souhrn

- Příklad: látka s předpokládaným složením C 32% H 1% N 5% Br 52%,  
struktura potvrzena MS a NMR !
- Výsledek EA:  
∅ C 0,8% H 0,05% N 0,2% ?!
- RTF: pro nerozpustnost pouze kvalitativní  
analýza - přítomen Br, **ale majoritní S**
- Závěr: použití nevhodného redukčního činidla  
během reakčního postupu – ve vzorku  
převažuje elementární síra (cca 97%)
- Strukturně potvrzené látky je velmi malý podíl!

■ Děkuji Vám za pozornost

