



Laboratoř analytické chemie: Současné možnosti

Jana Bernášková

Ústav chemických procesů AV ČR, v. v. i.

Struktura skupiny - kde nás najdete

- od 01/2023 – servisní skupina

NMR Laboratoř

Horník
Červenková-Šťastná

1.p. budova C4

Laboratoř hmotnostní
spektrometrie
a chromatografických
metod

Bernášková
Sýkorová

4.p. budova C4

Laboratoř elementární
analýzy

Bernášková
Sýkorová



Činnost skupiny

pracoviště poskytuje analytickou podporu ÚČHP

Interní zadavatelé

- Výzkumná skupina pokročilých materiálů a organické syntézy
- Výzkumná skupina bioorganické chemie a biomateriálů
- Výzkumná skupina membránových separací
- Výzkumná skupina katalýzy a reakčního inženýrství
- Výzkumná skupina odpadového hospodářství a udržitelných technologií
- Výzkumná skupina mikroreaktorů



Činnost skupiny

Externí spolupráce

- Pharmacan – analýza kanabinoidů
- Nalco Water/Ecolab (nově) – testování vzorků ropy (stabilita ropy, testování dispergantů – výběr vhodných aditiv)



Činnost skupiny

- ve spolupráci se zadavatelem navrhujeme, vyvíjíme, validujeme a upravujeme metodu
- individuální přístup – hledáme řešení pro každý požadavek
- staráme se o funkčnost přístrojového vybavení, udržujeme zařízení v optimální kondici



Činnost skupiny

Zajišťujeme servis v následujících oblastech:

- **hmotnostní spektrometrie** – měření spekter organických sloučenin a směsí
- **NMR spektroskopie** – charakterizace látek, určení chemické struktury produktů, meziproductů reakcí
- **chromatografické (separační) metody**- HPLC/DAD, HPLC/MS, GC/MS, preparativní HPLC
- **elementární analýza** - MP-AES, včetně rozkladu vzorků
- **titrační metody, měření pH, vodivost** - okrajově



NMR spektroskopie

- charakterizace organických látek - určování struktury jak přírodních tak syntetických sloučenin
- sledování reakční kinetiky, chemické výměny
- nejčastější experimenty zahrnují měření atomů vodíku ^1H a uhlíku ^{13}C , fluoru ^{19}F nebo fosforu ^{31}P



NMR spektroskopie

NMR spektrometr **400 MHz Bruker Avance III**
spektrometr pro servisní měření
po proškolení možnost samostatného měření



NMR spektrometr **500 MHz Varian Unity Inova**
obsluha pouze NMR specialisty, náročnější
experimenty
měření aerosolových vzorků
analýza produktů elektrolytické redukce CO₂



NMR spektroskopie

Požadavky na vzorky

- méně citlivá metoda – nutné dostatečné množství vzorku v závislosti na molekulové hmotnosti látky (1 mg až desítky mg)
- nedestruktivní metoda – vzorek lze po měření dále použít
- vzorek musí být rozpustný v běžných organických rozpouštědlech (ideálně CHCl_3 , DMSO apod.) nebo v H_2O
- samotné měření probíhá v deuterované formě rozpouštědla (CDCl_3 , $\text{DMSO-}d_6$ nebo v D_2O)
- pokud se jedná o analýzu „neznámé“ látky, neměl by vzorek obsahovat další organické příměsi nebo vedlejší produkty
- vzorek musí být homogenní, nerozpuštěná pevná látka má za následek rozšíření signálů ve spektru.
- negativní vliv na kvalitu analýzy má také obsah anorganických solí, kovových iontů nebo molekul kyslíku



Hmotnostní spektrometrie

- Hmotnostní spektrometr s vysokým rozlišením (**H**igh **R**esolution **M**ass **S**pectrometer) **Bruker micrOTOF-QIII** (2013)
 - tandemový hmotnostní spektrometr – kvadrupól/TOF
 - $m/z < 40\,000$ Da
 - izolační možnost kvadrupólu do m/z 3000 Da (fragmentace)
 - rozlišení 20 000 FWHM (míra separace dvou sousedních píků)
 - přesnost $m/z < 2$ ppm (chyba naměřené a skutečné m/z)
 - možnost měření v pozitivním/negativním módu



Hmotnostní spektrometrie

- proč HRMS? – rozlišení iontů se stejnou nominální, ale jinou monoizotopickou hmotou
- charakterizace a identifikace organických látek
- potvrzení elementárního složení – přesná hmota a izotopový klastr
- objasňování struktury molekul MS/MS experimenty

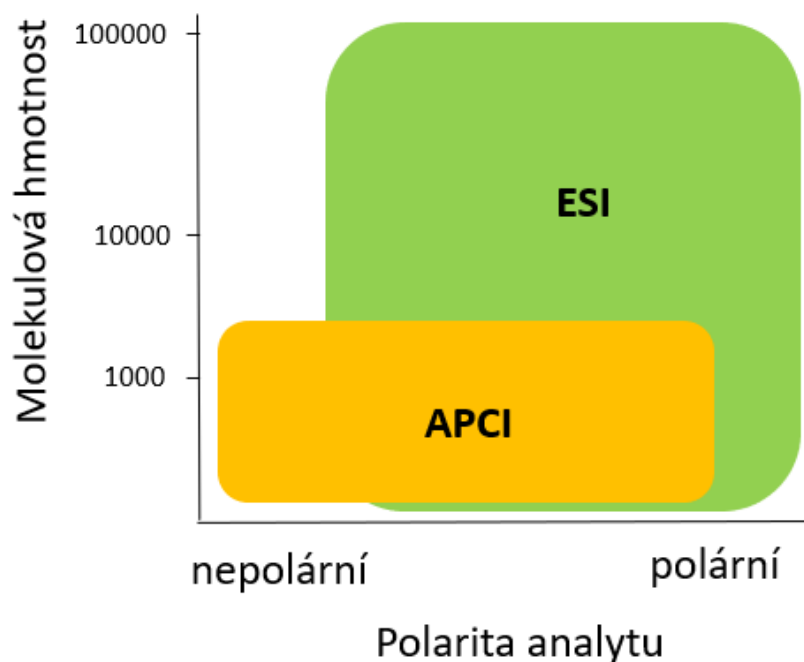


Hmotnostní spektrometrie

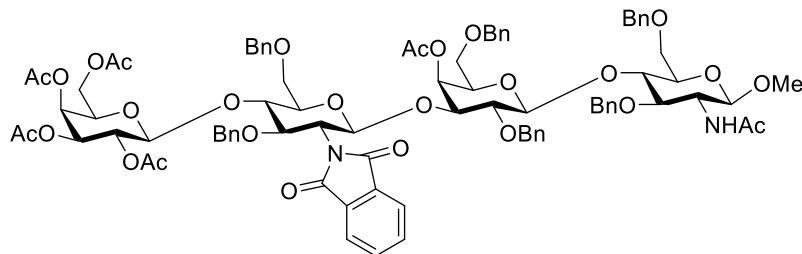
Dostupné ionizační techniky

ESI teplotně nestálé i vysokomolekulární sloučeniny, vhodný pro iontové sloučeniny

APCI teplotně stabilnější látky, k tvorbě iontů dochází v plynné fázi elektrickým výbojem (možnost analýzy pevných vzorků bez předchozí úpravy – „Direct Probe“)

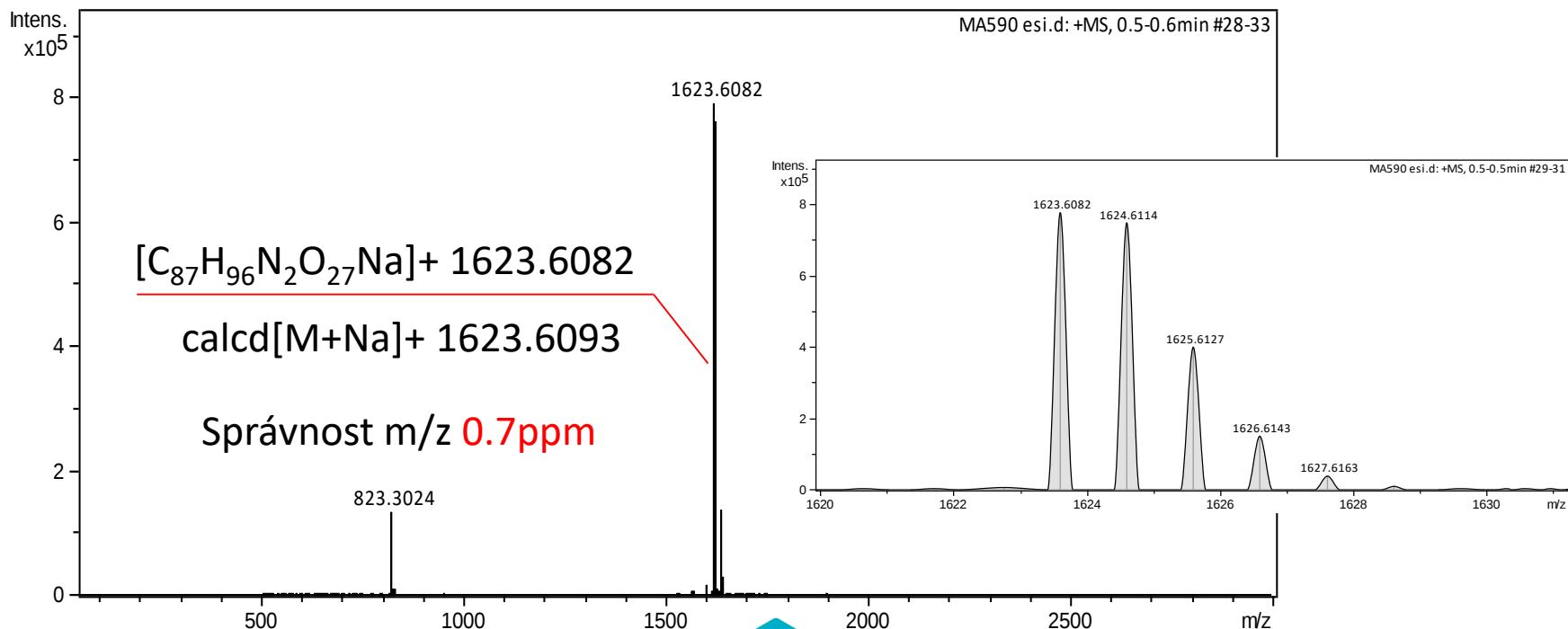


Hmotnostní spektrometrie



Chemical Formula: $C_{87}H_{96}N_2O_{27}$

Exact Mass: 1600,6200



Hmotnostní spektroskopie

Požadavky na vzorky

- množství vzorku 1 mg - dostačující
- informace o rozpustnosti vzorku
- stabilita vzorku
- vzorek by neměl obsahovat anorganických soli



Separační metody - chromatografie

Proč HPLC-HRMS

- řešení pro složitější směsi
- umožňuje kvalitativní a kvantitativní analýzu
- zlepšení kvality spektrálních dat, minimalizace potlačení signálu
- eliminace potíží s identifikací látek interferujících s látkami tvořící adukty $[M+Na]^+$ $[M+NH_4]^+$ $[M+H-H_2O]^+$



Separační metody - chromatografie

Volba podmínek separace

- chromatografický mód - v současné době až 80% separací v RP módu – mobilní fáze polární/stacionární fáze nepolární
- kolona – výběr z velkého množství stacionárních fází
 - tradiční C18 kolony
 - C8, fenyl-hexyl, amino-, kyano-, C18 s vloženou polární fází
- mobilní fáze
 - organická složka MeOH nebo ACN
 - Vodná složka – voda, slabé roztoky kyselin, bazí nebo pufrů (1-10 mM), zvýšení retence analytu na koloně (analyt v neionizované formě)

pro LC-MS přídavek aditiv vždy!!! – zvýšení těkavosti MF, podpora vzniku iontů,



Separační metody - chromatografie

HPLC vybavení

- 2 HPLC systémy (ThermoScientific)
 - HPLC/MS
 - HPLC/UV nebo ELSD – po proškolení možnost samostatné obsluhy
 - Výzkumná skupina membránových separací
 - Výzkumná skupina mikroreaktorů
- současné využití – sledování degradace polutantů vod, analýza kanabinoidů, sledování separace racemických směsí pomocí membrán, sledování průběhu reakcí



Separační metody - chromatografie

Preparativní HPLC – izolace složek směsi

- HPLC-UV/VIS – izokratický systém preparativní kapalinové chromatografie Streamline™ s UV/VIS detektorem (WATREX).
- průtok mobilní fáze až 25 ml/min
- kolona 21.2x250 mm
- nástřik 250ul
(Analytická kolona – 1-40 μ L
závislosti na rozměrech kolony)



Separační metody - chromatografie

Plynová chromatografie (GC)

separační metoda omezena tenzí par analyzovaných látek a stabilitou látek za vyšších teplot

- Trace 1310 - ISQ 7000 (MS – jednoduchý kvadrupól)
 - EI ionizace
 - možnost detekce FID
 - 2 injektory
 - k dispozici knihovna EI spekter NIST
- Scion 456
 - FID
- stanovení kanabinoidů (Pharmacan)
- sledování průběhu hydrogenačních reakcí



Atomová Emisní Spektrometrie

Přístrojové vybavení

- MP-AES Agilent 4200
- stanovení kovových prvků, včetně těžkých kovů a kovů vzácných zemin, v různých typech matric v roztoku nebo pevných vzorcích po mineralizaci



Atomová Emisní Spektrometrie

Příprava vzorku pro analýzu

- důležitý krok pro úspěšnou analýzu
 - pevné vzorky – nutnost převedení do roztoku po totálním nebo částečném rozkladu pomocí kyselin (HNO_3 , HCl , HF nebo jejich směsí), přidavek H_2O_2
 - mineralizace na suché cestě – spálení vzorku v muflové peci s následným rozpuštěním popela ve vhodné kyselině (zvláště vhodné pro organické vzorky)
 - mineralizace na mokré cestě kyselinami (hot plate)
 - HNO_3 , HCl , přidavek HF zajistí rozklad křemičitanů, H_2O_2 zesiluje účinnost kyselin a zajistí oxidaci organických složek



Atomová Emisní Spektrometrie

Současné využití

- analýza katalyzátorů na bázi oxidů přechodných kovů
- katalytické materiály na bázi polymerních nanovláknenných nosičů
- stanovení kovů v organokovových sloučeninách
- sledování procesů pro získávání kovů a kovů vzácných zemin z elektroodpadu



Aby vše dobře fungovalo...

- vzájemná komunikace – oboustranná znalost procesů
- role zadávajícího – proč je tak důležitá?
- vytíženost zařízení a obsluhy – dobré plánování
- zpětná vazba

