

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

**Optimalizace postupu mineralizace organických pigmentů pro potřeby
prvkové analýzy metodou FLAAS**

Lenka Musilová

Bakalářská práce

2018

Univerzita Pardubice
Fakulta chemicko-technologická
Akademický rok: 2017/2018

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Lenka Musilová**
Osobní číslo: **C15246**
Studijní program: **B3912 Speciální chemicko-biologické obory**
Studijní obor: **Klinická biologie a chemie**
Název tématu: **Optimalizace postupu mineralizace organických pigmentů pro potřeby prvkové analýzy metodou FLAAS**
Zadávající katedra: **Katedra biologických a biochemických věd**

Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Zpracujte literární rešerši zaměřenou na problematiku mineralizace organických pigmentů a barviv pro potřeby anorganické prvkové analýzy.
2. Navrhněte časově úsporný a efektivní postup mineralizace vybraných typů pigmentů vhodný pro přípravu vzorku v provozní laboratoři při kontrole procesu výroby.
3. Proveďte optimalizaci postupu mineralizace a podmínek měření metody FLAAS s cílem dosažení správného a přesného stanovení vybraných elementů v uvedených typech vzorků.
4. Určete analytické charakteristiky metody.
5. Kriticky zhodnoťte dosažené výsledky.

Rozsah grafických prací: **dle potřeby**

Rozsah pracovní zprávy:

Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**

Seznam odborné literatury:

Podle pokynů vedoucího bakalářské práce.

Vedoucí bakalářské práce:

Ing. Lenka Husáková, Ph.D.

Katedra analytické chemie

Konzultant bakalářské práce:

Ing. Tereza Šídová

Katedra analytické chemie

Datum zadání bakalářské práce:

18. prosince 2017

Termín odevzdání bakalářské práce:

4. července 2018



prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.
děkan

L.S.



prof. Ing. Alexander Čegan, CSc.
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 28. února 2018

Prohlašuji:

Tuto práci 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., autorský zákon, 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. 9/2012, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 22. 6. 2018

Lenka Musilová

Poděkování

Děkuji tímto vedoucí mé bakalářské práce Ing. Lence Husákové, Ph.D. za odborné vedení a přístup, jež mi věnovala při zpracovávání této práce. Také bych ráda poděkovala konzultantce Ing. Tereze Šídové, Ph.D. za cenné rady, informace a pomoc při řešení praktických problémů. Velmi děkuji celé své rodině za podporu během mého studia.

Anotace

Práce byla věnována optimalizaci postupu mineralizace organických pigmentů pro potřeby prvkové analýzy metodou FLAAS. Pro optimalizaci navážky vzorku, množství reakčních činidel a doby vlastní mineralizace bylo využito nástrojů frakcionálního faktorového plánování. Navržený postup rozkladu je časově i ekonomicky úsporný, šetrný k životnímu prostředí a je vhodnou alternativou ke stávajícímu postupu prováděnému při kontrole kvality vstupních surovin a produktů firmou Synthesia, a.s. Správnost analytického postupu byla ověřena porovnáním výsledků stanovení *Fe*, *Cr* a *Ni* ve vzorcích vybraných typů pigmentů pomocí navržené metody a pomocí mikrovlnné mineralizace.

Klíčová slova: organické pigmenty, otevřený rozklad, mikrovlnná mineralizace; frakcionální faktorové plánování, FLAAS, prvková analýza

Annotation

Optimization of the digestion procedure for inorganic analysis in organic pigments using flame atomic absorption spectrometry

In this work simple and novel approach is described allowing facilitate the step of sample preparation and meets requirements of Synthesia, Inc. for advanced safety, superior performance and operational simplicity. Fractional factorial design was employed to study the effects of sample mass, volume of analytical reagents and heating time onto digestion efficiency and for sample preparation optimization. The proposed method was successfully utilized for digestion some of some pigments and *Fe*, *Ni* and *Cr* were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Furthermore, the results obtained using the proposed method were not significantly different with those corresponding to microwave-assisted digestion for *Fe*, *Ni*, and *Cr* in the pigment samples analyzed.

Keywords: organic synthetic pigments, open digestion, microwave-assisted digestion, fractional factorial design, FLAAS, elemental analysis

Obsah

1	Úvod	11
2	Teoretická část	12
2.1	Syntetické organické pigmenty a jejich klasifikace	12
2.1.1	Azokovokomplexní pigmenty	12
2.1.2	Diketopyrrolo-Pyrolové (DPP) pigmenty	14
2.1.3	Heterocyklické pigmenty	15
2.1.4	Suroviny pro výrobu	16
2.1.5	Legislativa	16
2.2	Problematika přípravy vzorku k analýze	18
2.2.1	Klasické metody úpravy vzorků	18
2.2.1.1	Metoda suchého rozkladu	19
2.2.1.2	Metoda mokrého rozkladu	19
2.2.1.3	Ostatní způsoby rozkladu	20
2.2.2	Mikrovltná mineralizace	20
3	Experimentální část	24
3.1	Používané chemikálie	24
3.2	Příprava roztoků	24
3.2.1	Příprava 2M kyseliny dusičné na loužení chemického nádobí	24
3.2.2	Příprava kalibračních standardů	24
3.3	Seznam vzorků	25
3.4	Příprava vzorků pigmentů	26
3.4.1	Mikrovltná mineralizace	26
3.4.2	Mineralizace dle postupu firmy Synthesia, a.s.	27
3.4.2.1	Příprava směsi kyselin	27
3.4.2.2	Vlastní mineralizace	27
3.4.2.3	Příprava slepého pokusu	27
3.4.3	Navržený a optimalizovaný postup otevřeného mokrého rozkladu	28
3.5	Instrumentace	29
3.5.1	Mikrovltný mineralizátor Speedwave Xpert	29

3.5.2 Atomový absorpční spektrometr SensAA Dual.....	30
3.5.3 Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Integra XL.....	31
3.5.4 Další používané přístroje a pomůcky.....	32
4 Výsledky a diskuze.....	33
4.1 Volba činidel.....	33
4.2 Optimalizace postupu mineralizace.....	33
4.3 Ověření přesnosti, správnosti a aplikace metody pro analýzu reálných vzorků.....	37
4.4 Detekční limity a meze stanovitelnosti.....	39
5 Závěr.....	40
6 Literatura.....	41
7 Příloha.....	45

SEZNAM POUŽITÝM ZNAČEK A ZKRATEK

FLAAS	atomová absorpční spektrometrie s atomizací v plameni
AAS	atomová absorpční spektrometrie
DPP pigment	diketo-pyrollo-pyrolový pigment
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
MWD	mikrovlňné mineralizace
IDMS	izotopová zřed'ovací hmotnostní spektrometrie
SEM	řádovací elektronová mikroskopie
ICP	indukčně vázaná plazma
ATR/FTIR	technika zeslabeného úplného odrazu/infračervená spektrometrie s Fourierovou transformací
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie
PIXE	částicemi indukovaná rentgenová spektrometrie
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
MS-ICP-MS	tandemová hmotnostní spektrometrie s ionizací v indukčně vázaném plazmatu
EDS	Energiově disperzní spektroskopie
XRMA	rentgenová mikroanalýza
XRF	rentgenová fluorescenční analýza
XRD	rentgenová difrakce
UV	ultrafialové záření
RSD	relativní směrodatná odchylka
SD	směrodatná odchylka

PTFE	polytetrafluorethylen
PE	polyethylen
n	počet měření
λ	vlnová délka
d	šířka spektrální štěrbin
I	žhavení výbojky

1 Úvod

Pigmenty, ať již přírodní anebo syntetické jsou suché práškové materiály, které pokud se rozptýlí do vhodného prostředí, získávají barvicí a krycí schopnosti nebo jiné speciální vlastnosti (odporové, maskovací vlastnosti, apod.). Organické či anorganické pigmenty se aplikují do prostředí tzv. pojiv – např. plast, pryž, celulóza, organické látky v nátěrových hmotách, nebo anorganické látky – glazury, smalt, keramické hmoty. Pigmenty se v pojivech úplně nerozpouštějí, spíše jemně dispergují. Pojivo s aplikovaným pigmentem tedy tvoří heterogenní směs [1-3].

Pigmenty jsou značně rezistentní materiály, které by měly splňovat kritéria, mezi která patří světelná odolnost, odolnost proti povětrnostním vlivům, shoda s příslušnými předpisy pro spotřební zboží a hračky či odolnost vůči chemickým čisticím prostředkům [4]. Mineralizace pigmentů pro potřeby analýzy těchto vzorků je tak poměrně náročná. V současné době f. Synthesia, a.s. provádí mineralizace organických pigmentů pro potřeby anorganické prvkové analýzy směsí kyselin obsahující kyselinu chloristou. Postup mineralizace je časově i ekonomicky náročný a neslučuje se s trendy současné zelené chemie [5].

Cílem práce bylo vytvořit reprodukovatelný, časově i ekonomicky úsporný a ekologicky šetrný postup mineralizace organických pigmentů pro potřeby prvkové analýzy metodou FLAAS, který bude vhodnou alternativou ke stávajícímu postupu prováděnému při kontrole kvality vstupních surovin a produktů firmou Synthesia, a.s. Stanovení kovových prvků v rozložených pigmentech bylo provedeno pomocí atomové absorpční spektrometrie s atomizací v plameni (FLAAS). Tato metoda je velmi rozšířená v praxi, díky svým přesným a úsporným analýzám [6, 7].

2 Teoretická část

2.1 Syntetické organické pigmenty a jejich klasifikace

Termín syntetický organický pigment se týká konkrétně pigmentů, které se nevyskytují v přírodě, jsou vyráběny v laboratořích pro dosažení specifické barvy nebo aplikace. Syntetické organické pigmenty dnes dominují na trhu s barvivem a zaujímají velký podíl produkce pigmentového průmyslu [8]. Organické pigmenty se využívají k barvení syntetických látek, plastů a v povrchových nátěrech, jako jsou inkousty či barvy. Objevují se ve výrobcích z papíru, kůže nebo pryže [9, 10]. Byly vyráběny od druhé poloviny 19. století. Novější třídy syntetických organických pigmentů byly zavedeny pro překonání omezení nízké stálosti světla nebo odolnosti vůči rozpouštědlům, které vykazují některé starší pigmenty [8]. Obsah kovů v pigmentech určuje nejen barvu, ale také přispívá k dalším chemickým a fyzikálním vlastnostem barev, jako je například trvanlivost barvy [11]. Syntetické organické pigmenty vykazují širokou škálu fyzikálních a chemických vlastností, jako je světelná stálost, tepelná stabilita, rozpustnost ve vodě, nebo organických rozpouštědlech, reaktivita a stabilita při rekrystalizaci [8]. Komerční pigmenty musí splňovat spoustu výkonnostních kritérií. Tyto kritéria jsou závislé na molekulových vlastnostech barviv i na velikosti a vlastnostech částic [9].

Organické pigmenty se dále dělí na [3, 4]:

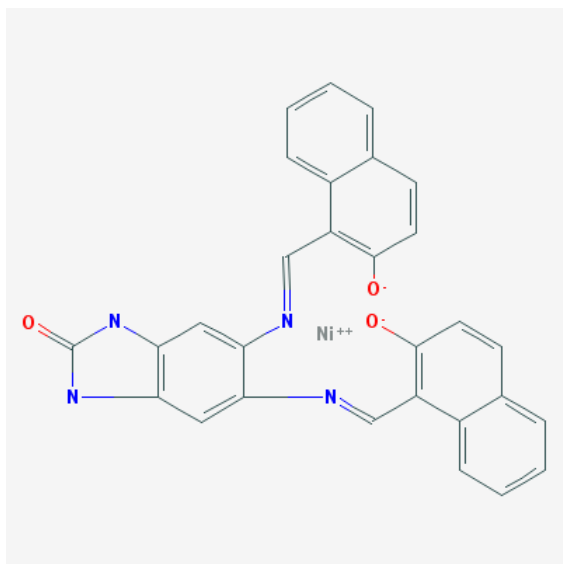
- Azo pigmenty
- Polycyklické pigmenty
- Antrachinové pigmenty
- Dioxazinové pigmenty
- Triarylkarboniové pigmenty
- Chinoftalonové pigmenty

2.1.1 Azokovokomplexní pigmenty

Většina azokomplexů je stálá na světle i odolná proti povětrnostním vlivům. Typickým odstínem těchto pigmentů je žlutá, od nazelenalých přes načervenalé žluté až nažloutle oranžové. V roce 1946 byl popsán azokovokomplexní pigment na bázi niklu. Na trhu byl známý pod názvem Green Gold, velmi dlouho byl označován jako azopigment

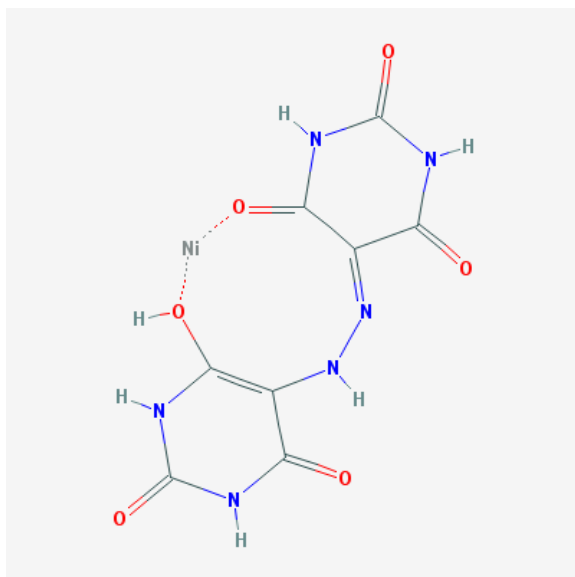
s nejvyšší stálostí na světle a velmi dobrou odolností proti povětrnostním vlivům. Mnoho těchto pigmentů je významných pro svou vysokou transparentnost, ale koloristickou sílu už nemají stoprocentní. Liší se svou odolností vůči teplotě, některé azokovokomplexní pigmenty dokáží odolat až teplotě 160 °C. Jejich hlavním využitím jsou nátěrové hmoty, protože mají dobrou odolnost. Některé druhy se používají v automobilovém průmyslu, kdy je kladen důraz na jejich vysokou transparentnost (využití u tzv. metalíz). Někdy jsou tyto pigmenty nabízeny pro fasádní nátěry, dále se využívají při výrobě tiskařských barev [3, 10].

Pigment Orange 68 (obr. 1) je určen k použití v průmyslových barvách, včetně automobilových povrchů a u plastů. Komerčně je pigment dostupný ve dvou variantách: verze s hrubými částicemi nebo verze s jemnými částicemi. Pigment s jemnými částicemi je významný svou transparentností, kdy se využívá na kovové povrchy. Tento typ vykazuje dobrou odolnost vůči světlu a trvanlivost. Typ s hrubými částicemi je neprůhledný a v kombinaci s jinými pigmenty, purpurovými či fialovými, vytváří matné odstíny červené a kaštanovité. Je charakteristický stejnou odolností i trvanlivostí jako pigment s jemnými částicemi. P.O.68 se dále využívá u barvení plastů díky své vysoké tepelné stabilitě. U některých plastů, které jsou zpracovávány při vysoké teplotě, je pigment odolný až při 320 °C. Kvůli tomu patří k nejvíce rozšířeným tepelně stálým organickým pigmentům [3].



Obrázek 1 *Pigment Orange 68* [12]

Pigment Yellow 150 (obr. 2), azokomplex s niklem, poskytuje matné odstíny žluté. Pigment se doporučuje pro tiskařské a jiné barvy. Používá se jako barvivo pro běžné průmyslové a architektonické barvy. Vykazuje dobrou odolnost vůči organickým rozpouštědlům. Pigment může být tepelně stabilní až do 140 °C. Doporučuje se pro barvení polypropylenových a polyamidových vláken. Při tomto typu použití má pigment dobrou tepelnou stabilitu, uspokojivou stálost vůči světlu a odolnost vůči povětrnostním vlivům [3, 4].



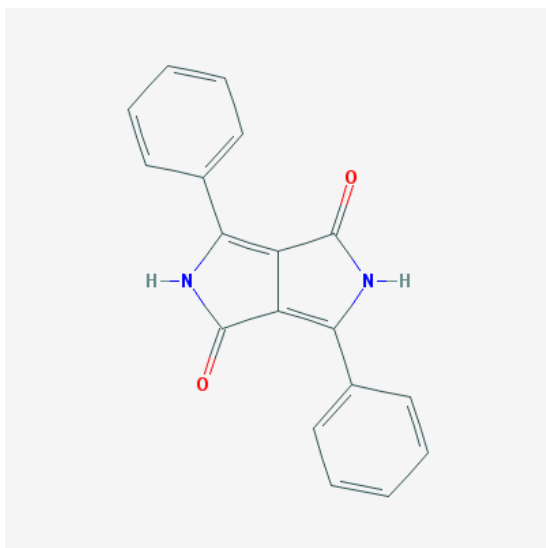
Obrázek 2 *Pigment Yellow 150* [12]

2.1.2 Diketopyrrolo-Pyrolové (DPP) pigmenty

Základní skelet těchto pigmentů obsahuje dva anelované 5-ti členné kruhy, každý z nich obsahuje -CONH- skupiny. První DPP pigment byl charakteristický svým 8π elektronovým heterocyklickým systémem. Díky tomuto planárnímu symetrickému chromoforu mají DPP pigmenty v závislosti na svých substituentech oranžové a červené odstíny. Uplatnění DPP pigmentů je široké, v automobilovém průmyslu, v průmyslu nátěrových hmot a ve výrobě tiskařských barev až v barvení plastů a pryží. Jsou známy svou výbornou odolností vůči povětrnostním vlivům a organickým rozpouštědlům, také svou vynikající stálostí na světle [3, 10, 13].

Pigment Red 255 (obr. 3) obsahuje vodíkové vazby [14]. Poskytuje oranžové až červené odstíny. Tento pigment má vysokou krycí schopnost, dobrou odolnost vůči povětrnostním vlivům a stálost na světle. Je charakteristický tepelnou odolností do 200 °C, vyšší teploty způsobují ztmavnutí odstínu. Používá se na bezolovnaté průmyslové

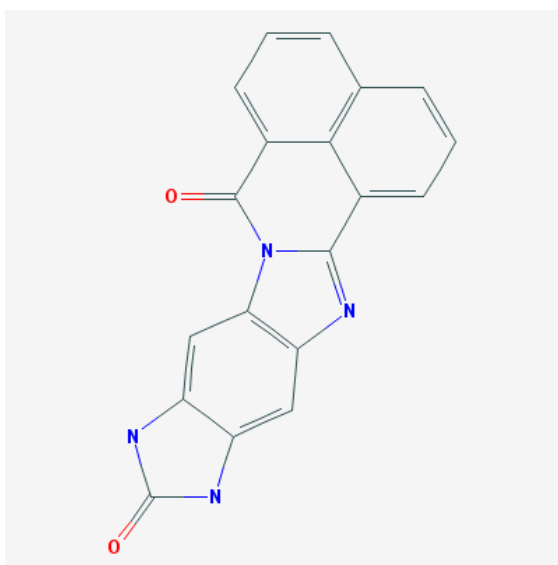
povrchy, zejména na automobily, proto má velké využití v automobilovém průmyslu. Dále se P.R.255 využívá v tónovacích systémech dekorativních barev, v plastech a tiskařských barvách [3, 14].



Obrázek 3 *Pigment Red 255* [12]

2.1.3 Heterocyklické pigmenty

Pigment Yellow 192 (obr. 4), polycyklický pigment, který je syntetizován kondenzací 5,6-diaminobenzimidazolonu anhydridem kyseliny naftalové ve vysokovroucím rozpouštědle. P.Y.192 poskytuje matné žluté odstíny. I vzorky, které obsahují nízké koncentrace pigmentu, si zcela udržují svou barvu. Pigment poskytuje vynikající odolnost při teplotě 200 °C [3].



Obrázek 4 *Pigment Yellow 192* [12]

2.1.4 Suroviny pro výrobu

DABIZ

DABIZ neboli 5,6-diaminobenzimidazolone je surovina pro výrobu P.Y.192. Tento pigment se syntetizuje kondenzací 5,6-diaminobenzimidazolonu s anhydridem kyseliny naftalové ve vysokovroucím rozpouštědle [3].

HYNA

HYNA neboli 2-hydroxy-1-naftalaldehyd je surovina pro výrobu P.Y.101. Tento pigment se získá kondenzací 2 molů 2-hydroxy-1-naftalaldehydu s 1 molem hydrazinu [3].

2.1.5 Legislativa

Analýza jakékoliv látky nebo výrobku, který má být uváděn na trh, vyžaduje identifikaci jeho technických a aplikačních vlastností. Výrobci, zpracovatelé a zákazníci se často setkávají s otázkou, zda by výroba nebo použití určitého produktu mohlo představovat nepříjemně vysoké toxikologické nebo ekologické riziko pro člověka nebo životní prostředí. Pro přijatelnost látky nebo výrobku musí být vypracována kritéria s ohledem na právní předpisy. Je velmi důležité vyhodnotit fyzikální, chemické, toxikologické a ekologické vlastnosti pigmentu, aby bylo možné posoudit jeho vliv na životní prostředí a zda daný přípravek představuje toxikologické nebo ekologické riziko. První úvahy o výrobě, nebo použití pigmentu zahrnují kvalitu ovzduší a odpadních vod či vhodné odstraňování odpadu. Základní informace dodává výrobce pigmentu, který je odpovědný za bezpečné zacházení a použití. Informace o bezpečné manipulaci s pigmentem se uvádějí na bezpečnostních listech. V posledních letech se celosvětově zvýšil počet zákonů zajišťujících ochranu při výrobě, používání a skladování chemických látek. Totéž platí pro předpisy týkající se odstraňování odpadů.

Důležité právní předpisy týkající se pigmentů jsou primárně spojeny s balením potravin, spotřebním zbožím a hračkami. Výrobce pigmentu musí zajistit, že pigment je toxikologicky nezávadný. Výrobce pigmentů musí také zaručit, že pigment nepřechází do jídla či do hraček. Hlavním problémem předpisů, které se týkají zejména pigmentů, je stanovení horních hranic pro nečistoty, jako jsou stopy těžkých kovů, stopy aromatických aminů a další [3, 4, 14].

Zákony při výrobě organických pigmentů [3]

- zákon č. 76/2002 Sb., o integrované prevenci a znečištění, o integrovaném registru znečišťování a o změně některých zákonů (zákon o integrované prevenci), ve znění zákona č. 521/2002 Sb.;
- zákon č. 185/2001 Sb., o odpadech a o změně některých dalších zákonů (zákon o odpadech);
- zákon č. 86/2002 Sb., o ochraně ovzduší a o změně některých dalších zákonů (zákon o ochraně ovzduší), ve znění zákona č. 521/2002 Sb.;
- zákon č. 254/2001 Sb., o vodách a o změně některých zákonů (vodní zákon);
- vyhláška č. 554/2002 Sb., kterou se stanoví vzor žádosti o vydání integrovaného povolení, rozsah a způsob jeho vyplnění;
- vyhláška MŽP č. 356/2002 Sb., kterou se stanoví seznam znečišťujících látek, obecné emisní limity, způsob předávání zpráv a informací, zjišťování množství vypuštěných znečišťujících látek, tmavosti kouře, přípustné míry obtěžování zápachem a intenzity pachů, podmínky autorizace osob, požadavky na vedení provozní evidence zdrojů znečišťování ovzduší a podmínky jejich uplatňování;
- nařízení vlády č. 353/2002 Sb., kterým se stanoví emisní limity a další podmínky provozování ostatních stacionárních zdrojů znečišťování ovzduší;
- zákon č. 406/2002 Sb., o hospodaření energií

Při výrobě pigmentů by se měla dodržovat pravidla, která se řídí problematikou současné zelené chemie, což je soubor zásad, které snižují nebo odstraňují používání nebo tvorbu nebezpečných látek při navrhování, výrobě a použití chemických produktů, čímž snižují rizika pro člověka a životní prostředí. Termín zelená chemie byl poprvé použit v roce 1991 v USA. Od tohoto roku se zelená chemie rozrostla do významného mezinárodně zainteresovaného zaměření v rámci chemie. Tento koncept zahrnuje 12 pravidel. Mezi nejvýznamnější postupy patří odstranění nebo minimalizace používání chemických činidel, zejména organických rozpouštědel. Dále odstranění látek vysoce toxických z analytických postupů či redukce kroků, jež vyžadují pracnost a snížení vlivu chemických látek na lidské zdraví [5, 15].

ETAD (Ecological and Toxicological Association of Dyes and organic Pigments Manufacturers) je ekologická a toxikologická asociace výrobců barviv a organických pigmentů. Byla založena v roce 1974 jako mezinárodní organizace odpovědných firem [16].

Mezi členy se řadí všichni významní výrobci barviv na světě. Firma Synthesia je členem od roku 2014 [17]. Členské společnosti jsou povinny dodržovat etický kodex ETAD, který je založen na zásadách odpovědné péče a musí být v souladu se všemi národními a mezinárodními chemickými předpisy. ETAD poskytuje dobrovolný rámec, v němž mohou členské společnosti ETAD a jejich hodnotový řetězec spolupracovat ve prospěch zdraví a životního prostředí, podporuje odpovědné principy péče a správcovství výrobků, spolupracuje s orgány na harmonizaci předpisů v oblasti zdraví a životního prostředí [16].

REACH (Registration, Evolution, Autorization and Restriction of Chemicals) je nařízení EU, které je platné od roku 2007. Zabývá se výrobou a použitím chemických látek a jejich potenciálním vlivem na lidské zdraví a životní prostředí [17]. Jeho cílem je zlepšit ochranu lidského zdraví a životního prostředí před riziky, jež představují chemické látky v období, kdy se neustále zvyšuje konkurenční soupeření mezi podniky chemického průmyslu v EU. Obecně nařízení REACH platí pro všechny chemické látky, i pro barviva obsahující pigmenty [18, 19].

Nařízení CLP je nařízení o označování, klasifikaci a balení (ES č. 272/2008). Jeho účelem je zajistit vysokou úroveň ochrany životního prostředí, zdraví a také volný pohyb chemických látek, předmětů či směsí. *„Nařízení CLP doplnilo směrnici o nebezpečných látkách 0(67/548/EHS), směrnici o nebezpečných přípravcích (1999/45/ES) a nařízení (ES) č. 1907/2006 (REACH) a od roku 2015 je jediným platným právním předpisem v EU pro klasifikaci a označování chemických látek a směsí. Nařízení CLP je v členských státech právně závazné a je platné pro všechna průmyslová odvětví. Vyžaduje, aby výrobci, dovozci nebo následní uživatelé chemických látek nebo směsí tyto látky před uvedením na trh klasifikovali, označovali a balili [18].“*

2.2 Problematika přípravy vzorku k analýze

2.2.1 Klasické metody úpravy vzorků

Příprava vzorku je kritickým krokem jakéhokoli analytického protokolu a zahrnuje kroky od jednoduchého ředění k částečnému nebo úplnému rozkladu [20]. Při přípravě vzorků by se měly zohlednit faktory, které mohou ovlivnit výsledky při chemické analýze. Dobrý výběr metody úpravy vzorku je klíčem k úspěchu, protože při přípravě vzorků často vznikají chyby [21].

Velké množství měřících technik vyžaduje již dnes vzorek v kapalném skupenství, a pokud je to možné s dokonale odstraněnou organickou osnovou. Podle postupu rozkladu se dnes metody úpravy vzorků dělí na 3 základní skupiny: metody na suché cestě, metody na mokré cestě a ostatní metody rozkladu [22].

2.2.1.1 Metoda suchého rozkladu

Klasický suchý rozklad můžeme definovat jako rozklad na vzduchu, v otevřeném systému a při atmosférickém tlaku. Celý postup suchého rozkladu se skládá ze čtyř základních kroků – sušení, zuhelnatění, zpopelnění a loužení z popela s přidaným činidlem [22]. K loužení popela se používají minerální kyseliny, nejčastěji HCl a HNO_3 . Výhodou suchého rozkladu je ošetření velkého množství vzorku, kdy vzniklý popel je rozpuštěn v malém objemu minerální kyseliny, což vede k zakoncentrování prvku, úplné destrukci organické osnovy a vyčištění vzorku. Vzorek je poté průzračný, bezbarvý a bez zápachu. Nevýhodou jsou vzniklé chyby při jednotlivých krocích suchého rozkladu, které ovlivňují reprodukovatelnost a přesnost výsledku [21].

2.2.1.2 Metoda mokrého rozkladu

Metody mokrého rozkladu zahrnují oxidaci organické části vzorku nebo vyextrahování prvků z matric anorganických. První publikované činidlo pro mokrý rozklad byla kyselina chlorovodíková [20, 21]. Mokrý rozklad se skládá ze dvou kroků. Nejprve dochází k rozrušení struktury matrice kyselou hydrolyzou a vzniklé meziprodukty jsou oxidovány. Rychlost reakce závisí na reakční teplotě nebo přidaných katalyzátorech. Jako reakční činidla se nejčastěji používají minerální kyseliny [22]. Kyselina dusičná s bodem varu kolem $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ je nejrozšířenější destruktivní činidlo pro rozklad organické matrice, protože neinterferuje s většinou stanovení a je dostupná v dostatečné čistotě [20, 23]. Dále se používají směsi: HNO_3/H_2O_2 , HNO_3/H_2SO_4 , $HNO_3/HClO_4$, $HNO_3/HClO_4/H_2SO_4$ také kyselina Caroová neboli peroxosírová, H_2SO_5 , což je silná jednosytná kyselina [22, 24]. Pokud pracujeme s kyselinou chloristou, je důležité dodržovat bezpečnostní pravidla při práci s kyselinou.

Mokrý rozklad může probíhat v otevřeném či uzavřeném systému. Výhodou mineralizace v otevřeném systému je vyšší náložka až několik gramů. Nevýhoda je velká spotřeba reakčních činidel. Mineralizace vzorku v uzavřeném systému je výhodnější

než v systému otevřeném, protože nedochází ke ztrátám některých těkavých prvků. Lze též zamezit kontaminaci z vnějšího prostředí a snižuje se spotřeba reakčních činidel [22].

2.2.1.3 Ostatní způsoby rozkladu

Mezi ostatní způsoby rozkladu patří např. enzymový rozklad biologických materiálů, jehož výhodou je schopnost zpracovat vzorky s velkou molekulovou hmotností. Nevýhoda je časová náročnost metody. Rozklad UV zářením se využívá hlavně u vzorků vod nebo nápojů k odstranění organické matrice. V některých případech se používá kombinace metody na mokré cestě a metody na suché cestě [22]. Dalším možným způsobem rozkladu je alkalické tavení, kdy nejběžněji používaným tavidlem je zpravidla uhličitan sodný.

2.2.2 Mikrovlnná mineralizace

Mikrovlnná mineralizace je v současné době již standardním postupem při přípravě vzorků pro stanovení prvků v analytické chemii [25]. Poprvé mikrovlnnou mineralizaci použil Abu-Samra v roce 1975 se svými spolupracovníky k rychlému kyselému rozkladu biologického materiálu [26, 27]. V roce 1985 byla na trh uvedena první mikrovlnná laboratorní pec k rozkladu vzorků [28]. Velké rozšíření rozkladů využívající mikrovlnný ohřev bylo způsobeno v důsledku: významného zkrácení času potřebného na rozklad vzorku, prakticky úplného rozrušení matrice vzorku, snížení množství používaných kyselin či jiných činidel, ke zlepšení hygieny práce, apod. [20, 22, 27, 29]. Mezi další výhody patří univerzálnost mikrovlnné mineralizace na různé druhy vzorků [25, 30]. Mezi nevýhody lze zařadit dlouhou dobu chlazení nádoby po proběhnutí mikrovlnného rozkladu, omezené množství vzorku a použití koncentrovaných kyselin pro rozklad [31]. Techniky mineralizace pro přípravu vzorků našly široké uplatnění v oblasti geologie, potravinářství, biologie či v průmyslové výrobě [25, 28, 32].

Hlavní použití mikrovlnného ohřevu spočívá ve vysokotlakém rozpouštění v uzavřených nádobách s dvojitou stěnou z teflonu za přítomnosti kyselé směsi, kde zahřátí na teplotu 200 až 260 °C, vede k rychlejšímu rozkladu vzorku a rozpouštění analytu. Vzorky a činidla se udržují v naprosté čistotě [11, 26, 27]. Mikrovlnné záření zvyšuje tlak a teplotu v mineralizačních nádobách, proto z důvodů bezpečnosti a minimalizace rizika nerovnoměrného ohřevu nebo spontánně vyvolaných exotermických reakcí, je sledování reakčních parametrů (tlak a teplota) zvláště důležité. Moderní sensorová zařízení jsou

významná nejen pro měření teplotních a tlakových dat, ale také poskytují důležité informace pro řízení mikrovlnné energie [32-34].

Z hlediska konstrukce jsou známy dva typy konstrukcí mikrovlnných pecí. Mikrovlnná pec s fokusovaným mikrovlnným zářením („multi mode system“) a s usměrněným mikrovlnným zářením („single mode systém“). Hlavní konstrukční prvky jsou prakticky totožné. Mikrovlnná pec s rozptýleným zářením se skládá z těchto částí: mikrovlnný generátor, vlnovod, vysokofrekvenční rezonátor, směšovač, cirkulátor, otočný držák vzorku, snímač teploty a tlaku, regulátor výkonu pece. Mikrovlnné pece s usměrněným mikrovlnným zářením neobsahují směšovač a otočný držák vzorku [29].

Pro využívání v laboratořích je nutné zakoupení drahého a speciálního vybavení a příslušenství. Výrobci mikrovlnných zařízení jsou např. CEM [35], Paar-Perkin Elmer [36], Berghof [37], Milestone [38]. Pro rozklad mikrovlnným zářením se nejčastěji využívají tyto činidla HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , H_2O_2 , $HClO_4$, HF [20, 21]. Další přehled činidel je uveden v tabulce 1.

Tabulka 1 Přehled užívaných činidel při mokrému rozkladu [22]

Činidlo	Matrice
$HNO_3 + H_2SO_4$	univerzální
$H_2SO_4 + H_2O_2$	univerzální
HNO_3	biologické materiály
$HNO_3 + H_2O_2$	biologické materiály
$HClO_4$	biologické materiály
$H_2SO_4 + HClO_4$	univerzální
$H_2SO_4 + HClO_4 + HNO_3$	univerzální
$HNO_3 + HClO_4$	biologické materiály
$H_2O_2 + Fe^{3+}$	biologické materiály (ne tuky a oleje)
$HClO_3 + HNO_3$	biologické materiály
HF	silikáty
$HF + HNO_3$	silikáty a organické materiály
$HF + HNO_3 + HCl$	silikáty a organické materiály

Praktické rozklady různých typů vzorků, jejich rozklad, teplota, tlak, navážky a instrumentace jsou uvedeny v tabulce 2.

Tabulka 2 Přehled vybraných typů vzorků a jejich rozklad

Vzorek	Činidla	Objem činidla	Typ rozkladu	Teplota	Tlak	Navážka	Instrumentace	Lit.
Pigment	HNO_3	a	Otevřený mokrý rozklad	a	a	1 mg	AAS, ICP-MS	[39]
Malba (obraz)	HNO_3	4 mL 67% HNO_3	a	a	a	50 – 200 mg	MC-ICP-MS	[40]
Středověká keramika	37% HCl , 65% HNO_3 , 40% HF	a	Otevřený mokrý rozklad	a	a	a	SEM s EDS, ICP-EOS, AAS	[41]
Titanová běloba	HNO_3 , HCl , HF → odparek v $HClO_4$	3 mL 65% HNO_3 1 mL 37% HCl 8 mL 40% HF 10 mL $HClO_4$	Otevřený mokrý rozklad	a	a	a	SEM-XRMA, XRD, XRF, ICP-MS	[42]
Ilmenit	32% HCl	a	Otevřený mokrý rozklad	60, 80, 85, 90 °C	a	a	a	[43]
Kadmiové pigmenty	H_2SO_4	100 mL 10% H_2SO_4	Otevřený mokrý rozklad	a	a	2 g	a	[44]
Organické vzorky	H_2O_2	a	UV záření	a	a	a	ICP-MS	[45]
TiO_2	18 M H_2SO_4	a	MWD	170 °C	a	a	XRF	[46, 47]
Vzorky (TiO_2)	HNO_3 , H_2O_2 , H_2SO_4	4 mL HNO_3 , 0,5 mL H_2O_2 , 1,5 mL H_2SO_4	a	a	a	0,5 g	AAS	[48]

Tabulka 2 Pokračování

Vzorek	Činidla	Objem činidla	Typ rozkladu	Teplota	Tlak	Navážky	Instrumentace	Lit.
Barevné přísady (Hg)	HCl, HNO_3	2 mL 4% HCl 6 mL 12% HNO_3	MWD (CEM MDS-2000)	a	a	0,5 g	AAS	[49]
Polypropylenové vzorky	HNO_3, H_2O_2	5 mL HNO_3 , 1 mL H_2O_2	MWD	125 °C (1 min), 180 °C (3 min), 210 °C (3 min)	a	a	IDMS	[30, 50]
Historické a archeologické textilie a barviva	HNO_3, HCl	a	MWD	a	a	a	SEM, ICP, ATR/FTIR, AAS, HPLC	[51]
Malba	HF, HNO_3	5 mL konc. HNO_3 , 2 mL konc. HF	MWD (Matthews, NC, USA – model MDS 81 D)	a	190 W (20 min), 0W (15min)	15 – 20 mg	ICP-AES	[11]
Žlučové žáruvzdorné materiály používané při ručním psaní dokumentů	50% HNO_3	a	MWD (CEM MDS-2000, Matthews, NC)	a	a	200 mg	PIXE	[52]

a - neuvedeno

3 Experimentální část

3.1 Používané chemikálie

Jednoprvkové standardy s koncentrací 1 g L^{-1} *Cr*, *Fe*, *Ni* a *C* byly použity od výrobců Analytika spol., s.r.o. (ČR) či SCP Science (Kanada). Ostatní chemikálie, jež byly použity v experimentální části bakalářské práce, jsou uvedeny v tabulce 3.

Tabulka 3 Seznam použitých chemikálií

Chemikálie	Výrobce	Země původu
HNO_3 65% (m/m), p.p.	PENTA s.r.o.	Chrudim, ČR
H_2O_2 30% (m/m), p.a.	PENTA s.r.o.	Chrudim, ČR
H_3PO_4 85% (m/m), p.a.	PENTA s.r.o.	Chrudim, ČR
H_2SO_4 96% (m/m), p.a.	Lach-Ner s.r.o.	Neratovice, ČR
HCl 35% (m/m), p.a.	PENTA s.r.o.	Chrudim, ČR
$HClO_4$ 70% (m/m), p.a.	Lach-Ner s.r.o.	Neratovice, ČR

3.2 Příprava roztoků

3.2.1 Příprava 2M kyseliny dusičné na loužení chemického nádobí

Pro přípravu 2M HNO_3 bylo odměřeno 69 mL 65% HNO_3 (p.p.) pomocí odměrného válce do odměrné baňky o objemu 500 mL a doplněno redestilovanou vodou Milli Q Referens (Merck Millipore, USA) po rysku. Takto připravená 2M kyselina byla použita pro loužení chemického skla a nádob z plastu.

3.2.2 Příprava kalibračních standardů

Nejdříve byly vytvořeny zásobní roztoky odpipetováním z roztoku koncentrovaného standardu a doplněny redestilovanou vodou po rysku na celkový objem 50 mL. Ze zásobních roztoků byly vytvořeny kalibrační roztoky o výsledném objemu 50 mL (viz tabulka 4).

Do každého přichystaného roztoku bylo přidáno 0,5 mL 65% HNO_3 (p.p.) pro stabilizaci analytu.

Tabulka 4 Příprava standardních kalibračních roztoků

Analyt	Konc. standard c (g L ⁻¹)	Zásobní roztok c (mg L ⁻¹)	Kalibrační standardy c (mg L ⁻¹)	Objemy zásobního roztoku ^a V (μL)
Cr	1	50	0,5; 1; 2; 4; 6; 10	0,5; 1; 2; 4; 6; 10
Fe	1	50	0,5; 1; 2; 4; 10	0,5; 1; 2; 4; 10
Ni	1	1000	2; 4; 6; 8; 10	1; 2; 3; 4; 5
C		5000 ^b	10; 50; 100; 500; 1000	100; 500; 1000; 5000; 10000

^a pipetováno do celkového objemu 50 mL

^b roztok byl připraven navážením 1,25 g močoviny a doplněn na objem 50 mL

3.3 Seznam vzorků

Vzorky pigmentů dodala firma Synthesia, a.s. Názvy pigmentů a jejich označení jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5 Seznam vzorků

Color index	Obchodní název	Šarže	Analyty
P.Y.192	Pigment Yellow 192	E2279	Cr, Fe
P.R.255	Versalový šarlat DPEK	5A556	Fe, Ni, Cr
P.Y.150	Versalová žluť E5G 110	L6001	Ni, Fe
P.Y.150	Versalová žluť	L2188	
P.O.68	Pigment Orange 68	7A995	Cr, Fe, Ni
P.O.68	Pigment Orange 68	7A017	Cr, Fe, Ni
DABIZ	Surovina pro výrobu		Cr
HYNA	Surovina pro výrobu		Cr

3.4 Příprava vzorků pigmentů

3.4.1 Mikrovlnná mineralizace

K rozkladu vzorků pigmentu byl použit mikrovlnný mineralizátor Speedwave Xpert s výkonem 2000 W od firmy Berghof.

Před mikrovlnným rozkladem byla provedena fáze čištění rozkladných nádob, kdy do každé bylo odpipetováno 10 ml 65% HNO_3 (p.p.) Dále byl nastaven teplotní čistící program. Po proběhnutí fáze čištění byly nádoby vymyty redestilovanou vodou a před dalším použitím důkladně vysušeny papírovými utěrkami.

Pro rozklad vzorků pigmentů P.Y.192, P.R.255, P.Y.150, P.O.68, suroviny pro výrobu DABIZ a HYNA bylo na analytických vahách naváženo na 4 desetinná místa přesně 250 mg pigmentu přímo do rozkladných nádob. Dále bylo do nádoby k pigmentu postupně odpipetováno 8 ml 65% HNO_3 (p.p.) a 3 ml 30% H_2O_2 (p.a.). Obsah nádob byl opatrně promíchán a nechán krátkou chvíli reagovat. Poté byly nádoby uzavřeny, vloženy do mikrovlnného mineralizátoru a podrobeny teplotnímu programu uvedenému v tabulce 6. Po zchladnutí nádob, ve kterých proběhl rozklad vzorků pigmentů, byly rozložené mineralizáty převedeny do odměrných baněk a doplněny redestilovanou vodou na celkový objem 25 ml. Jednotlivé vzorky rozložených pigmentů byly uchovány v PE uzavíratelných nádobách při chladničkové teplotě.

Tabulka 6 Mikrovlnný program

	1. krok	2. krok	3. krok	4. krok
Teplota (°C)	160	190	230	50
Tlak (bar)	40	40	40	40
Nárůst (min)	3	3	3	1
Držení (min)	10	5	20	1
Výkon (%)	80	80	80	0

3.4.2 Mineralizace dle postupu firmy Synthesia, a.s.

Postup mineralizace organických pigmentů podle firmy Synthesia, a.s. je následující [53].

3.4.2.1 Příprava směsi kyselin

Byly smíchány 2 objemové díly 96% H_2SO_4 (p.a.) + 1 objemový díl 70% $HClO_4$ (p.a.) + 1 objemový díl 65% HNO_3 (p.p.). Bylo nutné pracovat opatrně, protože směs se zahřívala.

3.4.2.2 Vlastní mineralizace

Do varné baňky o objemu 250 mL s kulatým dnem bylo naváženo s přesností na 4 desetinná místa 0,5 g vzorku, na baňku byl nasazen dávkovací nástavec, do kterého bylo nadávkováno 10 mL směsi kyselin a zpětný chladič, čímž byla uzavřena celá mineralizační aparatura (obr. 5). Přes nástavec byla do baňky opatrně po malých částech přikapávána směs kyselin. Po zklidnění reakce byla baňka zahřívána na plynovém kahanu k varu a var byl udržován 2 hodiny. Poté byla směs nechána samovolně chladnout, přes chladič byl přidán 1 mL peroxidu vodíku a reakční směs byla znovu přivedena k varu. Var byl udržován 5 minut, poté byl obsah baňky nechán samovolně chladnout. Obsah baňky byl kvantitativně převeden redestilovanou vodou do odměrné baňky o objemu 50 mL a doplněn při pokojové teplotě po rysku.

3.4.2.3 Příprava slepého pokusu

Pro měření obsahu kovů v rozložených vzorcích pigmentů byl připraven roztok, který obsahoval 10 mL směsi kyselin a 1 mL peroxidu vodíku v odměrné baňce o objemu 50 mL doplněné po rysku redestilovanou vodou.



Obrázek 5 Aparatura pro mineralizaci vzorku dle postupu f. Synthesia, a.s.

3.4.3 Navržený a optimalizovaný postup otevřeného mokrého rozkladu

Otevřený rozklad byl proveden na jednoplotýnkovém elektrickém vařiči pro pigmenty P.Y.192, P.Y.150, P.O.68, P.R.255, suroviny pro výrobu DABIZ a HYNA. Na analytických vahách bylo do kádinek naváženo na 4 desetinná místa 250 mg vzorku pigmentu. Nejdříve bylo ke vzorku pigmentu odpipetováno 5 mL H_3PO_4 85% (p.p.) a 5 mL H_2SO_4 96% (p.a.). Obsah kádinky byl opatrně promíchán skleněnou tyčinkou a kádinka byla přiklopena hodinovým sklíčkem. Poté byl obsah v kádince na elektrickém vařiči rozpuštěn (obr. 6). Po vychladnutí bylo ke směsi přidáno po kapkách 10 mL H_2O_2 30% (p.a.). Tato směs byla na vařiči přivedena k varu a udržována cca 15 minut. Takto rozložený vzorek byl samovolně nechán chladnout, pak kvantitativně převeden do odměrné baňky o objemu 25 mL a doplněn po rysku redestilovanou vodou. Jednotlivé rozložené vzorky pigmentů byly skladovány v PE uzavíratelných nádobách při chladničkové teplotě.



Obrázek 6 *Otevřený mokrý rozklad na jednoplotýnkovém vařiči EP 110 W, Hyundai electronics*

3.5 Instrumentace

3.5.1 Mikrovlnný mineralizátor Speedwave Xpert

Mikrovlnný mineralizátor Speedwave Xpert s výkonem 2000 W od firmy Berghof (obr. 7) je vhodný pro složitější rozkládání vzorků, které se díky tomuto systému lépe rozkládají za vysokých teplot a tlaku. Kombinace vysoce kvalitních materiálů sofistikovaného mikrovlnného designu a inovativní senzorové technologie zabezpečuje vysokou úroveň bezpečnosti. Speedwave Xpert je vhodný pro rozklad např. vzorků stavebních materiálů, polymerů, slitin, farmaceutických, kosmetických či geologických vzorků.

Přístroj je vybaven robustní mikrovlnnou pecí, kam se shora vkládají rozkladné nádoby, což poskytuje snadnější manipulaci. Dále je přístroj vybaven externím kontrolním systémem, který usnadňuje ovládání díky barevnému rozlišení displeje. Z velkého množství aplikací lze nastavit správný program pro mikrovlnný rozklad vzorků. Díky patentovaným měřicím optickým systémům lze zajistit bezproblémový a bezpečný rozklad za zvýšené teploty a tlaku.

Pro mikrovlnný rozklad jsou používány rozkladné nádoby, vyrobené z dobře tvarovaného PTFE (obr. 8) [37].



Obrázek 7 Mikrovlňný mineralizátor *Speedwave Xpert* [37]



Obrázek 8 Rozkladné nádoby z PTFE [37]

3.5.2 Atomový absorpční spektrometr SensAA Dual

Pro stanovení jednotlivých analytů v mineralizovaných vzorcích byl použit atomový absorpční spektrometr s atomizací v plameni (FLAAS). Atomový absorpční spektrometr SensAA Dual – GBC, Austrálie (obr. 9) je dvoupráskový přístroj, můžeme vybírat mezi poloautomatickou plynovou nebo volnou jednotkou. Kontinuální zdroj záření umožňuje nastavit korekci pozadí, korekční rozsah se pohybuje v rozmezí 175 – 460 nm. Přístroj má vysokou citlivost a přesnost. V přístroji je zabudováno automatické nastavení proudu a vlnové délky výbojky s dutou katodou. Czerny-Turner monochromátor zde slouží k definování spektrální čáry. Další částí přístroje je počítač Pentium 4 s dotykovým displejem, který umožňuje jednodušší ovládání. Systém SensAA Dual využívá software GBC SensAA.

Mezi výhody tohoto systému patří výběr mezi standardní či multikatodovou lampou vybavenou až 6 katodami, plamenový a citlivý systém [54, 55]. Nastavení spektrofotometru při stanovení *Cr*, *Fe*, *Ni* je uvedeno v tabulce 7.



Obrázek 9 Atomový absorpční spektrometr SensAA [54]

Tabulka 7 Parametry nastavení AA spektrometru při stanovení *Fe*, *Cr*, *Ni*

Analyt	λ (nm)	Mód	d (nm)	I (mA)	Průtok plynu (L/min)
Fe	248,3	Absorpce	0,2	7,0	C ₂ H ₂ (1,5) ^a / vzduch
Cr	357,9	Absorpce	0,3	6,0	C ₂ H ₂ (1,5) ^a / vzduch
Ni	232	Absorpce	0,2	8,0	C ₂ H ₂ (1,5) ^a / vzduch

^a C₂H₂ – 99,6 %, Linde Gas a.s., ČR

3.5.3 Optický emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Integra XL

Pro měření zbytkového uhlíku v mineralizovaných vzorcích byl použit ICP-OES Integra XL od firmy GBC Scientific Equipment (obr. 10). Integra XL je vhodný pro širokou škálu aplikací, využívá se např. pro analýzu organických, zemědělských, biologických či geologických vzorků. Integra XL je vybaven automatickou optimalizací, díky které se rychle získávají přesné výsledky. Přístroj automaticky nastaví parametry používané metody. Využívá software Windows®, který zajišťuje snadnou manipulaci s přístrojem. Kapalné

vzorky jsou do plazmatu zaváděny pomocí V-groova zmlžovače. Uhlík byl měřen na dvou spektrálních čarách 193,032 nm a 247,856 nm [56].



Obrázek 10 *Optický emisní spektrofotometr s indukčně vázaným plazmatem Integra XL [56]*

3.5.4 Další používané přístroje a pomůcky

- Jednoplátýnkový vaříč EP 110 W, Hyundai electronics
- Analytické váhy A&D, HR-120 EC, California
- Automatické pipety – Kilson (pro viskózní roztoky a kyseliny), Biohit
- Zařízení pro přípravu redestilované vody Mili-Q reference, USA
- Laboratorní nádobí - Simax
- Plynový kahan
- Chladiče, hadice
- Software Statistica 12 (Statsoft, USA), software Windows®, software GBC SensAA, MS Office

4 Výsledky a diskuze

Jak již bylo zmíněno v předchozím textu, stávající postup firmy Synthesia, a.s. pro mineralizaci pigmentů je zdlouhavý, neekonomický a neslučuje se s trendy současné zelené chemie. Hlavním cílem práce tak bylo navrhnout a optimalizovat postup nový, který by byl v uvedených faktorech výhodnější a vhodný pro potřeby rutinní analytické praxe. Pozornost byla věnována volbě mineralizačních činidel, optimalizaci postupu mineralizace i vlastní analýzy. Pozornost byla dále soustředěna na stanovení vybraných analytických charakteristik a ověření správnosti navrženého analytického postupu.

4.1 Volba činidel

Pro rozklad pigmentu byla testována celá řada reakčních činidel a jejich směsí: 96% H_2SO_4 (p.a.), 65% HNO_3 (p.p.), H_2O_2 30% (p.a.), 85% H_3PO_4 (p.a.), 35% HCl (p.a.), 70% $HClO_4$ (p.a.). Nejlépe došlo k rozložení vzorku pigmentů pomocí kombinace směsi kyselin 85% H_3PO_4 (p.a.) + 96% H_2SO_4 (p.a.) + 30% H_2O_2 (p.a.). Tato činidla byla použita pro následnou optimalizaci pomocí vzorku pigmentu P.O.68.

4.2 Optimalizace postupu mineralizace

Při optimalizaci postupu rozkladu byl sledován vliv následujících faktorů: navážka vzorku, objem reakčních činidel a doba vlastního rozkladu. Z důvodu časového zkrácení experimentu i redukci finančních nákladů spojených s vývojem metody, bylo pro optimalizaci využito frakcionálního faktorového plánování. Při výše uvedeném počtu faktorů a jejich úrovni, by za použití plného faktorového plánu bylo při uvažování tří opakování každého z experimentů, zapotřebí provést 96 pokusů. Při použití frakcionálního faktorového plánu 2^{5-2} , dochází při uvedeném počtu opakování a zařazení centrálního bodu, ke snížení celkového množství pokusů na 33. Volba faktorů a nastavení jejich úrovní je uvedena v tabulce 8.

Návrh optimalizačního plánu (viz tabulka 9) byl sestaven v programu Statistica 12 (StaSoft, USA). Posouzení účinnosti mineralizace bylo provedeno na základě stanovení zbytkového uhlíku (viz tabulka 9).

Z Paretova diagramu standardizovaných efektů (obr. 11) bylo zjištěno, že významný vliv na mineralizaci vzorku pigmentu má objem všech reakčních činidel a doba mineralizace.

Vliv navážky ve studovaném rozmezí nebyl shledán na hladině významnosti 0,05 jako významný, proto byl z další (opakované) analýzy vypuštěn. Z tohoto důvodu výsledné diagramy vhodností obsahují již jen důležité faktory a pro ně detekují vhodné úrovně jejich nastavení.

Optimální objemy reakčních činidel byly stanoveny na 10 mL 30% H_2O_2 , 5 mL 96% H_2SO_4 , 5 mL 85% H_3PO_4 a čas rozkladu na 15 minut (obr. 12). Na obrázku 13 lze vidět vliv kombinace testovaných parametrů na účinnost rozkladu.

Tabulka 8 Volba faktorů a jejich úrovní pro optimalizaci rozkladu pigmentů

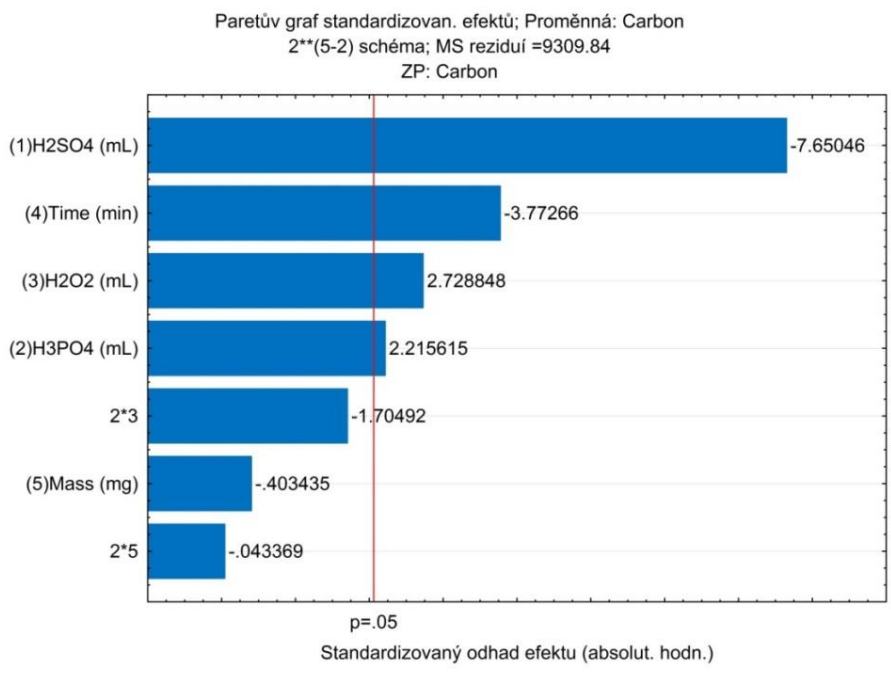
Proměnná		-1	0	+1
Navážka [mg]	A	100	200	300
Objem H_3PO_4 85% (m/m), p.a. (mL)	B	4	6	8
Objem H_2SO_4 96% (m/m), p.a. (mL)	C	1	3	5
Objem H_2O_2 30% (m/m), p.a.(mL)	D	2	6	10
Doba rozkladu (min)	E	5	10	15

Tabulka 9 Výsledky stanovení obsahu zbytkového uhlíku v mineralizátech P.O. 68 pro vybrané faktory a jejich úrovně

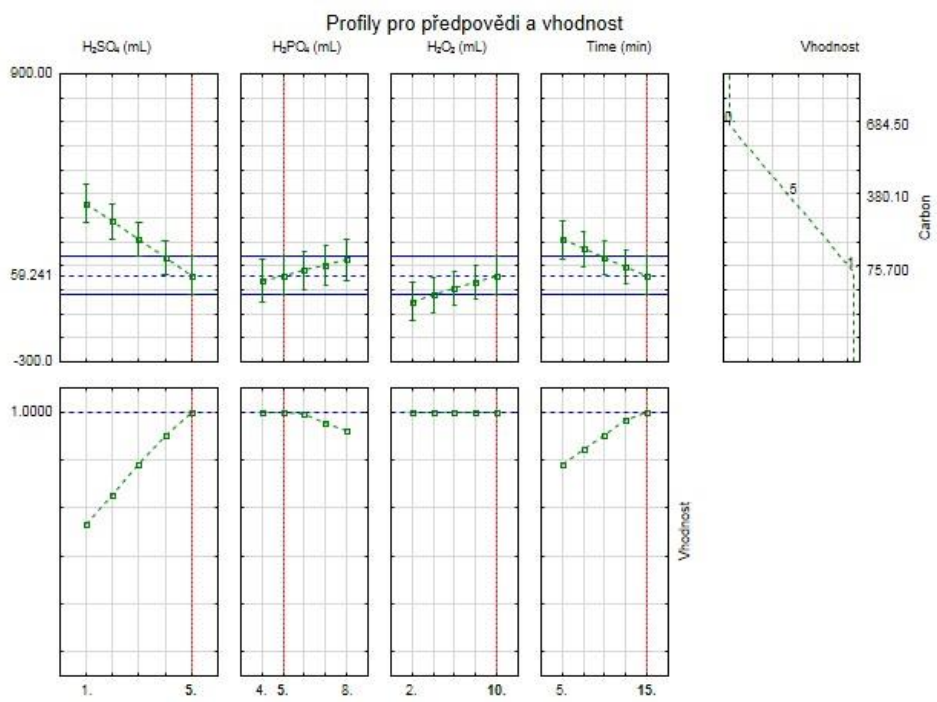
Pokus	Replika	Centr. bod	H_2SO_4 (mL)	H_3PO_4 (mL)	H_2O_2 (mL)	Čas (min)	Navážka (mg)	Uhlík ($g\ kg^{-1}$)
12	2	1	1	4	2	15	300	267,6444
29	3	1	1	8	10	5	100	521,6602
8	1	1	5	8	10	15	300	100,0591
4	1	1	5	8	2	15	100	92,5826
13	2	1	5	4	2	5	100	81,9975
30	3	1	5	8	10	15	300	123,3851
14	2	1	1	8	2	5	300	426,5986

Tabulka 9 Pokračování

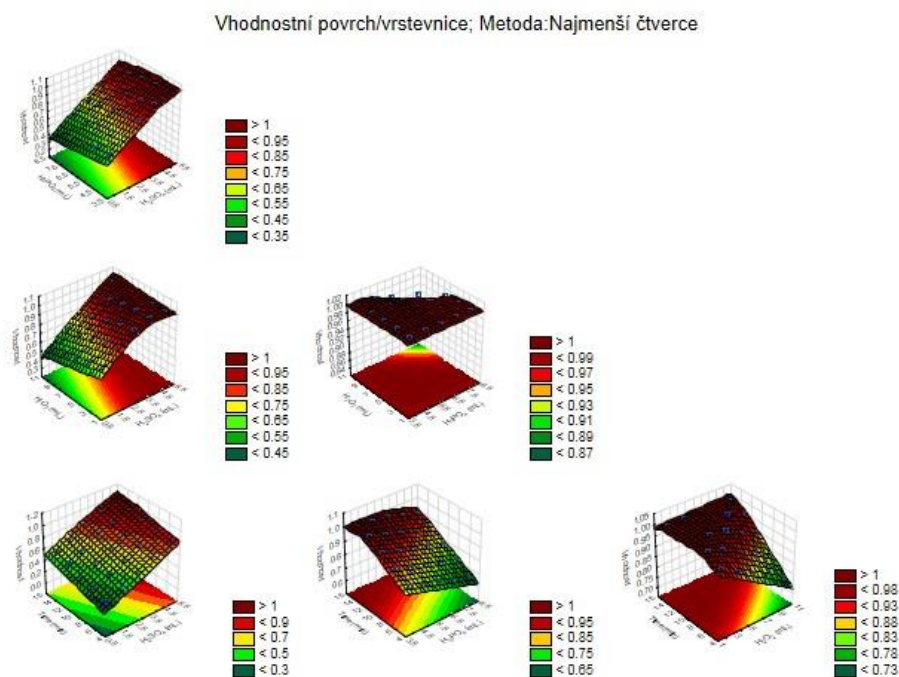
Pokus	Replika	Centr. bod	H₂SO₄ (mL)	H₃PO₄ (mL)	H₂O₂ (mL)	Čas (min)	Navážka (mg)	Uhlík (g kg⁻¹)
15	2	1	5	8	2	15	100	82,1774
7	1	1	1	8	10	5	100	562,5317
28	3	1	5	4	10	5	300	213,2384
26	3	1	5	8	2	15	100	110,1908
22	2	0	3	6	6	10	200	274,4036
6	1	1	5	46	10	5	300	219,3644
32	3	0	3	6	6	10	200	174,0523
23	3	1	1	4	2	15	300	191,0059
17	2	1	5	4	10	5	300	311,0109
5	1	1	1	4	10	15	100	394,4882
20	2	0	3	6	6	10	200	161,1156
9	1	0	3	6	6	10	200	324,7068
27	3	1	1	4	10	15	100	449,1786
25	2	1	1	8	2	5	300	470,8866
16	2	1	1	4	10	15	100	400,8997
33	3	0	3	6	6	10	200	126,0708
31	3	0	3	6	6	10	200	103,5620
1	1	1	1	4	2	15	300	219,2249
24	3	1	5	4	2	5	100	96,1232
21	2	0	3	6	6	10	200	91,3136
11	1	0	3	6	6	10	200	92,4278
19	2	1	5	8	10	15	300	129,6143
3	1	1	1	8	2	5	300	684,5057
18	2	1	1	8	10	5	100	671,5097
10	1	0	3	6	6	10	200	75,7451
2	1	1	5	4	2	5	100	84,1726



Obrázek 11 Paretův graf standardizovaných efektů



Obrázek 12 Profily předpovědi a vhodnost



Obrázek 13 Responsní plochy vhodnosti pro výsledky frakcionálního faktorového plánu

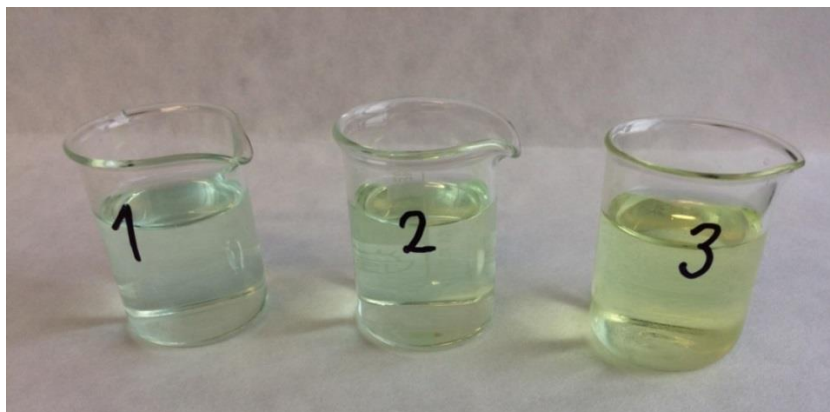
4.3 Ověření přesnosti, správnosti a aplikace metody pro analýzu reálných vzorků

Navržený postup mineralizace byl aplikován na další vzorky organických pigmentů: P.Y.192, P.Y.150, P.R.255 a suroviny pro výrobu DABIZ a HYNA.

Obrázek 11 přináší srovnání jednotlivých mineralizátů rozložených pomocí mikrovlnné mineralizace, postupem firmy Synthesia, a.s. a námi navrženým otevřeným rozkladem. Srovnáváme-li jednotlivé rozklady podle množství zbytkového uhlíku stanoveného pomocí metody ICP-OES, je nejnižších výsledků dosaženo pro vzorek č. 3 provedený podle postupu firmy Synthesia, a.s. ($6,4 \pm 0,9 \%$, $n = 3$). Vzorek č. 2 rozložený podle navrženého postupu mineralizace obsahoval $12 \pm 1,3 \%$, $n = 3$ a vzorek č. 1 rozložený pomocí MWD pak $28,5 \pm 4,6 \%$, $n = 3$. Obsah uhlíku v původním vzorku byl stanoven na $65,4 \pm 0,11 \%$, $n = 3$. Z uvedených výsledků je zřejmé, že účinnost námi navrženého postupu je oproti postupu stávajícímu o něco horší, nicméně uvedených výsledků je dosaženo za výrazně kratší doby rozkladu. V obou případech pak oba postupy dosahují lepších výsledků než MWD, důvodem je patrně odlišná volba reakčních činidel.

V rozložených vzorcích pigmentů a vzorcích rozložených pomocí mikrovlnné mineralizace byla provedena prvková analýza metodou FLAAS. Tyto výsledky byly

mezi sebou porovnány (viz tabulka 10). Z tabulky 10 je patrné, že mezi výsledky získanými oběma uvedenými metodami bylo dosaženo dobré shody. Navržený postup je účinný a reprodukovatelný.



Obrázek 11 Srovnání jednotlivých rozkladů pigmentu P.O. 68 (1 -MWD, 2 - rozklad f. Synthesia, a.s., 3 - optimalizovaný postup rozkladu)

Tabulka 10 Porovnání výsledků stanovení vybraných prvků po MWD mineralizaci a otevřeném rozkladu

Analyt	Pigment	Mikrovlákný rozklad		Otevřený rozklad	
		(mg kg ⁻¹) ^a	RSD (%) ^b	(mg kg ⁻¹) ^a	RSD (%) ^b
Cr	P.Y.192	34,5 ± 6,2	9,0	34,1 ± 3,5	5,2
	P.O.68	21,5 ± 3,8	8,8	21,8 ± 9,1	7,0
Fe	P.Y.192	891 ± 43	2,4	861 ± 36	2,1
	P.R.255	208 ± 8	5,0	196 ± 24	6,1
	P.Y.150	58,8 ± 4,0	3,4	60 ± 10	15
	P.O.68	73,1 ± 6	4,2	77,6 ± 2,4	1,6
Ni	P.Y.150	9,96 ± 0,13 ^c	0,63	9,7 ± 0,91 ^c	4,7
	P.O.68	10,3 ± 0,3 ^c	1,6	9,72 ± 0,32 ^c	1,7

^a ± 2 SD (n = 3).

^b Relativní směrodatná odchylka tří nezávislých stanovení.

^c Hodnota v %.

4.4 Detekční limity a meze stanovitelnosti

Hodnoty LOD a LOQ byly určeny dle doporučení komise IUPAC jako koncentrace odpovídající trojnásobku, respektive desetinásobku směrodatné odchylky, vypočítané na základě opakovaného měření ($n = 3$) slepého vzorku. Slepý pokus obsahoval použité rozkladné činidla (H_3PO_4 , H_2SO_4 a H_2O_2). Při výpočtu byla zohledněna navážka 250 mg a objem vzorku 25 mL. Dosažené detekční limity metody (viz tabulka 11) byly dostatečné pro stanovení *Fe*, *Ni* a *Cr* ve vybraných vzorcích organických pigmentů.

Tabulka 11 Detekční limity metody

Analyt	LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)
Fe	4,0	13,3
Ni	7,8	26,1
Cr	0,64	2,1

5 Závěr

Tato práce byla věnována optimalizaci postupu mineralizace organických pigmentů pro potřeby prvkové analýzy metodou FLAAS. Nejdříve byla pro otevřený rozklad testována různá reakční činidla a jejich směsi. Bylo zjištěno, že nejlépe se pigmenty rozkládají směsí 85% H_3PO_4 , 96% H_2SO_4 , 30% H_2O_2 . Dále byla provedena optimalizace podmínek mineralizace pomocí frakcionálního faktorového plánu, kde byl sledován vliv jednotlivých faktorů (objemy reakčních činidel, doba rozkladu a navážka) na účinnost rozkladu pigmentu. Pro ověření účinnosti rozkladu bylo provedeno měření obsahu zbytkového uhlíku v rozložených mineralizátech metodou ICP-OES. Jako nejúčinnější byl zvolen postup mineralizace s použitím 5 mL 85% H_3PO_4 + 5 mL 96% H_2SO_4 + 10 mL 30% H_2O_2 a dobou zahřívání 15 minut. Vliv navážky na rozklad byl na hladině významnosti 0,05 shledán statisticky bezvýznamným. Takto navržený postup byl aplikován pro reálné vzorky pigmentů (P.Y.192, P.Y.150, P.R.255) a suroviny pro výrobu (DABIZ a HYNA).

Pro ověření správnosti navrženého postupu byla provedena mineralizace vybraných vzorků pigmentů (P.Y.192, P.Y.150, P.R.255) a surovin pro výrobu (DABIZ a HYNA) pomocí mikrovlnné mineralizace a mineralizace podle firmy Synthesia, a.s.

Metoda mineralizace organických pigmentům, která je v současné době praktikována firmou Synthesia, a.s. umožňuje najednou rozložit tři vzorky pigmentu o jednotlivých navážkách přibližně 500 mg za cca 4 hodiny, což je velmi časově náročné. Při tomto rozkladu je nutné využívat rozkladných aparatur s chlazením a neustálý dohled laboranta na průběh mineralizace, protože kyselina chloristá je velmi výbušná kyselina.

Navrženým postupem rozkladu (Příloha 1) [57] lze za přibližně 40 minut rozložit najednou tři vzorky pigmentu o jednotlivé navážce cca 250 mg. Rozklad je možné provádět na elektrickém vařiči bez nutnosti dalšího chlazení. Navržený postup je tak výrazně bezpečnější, ekologicky i časově úspornější. Očekávat lze rovněž možnost využití navrženého postupu pro potřeby dalších analytických metod.

6 Literatura

- [1] Z. Šolc, M. Trojan: Speciální anorganické pigmenty I., Skriptum FCHT Pardubice, Pardubice, 1987, ISBN: 80-85113-39-2, 3-12
- [2] A.A. Tracton: Coatings Technology Handbook, Third Edition, CRC Press, Wroclaw, 2006, ISBN: 9781420027327, 78/1 - 78/23
- [3] W. Herbst, K. Hunger: Industrial Organic Pigments, Third edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2004, ISBN: 3-527-30576-9, 2-592
- [4] H. Zweifel, R.D. Maier, M. Schiller: Plastics Additives Handbook, Hanser, 2009, ISBN: 9783446408012, 834-880
- [5] P. T. Anastas, M. M. Kirchhoff: Introduction - Green Chemistry, Chemical Reviews, **107** (2007) 2167-2168
- [6] B. Weltz, M. Sperling: Atomic Absorption Spectrometry., Wiley-Vch Verlag GmbH, Uhlidingen, 2007, ISBN: 9783527611690, 5-21
- [7] J.E. Cattle, Atomic Absorption Spectrometry, Elsevier Science, 1986, ISBN: 9780080875538, 15-33
- [8] S.Q. Lomax, T. Learner: A Review of the Classes, Structures, and Methods of Analysis of Synthetic Organic Pigments, Journal of the American Institute for Conservation, **45** (2006) 107-125
- [9] Z. Hao, A. Iqbal: Some aspects of organic pigments, Chemical Society Reviews, **26** (1997) 203-213
- [10] L. Dušek: Organické pigmenty, Skriptum FCHT Pardubice, Pardubice, 2004, ISBN: 20-7194-635-4, 3-181
- [11] A.M. Paudyn, R.G. Smith: Determination of elements in paints and paint scrapings by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry using microwave assisted digestion, Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, **345** (1993) 695-700
- [12] *PubChem*, [online], Dostupné z: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>, [cit. 12.3. 2018]
- [13] S. Qu, H. Tian: Diketopyrrolopyrrole (DPP)-based materials for organic photovoltaics, Chemical Communications, **48** (2012) 3039-3051
- [14] H. M. Smith, R. Lenz: High Performance Pigments, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2002, ISBN: 9783527302048, 107
- [15] P.T. Anastas, M.M. Kirchhoff: Origins, Current Status, and Future Challenges of Green Chemistry, Accounts of Chemical Research, **35** (2002) 686-694
- [16] *EDTA*, [online], Dostupné z: <http://etad.com/en/>, [cit. 15.11. 2017]

- [17] P. Antoš, A. Kalendová, P. Rovnaníková, A. Goebel, M. Poledno, P. Rýšánek, Sborník: IX. Konference Pigmenty a Pojiva 9th Conference on Pigments and Binders, Chemagazín s.r.o., Hotel Jezerka, Seč, Česká republika, 11/2016 ISBN: 978-80-906269-1-1, 11
- [18] ECHA [online], Dostupné z: <https://echa.europa.eu/cs/home>. [cit. 15.11. 2017]
- [19] REACH, [online], Dostupné z: <http://www.reach.cz/>, [cit. 7.2. 2018]
- [20] H. Matusiewicz: Wet digestion methods, Elsevier, 2003, ISBN: 0166-526X, 193-233
- [21] M. Welna, A. Szymczycha-Madeja, P. Pohl: Quality of the Trace Element Analysis - Sample Preparation Steps, Intech Open Access Publisher, Wroclav, 2011, ISBN: 9789533076836, 53-70
- [22] P. Mader, E. Čurdová, E.: Metody rozkladu biologických materiálů pro stanovení stopových prvků, Chemické Listy, **91** (1997) 227-236
- [23] M. Hoenig, A.-M. de Kersabiec: Sample preparation steps for analysis by atomic spectroscopy methods: present status, Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, **51** (1996) 1297-1307
- [24] J. Kameníček, Z. Šindelář, R. Pastorek, F. Kašpárek: Anorganická chemie, Univerzita Palackého v Olomouci, Přírodovědná fakulta, Olomouc, 2006, 71-72
- [25] F.E. Smith, E.A. Arsenault: Microwave-assisted sample preparation in analytical chemistry, Talanta, **43** (1996) 1207-1268
- [26] A. Abu-Samra, J. Steven. Morris, S. R. Koirtiyohann: Wet ashing of some biological samples in a microwave oven, Analytical chemistry, **47** (1975) 1475-1477
- [27] K. J. Lamble, S. J. Hill: Microwave digestion procedures for environmental matrices . Critical Review, Analyst, **123** (1998) 103R-133R
- [28] Q. Jin, F. Liang, H. Zhang, L. Zhao, Y. Huan, S. Daqian: Application of microwave techniques in analytical chemistry, TrAC Trends in Analytical Chemistry, **18** (1999) 479-484
- [29] E. Krakovská, H. - M. Kuss: Rozklady v analytickej chémii - Súčasný stav a trendy, Viena Košice, Košice, 2001, ISBN: 80-88922-48-8, 5-192
- [30] L. Feng, L. Ma, J. Wang, H. Lu: Certification of reference materials for Cd, Cr, Hg and Pb in polypropylene, Analytical and Bioanalytical Chemistry, **396** (2010) 3051-3057
- [31] R.A. Bugallo, S.R. Segade, E.F. Gómez: Comparison of slurry sampling and microwave-assisted digestion for calcium, magnesium, iron, copper and zinc determination in fish tissue samples by flame atomic absorption spectrometry, Talanta, **72** (2007) 60-65
- [32] H. M. Kuss: Applications of microwave digestion technique for element analyses, **343** (1992) 788-793

- [33] *Firemní materiály*: Berghof, Reaction control Control of pressure and temperature, Německo
- [34] E. Jelínek: Moderní analytické metody v geologii, Skripta VŠCHT Praha, Praha, 2008, 1-77
- [35] *Firemní materiály*, CEM Corporation, Mars - General Guidelines to Assist with Microwave Digestion Method Development, USA, 2015
- [36] *Firemní materiály*: S.J. Mangum, Microwave Digestion – EPA Method 3052 on the Multiwave 3000 USA, 2009
- [37] *Firemní materiály*: Berghof, Speedwave Xpert - The Professional, Německo
- [38] *Firemní materiály*: Milestone, Milestone Ethods Up: High-Performance Microwave Digestion System, Dánsko, 2008
- [39] D.M. Goltz, K. Charleton, E. Cloutis, P. Grinberg, C. Collins: Identification of darkened pigments in cultural objects by graphite furnace atomic absorption spectroscopy and inductively coupled plasma-mass spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **22** (2007) 140-146
- [40] G. Fortunato, A. Ritter, D. Fabian: Old Masters' lead white pigments: investigations of paintings from the 16th to the 17th century using high precision lead isotope abundance ratios, *Analyst*, **130** (2005) 898-906
- [41] A. Mangone, L.C. Giannossa, C. Laganara, R. Laviano, A. Traini: Manufacturing expedients in medieval ceramics in Apulia, *Journal of Cultural Heritage*, **10** (2009) 134-143
- [42] M.J. Gázquez, J. Mantero, J.P. Bolívar, R. García-Tenorio, F. Vaca, R.L. Lozano: Physico-chemical and radioactive characterization of TiO₂ undissolved mud for its valorization, *Journal of Hazardous Materials*, **191** (2011) 269-276
- [43] R.G. Haverkamp, D. Kruger, R. Rajashekar: The digestion of New Zealand ilmenite by hydrochloric acid, *Hydrometallurgy*, **163** (2016) 198-203
- [44] E. Makarewicz, P. Cysewski, A. Michalik, D. Ziółkowska: Properties of acid or alkali treated cadmium pigments, *Dyes and Pigments*, **96** (2013) 338-348
- [45] B. Lejbt, N. Ospina-Alvarez, K. Miecznikowski, B. Krasnodębska-Ostręga: TiO₂ assisted photo-oxidation of wastewater prior to voltammetric determination of trace metals: Eco-friendly alternative to traditional digestion methods, *Applied Surface Science*, **388** (2016) 664-669
- [46] A.H. El-Sheikh, J.A. Sweileh, A rapid and simple microwave-assisted digestion procedure for spectrophotometric determination of titanium dioxide photocatalyst on activated carbon, *Talanta*, **71** (2007) 1867-1872

- [47] T. A. Lasheen: Sulfate digestion process for high purity TiO₂ from titania slag, **3** (2009) 155-160
- [48] P. Viñas, M. Pardo-Martínez, I. López-García, M. Hernández-Córdoba: Rapid Determination of Mercury in Food Colorants Using Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry with Slurry Sample Introduction, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **50** (2002) 949-954
- [49] N.M. HEPP, A.M. CARGILL, W.B. SHIELDS, Automated Microwave Digestion of Certifiable Color Additives for Determination of Mercury by Cold Vapor Atomic Absorption Spectrometry, *JOURNAL OF AOAC INTERNATIONAL*, **84** (2001) 117-122
- [50] S. Carter, A.S. Fisher, P.S. Goodall, M.W. Hinds, S. Lancaster, S. Shore: Atomic spectrometry update. Industrial analysis: metals, chemicals and advanced materials, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **24** (2009) 1599-1656
- [51] M. Cybulska, A. Jedraszka-Bomba, S. Kuberski, H. Wrzosek, *Methods of Chemical and Physicochemical Analysis in the Identification of Archaeological and Historical Textiles, Fibres & Textiles in Eastern Europe*, **16** (2008) 67-73
- [52] M. Budnar, M. Uršič, J. Simčič, P. Pelicon, J. Kolar, V.S. Šelih, M. Strlič: Analysis of iron gall inks by PIXE, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, **243** (2006) 407-416
- [53] *Firemní materiály*, Synthesia a. s., Postup mineralizace, Pardubice, 2017
- [54] *GBC Scientific Equipment* [online], Dostupné z: <http://www.gbcsce.com/products/aas/sensaa/>, [cit. 11.6. 2018]
- [55] *Firemní materiály*, GBC Scientific Equipment - Atomic Absorption SensAA Spectrometer, Austrálie, 2004
- [56] *Firemní materiály*, GBC Scientific Equipment, Inductively Coupled Plasma Integra XL Spectrometer, 2001
- [57] *Poster: 16th Czech - Slovak Spectroscopic Conference 2018* [online], Dostupné z: <http://16cssc2018.spektroskopie.cz/>, [cit. 16.6. 2018]

7 Příloha

Příloha 1 Poster prezentovaný na konferenci v Luhačovicích

Optimization of sample preparation procedure for the determination of metals in synthetic organic pigments using atomic absorption spectrometry method

Tereza ŠÍDOVÁ¹, Lenka HUSÁKOVÁ¹, Lenka MUSILOVÁ¹, Jan VYŇUCHAL², Vlasta LIŠKOVÁ²

¹Department of Analytical Chemistry, Faculty of Chemical Technology, Studentská 573 HB-D, 532 10 Pardubice, Czech Republic

²Synthesia, Inc., Semtín 103; 530 02 Pardubice; Czech Republic

E-mail of presenting author: tereza.sidova@upce.cz



Summary		Samples			
<p>Accurate and precise analysis of metals content is the key component to quality control in manufacturing and processing of synthetic organic pigments. The established process of sample preparation of pigments in the laboratory of Synthesia, Inc. is time-consuming (4 hours) and includes application of hazardous chemicals such as HClO₄. In this work simple and novel approach is described allowing facilitate the step of sample preparation and meets requirements of Synthesia, Inc. for advanced safety, superior performance and operational simplicity. Number of analytical reagents such as HNO₃, H₂SO₄, HCl, NH₄F, H₃PO₄, H₂O₂, etc. and their combinations were investigated for hot-plate digestion of various organic pigments. Mixture of H₃PO₄ and H₂SO₄ with subsequent addition of H₂O₂ was found to be the most efficient for this purpose. The digestion efficiency was evaluated on the basis of the determination of residual carbon content (RCC) by inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES). Fractional factorial design was employed to study the effects of sample mass, volume of analytical reagents and heating time onto digestion efficiency and for sample preparation optimization. The optimum digestion procedure (OD) were set as follows: 250 mg of sample were suspended in the solution of 5 mL of 85% (w/w) H₃PO₄ and 5 mL of 96% (w/w) H₂SO₄ and heated, after addition of 10 mL of 30% (w/w) H₂O₂, mixture were boiled for 15 minutes. Time required was reduced to about 40 minutes including weighting, reagents adding, boiling, cooling and transfer to the volumetric flask. Under optimum conditions 12 ± 1.3% (n = 3) of RCC was found as residue. The proposed method was successfully utilized for digestion some of azo-pigments (PY 150 and PO 68), heterocyclic (PY 192) and diketopyrrolopyrrole (PR 255) pigments and Fe, Ni and Cr were determined by flame atomic absorption spectrometry (FAAS). Furthermore, the results obtained using the proposed method were not significantly different with those corresponding to microwave-assisted digestion for Fe, Ni, and Cr in the pigment samples analyzed.</p>					

Optimized sample digestion				Instrumentation																					
250 mg sample PO 68	5 mL of 85% H ₃ PO ₄	5 mL of 96% H ₂ SO ₄	Heating	FAAS SensAA (GBC Scientific Equipment, Australia)																					
				<table border="1"> <thead> <tr> <th>Analyte</th> <th>λ (nm)</th> <th>d (nm)</th> <th>I (mA)</th> <th>Flame</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Fe</td> <td>248</td> <td>0.2</td> <td>7</td> <td>C₂H₂/Air</td> </tr> <tr> <td>Ni</td> <td>232</td> <td>0.2</td> <td>8</td> <td>C₂H₂/Air</td> </tr> <tr> <td>Cr</td> <td>357,9</td> <td>0.3</td> <td>6</td> <td>C₂H₂/Air</td> </tr> </tbody> </table>		Analyte	λ (nm)	d (nm)	I (mA)	Flame	Fe	248	0.2	7	C ₂ H ₂ /Air	Ni	232	0.2	8	C ₂ H ₂ /Air	Cr	357,9	0.3	6	C ₂ H ₂ /Air
Analyte	λ (nm)	d (nm)	I (mA)	Flame																					
Fe	248	0.2	7	C ₂ H ₂ /Air																					
Ni	232	0.2	8	C ₂ H ₂ /Air																					
Cr	357,9	0.3	6	C ₂ H ₂ /Air																					
10 mL of 30% H ₂ O ₂	15 minutes boiling	Digested sample	MWD x OD	Microwave oven Speedwave Xpert (Berghof, Germany)																					
				<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>1. step</th> <th>2. step</th> <th>3. step</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Temperature (°C)</td> <td>160</td> <td>190</td> <td>230</td> </tr> <tr> <td>Hold time (min)</td> <td>3</td> <td>3</td> <td>3</td> </tr> <tr> <td>Rise time (min)</td> <td>10</td> <td>5</td> <td>20</td> </tr> <tr> <td>Power (%)</td> <td>80</td> <td>80</td> <td>80</td> </tr> </tbody> </table>			1. step	2. step	3. step	Temperature (°C)	160	190	230	Hold time (min)	3	3	3	Rise time (min)	10	5	20	Power (%)	80	80	80
	1. step	2. step	3. step																						
Temperature (°C)	160	190	230																						
Hold time (min)	3	3	3																						
Rise time (min)	10	5	20																						
Power (%)	80	80	80																						

Optimization of digestion procedure using Fractional factorial design 2¹⁵⁻² + 1C (n=3)

Factor / Level	-1	0	+1
Sample weight	100 mg	200 mg	300 mg
Volume of H ₃ PO ₄ (85%)	4 mL	6 mL	8 mL
Volume of H ₂ SO ₄ (96%)	1 mL	3 mL	5 mL
Volume of H ₂ O ₂ (30%)	2 mL	6 mL	10 mL
Heating time	5 min	10 min	15 min

Pareto's Chart of standardized effect [2]

Predicted profiles plots and desirability

Result obtained from MWD digestion and proposed method				Comparison of MWD and OD procedure		Limit of detection and RCC		Acknowledgement																																														
Analyte	Pigment	MWD	OD			<table border="1"> <thead> <tr> <th>Analyte</th> <th>LOD (mg kg⁻¹)</th> <th>LOQ (mg kg⁻¹)</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>Fe</td> <td>4.0</td> <td>13.3</td> </tr> <tr> <td>Ni</td> <td>7.8</td> <td>26.1</td> </tr> <tr> <td>Cr</td> <td>0.64</td> <td>2.1</td> </tr> </tbody> </table>		Analyte	LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)	Fe	4.0	13.3	Ni	7.8	26.1	Cr	0.64	2.1	Financial support from the University of Pardubice is gratefully acknowledged (project no. SGS_2018_001).																																		
Analyte	LOD (mg kg ⁻¹)	LOQ (mg kg ⁻¹)																																																				
Fe	4.0	13.3																																																				
Ni	7.8	26.1																																																				
Cr	0.64	2.1																																																				
<table border="1"> <thead> <tr> <th>c (mg kg⁻¹)^a</th> <th>RSD (%)^b</th> <th>c (mg kg⁻¹)^a</th> <th>RSD (%)^b</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td colspan="4">Cr</td> </tr> <tr> <td>PY 192</td> <td>34.5 ± 6.2</td> <td>9.0</td> <td>34.1 ± 3.5</td> </tr> <tr> <td>PO 68</td> <td>21.5 ± 3.8</td> <td>8.8</td> <td>21.8 ± 9.1</td> </tr> <tr> <td>PY 150</td> <td>891 ± 43</td> <td>2.4</td> <td>861 ± 36</td> </tr> <tr> <td colspan="4">Fe</td> </tr> <tr> <td>PR 255</td> <td>208 ± 8</td> <td>5.0</td> <td>196 ± 24</td> </tr> <tr> <td>PY 150</td> <td>58.8 ± 4.0</td> <td>3.4</td> <td>60 ± 10</td> </tr> <tr> <td>PO 68</td> <td>73.1 ± 6</td> <td>4.2</td> <td>77.6 ± 2.4</td> </tr> <tr> <td>PY 150</td> <td>9.96 ± 0.13^c</td> <td>0.63</td> <td>9.7 ± 0.91^c</td> </tr> <tr> <td colspan="4">Ni</td> </tr> <tr> <td>PO 68</td> <td>10.3 ± 0.3^c</td> <td>1.6</td> <td>9.72 ± 0.32^c</td> </tr> </tbody> </table>				c (mg kg ⁻¹) ^a	RSD (%) ^b	c (mg kg ⁻¹) ^a	RSD (%) ^b	Cr				PY 192	34.5 ± 6.2	9.0	34.1 ± 3.5	PO 68	21.5 ± 3.8	8.8	21.8 ± 9.1	PY 150	891 ± 43	2.4	861 ± 36	Fe				PR 255	208 ± 8	5.0	196 ± 24	PY 150	58.8 ± 4.0	3.4	60 ± 10	PO 68	73.1 ± 6	4.2	77.6 ± 2.4	PY 150	9.96 ± 0.13 ^c	0.63	9.7 ± 0.91 ^c	Ni				PO 68	10.3 ± 0.3 ^c	1.6	9.72 ± 0.32 ^c	Content of residual carbon		Literature
c (mg kg ⁻¹) ^a	RSD (%) ^b	c (mg kg ⁻¹) ^a	RSD (%) ^b																																																			
Cr																																																						
PY 192	34.5 ± 6.2	9.0	34.1 ± 3.5																																																			
PO 68	21.5 ± 3.8	8.8	21.8 ± 9.1																																																			
PY 150	891 ± 43	2.4	861 ± 36																																																			
Fe																																																						
PR 255	208 ± 8	5.0	196 ± 24																																																			
PY 150	58.8 ± 4.0	3.4	60 ± 10																																																			
PO 68	73.1 ± 6	4.2	77.6 ± 2.4																																																			
PY 150	9.96 ± 0.13 ^c	0.63	9.7 ± 0.91 ^c																																																			
Ni																																																						
PO 68	10.3 ± 0.3 ^c	1.6	9.72 ± 0.32 ^c																																																			
Original sample PO 68: 65.4 ± 0.11 % RCC of OD: 12.0 ± 1.3 % RCC of MWD: 28.5 ± 4.6 % (n = 3)				[1] Brochure of Synthesia, Inc., SBU Pigments and Dyes, Organic pigments VERSAL for paints, plastic and printing inks, Pardubice. [2] Statistical software Statistica 12 (StaSoft, Inc., USA).																																																		

^a Mean ± 2 SD (n = 3).
^b Standard deviation of three independent measurements.
^c Value in %.