

TITULNÍ LIST

nečíslovat

ABSTRAKT

Stanovení anorganických forem arsenu, antimonu, selenu a telluru v přírodních vodách vyžaduje často v případě instrumentálních metod potřebu kvantitativní separace a zkoncentrování. Jako nejefektivnější metodou prekoncentrace je extrakce na tuhé fázi SPE (solid phase extraction).

Práce byla zaměřena na studium separace a prekoncentrace sledovaných mikroelementů na hydrofobních sorbentech, na bázi modifikovaného silikagelu Separon SGX C18, SGX C8, SGX CN, SGX NH₂, SGX RPS, SGX Phenyl a silně bazickém aniontoměniči SGX AX. V práci byl diskutován možný mechanismus sorpce v přítomnosti kationtových tenzidů benzyldimethyldodecylamonium bromidu (Ajatinu), benzyldimethyltetradecylamonium chloridu (Zefiraminu) a 1 – ethoxycarbonylpentadecyltrimethylamonium bromidu (Septonexu) s vybranými komplexotvornými organickými činidly především s 4-(2-pyridylazo)resorcinolem, 8-hydroxychinolin-5-sulfonovou kyselinou, 1,2-dihydroxybenzenem, 1-pyrrolidindithioátem amonným, diethyldithiokarbaminanem sodným a thiomocovinou.

Interakce iontových asociátů se sorbentem jeví komplikovaný charakter a nebyla doposud exaktně popsána, proto byla v práci věnována zvýšená pozornost kondicionaci sorbentu a byla podrobně studována sorpční účinnost systému bez přítomnosti a v přítomnosti vybraných tenzidů a organických činidel. Také byl sledován vliv pH sorbovaných roztoků, rychlosti a objemu kapaliny protékajícího sorbentem, výběru vhodného typu a objemu elučního činidla, testování eluční účinnosti. Byla úspěšně provedena sorpce z objemu 50 – 1000 ml, tak došlo ke 100 násobnému zvýšení prekoncentračního faktoru, čímž bylo možné použít ICP-AES pro koncentrace sledovaných mikroelementů v $\mu\text{g.l}^{-1}$ místo původních mg.l^{-1} . V práci byl také podrobně popsán vliv matrice a doprovodných prvků přítomných v reálných vzorcích vod na účinnost sorpčního procesu. Kromě vlivu makroelementů jako je Na, K, Ca, Mg, Al a Fe byl také studováno možné ovlivnění sorpce sledovaných mikroelementů také B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, Tl, V a Zn. Vliv aniontů nebyl prokázán. Po kvantitativní eluci byla organická rozpouštědla z eluentu odpařena pod IR lampami, odparek převeden do vodného roztoku a koncentrace sledovaných prvků stanoveny pomocí ICP-AES.

V práci byly také detailně popsány podmínky stanovení As, Sb, Se a Te metodou ICP-MS. Pro přímé stanovení těchto prvků byl podrobně studován vliv matričních prvků a multikomponentního standardu na intenzitu signálu bez přítomnosti a v přítomnosti vnitřních standardů germania a bismutu. I v tomto případě byla sledovaná možnost zkoncentrování mikroelementů na vybraném typu modifikovaného silikageu v přítomnosti kationtového tenzidu a vhodného organického činidla. Sorpce probíhala kvantitativně až z 500 ml, čímž došlo ke zvýšení prekoncentračního faktoru na 50. Tím bylo umožněno stanovit jednotky ng.l^{-1} sledovaných prvků.

Pro obě koncové metody byly vyhodnoceny jak teoretické tak praktické meze detekce pro reálné vzorky vod podle IUPACu.

Optimalizovaný postup sorpce byl aplikován na vybrané syntetické a reálné vzorky vod (vodovodní, povrchová sladkovodní, minerální a mořská). Výsledky získané sorpcí 1000 ml roztoku reálného vzorku na modifikovaném silikagelu a následným stanovením ICP-AES, byly porovnány s výsledky z měření na ICP-MS bez předchozí sorpce za použití metody standardních přídavek v přítomnosti vhodných vnitřních standardů. Srovnáním kalibračních závislostí v syntetické a reálné vodě a vyhodnocením spiků v těchto vodách byla také vyhodnocena chyba.

KLÍČOVÁ SLOVA: arsen, antimon, selen, tellur, prekoncentrace, modifikovaný silikagel, ICP-AES, ICP-MS

ABSTRACT

The determination of inorganic speciations of arsenic, antimony, selenium and tellurium in natural waters demands often separation and preconcentration. Solid phase extraction is a very effective method for these purposes.

In this paper the separation and preconcentration of these microelements is realised on the basis of modified silica Separon SGX C18, SGX C8, SGX CN, SGX NH₂, SGX Phenyl and strongly basic anion Exchanger SGX AX. The sorption was provided in the presence of cationic surfactants such as benzyldimethyl dodecylammonium bromide (Ajatin), benzyldimethyltetradecylammonium chloride (Zephyramine), 1-ethoxycarbonylpentadecyltrimethylammonium bromide (Septonex) and selected complexing agents 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR), 8-hydroxyquinoline-5-sulphonic acid (8-HQS), 1,2-dihydroxybenzene (PYR), ammonium 1-pyrrolidinecarbodithioate (APDC), sodium diethyldithiocarbamate (DTC) or thiourea(Thur). The interactions of the formed ion associate with the sorbent shows a complicated character which has not been cleared as yet. The previous conditioning of the sorbent plays an outstanding role. Thus, the sorption efficiency was studied in the presence and absence of surfactant and of selected organic complexing agents. Moreover, the influence of pH of the sorbed solution as well as the speed and the volume of the solution running through the sorbent and the type and volume of the eluent on the resulting sorption efficiency was evaluated. The sorption was successfully carried out from 50-1000 ml of solution which allows the 100 fold increase of the preconcentration factor and the determination of the microelements in $\mu\text{g.l}^{-1}$ instead of mg.l^{-1} by using the common ICP-AES. The influence of macroelements occurring in waters as well as B, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, V and Zn in comparable concentrations involve less than 5% error. After the quantitative elution of microelements, the organic solvents were evaporated under IR lamps prior to the determination by ICP-AES and ICP-MS.

The conditions for the direct determination of arsenic, antimony, selenium and tellurium in $\mu\text{g.l}^{-1}$ with ICP-MS were also described in detail in the absence and presence of internal standards Ge and Bi. However, even in this case the preconcentration on silica in the presence of surfactant and selected organic complexants was also tested. When the sorption was followed from 500 ml a 50 fold enrichment factor is reached and the sensitivity for the microelements is improved.

The direct determination and the sorption of microelements were applied on synthetic and real waters (drinking, surface, mineral and sea waters). Instrumental and practical detection limits for various water samples were evaluated according to IUPAC. The results from 1000 ml solution of real waters after sorption on modified silica and the final determination of microelements with ICP-AES were compared with those from ICP-MS without sorption using the method of standards addition in the presence of suitable internal standards.

By comparison of results for synthetic and real water samples the error of the determination of microelements was evaluated.

KEYWORDS: arsenic, antimony, selenium, tellurium, preconcentration, modified silica, ICP-AES, ICP-MS

URBÁNKOVÁ K. Multikomponentní extrakce a prekoncentrace mikrokoncentrací As, Sb, Se a Te na modifikovaný silikagel, stanovení na ICP-AES (ICP-MS) a aplikace na vzorky vod, Brno, 2008. 147 s. Disertační práce na Fakultě chemické Vysokého učení technického v Brně, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí disertační práce Prof. RNDr. Lumír Sommer, DrSc.

Prohlášení

Tímto prohlašuji, že jsem disertační práci vypracovala samostatně, a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citovala. Disertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího disertační práce a děkana FCH VUT.

.....
Kristýna Urbánková

Poděkování

Chtěla bych poděkovat mému školiteli Prof. RNDr. Lumíru Sommerovi, DrSc. za odborné rady, trpělivost, podporu a všestrannou pomoc při řešení této disertační práce, dále Doc. Miroslavu Fišerovi, CSc. za cenné konzultace na poli ICP-AES, Mgr. Jiřímu Machátovi, PhD. za ochotu a předání cenných znalostí při měření na ICP-MS a Ing. Evě Vitoulové PhD. za poskytnutou pomoc při řešení některých technických problémů.

OBSAH

1. ÚVOD	8
2. TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1. Výskyt a zastoupení sledovaných prvků ve složkách životního prostředí	9
2.1.1. Selen	9
2.1.2. Tellur	10
2.1.3. Arsen	10
2.1.4. Antimon	11
2.2. Toxikologické vlastnosti prvků	11
2.2.1. Selen	11
2.2.2. Tellur	12
2.2.3. Arsen	12
2.2.4. Antimon	12
2.3. Fyzikální a chemické vlastnosti prvků a jejich sloučenin	13
2.3.1. Volné prvky	13
2.3.2. Přehled sloučenin	14
2.3.3. Formy prvků v roztoku	15
2.3.3.1. Selen	15
2.3.3.2. Tellur	15
2.3.3.3. Arsen	16
2.3.3.4. Antimon	16
2.4. Spektrometrické a kombinované metody stanovení vybraných prvků	17
2.4.1. ICP-AES	17
2.4.1.1. Interference v ICP-AES	18
2.4.2. ICP-MS	19
2.4.2.1. Nespektrální interference	20
2.4.2.2. Spektrální interference	20
2.4.2.3. Řešení spektrálních interferencí	21
2.4.2.4. Kolizně-reakční cela v ICP-MS	21
2.5. Metody separace a prekoncentrace	23
2.5.1. Sorbent – pevná fáze	23
2.5.1.1. Polární sorbenty	24
2.5.1.2. Nepochární sorbenty	24
2.5.1.3. Sorbenty na bázi silikagelu pracující na iontové výměnném principu	24
2.5.2. Fáze procesu a možné procesy při sorpci	25
2.5.2.1. Kondicionace sorbentu	25
2.5.2.2. Vlastní sorpce anorganického analytu (zavádění vzorku na sorbent)	26
2.5.2.3. Výplach pevné fáze	26
2.5.2.4. Eluce	26
2.5.3. Prekoncentrace v komplexech s oniovými solemi a organickými činidly	27
2.5.3.1. Prekoncentrace s oniovými solemi	30
2.5.3.2. Problematika organických činidel dynamicky vázaných na sorbtech	30
3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	34
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	36
4.1. Použité chemikálie a roztoky	36
4.1.1. Standardy	36

4.1.2.	Tenzidy	36
4.1.3.	Organická činidla	37
4.1.4.	Ostatní chemikálie a roztoky	37
4.1.5.	Modelové vzorky vod.....	38
4.1.6.	Charakteristika reálných vzorků vod.....	38
4.2.	Sorbenty	40
4.3.	Použité přístroje.....	40
4.3.1.	ICP-AES	40
4.3.2.	Použitý přístroj ICP-MS	41
4.3.3.	Sorpční aparatura.....	43
4.3.4.	Ostatní použitá zařízení	43
4.4.	Pracovní postup sorpce.....	43
4.5.	Metodika vyhodnocení analytických výsledků	44
4.5.1.	Statistické vyhodnocení výsledků podle Deana a Dixona	44
4.5.2.	Vyhodnocení kalibračních křivek	44
4.5.2.1.	Test homogenity rozptylů.....	45
4.5.2.2.	Test linearity	45
4.5.2.3.	Posouzení kalibrační závislosti	46
4.5.3.	Výpočet meze detekce.....	46
4.5.3.1.	Mez detekce podle IUPAC	46
4.5.3.2.	Mez detekce z kalibrační křivky podle Grahama	47
4.5.3.3.	Mez detekce podle Millera	47
5.	VÝSLEDKY A DISKUSE	49
5.1.	Optimalizace pracovních podmínek ICP-AES.....	49
5.1.1.	Výběr spektrálních čar pro ICP-AES	49
5.1.2.	Vyhodnocení kalibračních křivek	51
5.1.3.	Vliv příkonu do plazmatu na intenzitu signálu	54
5.1.4.	Vliv přítomnosti tenzidů na intenzitu signálu	54
5.1.5.	Vliv přítomnosti organických činidel na intenzitu signálu	56
5.1.6.	Vliv minerálních kyselin na intenzitu signálu.....	58
5.1.7.	Vliv doprovodných prvků přítomných ve vodách.....	59
5.2.	Optimalizace pracovních podmínek ICP-MS.....	60
5.2.1.	Výběr vhodných izotopů jednotlivých prvků.....	60
5.2.2.	Měření kalibračních závislostí pro jednotlivé prvky.....	61
5.2.3.	Vyhodnocení kalibračních křivek	62
5.2.4.	Vliv přítomnosti tenzidu a organických činidel na intenzitu signálu.....	65
5.2.5.	Vliv různé koncentrace kyselin na intenzitu signálu.....	65
5.2.6.	Studium rušivých vlivů matričních prvků.....	66
5.3.	Optimalizace sorpčního procesu na sorbentu Separon SGX C18 a C8.....	69
5.3.1.	Sorpce v přítomnosti tenzidu.....	69
5.3.1.1.	Vliv pH na návratnost sorpce	72
5.3.1.2.	Sorpce z vyšších objemů v přítomnosti tenzidu.....	73
5.3.2.	Sorpce v přítomnosti PARu.....	74
5.3.2.1.	Vliv pH na sorpci v přítomnosti PAR	76
5.3.2.2.	Použití různých tenzidů v přítomnosti PAR.....	77
5.3.2.3.	Vliv objemu promývací kapaliny před elucí	78
5.3.2.4.	Optimalizace typu a objemu elučního činidla	78
5.3.2.5.	Vliv rychlosti průtoku sorbovaného roztoku na návratnost sorpce	81

5.3.3.	Sorpce v přítomnosti 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny a 1,2-dihydroxybenzenu	82
5.3.3.1.	Vliv pH na sorpci v přítomnosti 8-HQS a 1,2-dihydroxybenzenu.....	85
5.3.4.	Sorpce v přítomnosti thiosloučenin.....	86
5.3.4.1.	Vliv pH na sorpci v přítomnosti thiosloučenin	89
5.3.5.	Sorpce vybraných prvků z různého objemu	90
5.3.6.	Sorpce různých koncentrací vybraných prvků při konstantním objemu.....	93
5.4.	Studium sorpce na dalších typech sorbentu na bázi silikagelu	94
5.4.1.	Sorpce s na modifikovaných sorbentech různými organickými činidly	96
5.4.2.	Vliv pH na sorpci při použití ostatních druhů sorbentů	99
5.4.3.	Sorpce z vyšších objemů	101
5.4.4.	Sorpce mikrokonzentrací sledovaných prvků z konstantního objemu.....	102
5.5.	Optimalizace sorpce na aniontoměniči SGX AX.....	102
5.5.1.	Vliv pH na návratnost sorpce	103
5.5.2.	Vliv různé koncentrace HCl a HNO ₃ na eluci sledovaných mikroelementů.	105
5.5.3.	Vliv rychlosti kapaliny protékající sorbentem na návratnost sorpce	108
5.5.4.	Sorpce v přítomnosti organických činidel.....	109
5.5.5.	Sorpce vybraných prvků z různého objemu roztoku a různých koncentrací mikroelementů při konstantním objemu	111
5.6.	Sorpce přesně definovaných oxidačních stavů sledovaných mikroelementů	111
5.7.	Vliv vybraných prvků přítomných ve vodách v makrokoncentracích na účinnost sorpčního procesu.....	113
5.7.1.	Studium vlivu EDTA v sorbovaném roztoku.....	113
5.7.2.	Rušení sorpčního procesu mikroelementů kationty a anionty.....	114
5.8.	Optimalizace sorpce a stanovení na ICP-MS	116
5.9.	Vyhodnocení modelových a reálných vzorků vod na ICP-AES	120
5.9.1.	Vyhodnocení kalibračních roztoků	120
5.9.2.	Sorpce modelových a reálných vzorků vod a stanovení ICP-AES	122
5.10.	Vyhodnocení modelových a reálných vzorků vod na ICP-MS	127
5.10.1.	Vyhodnocení kalibračních roztoků	127
5.10.2.	Sorpce modelových a reálných vzorků vod a stanovení ICP-MS	131
6.	ZÁVĚR.....	134
7.	PŘEHLED LITERATURY	138
8.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	145
9.	PŘÍLOHY	146
9.1.	Životopis.....	146
9.2.	Přehled publikační činnosti a absolvovaných seminářů a konferencí.....	147

1. ÚVOD

V posledních desetiletích začal výrazně stoupat zájem o studium účinků jednotlivých prvků na životní prostředí. Stopové prvky a toxické kovy představují důležitý faktor životního prostředí, který se může pozitivně či negativně projevit v metabolických dějích v organismu. Ke kontaminaci jednotlivých složek životního prostředí širokým spektrem prvků dochází především činností člověka, v souvislosti s rozvojem průmyslu a zemědělství zejména v posledním století.

Selen patří mezi významné esenciální prvky, které hrají nezastupitelnou úlohu v metabolismu vyšších organismů a člověka. V životním prostředí existuje v celé řadě oxidačních stavů, které jeví rozdílné účinky. Tellur, arsen a antimon patří mezi toxické prvky, které se rovněž vyskytují v různých anorganických a organických formách s odlišnými toxickými vlastnostmi. Vzhledem k antropogenní činnosti člověka dochází k postupnému nárůstu koncentrací těchto prvků ve všech složkách životního prostředí, a proto je důležité jejich koncentrace sledovat.

Vzhledem k tomu, že obsahy těchto prvků však často nedosahují nebo nepřesahují jejich meze stanovitelnosti pro analytické metody, včetně ICP-AES, je vhodná předcházející separace a prekoncentrace. V této práci je studovaná separace a prekoncentrace využitím extrakce na pevnou fázi SPE (solid phase extraction) na mikrokolónkách modifikovaného silikagelu se sorbenty Separon SGX C18, SGX C8, SGX CN, SGX NH₂, SGX RPS, SGX Phenyl a silně bazickém aniontoměniči SGX AX při optimalizovaných podmínkách. Také je sledovaná možnost aplikace sorpce při stanovení sledovaných mikroelementů v různých typech přírodních vod s následným stanovením metodou ICP-AES případně ICP-MS.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Výskyt a zastoupení sledovaných prvků ve složkách životního prostředí

2.1.1. Selen [1 - 6]

Selen je v přírodě rozšířen velmi nerovnoměrně. Vyskytuje se ryzí nebo doprovází síru v jejich rudách, takže je minoritní složkou sulfidů mědi, stříbra, olova a rtuti. Také se nachází ve formě minerálů selenidů. Někdy se jako minerály nacházejí i oxidované formy tohoto prvku, např. $\text{MSeO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M – Ni, Cu, Pb) případně jako oxid SeO_2 . Relativní zastoupení v zemské kůře i ve vodách je velmi nízké. V zemské kůře je selen přítomen v koncentraci $0,05 - 0,09 \text{ mg.kg}^{-1}$. Nejvyšší koncentrace se nacházejí ve vyvěřelých sedimentárních horninách (i více než 1000 mg.kg^{-1}). V oblastech s takovým geologickým podložím je zvýšený obsah selenu v půdách a to $30 - 300 \text{ mg.kg}^{-1}$, zatímco normální hladina je v rozmezí $0,1 - 2,0 \text{ mg.kg}^{-1}$. V jednotlivých teritoriích existují oblasti s vyššími nebo naopak nízkými koncentracemi selenu v půdě. Např. v Číně jsou jak oblasti s nedostatkem, tak i s mimořádně vysokými koncentracemi. Průměrná koncentrace selenu se vyskytují v USA nebo Kanadě. Naproti tomu v některých evropských zemích (Finsko, Švýcarsko a Česká republika) jsou koncentrace v půdě velmi nízké ($< 0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$). Je-li určitá půda zemědělsky využívána pro pěstování plodin nebo pastvu, pak koncentrace selenu v plodinách a v tělech zvířat jsou charakteristické pro příslušnou oblast.

V mořské vodě je jeho koncentrace na hranici měřitelnosti analytickými technikami, obvykle je uváděna hodnota $0,09 \mu\text{g.l}^{-1}$ (obvykle rozmezí je $0,03 - 0,25 \mu\text{g.l}^{-1}$). V jezerních a říčních vodách se obsah selenu pohybuje od $0,02 \mu\text{g.l}^{-1}$ do $10 \mu\text{g.l}^{-1}$. Limitní koncentrace selenu v pitných vodách je $0,05 \text{ mg.l}^{-1}$.

Na selen jsou bohaté zejména mořské ryby, měkkýši a korýši (především ústřice a krevety), sladkovodní ryby a vnitřnosti jatečných zvířat. Relativně vysoký obsah mají také vejce (žloutek). Obsah v mléce, mléčných výrobcích a mase je závislý na výživě zvířete. Koncentrace selenu v ovoci a zelenině s výjimkou česneku ($0,03 - 0,14 \mu\text{g.kg}^{-1}$ v ČR) je velmi nízká ($< 0,02 \mu\text{g.kg}^{-1}$). V rostlinách silně akumulujících selen je tento prvek přítomen převážně ve formě volných selenových aminokyselin a peptidů. V česneku patří k hlavním složkám selenocystein. Přehled vybraných anorganických a organických forem selenu:

Seleničnan	SeO_3^-
Selenan	SeO_4^{2-}
selenocystein	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{COO}^-) - \text{CH}_2\text{SeH}$
selenocystin	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{COO}^-) - \text{CH}_2\text{Se} - \text{Se} - \text{CH}_2 - \text{CH}(\text{COO}^-) - \text{H}_3\text{N}^+$
selenomethionin	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{COO}^-) - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{Se} - \text{CH}_3$
Se-methylselenocystein	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}(\text{COO}^-) - \text{CH}_2 - \text{Se} - \text{CH}_3$
γ -Glutamyl-Se-methylselenocystein	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CO} - \text{NH} - \text{CH}(\text{COO}^-) - \text{CH}_2 - \text{Se} - \text{CH}_3$

2.1.2. Tellur [1, 7]

Množství telluru v zemské kůře je velmi nízké. Odhaduje se, že jeho obsah kolísá v rozmezí 0,001–0,005 mg.kg⁻¹. Tellur se vyskytuje ryzí nebo doprovází síru v jejich rudách. Rovněž se nachází ve formě minerálů, hlavně telluridů, které obvykle doprovázejí sulfidy chalkofilních prvků (např. Ag, Au, Cu, Cd, Zn, ...). Někdy se jako minerály nacházejí i oxidované formy tohoto prvku, např. PbTeO₃, Fe₂(TeO₃).2H₂O a také oxidy jako tellurit TeO₂. Anorganické a organické formy telluru jsou analogické jako u selenu. Jedná se především o TeO₄²⁻, TeO₃²⁻, Te₂(CH₃)₂, Te-cystein, Te-cystin a Te-methionin. V mořské vodě je koncentrace pouze 0,3 µg.l⁻¹.

2.1.3. Arsen [2, 4, 6, 8-12]

Arsen není v zemské kůře příliš hojně zastoupen (1,8 mg.kg⁻¹), když tvoří hlavní složku některých minerálů. Je známo přes 200 minerálů a jsou rozšířeny o celém světě a v malém množství byl arsen nalezen také ve volném stavu. K běžným minerálům patří dva sulfidy realgar As₄S₄ a auripigment As₃S₃ a oxid arsenolit As₂O₃. Další skupinu tvoří arsenidy Fe, Co, Ni a podvojně a směsné sulfidy a arsenidy těchto kovů. Některé sloučeniny arsenu (chlorokomplexy, chloridy) jsou těkavé, a tudíž významně přispívají ke znečištění atmosféry. Je odhadováno, že emise jsou 120 000 tun za rok, přičemž většina je přírodního původu (požáry, vulkanická činnost, zvětrávání hornin). V důsledku antropogenní činnosti se vyskytují zvýšené koncentrace převážně v okolí elektráren, dolů a spaloven (popílků v ČR obsahují 40 – 100 mg.kg⁻¹ arsenu). Zvýšený obsah byl zaznamenán na Slovensku v oblastech hnědouhelných pánví.

Koncentrace arsenu v mořské vodě se pohybuje většinou v rozmezí 1 – 2 µg.l⁻¹ a v neznečištěných povrchových a spodních vodách 1 – 10 µg.l⁻¹. Zvýšený obsah ve vodách (100 – 5000 µg.l⁻¹) se vyskytuje v průmyslových oblastech a v oblastech s tektonickou aktivitou. Nejvyšší obsahy byly nalezeny v Mexiku, Chile, USA (Kalifornie, Nevada) a Číně. Limitní koncentrace v pitné vodě je pro arsen 0,01 mg.l⁻¹.

Vysoké koncentrace arsenu jsou charakteristické pro mořské ryby a zvláště mořské korýše a měkkýše (krevety 3,2 – 26 mg.kg⁻¹, humr 1,5 – 122 mg.kg⁻¹). Zde je ale převážná část arsenu obsažena v téměř netoxických organických sloučeninách jako je arsenobetain a arsenocholin. Z potravin rostlinného původu se vyšší množství arsenu (mg.kg⁻¹) vyskytují v ovsu. Některá vína také obsahují vyšší množství arsenu (běžná koncentrace ve víně je 0,002 – 0,1 mg.l⁻¹). Zvýšený obsah se vyskytuje tam, kde byly použity pesticidy na bázi arsenu a také může být hojně zastoupen v naplaveninách některých řek (Ganga, Indus). Přehled vybraných anorganických a organických forem arsenu:

kyselina arsenitá	OH-As(OH) ₂
kyselina arseničná	O=As(OH) ₃
monomethylarseničná kyselina	CH ₃ AsO(OH) ₂
dimethylarseničná kyselina	(CH ₃) ₂ AsO(OH)
oxid trimethyl arseničný	(CH ₃) ₃ AsO
arsenobetain	(CH ₃) ₃ As-CH ₂ -COOH
arsenocholin	(CH ₃) ₃ As-CH ₂ -CH ₂ -OH

2.1.4. Antimon [6,8,13]

Antimon se v přírodě vyskytuje především ve formě sulfidů, případně oxidů ve formách Sb (III) a Sb (V). Obsah antimonu v zemské kůře je velice nízké ($0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$). Nejdůležitější sloučeninou, která se vyskytuje ve velkém množství převážně v Číně, Jižní Africe, Mexiku či Chile, je antimonit Sb_2S_3 . Důležitým průmyslovým zdrojem antimonu jsou polymetalické rudy obsahující Pb, Cu, Ag a Hg. V malých množstvích jsou známy také oxidické minerály, které vznikly zvětráváním, např. antimonový květ Sb_2O_3 nebo cervantit Sb_2O_4 . Objevují se i zprávy o nálezích nepatrných množství volného antimonu. Obsah v půdě se pohybuje v rozmezí $0,1 - 10 \text{ mg}$ na sušinu. V přírodních sladkých vodách se jeho obsah pohybuje kolem $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ a v mořské vodě byly nalezeny hodnoty velmi nízké v rozmezí $0,1 - 0,3 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$. Limitní koncentrace v pitné vodě je $0,006 \text{ mg.l}^{-1}$. Koncentrace v ovzduší v průmyslových zónách bylo zaznamenáno v množství $1 - 55 \text{ ng.m}^{-3}$.

2.2. Toxikologické vlastnosti prvků

2.2.1. Selen [3 – 5,21]

Selen je jednak prvkem esenciálním, ale zároveň i toxickým. Toxické dávky jsou jen o něco málo vyšší než dávky nezbytné pro správné fungování organismu. Esencialita selenu byla prokázána v roce 1957, kdy byla zjištěna přítomnost selenu v tzv.faktoru 3, který zabráňuje nekróze jater u krys. Selen jako součást glutathionperoxidasy umocňuje biologické účinky vitamínu E a zajišťuje ochranu proti oxidačnímu poškození biologických struktur. V nedávné době byl objeven další selenoenzym jodthyronin-5'-deiodasa, který významně vstupuje do metabolismu jodu a hormonů štítné žlázy. Selen se také podílí na detoxikaci některých kovů (např. Cd, Pb, Hg) a snižuje tak jejich toxicitu.

Příznaky otravy se mohou objevit již při dávkách, které jsou dvacetinásobkem doporučené denní dávky ($1 - 2 \text{ mg}$, smrtelná dávka je 1 g seleničitanu sodného). Chronická expozice člověka zvýšeným dávkám se projevuje záněty dýchacích cest, edémem plic, krvácivostí, kožními změnami a depresemi. Charakteristický je česnekový dech, jehož nositelem je dimethyldiselenid ($\text{CH}_3\text{SeSeCH}_3$) a kovová chuť v ústech. Ve vážných případech se objevuje žloutenka, zvýšená kazivost zubů, cirhóza jater, selhání ledvin.

Příjem potravy obsahující méně než $0,1 \text{ mg.kg}^{-1}$ tohoto prvku bude mít za následek deficit selenu, kdežto příjem potravy obsahující více než 1 mg.kg^{-1} selenu povede k toxickým projevům. Nejvyšší příjem selenu je orální cestou. Účinnost absorpce selenu v gastrointestinálním traktu člověka je dosti vysoká, ale je závislá na přítomné formě (selenomethionin $95 - 97 \%$, zatímco seleničitan $44 - 76 \%$). Dalším možným vstupem selenu do těla je vdechnutím, nebo přes kůži. Vstřebaný selen je v krvi částečně přijímán krevními buňkami, částečně transportován ke tkáním krevní plazmou, která obsahuje specifický selenoprotein. Nejvyšší koncentrace selenu v těle je v ledvinách ($0,2 - 1,5 \text{ mg.kg}^{-1}$), játrech ($0,24 - 0,4 \text{ mg.kg}^{-1}$), vlasech ($0,6 - 6,0 \text{ mg.kg}^{-1}$) a kostech ($1 - 9 \text{ mg.kg}^{-1}$). Z těla je vylučován z větší části (cca 60%) močí. Hlavní sloučenina selenu v moči je trimethylselenonium. Část je vylučována také plícemi ve formě těkavých sloučenin. Doporučená denní dávka selenu pro děti se pohybuje v rozmezí $10 - 40 \text{ } \mu\text{g}$ (v závislosti na věku), pro dospělé muže $70 \text{ } \mu\text{g}$, pro ženy pak $55 \text{ } \mu\text{g}$ (těhotné až $75 \text{ } \mu\text{g}$). V ČR je vzhledem ke stopovým koncentracím v půdě obsah selenu v potravinách velmi nízký a denní příjem se odhaduje pouze na $25 - 40 \text{ } \mu\text{g}$.

2.2.2. Tellur [9, 11, 12, 13, 21]

Toxikologické vlastnosti telluru nejsou dostatečně prozkoumány. Z toxikologického hlediska je tellur podobný selenu. V některých případech jsou dokonce jeho sloučeniny jedovatější než analogické sloučeniny selenu. Jeho sloučeniny jsou hepatotoxické a neurotoxické. Otravu provází cyanosa. Při otravě je důležitým průvodním jevem česnekový zápach dechu postiženého. Při akutních otravách dochází k žaludečním potížím, bolestem hlavy, závratím, celkové slabosti provázené výrazným zrychlením tepu i dechu. Při chronických otravách se projevují u postiženého žaludeční potíže, průjmy střídající se se zácpou, v poslední době se také uvádí tremor končetin. Po intoxikaci oxidem telluričitým jsou uváděny jako typické příznaky selhání ledvin a nekroza jater. Při otravách telluričitanem sodným, případně draselným jsou popsány otravy po 2 g končící klinickou smrtí.

2.2.3. Arsen [10, 12, 18]

Arsen je jedním z nejstarších anorganických jedů. V dnešní době největší riziko vzniku intoxikace představuje inhalace a absorpce ze sliznice. Resorpce anorganických sloučenin arsenu v gastrointestinálním traktu je asi 90 %. Organické sloučeniny arsenu obsažené např. v rybách se zřejmě resorbují úplně. Toxicita závisí na rozpustnosti ve vodě a klesá v pořadí: $\text{AsH}_3 > \text{AsO}_3^{3-}$ resp. $\text{As}_2\text{O}_3 > \text{AsO}_4^{3-} > \text{monomethylarseničná kyselina} > \text{dimethylarseničná kyselina} > \text{arsenobetain} \approx \text{arsenocholin}$.

Při příjmu arsenem kontaminované potravy je absorpce tohoto kovu z GIT sice rychlá, ale nedokonalá. Značná část zůstává v potravě vázána na organické látky a tato frakce je málo toxická. Arsen poměrně dobře prochází přes placentu. Sloučeniny arsenu jsou metabolizovány metylací na monomethyl-, dimetyl- sloučeniny, na kyselinu dimethylarsinovou a kyselinu methylarsonovou a ty jsou pak vylučovány močí. Při inhibici detoxikačního procesu dochází k retenci arsenu v játrech, kostech, nehtech a vlasech. Arsen alteruje celé enzymové systémy (váže se na SH skupiny proteinů, nahrazuje v některých biochemických pochodech fosfor, vyvolává poškození stěny cév)

Akutní otrava po požití se projevuje prudkou gastroenteritidou (nausea, zvracení, kolikové bolesti, krvavý průjem) s následnou dehydratací vedoucí k oběhovému selhání. Rovněž se dostavuje nedostatečné prokrvení mozku přičemž smrt může nastat paralýzou CNS. Smrtelná dávka oxidu arsenitého je 70 – 180 mg. Po inhalačním vniknutí arsenu do organismu dochází k respiračním problémům (bolesti na hrudníku, dráždivý kašel, bronchitida). Při dlouhodobé expozici jsou příznaky rozmanité. Projevuje se ztrátou tělesné hmotnosti, zvýšenou slinivostí, zhoršením zraku, otoky, ekzémy pod. Mohou se objevit hematologické a neurologické změny. Jako pozdní účinek arsenu se uvádí karcinogenita, mutagenita a teratogenita.

2.2.4. Antimon [13, 19]

Příznaky akutní i chronické otravy antimonem se podobají symptomatologii otravy arsenem. Akutní toxicita je charakterizována bolestmi v břiše, zvracením, průjmem, dehydratací a bolestmi ve svalch. U exponovaných osob se mohou projevit i příznaky dráždění nosohltanu, hrtanu a spojivek. Později se dostaví dýchací potíže, které vedou k dušnosti, bolesti na hrudníku a v nohách. Antimon způsobuje dráždění trávicího ústrojí

dříve než stejné dávky arsenu, zvracení je proto u otravy antimonem významným příznakem. Případy akutní otravy antimonem u člověka jsou poměrně vzácné, většinou jde o nešťastné náhody. Nejčastější jsou otravy profesionální např. při spalování pigmentů obsahujících oxid antimonitý.

Při chronické otravě jsou popisovány záněty dásní, dutiny ústní, modrý lem na dásních, poruchy trávení, neurotické příznaky jako je neklid, závratě a výrazné hubnutí. Značná pozornost byla věnována projevům poškození dýchacích cest a plic, protože při profesionální expozici jsou nejvýznamnější branou vstupu antimonu do organismu. Kožní erupce nazývané antimonové skvrny jsou projevem kontaktní alergie a mají přechodný charakter. Vyskytují se na místech se zvýšeným pocením a na místech vystavených působení prachu a sálavému teplu.

2.3. Fyzikální a chemické vlastnosti prvků a jejich sloučenin [1, 7, 8, 20]

2.3.1. Volné prvky

Selen a tellur se řadí k nejtěžším prvkům skupiny VI. A. Elementární selen se vyskytuje v několika krystalických formách. Je známo nejméně 6 různých alotropických modifikací selenu: tři červené monoklinické polymorfní formy (α , β a γ), šedá, „kovová“, hexagonální krystalická forma, červený amorfni selen a konečně sklovitý černý selen. Tellur je za normálních podmínek stálý stříbřitě lesklý a poměrně křehký kov, který existuje pouze v jedné krystalické modifikaci. Selen má 6 stabilních izotopů, z nichž nejtěžší, ^{82}Se je zářič β^- s extrémně dlouhým poločasem rozpadu ($1,4 \cdot 10^{20}$ let). Nejhojněji zastoupen je pak izotop ^{80}Se . Tellur má 8 stálých izotopů, z nichž nejrozšířenější jsou ^{130}Te , ^{128}Te a ^{125}Te .

Arsen a antimon patří do V. A skupiny periodické tabulky prvků. Arsen má jen jeden stabilní izotop a v přírodních zdrojích tohoto prvku je proto izotopické zastoupení tohoto nuklidu (^{75}As) 100 %. Antimon má dva stabilní izotopy a oba se vyskytují v přibližně stejném zastoupení (^{121}Sb , ^{123}Sb). Oba tyto prvky existují v několika alotropických modifikacích. Ze tří krystalických forem arsenu je nejběžnější kovový, šedý arsen (α -modifikace), který je při normální teplotě nejstálější. V plynné fázi tvoří arsen tetraedrické molekuly As_4 . Další modifikací je ϵ -As, který se vyskytuje jako minerál arsenolamprit. Antimon existuje kromě α -modifikace v pěti dalších modifikacích: žlutý, černý, explozivní, modifikace I a modifikace II s hexagonálním uspořádáním atomů.

Selen a tellur patří mezi reaktivní a slučují se s většinou prvků přímo a v řadě případů již za obyčejné teploty. Slučují se s halogeny, kyslíkem a mnoha dalšími nekovy i kovy. Za zvýšené teploty podléhají také oxidaci koncentrovanou kyselinou dusičnou, chlorovodíkovou či sírovou.

Arsen špatně reaguje s vodou, roztoky hydroxidů a neoxidujícími kyselinami. Zředěnou kyselinou dusičnou se však oxiduje na kyselinu trihydrogenarsenitou. Horká koncentrovaná kyselina sírová jej oxiduje na As_4O_6 . Zředěné kyseliny nepůsobí na antimon, s koncentrovanými oxidujícími kyselinami však antimon reaguje snadno, např. s koncentrovanou kyselinou dusičnou za vzniku hydratovaného Sb_2O_5 , se směsí HCl a HNO_3 (3 : 1) za vzniku roztoku SbCl_5 a s horkou kyselinou sírovou za vzniku soli $\text{Sb}_2(\text{OH}_4)_3$.

V kyselém (0,4 – 6 mol.l⁻¹ HCl) nebo alkalickém prostředí probíhá redukce As(III) , Sb(III) , Se(IV) a Te tetrahydroboritanem BH_4^- . Se(VI) je nejdříve nutné koncentrovanou HCl

převést na Se(IV), až poté reaguje s BH_4^- . Je také možná redukce Zn v H_2SO_4 , nebo KI s SnCl_2 v HCl .

2.3.2. Přehled sloučenin

Podobně jako jiné binární hydridy mají H_2Se a H_2Te charakter slabých kyselin. Od hydridů odvozujeme jejich soli, selenidy a telluridy, ve kterých jsou aniony Se^{2-} a Te^{2-} spojeny s kationy do krystalových mřížek. Ale i tak nejde o zcela typické iontové sloučeniny, nýbrž o sloučeniny, v porovnání s oxidy, se značným podílem kovalentní vazby. AsH_3 a SbH_3 jsou mimořádně jedovaté, tepelně nestálé plyny, které snadno oxidují na As_2O_3 , respektive Sb_2O_3 a vodu. Při zahřívání s kovy tvoří AsH_3 arsenidy, SbH_3 antimonidy.

U selenu a telluru je znám velký počet chloridů a bromidů, ve kterých jsou atomy těchto chalkogenů většinou v oxidačním stavu I, II nebo IV. Oxidační stav VI je znám pouze u fluoridů typu MF_6 . Binární jodidy byly popsány pouze u telluru nikoli u selenu. Tvoří jak nižší halogenidy tak tetrahalogenidy, hexahalogenidy i halogenidové komplexy.

U arsenu a antimonu jsou kromě chloridů a bromidů známé rovněž jodidy. Mnohé z trihalogenidů snadno hydrolyzují, v bezvodém prostředí s nimi však lze pracovat bez potíží. Trihalogenidy jsou silnými akceptory halogenidových iontů, a proto byly izolovány četné komplexy s širokým rozmezím složení např. $[\text{M}^{\text{III}}\text{X}_4]^-$, $[\text{M}^{\text{III}}\text{X}_5]^{2-}$, $[\text{M}^{\text{V}}\text{X}_6]^-$ nebo $[\text{M}_2^{\text{III}}\text{X}_9]^{3-}$. Neutrální halogenidy jsou značně těkavé. Známá je i řada pentahalogenidů.

Monooxidy SeO a TeO existují krátkodobě v plameni a není možné je izolovat v pevném stavu. SeO_2 je velmi dobře rozpustný ve vodě na kyselinu seleničitou. Jako trimetr $\text{Se}^{\text{VI}}\text{O}_3$ je relativně nestabilní a velmi dobře se rozpouští v H_2SO_4 , ve které se chová jako slabá báze. TeO_2 existuje ve dvou modifikacích, jako romboický minerál tellurit ($\beta\text{-TeO}_2$) a syntetický paratellurit ($\alpha\text{-TeO}_2$). Je méně těkavý než SeO_2 a ve vodě prakticky nerozpustný. Selen je velmi neochotně zvyšuje své oxidační číslo na VI. Tato neochota souvisí se skutečností, že SeO_3 je ve srovnání s SeO_2 termodynamicky nestálý a snadno se rozkládá. TeO_3 existuje v α a β modifikaci, která je stálejší.

Sloučeniny, které mají charakter hydroxidů nebo oxykyselin, známe u selenu a teluru pro oxidační stavy IV a VI. H_2SeO_3 je pro neochotu selenu k tvorbě dvojných vazeb kyselinou velice stálou. Méně stálá kyselina telluričitá je známá pouze ve vodném roztoku. Ve všech chemických reakcích ji zastupuje TeO_2 . Kyselina selenová je obdobou kyseliny sírové, se kterou ji spojuje nejen struktura, ale také existence dvou řad solí: HSeO_4^- a SeO_4^{2-} . Od kyseliny sírové se naopak liší tím, že je slabší a méně stálá a snadno dochází k redukci na Se (IV). Kyselina hydrogentellurová Te(OH)_6 se liší stechiometrií a tedy i strukturou. Je to mimořádně slabá kyselina.

Se zvětšující se kyselostí od M^{III} k M^{V} je obtížné rozlišit některé oxidy od jejich tzv. hydratovaných forem (hydratované oxidy, hydroxidy, kyseliny a jejich soli). Plynné formy As_4O_6 a Sb_4O_6 mají molekulový charakter, zatímco v pevné fázi mohou existovat (v závislosti na podmínkách) také v polymerní řetězové nebo síťovité podobě, kterou vystihují vzorce As_2O_3 a Sb_2O_3 . As_2O_3 vystupuje vůči vodě (a tím spíše hydroxidům) jako oxid kyselý a poskytuje příslušnou kyselinu arsenitou resp. trihydrogenarseničnou případně jejich soli. Kyselina antimonitá a její soli nejsou dostatečně definovány. Také kyselinu antimoničnou neznáme. Antimoničnany mají rozmanité složení včetně solí obsahující anion $[\text{Sb(OH)}_6]^-$.

2.3.3. Formy prvků v roztoku

2.3.3.1. Selen [1, 20]

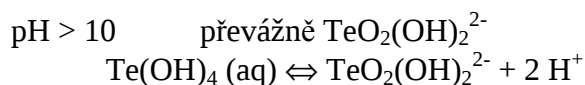
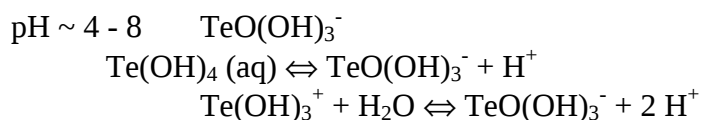
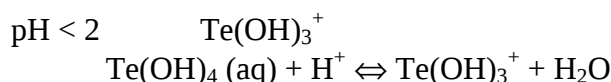
Selen ve formě H_2Se je téměř nerozpustný. Je nestabilní a ve vodném roztoku se rozpadá podle rovnice $\text{H}_2\text{Se (aq)} \rightleftharpoons \text{HSe}^- + \text{H}^+$. V zásaditém prostředí pak HSe^- reaguje následovně $\text{HSe}^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Se}_2^{2-}$.

Převládající specií Se (IV) ve vodách o $\text{pH} < 2$ je kyselina seleničitá H_2SeO_3 (SeO(OH)_2). Při pH v rozmezí 3 – 8 se vyskytuje forma HSeO_3^- je-li $\text{pH} > 8$ převládá pak SeO_3^{2-} . Rovněž byla popsána dimerní forma této kyseliny, a to $\text{H}_4\text{Se}_2\text{O}_6$.

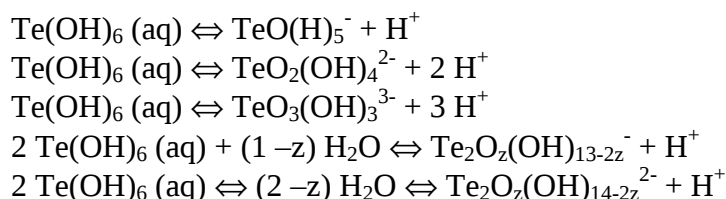
Roztok kyseliny selenové H_2SeO_4 ($\text{SeO}_2(\text{OH})_2$) je velmi podobný roztoku kyseliny sírové, je však silnějším oxidačním činidlem a jsou-li v roztoku přítomny Mo (VI), Cr (VI) a Cr (III) dochází ke vzniku komplexů.

2.3.3.2. Tellur [1,14, 20]

TeO_2 je málo rozpustný ve vodě a velmi slabou kyselinou. U specií čtyřmocného telluru nebyla v roztocích potvrzena přítomnost kyseliny telluričité jako takové. V závislosti na pH se vyskytují následující formy:

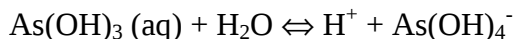


Šestimocný tellur existuje při $\text{pH} < 7$ ve vodných roztocích ve formě kyseliny orthotellurové Te(OH)_6 . Při $\text{pH} 7 - 11$ existuje v disociované formě TeO(H)_5^- a v rozmezí $\text{pH} 11 - 13$ jako $\text{TeO}_2(\text{OH})_4^{2-}$. Může dojít k protonizaci při $\text{pH} > 13$ byla prokázána forma $\text{TeO}_3(\text{OH})_3^{3-}$. Rovněž byly v roztocích zjištěny formy $\text{Te}_2\text{O}_z(\text{OH})_{13-2z}^-$ a $\text{Te}_2\text{O}_z(\text{OH})_{14-2z}^{2-}$.



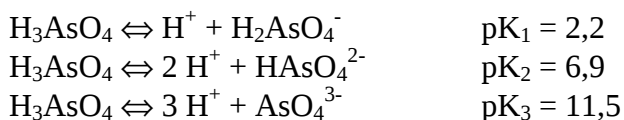
2.3.3.3. Arsen [8, 20]

Ve zředěných roztocích existuje As (III) jako monomerní specie $\text{As}(\text{OH})_3$, $\text{As}(\text{OH})_4^-$, $\text{AsO}_2\text{OH}^{2-}$ a AsO_3^{3-} . V neutrálních nebo kyselých roztocích je převládající částicí pravděpodobně pyramidální $\text{As}(\text{OH})_3$, „kyselina trihydrogenarsenitá“, která nebyla nikdy izolována. V zásaditých roztocích spektroskopická měření ukazují na přítomnost takových iontů, jako $\text{AsO}(\text{OH})_2^-$, $\text{AsO}_2(\text{OH})^{2-}$ a AsO_3^{3-} , které odpovídají postupné deprotonizaci H_3AsO_3 . Kyselina trihydrogenarsenitá je velice slabá kyselina, srovnatelná s kyselinou trihydrogenboritou. Disociační konstanta této kyseliny pK_A je výsledkem následující reakce:



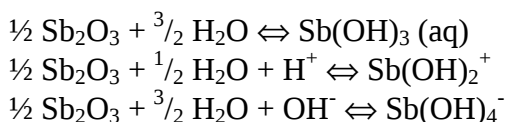
V nasycených roztocích při pH 9 – 10 byla potvrzena existence polymerní specie arsenu a to As_4O_6 (Garrett....) a dále pak $\text{As}_2(\text{OH})_7^-$ a $\text{As}_3(\text{OH})_{10}^-$.

Kyselinu trihydrogenarseničnou H_3AsO_4 ve vodném roztoku lze získat oxidací As_2O_3 . Její chování je téměř identické s chováním kyseliny trihydrogenfosforečné.



2.3.3.4. Antimon [8, 20]

Trojmocný antimon se v roztocích vyskytuje jako kyselin antimonitá $\text{Sb}(\text{OH})_3$ a to v širokém rozmezí pH (1 -11). V kyselém prostředí je-li pH < 1 se vyskytuje ve formě $\text{Sb}(\text{OH})_2^+$, v zásaditém prostředí při pH > 11 naopak ve formě $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$. Jednotlivé formy vznikají rozpuštěním Sb_2O_3 ve vodě podle následujících reakcí:



As(V) je ve vodném prostředí jako kyselina antimoničná $\text{Sb}(\text{OH})_5$, která v zásaditém prostředí dává $\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ iont.

2.4. Spektrometrické a kombinované metody stanovení vybraných prvků

Před samotným stanovením je mnohdy vyžadována separace a prekoncentrace arsenu, antimonu, selenu a telluru na iontoměničích, různých typech sorbentů nebo extrakce jejich komplexů a chelátů do organických rozpouštědel. Jednotlivé způsoby separace a prekoncentrace jsou uvedeny v kapitole 2.5.

K finálnímu stanovení anorganických specií, kterými se v naší práci zabýváme se nejčastěji používají metody atomové absorpční spektrometrie, a to jak plamenová (FAAS) tak s elektrotermickou atomizací (ET-AAS). Meze detekce při použití FAAS jsou pro selen $5 - 10 \mu\text{g.l}^{-1}$ [22]. Metodou ET-AAS se detekční limity značně sníží a to na $0,01 - 0,05 \mu\text{g.l}^{-1}$ [23, 24, 44]. Pro arsen je detekční limit pro tuto metodu $0,1 - 0,26 \mu\text{g.l}^{-1}$ [25, 26], u antimonu $0,07 \mu\text{g.l}^{-1}$ [27, 28] a telluru pak $0,42 \mu\text{g.l}^{-1}$ [29]. Velice rozšířené je také stanovení atomovou absorpční spektrometrií po předchozí generaci hydridů (HG-AAS), kdy dochází ke tvorbě těkavých hydridů AsH_3 , SbH_3 a SeH_4 [30 – 38, 43].

Pro simultánní stanovení jsou pak vhodné metody optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) nebo hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Tyto metody lze považovat za dostatečně citlivé a selektivní pro stanovení As, Sb, Se a Te jak v environmentálních složkách tak v biologických vzorcích. Detekční limity jsou při použití ICP-AES pro arsen $0,1 - 0,7 \mu\text{g.l}^{-1}$ [36, 41,], antimon $0,48 \mu\text{g.l}^{-1}$ [42, 48], selen $0,3 \mu\text{g.l}^{-1}$ [26] a tellur $0,9 \mu\text{g.l}^{-1}$. Známé je také použití ICP-AES v kombinaci s generováním hydridů [40]. Nejnižší meze detekce jsou pak u metody ICP-MS u arsenu $0,02 - 0,07 \text{ng.l}^{-1}$ [36, 46, 51, 52], antimonu $0,05 \text{ng.l}^{-1}$ [48], selenu $0,07 - 0,15 \text{ng.l}^{-1}$ [46, 48 – 50] a telluru $0,009 \text{ng.l}^{-1}$ [47].

Pro organické speciace selenu a arsenu v biologických vzorcích jsou vhodné kombinované postupy jako HPLC-ICP-MS [53 – 58, 62] nebo HPLC-MS/MS [63]. Obvykle se pro selen používá i fluorimetrické stanovení [67]. Při stanovení antimonu je pak možné použít jak HPLC-ICP-MS [59 – 61] tak i HPLC-HG-AFS [64 – 66]. Pro stanovení telluru není popsán dostatečný počet metod a kromě HPLC-ICP-MS [60] lze rovněž použít HG-FAAS [68].

2.4.1. ICP-AES [69 – 71]

Indukčně vázané plazma (ICP) je využíváno v chemické prvkové analýze již téměř po čtyři desetiletí. Technika ICP-AES byla v Evropě významně rozvíjena v 60. a 70. letech, přičemž v bývalém Československu byly publikovány první práce o ICP již koncem 60. let. Příznivé analytické vlastnosti jsou důsledkem ojedinelé geometrie tohoto výboje, které se nepodařilo uspokojujivě dosáhnout u žádného z ostatních budících plazmových zdrojů. Prstencovitý tvar ICP výboje s centrálním kanálem umožňuje účinné vnášení vzorku spojené s efektivním odpařením, atomizací, excitací a ionizací. Analytické vlastnosti ICP výboje lze charakterizovat takto: možnost stanovení 73 prvků, simultánní a rychlé sekvenční víceprvkové stanovení, vysoká selektivita a citlivost, nízké meze detekce, široký lineární dynamický rozsah (5-7 řádů) a minimální nespektrální interference.

Vzorek je nasáván kapilárou a ve zmlžovači (v našem případě pneumatický Meinhardův zamlžovač) transformován na aerosol. Vzniklý aerosol je nesen proudem argonu do plazmatu (axiální pozorování plazmatu). Vysoká teplota plazmatu (až několik tisíc Kelvinů) rozkládá vzorek na volné atomy a ionty, které se nacházejí ve vysokém

energetickém stavu. Tyto emitují záření v UV a VIS oblasti, které po průchodu disperzním modulem dává čárové spektrum, v němž převládají iontové čáry.

Vzhledem k velkému počtu možných diskrétních energetických hladin uspořádaných podle určitých zákonitostí, může elektron vzbuzeného atomu nebo iontu přecházet ve velkém počtu kombinací na nižší elektronové hladiny. Elektromagnetické záření emitované soustavou, která obsahuje velký počet emise schopných atomů, resp. iontů daného prvku, bude složeno z poměrně značného počtu monochromatických složek o různých vlnových délkách a různé intenzitě. Při prostorovém rozložení tohoto záření se jeho uspořádáním podle vlnových délek získáme pomocí echelle mřížky v kombinaci s hranolem diskontinuální spektrum s vysokým počtem řádů jednotlivých čar. Každý prvek emituje charakteristické iontové spektrum, ale také atomové čáry. Složitost emisních spekter souvisí s elektronovým uspořádáním atomu příslušného prvku a s reakcemi excitovaných atomů argonu nadrovnovážných koncentracích.

Vhodným detektorem jsou fotonásobiče. Tyto detektory poskytují lineární, reprodukovatelný elektrický signál, který lze rychle zpracovat, je však možné zaznamenat pouze jednu vlnovou délku. K detekci se rovněž používají multikanálové detektory. Jsou to jednak detektory s řadou diod (PDA – photodiode array) a polovodičové detektory s přenosem náboje (CTD – charge transfer device). CTD detektory jsou integrační multikanálové detektory, které využívají vznik elektrického náboje při dopadu fotonu na polovodičový materiál. Velikost vzniklého nahromaděného náboje je úměrná počtu fotonů, které dopadly na detektor a měří se dvěma odlišnými způsoby. Přenosem náboje mimo detektorový prvek do čtecího zařízení (inter-cell charge transfer), nebo převodem náboje v rámci jednoho detekčního prvku (intra-cell charge transfer) a změřením změny napětí, které tento přesun doprovázelo. Na základě principů čtení náboje je možné rozdělit CTD detektory na dvě skupiny: prvního způsobu užívají detektory s vázaným nábojem CCD (charge-coupled device), druhého způsobu detektory se vstřikováním náboje CID (charge-injection device). Oba typy se vyznačují vysokou citlivostí, širokým dynamickým rozsahem, velmi nízkou úrovní tzv. temného proudu a vysokým počtem detekčních prvků, které umožňují výběr simultánně měřených vlnových délek.

Přesným vyhodnocením intenzit vybraných spektrálních čar a jejich porovnáním s intenzitami vhodných standardů, případně certifikovaných referenčních materiálů, je možné provést úplnou kvantitativní spektrální analýzu.

2.4.1.1. Interference v ICP-AES

Spektrální interference způsobené překryvem čar jsou hlavním problémem všech optických emisních metod. Tyto interference mohou být někdy obtížně odstranitelné, popřípadě mohou analýzu i znemožnit. Interference způsobené pozadím se často výrazně projevují zvláště při stanovení nízkých obsahů. Je proto nutné správně zvolit metodu korekce a vlnovou délku pro měření pozadí tak, aby získaná hodnota skutečně reprezentovala hodnotu pozadí v místě vrcholu spektrální čáry. I tyto interference jsou poznatelné ze záznamu spektra. Interference transportu vzorku patří mezi časté nespektrální interference metody ICP-AES. Jsou to změny v rychlosti sání a účinnosti zmlžování. Tyto je možné dobře eliminovat použitím metody vnitřního standardu. Vliv chemických interferencí je podstatně menší než v případě klasické spektrální analýzy. Určitou roli mohou hrát interference způsobené vysokými obsahy alkalických kovů nebo solí kovů alkalických zemin.

2.4.2. ICP-MS [72 – 75]

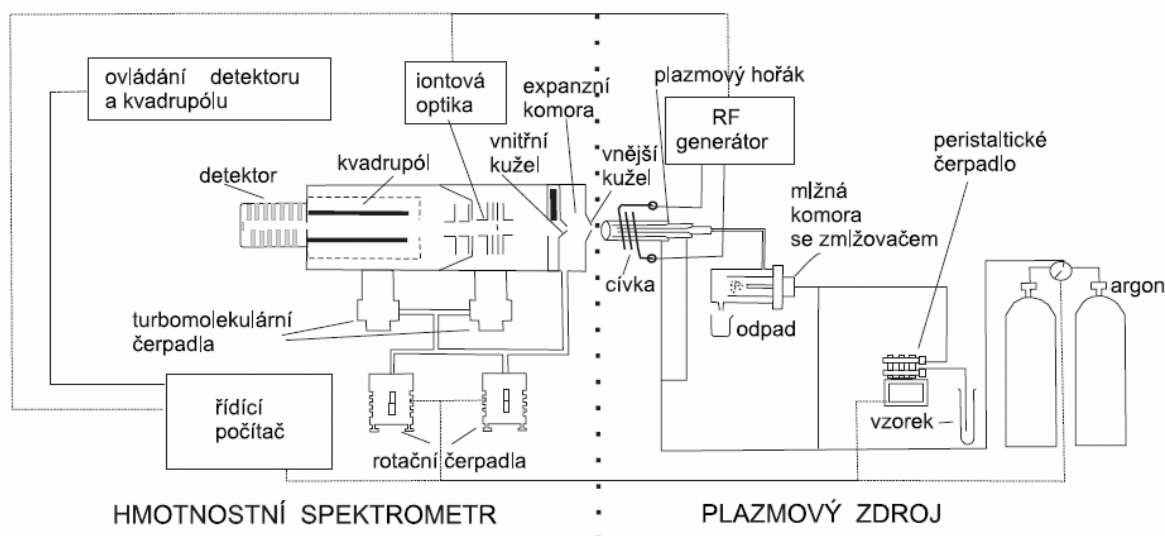
Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem je ultrastopová analytická metoda sloužící ke stanovení obsahu stopových množství jednotlivých prvků v analyzovaném vzorku. Tato technika umožňuje analyzovat téměř všechny prvky od lithia po uran (75 prvků včetně jejich izotopů) s citlivostí až jednotek ng.l^{-1} po stovky mg.l^{-1} . Její masové nasazení nastalo až v posledních přibližně 20 letech, kdy byly úspěšně vyřešeny technické problémy s vytvářením stabilního vakua o tlaku řádově 10^{-5} Pa a udržení konstantních podmínek v argonovém plazmatu. Podstatnými výhodami této metody jsou: jednoduchá hmotnostní spektra, široký lineární rozsah kalibrace ($10^0 - 10^5 \text{ ng.l}^{-1}$), možnost určovat současně koncentrace analytu i izotopické poměry prvků a velmi nízké detekční limity pro většinu prvků. Tato metoda umožňuje analýzu jak kapalných vzorků, rozpuštěných pevných látek, tak i pevných vzorků s využitím např. laserové ablace.

Roztok vzorku nebo odpařený pevný vzorek je v argonovém plazmatu atomizován a ionizován. Malým otvorem ionty vstupují do evakuovaného prostoru s iontovou optikou, kvadrupólovým hmotnostním filtrem a elektronásobičovým detektorem.

Úlohou iontové optiky je rozostření iontového svazku tak, aby obešel pohlcovač fotonů (destička v ose přístroje, chránící detektor před dopadem fotonů), poté ho opět zaostřit a vhodně urychlit do kvadrupólového separátoru.

Kvadrupól tvoří čtyři kovové tyče (nejčastěji z molybdenu), které oscilací svého elektromagnetického pole umožní rozlišení iontů a jejich pohyb směrem k detektoru. Frekvence oscilací polarity na kvadrupólových tyčích je konstantní, ale mění se amplituda napětí na tyčích, které umožní průchod iontu v závislosti na jeho náboji a hmotnosti. Ionty jsou v kvadrupólovém filtru rozkmitány tak, že při určitém napětí a frekvenci radiových vln na elektrodách kvadrupólu projdou pouze ionty o určitém poměru m/z . Ionty s jiným poměrem m/z jsou odčerpány nebo se vybijí na tyčích kvadrupólu. Kvadrupólem prošlé ionty vybudí v elektronásobiči signál, který je zesílen a elektronicky zpracován. Protože lze rychle a přesně měnit napětí na elektrodách kvadrupólového filtru, lze v krátkých intervalech vpouštět na detektor ionty o různém m/z – tedy měřit různé nuklidy o relativní atomové hmotnosti např. od 3 do 256. Podobně jako v optické emisní spektrometrii se i v hmotnostní spektrometrii objevuje řada nespektrálních a spektrálních interferencí.

Schéma přístroje je na obr. č. 2.4.2.-1. Přední část (zamlžovač, plazmový hořák) je v podstatě identická s přístrojem ICP-AES. Základní součásti přístroje tvoří plazmový zdroj, přechodná část tzv. expanzní komora a vlastní hmotnostní spektrometr je tvořen soustavou mechanických clon (sampler, skimmer) a optikou (iontové čočky), kvadrupólem a detektorem.



Obr.2.4.2.-1: Schéma přístroje ICP- MS

2.4.2.1. Nespektrální interference

Matriční prvky mohou vyvolávat nespektrální interference (zejména potlačení signálu) tím, že ovlivňují energetické poměry a tudíž ionizační rovnováhy v plazmatu. Obecně platí, že signál izotopově lehkého analytu v izotopově těžké matici je potlačen ve větší míře, než signál izotopově těžšího analytu v matici izotopově lehké. Znamená to, že se lépe stanovuje např. koncentrace Th v přítomnosti B, než B v matici obsahující Th. Míru potlačení signálu mezi prvky, které jsou si hmotnostně blíže než B a Th, určuje hodnota ionizačního potenciálu. V páru dvou prvků s odlišným ionizačním potenciálem způsobuje větší potlačení signálu prvek s nižším ionizačním potenciálem. Potlačení signálu záleží spíše než na poměru koncentrace analytu a koncentrace matričního elementu na absolutním obsahu matričních prvků. Z praxe je rovněž známé i zesílení signálu některých prvků přítomností polárních sloučenin uhlíku, zejména nižších alkoholů a kyseliny octové. Toto zesílení signálu pravděpodobně pochází z dokonalejší ionizace srážkami s atomy uhlíku.

Jednotlivé interferující vlivy se mohou potlačit několika způsoby, a to použitím metody standardního přídávku (tato metoda zajišťuje stejné podmínky při měření standardu a vzorku), metodou vnitřního standardu (vnitřní standard je izotop, jehož průběžným měřením umožňujeme řídicímu systému reagovat na běžné změny ve stabilitě signálu přístroje) a metodou izotopového ředění (pro analýzu referenčních materiálů různých izotopů téhož prvku, při analýze velkého počtu vzorků vyžadujících vysokou přesnost stanovení).

2.4.2.2. Spektrální interference

Tyto interference jsou způsobeny atomovými nebo molekulovými ionty, které mají přibližně stejnou hmotnost jako analyt. Kvadrupólové analyzátoři disponují pouze omezeným hmotnostním rozlišením, a proto jsou spektrální interference častým problémem IPC-MS. Můžeme je rozdělit na izobarické a polyatomické.

Izobarické spektrální interference

Mezi tyto interference patří výskyt částic o stejném m/z . Většina prvků totiž tvoří kladně nabitě ionty. Dvojnásobně nabitě ionty se projeví v hmotnostním spektru s poloviční nominální hodnotou mateřského iontu (např. $^{140}\text{Ce}^{++}$ se projeví v hmotnostním spektru na pozici zdánlivě odpovídající $^{70}\text{Ge}^{+}$). Poměr mezi ionty nesoucí jeden nebo dva náboje je závislý exponenciálně na poměru prvního a druhého ionizačního potenciálu. Tento poměr však může být snížen vhodným nastavením měřících podmínek na hodnotu $< 0,5 \%$ mateřského iontu. Řada izobarických interferencí může být eliminována počítačově tím, že měříme současně signál dalšího izotopu, který není zatížen interferencí a vypočítáme korekční faktor pro interferující izotop. Jeho signál poté odečteme od celkového signálu.

Polyatomické spektrální interference

Spektrální interference vyvolávají rovněž prvky matrice nebo nosného plynu spojené do polyatomických částic. V praxi se můžeme setkat nejčastěji s interferujícími polyatomickými částicemi vzniklými kombinací Ar, O, C, N a H s dalšími ionty. Např. CaO^{+} ($40 + 16$) může interferovat s $^{56}\text{Fe}^{+}$ nebo ClO^{+} ($37 + 16$) s $^{53}\text{Cr}^{+}$, vzhledem k častému výskytu Cl a Ca ve vzorcích. Přítomnost chloridů, síranů a fosforečnanů může rovněž způsobovat vznik nežádoucích interferencí. Pro ICP-MS analýzu je preferováno prostředí kyseliny dusičné (1 – 5%), který zajistí stabilitu iontů a přítomnost dusíku nezpůsobuje ve větší míře vznik nežádoucích interferujících částic.

2.4.2.3. Řešení spektrálních interferencí

V současnosti je rozšířeno použití hmotnostních spektrometrů s vysokým rozlišením. Během posledních deseti let se tento postup, zvláště pak s použitím dvojitého fokusujícího magnetického sektoru, stal neocenitelným při separaci mnoha polyatomických a molekulových interferencí. U některých prvků je však použitím vysokého rozlišení snížena citlivost stanovení.

Řešením je také použití matematických korekcí, kde ovšem dochází k negativnímu ovlivnění meze detekce. Tento způsob je založen na známé distribuci izotopů.

Jedním z dalších možných postupů v eliminaci je použití tzv. „cold/cool“ plazmatu. Využívá se v případě, kdy intenzita interferentů je velká, intenzita analytů nízká a použití matematických korekcí není vhodné. Tzv. „cold“ plazma generujeme s použitím nízkého příkonu do ICP a zvýšeného průtoku nosného plynu. Snížením teploty plazmatu minimalizujeme vznik izobarických polyatomických iontů. Toto řešení má však jistou nevýhodu, a to ve snížení citlivosti pro prvky s ionizační energií přibližně nad 8 eV.

Významnou roli v eliminaci spektrálních interferencí hrají kolizně-reakční cely, které jsou schopny zbavit iontový paprsek polyatomických interferencí. Tento způsob řešení umožňuje použít ke kvantifikaci i izotopy, které se při jiných metodách použít nemohly.

2.4.2.4. Kolizně-reakční cely v ICP-MS

Kolizně-reakční cely (CRC) patří v posledních letech k rozšířeným způsobům, jak v ICP-MS analýze odstranit, úplně nebo částečně, interferující polyatomické ionty. CRC může být využita buď jako kolizní cely, kdy se jako „reakční“ plyny používají inertní plyny (He, Ne, Xe a Ar) a dochází zde především k termalizaci iontů a srážkové fokusaci iontového

paprsku, či jako reakční cela s reaktivním plynem (H_2 , CH_4 , NH_3 ,...), kde dochází i k reakcím mezi interferujícími ionty a reakčním plynem. V obou módech cely pak dochází ke snížení interferencí.

Použitý přístroj, na kterém byly měřeny vzorky je ICP-MS 7500ce firmy Agilent. Tento typ přístroje je vybaven kolizně-reakčním systémem (ORS – octapole reaction systém), který umožňuje stanovení prvků ve vzorcích s vysokým obsahem matrice (biologické vzorky, sedimenty, půdy). ORS je tvořen oktapólovou reakční celou s velmi malým vnitřním průměrem. Jako reakční nebo kolizní plyny jsou využívány helium nebo vodík. Využití oktapólu umožnilo snížení vnitřního průměru dráhy iontů (na rozdíl od kvadrupólových dynamických kolizních cel) a dosažení výrazně lepší citlivosti díky tomu, že paprsek iontů je velmi dobře fokusován a takto vstupuje do kvadrupólu. Během průchodu iontu oktapólem celou může docházet k několika základním procesům:

Při použití vodíku

Přenos náboje (charge transfer) – dochází k přenosu elektronu z neutrálního atomu vodíku na polyatomický iont za vzniku iontu vodíku a neutrálního atomu interferentu, který již není možné detekovat.

Přenos protonu (proton transfer) – proton je přenesen buď z atomu nebo na atom interferentu a tím dojde ke změně hmoty a odstranění isobarické interference. Obvykle také dojde ke snížení kinetické energie a odstranění iontů pomocí diskriminace kinetické energie. Reakční procesy s použitím vodíku jsou poměrně specifické a nejčastěji se uplatňují při odstranění interferencí na bázi argonu (Ar^+ , ArAr^+ , ArO^+).

Při použití helia

Kolizně-indukovaná disociace (CID) – energie vazby polyatomického interferentu je v některých případech (ArNa^+ , ArO^+) nižší než kolizní energie mezi intercedentem a atomem helia. Při kolizi může tedy dojít k disociaci polyatomické molekuly za vzniku částic, které již při stanovení nejsou problémem.

Diskriminace kinetické energie (DKE) – větší částice (polyatomické ionty) kolidují s atomy helia při průchodu oktapólem častěji než monoatomické částice a tím dojde k výraznějšímu snížení jejich kinetické energie. Při nastavení pozitivního potenciálu na vstupu do kvadrupólu je pak dosaženo toho, že ionty s energií menší než je požadovaná hodnota nemohou do kvadrupólu vstoupit a nejsou tedy detekovány. Diskriminace kinetické energie je založena na rozměrech iontů a není tedy ovlivněna chemickými vlastnostmi iontu. Proto je optimalizace parametrů cely velmi jednoduchá a pomocí univerzálních parametrů je dosaženo vynikajících výsledků pro široké spektrum prvků.

Použití helia nebo vodíku jako reakčního plynu eliminuje boční reakce s ostatními složkami vzorku (zejména matrice) jako v případě použití vysoce reaktivního amoniaku nebo methanu. Cela proto může být provozována jako pasivní, protože není nutné potlačení bočních produktů reakcí jako v případě amoniaku nebo methanu. Výsledkem je prodloužení životnosti cely, omezení kontaminace produkty bočních reakcí a výrazné prodloužení intervalů čištění cely oproti běžně používaným dynamickým kvadrupólovým nebo hexapólovým celám. Na rozdíl od dynamických kolizních cel navíc není nutná náročná optimalizace podmínek cely a je možné využít nastavených podmínek pro větší skupiny prvků a různé typy matic.

2.5. Metody separace a prekoncentrace [76 – 77]

Koncentrace arsenu, antimonu, selenu a telluru ve vybraných vodních matricích (pitná, povrchová, minerální, mořská a důlní voda) jsou pod mezí detekce běžně dostupných analytických metod. Proto je pro jejich stanovení nezbytně nutné propojení s prekoncentrační technikou.

Jako efektivní metoda se jeví extrakce na tuhé fázi (SPE). Tato metoda je založená na principu distribuce analytu mezi vodnou a tuhou fází, přičemž rovnováha je posunuta ve prospěch tuhé fáze. Tato metoda vede ke zkoncentrování a nabohacení vzorku analytu na měřitelnou hodnotu a tím ke zlepšení citlivosti a snížení detekčních limitů. Nedostatečná či nevhodná úprava vzorků vede k chabým detekčním limitům, nepřesnému stanovení a chybám. Při vhodně navržených SPE dochází k zachycení vzorku v koloně obsahující sorbent, čímž dochází k odstranění matrice, která by mohla vlastní stanovení rušit. K odstranění matrice může docházet dvěma způsoby.

- a) Analyty s matricí protékají kolonou, přičemž matriční část je na sorbentu zachycena pouze slabě a je vymyta promývacím roztokem. Analyty jsou poté vyeluvány vhodným elučním činidlem.
- b) V některých případech je možné nechat analyty protéct sorbentem a zachycovat je na výstupu z kolonky, zatímco převážná část matrice je zadržena na sorbentu.

Tato technika je výhodná také tím, že nepožaduje použití vysoce specializovaných laboratorních a zařízení. K extrakci dochází v kolonkách případně injekčních stříkačkách, které se skládají ze tří základních částí – zásobníku (tělo kolonky), frity a sorbentu v pevné fázi.

Tělo kolonek slouží jako zásobník sorbentu. Má válcový tvar a jde buď o uzavřené předem plněné jednorázové kolonky, nebo z jedné strany otevřené kolonky podobné injekčním stříkačkám, které lze plnit postupně a používat opakovaně. Jsou převážně vyrobeny z polypropylenu sérologické čistoty, je však možné použít i se skleněné kolonky. Vnitřní průměr kolonek, stejně jako délka a objem se liší v závislosti na množství použitého sorbentu a roztoku, který má být sorbován. Frity se používají k zadržení náplně (sorbentu) v těle kolonky a působí jako filtr, který zabraňuje proniknutí makročástec do eluátu. Nejčastějším materiálem, ze kterého se vyrábějí frity, je polyetylen. Ke speciálním účelům jsou pak vhodné frity z teflonu nebo nerezové oceli.

2.5.1. Sorbent – pevná fáze

Nejnámější jsou sorbenty na silikagelové, křemelinové bázi, alumině nebo na bázi organických polymerů.

Vzhledem ke svým vlastnostem mezi nejčastěji používané patří silikagel. Můžeme je rozdělit na silikagely polární a nepolární modifikované silikagely, jako jsou oktaedecylové (SGX C 18), oktylové (SGX C 8) případně s amino skupinou (SGX NH₂) nebo kyanovou skupinou (SGX CN). Jsou komerčně a cenově dostupné, stabilní, pevné a imunní vůči smršťování nebo nabobtnávání v přítomnosti obvyklých organických i anorganických roztoků. Základním materiálem je silikagel s nepravidelnými částicemi o velikosti 40 – 60 µm. Obsah pevné fáze v kolonce se pohybuje od 50 – 1000 mg. Pro vzorky znečištěné (např. matricí) nebo vysoce koncentrované jsou žádoucí převážně kolonky s větším obsahem

sorbentu (až 10 g). Dojde tak k lepšímu vyčištění vzorku před vlastní sorpcí. Vlastnosti modifikovaného silikagelu určují funkční skupiny. Na silikagelové bázi existují také sorbenty, které pracují na principu iontové výměny např. aniontoměníče (SGX AX) případně kationtoměníče.

Charakter sorbentů silně ovlivňuje jejich účinnost, případně retenci analytů. Sorpční účinnost je závislá jednak na velikosti částic sorbentu, vlastnostech sorbovaného roztoku, na druhu analytů a rovněž matrici. K nejvyšší retenci analytů dochází při maximální shodě vlastností analytu a sorbentu. Čím vyšší je shoda mezi polaritou analytů a sorbentu tím vyšší je pak jejich retence.

2.5.1.1. Polární sorbenty

Polární sorbenty se používají běžně k extrakci polárních analytů. Retence analytů na polárních sorbentech je přímo úměrná polaritě roztoků, ve kterých jsou na sorbent aplikovány. Čím menší je polarita rozpouštědla tím lépe jsou analyty na sorbentu zadržovány a čím je složení roztoku polárnější tím více bude vymývat zachycené analyty na sorbentu a obráceně. S rostoucí polaritou se také snižuje objem roztoku potřebný k eluci analytu.

Retenční mechanismus je v tomto případě založen na vodíkových vazbách, dipol-dipol a π - π interakcích mezi polárním analytem a polárním sorbentem jako je silikagel nebo Al_2O_3 .

2.5.1.2. Nepochární sorbenty

V tomto případě jsou zadrženy hydrofobní analyty z vodných roztoků. Pro tuto fázi platí, že čím je roztok s analyty polárnější tím lépe dojde k retenci a naopak roztoky, které jsou nepolární eluují analyty ze sorbentu. Např. při sorpci na reverzní fázi se jako eluční činidlo jeví vhodnější menší množství ethanolu než vody. Pro silně zadržované analyty na sorbentu se jako eluční činidlo používá občas směs acetonu s methanolem případně ethanolom resp. v kombinaci se zředěným roztokem silné kyseliny.

Nepolární sorbenty na bázi silikagelu obsahují nasycené uhlovodíkové řetězce jako C 18 či C 8. Analyty na sorbentu jsou v tomto vázány slabými van der Waalsovými disperzními silami nebo na základě rovnováhy s dynamicky vázanými komponentami, např. tenzidy.

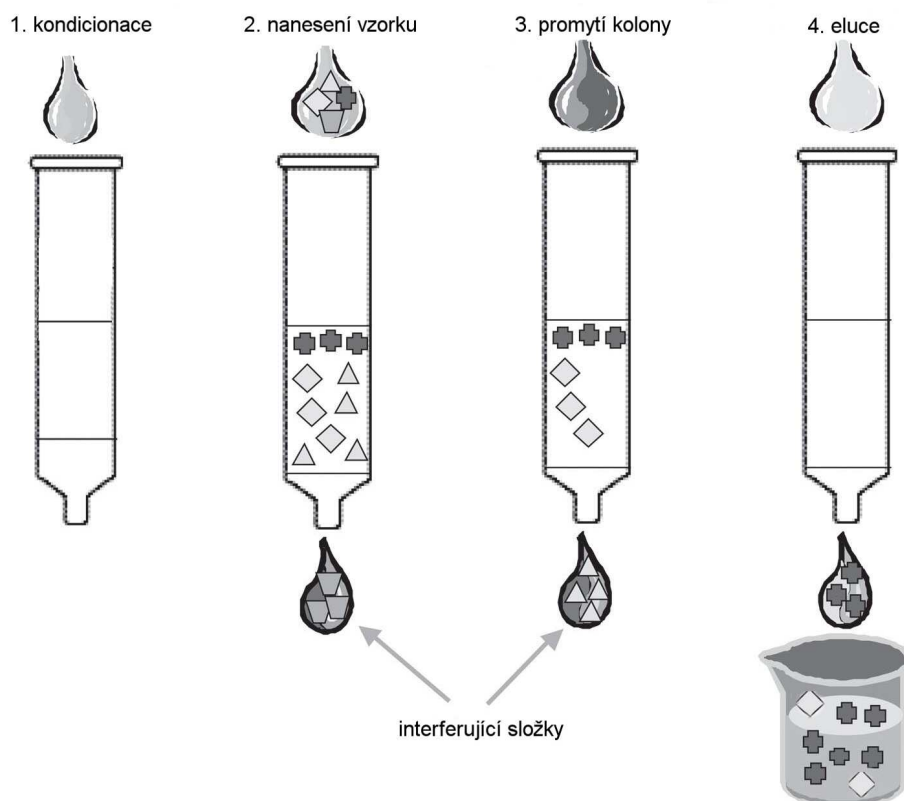
2.5.1.3. Sorbenty na bázi silikagelu pracující na iontové výměnném principu

Základním mechanismem v tomto případě je iontová výměna. Iontová interakce nastává mezi analyty nesoucí pozitivní nebo negativní náboj a sorbentem nesoucím opačné náboje. Důležitým faktorem je zde také pH a iontová síla. Před sorpcí na iontoměníči je třeba předem znát pK_A sorbentu a příslušné funkční skupiny analytu. Aby nastala retence analytů, je třeba aby pH vzorku bylo nižší než pK_A příslušného analytu (podpora pozitivního náboje) a vyšší než pK_A analytu (podpora záporného náboje). K dosažení nejlepších výsledků je vhodné, aby byl rozdíl mezi pH a pK_A o dvě jednotky nebo vyšší. Při takovém uspořádání je až 99 % příslušných iontových skupin účinných pro sorpci. Je-li rozdíl nižší je sorbent částečně neutralizován a dochází ke snížení účinnosti sorpce.

2.5.2. Fáze procesu a možné procesy při sorpci

Rozlišujeme čtyři fáze sorpce:

- kondicionace sorbentu
- vlastní sorpce
- propláchnutí pevné fáze
- eluce vázaného analytu



Obr. 2.5.2.-1: Jednotlivé fáze sorpčního procesu.

Důležité je při všech krocích dodržet stejné průtokové podmínky. Obvykle je rychlost kapaliny, protékající přes sorbent v rozmezí $1 - 10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Při vyšších rychlostech pak nemusí být analyty kvantitativně zachyceny na povrchu fáze a protečou sorbentem. Kapacita normální a reverzní fáze je $1 - 3 \%$ hmotnosti sorbentu, což znamená, že kolonka obsahující 100 mg sorbentu pojme $1 - 3 \text{ mg}$ analytu. Kapacita iontově výměnné fáze je trochu nižší, než u předchozích sorbentů, což je dáno kinetikou přítomných iontově výměnných skupin na silikagelu.

2.5.2.1. Kondicionace sorbentu

Účelem kondicionace a aktivace je odstranit nečistoty ze sorbentu a připravit kolonku k sorpci. Nečistoty musí být odstraněny tzv. „iniciačním“ roztokem, protože by mohly kontaminovat následně sorbovaný roztok s analyty. Roztok k tomu použitý by měl být stejně účinný nebo účinnější než eluční činidlo. Druhý roztok, který se používá ke kondicionaci, slouží k tomu, aby se v kolonce vytvořilo prostředí stejné, jako má sorbovaný roztok. Např. jestliže je sorbovaný roztok adjustován na pH 2 pomocí kyseliny chlorovodíkové je třeba

aktivační roztok rovněž nastavit na pH 2 kyselinou chlorovodíkovou. Ke kondicionaci se obvykle používá 1 – 2 ml každého z roztoků na 100 mg sorbentu.

2.5.2.2. Vlastní sorpce anorganického analytu (zavádění vzorku na sorbent)

Roztok obsahující analyty je třeba sorbovat ihned po kondicionaci. Vyschnutí sorbentu mezi jednotlivými kroky je nežádoucí, protože způsobuje jeho deaktivaci, schopnost sorpce se zhoršuje a nedochází ke kvantitativnímu nebohacení analytů. Obvyklé množství vzorku, které je sorbováno, se pohybuje v rozmezí 0,5 – 1 litr, není však vyloučena sorpce větších objemů.

V našem případě se jednalo o retenci analytů ve formě iontových asociátů s kvartérními oniovými solemi z vodného prostředí. Interakce iontových asociátů jeví komplikovaný charakter a není doposud exaktně popsána. Předpokládáme, že sorpční proces je kombinací sorpce iontových asociátů přítomných v roztoku a přímé interakce nabitých specií v roztoku (anionů) s primárně dynamicky vázaným protiiontem (kationtový tenzid) na sorbentu. V průběhu sorpce dochází k interakci van der Waalsových sil a indukovaných dipólových momentů na nepolárním sorbentu.

2.5.2.3. Výplach pevné fáze

Při sorpci roztoků dochází také k zachycení komponent matrice a nežádoucích interferujících specií prvků, které je třeba před elucí analytu odstranit. To se provádí roztokem méně aktivním než je eluční činidlo, aby nedošlo zároveň k eluci analytů. Tímto jsou nečistoty odstraněny. Tato fáze rovněž umožní, aby se veškerý sorbovaný roztok dostal do kontaktu se sorbentem a neulpíval na stěnách kolonky nad sorbentem. K promývání se používá obvykle 0,5 – 1 ml na 100 mg sorbentu.

2.5.2.4. Eluce

Provádí se většinou 0,5 – 1 ml roztoku elučního činidla na 100 mg sorbentu. Jako nejvhodnější eluční činidla se jevila organická rozpouštědla mísitelná s vodou (methanol, ethanol, aceton) v přítomnosti minerálních kyselin, které zmenšují stupeň pokrytí povrchu sorbentu iontovým asociátem, resp. dynamicky vázané kvartérní soli tvořící iontový asociát, a tím snižuje zadržení iontových asociátů analytu na sorbentu.

2.5.3. Prekoncentrace v komplexech s oniovými solemi a organickými činidly

Převahu prací publikovaných v současné době a zabývajících se prekoncentrací, tvoří prekoncentrační techniky, které jsou založené na retenci komplexu sledovaného mikroelementu s definovaným komplexním činidlem. Prekoncentrace probíhá vždy za předem optimalizovaných podmínek (pH, rychlost protékající kapaliny kolonkou, objem roztoku, kondicionace sorbentu, eluce). Práce se zabývají jednak sorpcí a následným stanovením celkového množství prvku tak jeho anorganickým speciím (Se (IV, VI), As (III, V), Sb (III, V) a Te (IV, VI)). Metody jsou optimalizovány tak, že lze stanovit buď jednu nebo více forem prvku, které jsou zastoupeny ve vzorku. Oddělení jednotlivých forem se provádí většinou pomocí selektivních komplexotvorných činidel, které tvoří stabilní komplexy převážně s jednou oxidační formou tohoto iontu. Poté je vzorek zoxidován nebo zredukován a je stanovena celková koncentrace prvku. Koncentrace oxidované případně redukované složky potom odpovídá rozdílu celkové koncentrace a koncentrace první složky.

Studie zabývající se prekoncentrací arsenu nesledují jen retenci celkového arsenu, ale také retenci As(III) a As(V). Byla popsána sorpce celkového arsenu z povrchových vod v přítomnosti 1-pyrrolidindithioátu (APDC) na silikagelu C16 [27] nebo na mikrokolonce obsahující TiO₂ společně s antimonem a selenem [91] po koncovém stanovení metodou ET-AAS. Rovněž byla studovaná komplexace As(III, V) z mořské vody v přítomnosti APDC [87] a 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny (8-HQS) na aktivním Al₂O₃ [31]. As(III) a Se(IV) vedle sebe byly rovněž zkoncentrovány na silikagelu C18 v přítomnosti amonné soli kyseliny diethyldithiofosforečné po závěrečném stanovení na ICP-MS [94]. K úspěšné retenci Se (IV), As (III), Sb (III) ve směsi z mořské a odpadní vody a následném stanovení ICP-AES bylo použito organické činidlo hexamethylen dithiokarbamátu (HMDC). Sorpce probíhala na polyuretanové pění [35]. Nejčastěji se objevují práce zabývající se retencí samotného selenu a jeho oxidačních forem převážně z povrchových vod (říční, jezerní, mořská), ale také ve směsi s arsenem či antimonem. Retence probíhala buď v přítomnosti různých organických činidel jako je kyselina citronová (sorbent Amberlite IRA-743) [78], 1,2-diamino-3,5-dibrombenzen (jako sorbent byl použit porézní polymer divinylbenzenu) [79], APDC (porézní organický sorbent Diaion HP-2MG) [89], nebo bez komplexace na Amberlitu CG [38], silikagelu C18 [81], aniontoměnič PRP-X 100 [58], případně na sorbentu Dowex 1x8 [83]. Byla prokázána možnost prekoncentrace Sb(III, V) například na silikagelu C16 v přítomnosti APDC z vodovodní vody po následném stanovení pomocí ET-AAS [27] a také Sb(III, V) vedle Se(IV) na silikagelu C18 rovněž s APDC z vody mořské s konečným stanovením ET-AAS [39]. Úspěšně lze také zkoncentrovat Sb(III) na aktivním uhlí v přítomnosti 1,2,3-trihydroxybenzenu [95]. Podrobný přehled retence sledovaných prvků v přítomnosti různých organických činidel z různých maticí je uveden v tabulce 2.5.3.-1 a 2.5.3.-2.

Tab. 2.5.3.-1: Přehled publikovaných metod pro kvantitativní zkoncentrování vybraných prvků

analyt	matrice	sorbent	organické činidlo	kondicionace	eluze	analytická metoda	ref
Se (IV, VI), org. Se	minerální voda, jezero	Amberlite IRA-743	kys. Citronová	vzorkem	1M HClO ₄	HPLC-ICP-MS	78
Se (IV)	potok, jezero	porézní DVB polymer	1,2-diamino-3,5-dibrombenzen	vzorkem	toluen	GC-ECD	79
Se (IV,VI), celkový Se	řeka, studniční, dešťová voda	aktivní uhlí	hydrazin, L-askorbová kyselina	3M HCl	0,2M H ₂ SO ₄ , 0,07M BrO ₃	spektrofotometrie	80
Se (IV), As (III), Sb (III)	moře, odpadní voda	polyuretanová pěna	hexamethylen dithiokarbamat (HMDC)	na pH 4,5	isobutylmethyl keton	ET-AAS, ICP-AES	35
Se (IV,VI), org Se	moře, jezero, řeka	silikagel C18	bez komplexace	CS ₂ , methanol, voda	1M HCOOH, 3M HCl	GC-MS	81
Se (IV)	moře, jezero, řeka	vlákna PTFE	APDC	PDC v 1% HCl	3% KBH ₄ v 0,5% KOH	HG-ASF	82
Se (IV)	jezero, povrchová a studniční voda	Dowex 1x8	bez komplexace	na pH 9	5M HCl	HG-AAS	83
Se (IV,VI)	vodovodní a studniční voda	aniontoměnič PRP-X 100	bez komplexace	vzorkem	NH ₄ HCO ₃	ICP-MS	58
Se (IV),	minerální a pramenitá voda	Amberlite IRA-400	2,3-diaminonaftalen	vzorkem		DPCSV	84
Se (IV)	řeka	Fe(III)-Chelex	bez komplexace	0,2M acetát na pH 4,5	1M NaOH	DPCSV	85
Se (IV, VI)	řeka	aktivní uhlí	kyselina askorbová			voltametrie	86
Se (IV), Se (VI)	vodovodní a minerální voda	akt. Al ₂ O ₃	bez komplexace	vzorkem	0,1- 4 M HN ₃	ET-AAS	87
Se (IV,VI), org Se	řeka, jezero	Dowex AG2-X8, Amberlite XAD- 8	bez komplexace	vzorkem	1M HCOOH, 3M HCl	fluorimetrie	62
Se (IV)	moře	Amberlite IRA- 400	bismuthiol II (bisIIS)	2M HCl	0,05M penicilamin	HG-AAs	38
Se (IV,VI)		aniontoměnič	bismuthiol II (bisIIS)	0,3 - 0,5M HCl	0,02M cystein	fluorimetrie	67
As (III, V), Se (IV, VI)		kapalinová extrakce	APDC, 8-hydroxychinolin (8-HQ)	vzorkem na pH 1,5 a 4,8	HNO ₃ /H ₂ O ₂	HG-ICP-AES	88
Se (IV), Se (VI)	moře, řeka, vodovodní voda	Diaion HP-2MG	APDC	1M HNO ₃	1M HNO ₃ v acetonu	ET-AAS	89

Tab. 2.5.3.-2: Přehled publikovaných metod pro kvantitativní zkoncentrování vybraných prvků

analyt	matrice	sorbent	organické činidlo	kondicionace	eluze	analytická metoda	ref
Sb (III, V)	vodovodní voda, sníh, moč	silikagel C16	APDC	0,002% APDC v 0,02% HNO ₃	ethanol	ET-AAS	27
celkový As,Sb,Se	moře, řeka, vodovodní voda	TiO ₂ mikrokolonka	APDC	2M HNO ₃ pH 2 1M HCl pH 3		ET-AAS	91
As (III, V)	pitná voda	aniontoměnič v PTFE koloně	bez komplexace		2M HNO ₃	ICP-AES	92
As (III, V)	mořská voda	grafitová trubička	Ni-PDC, Ni-APDC	HCl na pH 2-3	2M HNO ₃	ET-AAS	93
As (III, V)	moře	akt. Al ₂ O ₃	8-HQS		10 % HCl	HG-FIAS	31
As (III), Se (IV)	CRM	silikagel C18	amonná sůl kyseliny O,O-diethyl dithiofosforečné	HNO ₃	methanol	ICP-MS	94
Sb (III, V)	moře, povrchová voda	Duolite GT-73	bez komplexace		0,05M KIO ₃ v 2M HCl	SFI-HGAAS	94
Se (IV), Sb (III, V)	moře	Silikagel C18	APDC	HCl na pH 1,2	methanol	ET-AAS	39
Sb (III)	moře, vodovodní, dešťová a studniční voda	aktivní uhlí (AC)	1,2,3-trihydroxybenzen (pyrogallol)	3M HCl		ET-AAS	95

2.5.3.1. Prekoncentrace s oniovými solemi

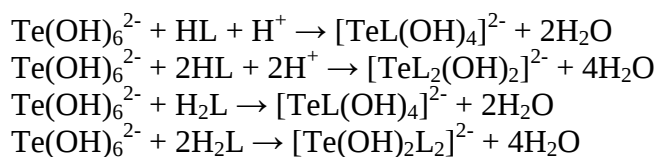
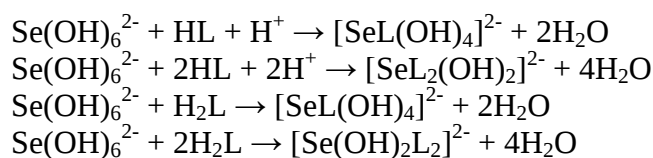
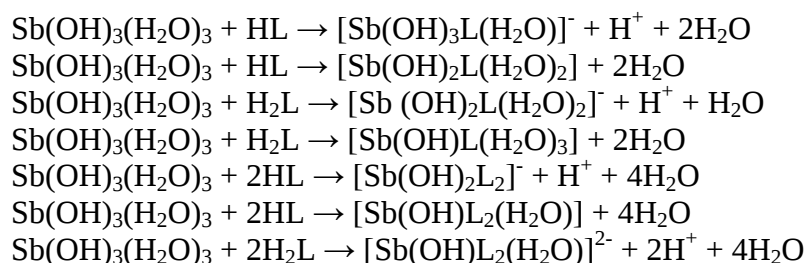
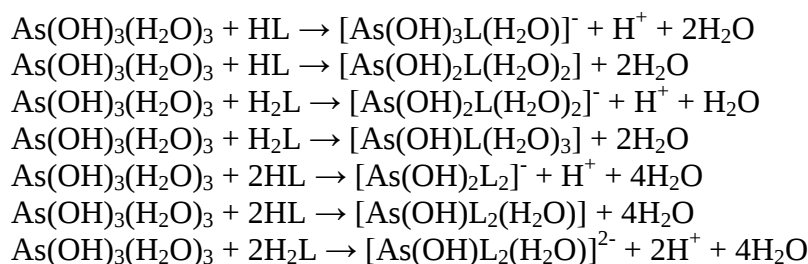
Prekoncentrace je založena na iontové interakci aniontů vybraných prvků s kvartérními oniovými solemi. Použité kvartérní soli jsou silné báze dobře rozpustné ve vodě a jsou disociované v celé oblasti pH. Zejména výhodné jsou kationaktivní tenzidy s vysokomolekulárním hydrofobním kationem jako je 1 – ethoxycarbonylpentadecyltrimethylamonium bromid (Septonex), Benzyldimethyltetradecylamonium chlorid (Zefiramin) či Benzyldimethyldodecylamonium bromid (Ajatin). Asociačním procesům výrazně napomáhá symetrie tenzidů. Nejvýhodnější jsou tenzidy obsahující dlouhý alkylový řetězec s výrazným hydrofobním charakterem. Hydrofilní ion je obklopen hydrofilními alkylovými řetězci. Při sorpci iontových asociátů na nepolární sorbent roste jejich adsorpční schopnost s prodlužujícím se alkylovým řetězcem.

2.5.3.2. Problematika organických činidel dynamicky vázaných na sorbetech

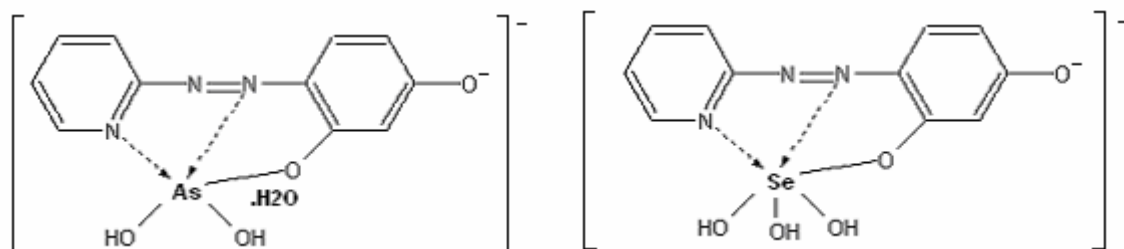
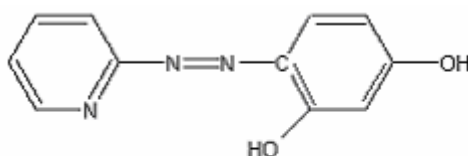
Anorganické formy námi studovaných mikroelementů, které ve vodných roztocích převládají v aniontové formě poskytují vesměs relativně složité rovnováhy, které souvisejí s hydratací a částečnou monojadernou hydrolyzou za vzniku hydroxokomplexů.

Použitá organická činidla 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR), 8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina (8-HQS), 1,2-dihydroxybenzen (PYR), 1-pyrrolidindithioát amonný (APDC), diethyldithiokarbaminan sodný (DDC) a thiomocovina (THU) uvolňují za podmínek sorpce na modifikovaném silikagelu zpravidla jediný proton v průběhu komplexace. U PARu se po vytvoření komplexu uvolňuje za vzniku aniontu často také p-hydroxylový proton. Tento p-hydroxylový proton umožňuje vznik iontového asociátu s kationtovým tenzidem, případně komplexu se záporným nábojem. U studovaných mikroelementů vzniká převládající komplex $M : L = 1 : 1$, ačkoli komplexy se stanovovanými mikroelementy nebyly dosud podrobně popsány. [96]. Při použití APDC nebo DDC byly popsány složitější komplexní rovnováhy a nelze vyloučit také vznik $M : L = 1 : 2$ zvláště pak s telluričitanem, telluranem, antimoničitanem a antimonitanem [97]. Pro 8-HQS jsou rovněž možné komplexy s $M : L = 1 : 1$ nebo $M : L = 1 : 2$, z nichž pro naše experimentální podmínky převládá komplex první. Při tvorbě chelátů studovaných mikroelementů s pyrokatecholem je pravděpodobná jen tvorba $M : L = 1 : 1$ u nichž se neodštěpuje druhý hydroxylový proton [98]. Při tvorbě chelátů vystupují 8-HQS, APDC, DDC jako dvojjazná, PAR jako jednovazná a thiomocovina jako jednovazná činidla.

Pro arsenitan a antimonitan byla v našem případě pro vodné prostředí předpokládána struktura $As(OH)_3(H_2O)_3$ a $Sb(OH)_3(H_2O)_3$, pro seleničitan a telluričitan pak struktura $Se(OH)_6^{2-}$ a $HSe(OH)_6^-$ respektive $Te(OH)_6^{2-}$ a $HTe(OH)_6^-$ s koordinačním číslem 6 ve slabě kyselém, neutrálním a slabě alkalickém prostředí. Některé rovnováhy pro anionty sledovaných prvků byly již dříve studovány s činidly obsahující jeden nebo dva kyselé protony a z analogie doplněny pro telluričitany a antimonitany. Předpokládané rovnováhy pro dvojjazná komplexotvorná činidla:

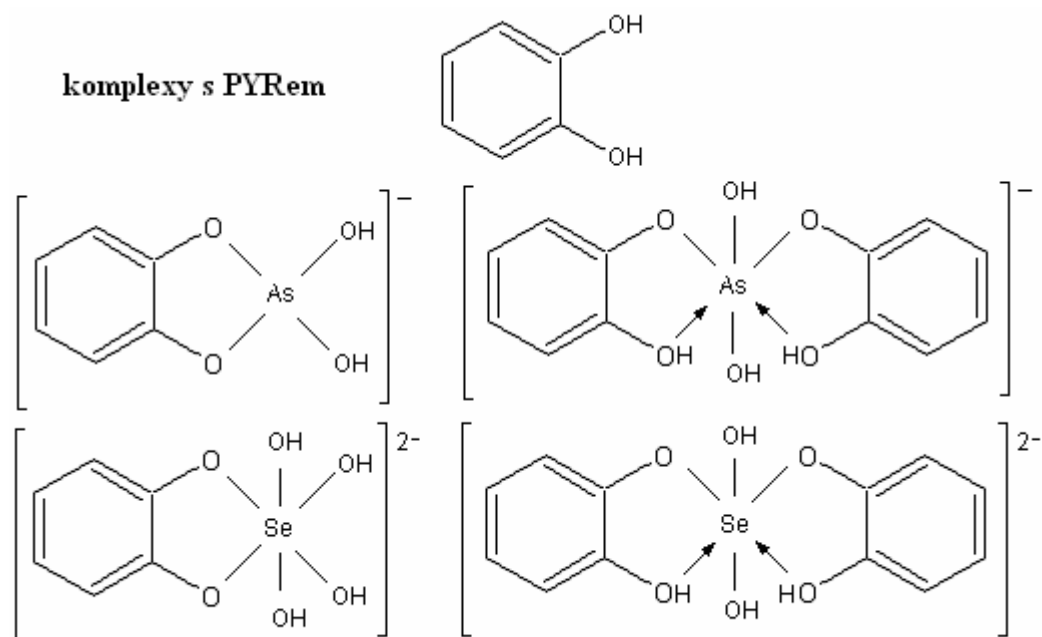


komplexy s PARem



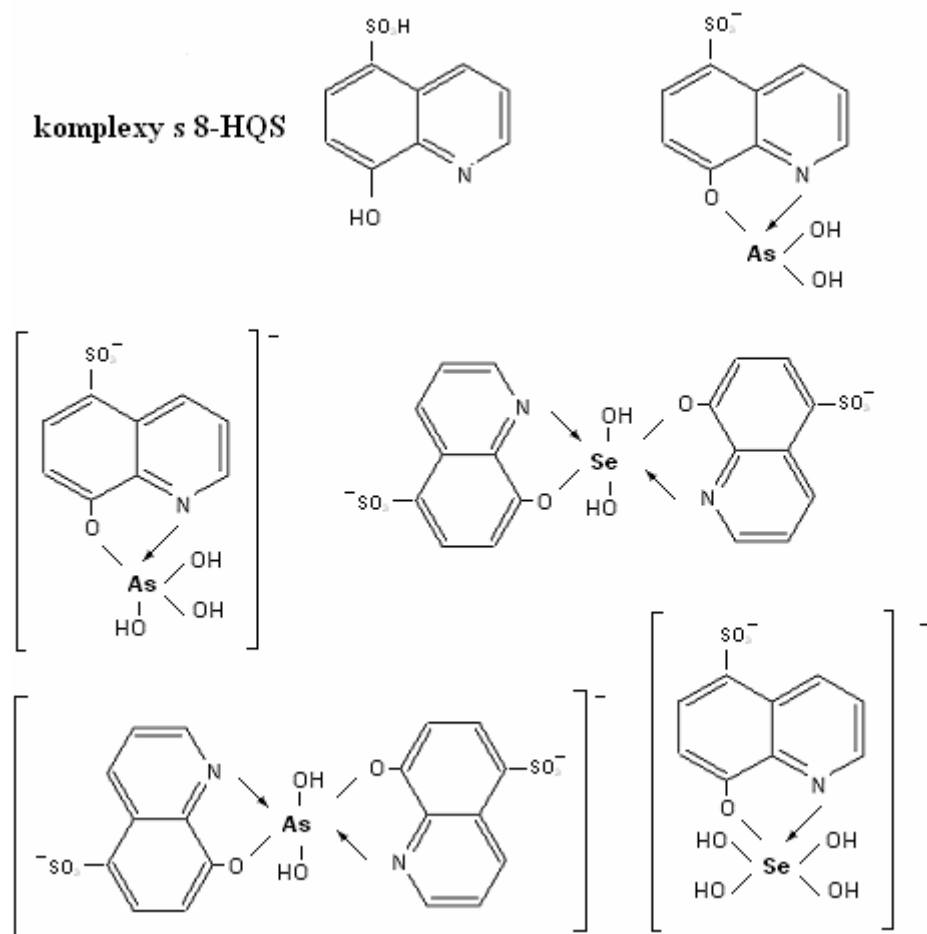
Obr. 2.5.3.2.-1: Předpokládané struktury komplexů arsenu (podobně pro antimon) a selenu (podobně pro tellur) s 4-(2-pyridylazo)resorcinolem.

komplexy s PYRem

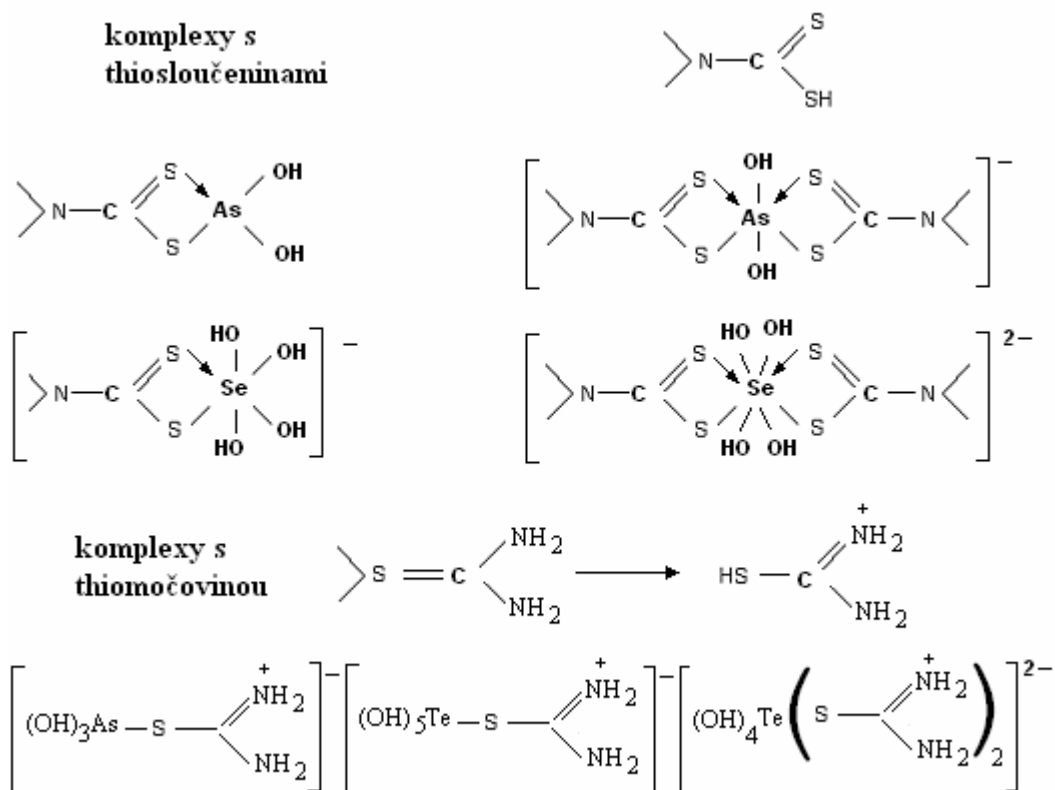


Obr.2.5.3.2.-2: Předpokládané struktury komplexů arsenu (obdobně pro antimon) a selenu (stejně pro tellur) s 1,2-dihydroxybenzenem.

komplexy s 8-HQS



Obr.2.5.3.2.-3: Předpokládané struktury komplexů arsenu (obdobně pro antimon) a selenu (stejně pro tellur) s 8-hydroxychinolin-5-sulfonovou kyselinou.



Obr. 2.5.3.2.-4: Předpokládané struktury komplexů arsenu (obdobně pro antimon) a selenu (stejně pro tellur) s thiosloučeninami.

3. CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Pro simultánní prekoncentraci anorganických forem arsenu, antimonu, selenu a telluru byla zvolena metoda retence aniontů prvků ve formě iontových asociátů s kvartérními oniovými solemi a vybranými organickými činidly na hydrofobním modifikovaném silikagelu z vodného prostředí. Interakce aniontových forem na sorbentu jeví komplikovaný charakter a není doposud exaktně popsána. Předpokládá se, že sorpční proces bylo patrně kombinací 2 základních dějů, a to přímé interakce hydrofobního iontového asociátu na sorbentu, která byla vyvolána elektrostatickou přitažlivostí dipólových momentů na základě van der Walsových interakcí a iontové interakce primárně dynamicky vázaného kationtového tenzidu na sorbentu s aniontovými komplexy (interakční mechanismus).

Projekt byl rozdělen do několika částí

a) optimalizace pracovních podmínek pro ICP-AES pro multikomponentní stanovení vybraných prvků

Byla provedena selekce vhodných vlnových délek pro jednotlivé prvky, byl studován vliv přístrojových parametrů, přítomnosti minerálních kyselin, tenzidu a organického činidla na intenzitu signálu. Podrobně byly posouzeny jednotlivé kalibrační funkce a stanoveny instrumentální a praktické meze detekce prvků.

b) optimalizace pracovních podmínek pro ICP-MS pro multikomponentní stanovení vybraných prvků

Byl proveden výběr vhodných izotopů jednotlivých prvků, byl sledován vliv přítomnosti organických činidel, tenzidů a matrice na intenzitu signálu. Byly vybrány vhodné vnitřní standardy pro jednotlivé prvky a stanoveny instrumentální a praktické meze detekce prvků.

c) optimalizace sorpčního postupu

Sorpční účinnosti byly testovány na několika skupinách sorbentů. V první řadě to byly sorbenty na bázi modifikovaného silikagelu Separon SGX C18, SGX C8, SGX CN, SGX NH₂, SGX RPS a SGX Phenyl, dalším sorbentem byl silně bazický aniontoměnič Separon SGX AX.

Kromě základního předpokladu kvantitativní separace iontových asociátů anionů sledovaných kovů, byla také podrobně studována možnost separace a prekoncentrace vybraných prvků ve formě komplexů s různými typy organických komplexačních činidel, především s 4-(2-pyridylazo)resorcinolem, 8-hydroxychinolin-5-sulfonovou kyselinou, 1,2-dihydroxybenzenem, 1-pyrrolidindithioátem amonným, diethyldithiokarbaminanem sodným a thiomocovinou.

Pro jednotlivé typy sorbentů byla provedena podrobná srovnávací studie a byly důsledně testovány následující parametry, jako vliv koncentrace, typu tenzidu, komplexního organického činidla, volba optimálního poměru komplexního činidla, srovnání sorpční účinnosti systému bez a s komplexním činidlem, sledování mechanismu sorpčního procesu (především optimalizace kondicionačního kroku). Také byl sledován vliv doprovodných prvků přítomných v syntetických a reálných vzorcích vod na účinnost sorpčního procesu.

d) aplikace optimalizovaného postupu na reálné vzorky vod

Optimalizovaný postup sorpce byl aplikován na vybrané modelové a reálné vzorky vod (vodovodní, povrchová sladkovodní, minerální a mořská). Měření roztoků arsenu, antimonu, selenu a telluru s použitím ICP-MS bylo porovnáno s výsledky měření na ICP-AES s přihlédnutím k rozsahu kalibračních funkcí a mezím detekce. Dále byla experimentálně ověřována možnost přímého stanovení sledovaných prvků ve vodách metodou ICP-MS v přítomnosti vhodných vnitřních standardů.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1. Použité chemikálie a roztoky

Všechny použité chemikálie a rozpouštědla byly analytické čistoty.

4.1.1. Standardy

Zásobní roztoky arsenu, antimonu, selenu a telluru o koncentraci 100,0 ppm byly připraveny do 50,0 ml odměrných baněk a to napipetováním 5 ml standardního roztoku As, Sb, Se a Te o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g.l}^{-1}$ (vše ANALYTIKA®, Praha) a doplněním destilovanou vodou po rysku.

Kromě toho byly připraveny zásobní roztoky arsenitanu rozpuštěním As_2O_3 , seleničitanu rozpuštěním $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ v destilované vodě. Roztok telluričitanu byl připraven z Na_2TeO_3 rozpuštěním v roztoku NaOH a po neutralizaci HCl. Navážka Cl_3Sb byla rozpuštěna v koncentrované HCl a poté byl roztok zneutralizován NaOH. Tyto roztoky byly dále použity při ověření oxidačního stupně prvků.

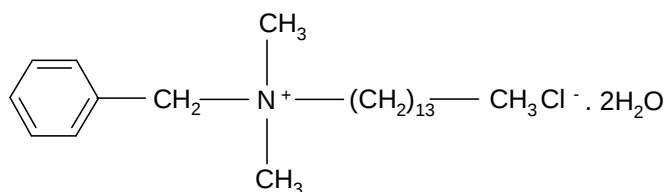
Multikomponentní směsný standard obsahující Al, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, Tl, V a Zn o koncentraci $100 \pm 0,2 \text{ mg.l}^{-1}$ (ANALYTIKA®, Praha).

4.1.2. Tenzidy

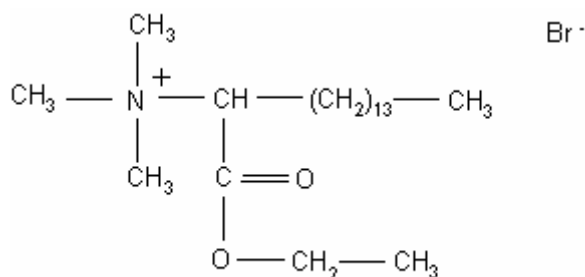
Zásobní roztoky tenzidů byly připravovány do 25 ml odměrných baněk o koncentraci $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ rozpuštěním navážky v destilované vodě. Byly použity následující tenzidy:

Kationtové tenzidy

Benzyltrimethyltetradecylamonium chlorid ($\text{C}_{23}\text{H}_{42}\text{ClN} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$, Zefiramin) - MERCK, Německo



1 – ethoxycarbonylpentadecyltrimethylamonium bromid (C₂₁H₄₄O₂NBr, Septonex) - Aventa, Brno

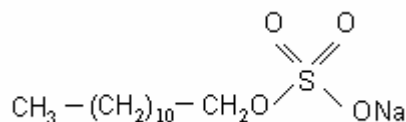


Neiontový tenzid

Polyoxyethylen-23-dodecyletheru (C₁₂H₂₅(OC₂O₄)₂₃OH, Brij 35) - Sigma-Aldrich, Německo

Aniontový tenzid

Dodecylhydrogensíran sodný (C₁₂H₂₅NaO₄S) – DDHS (Merck, Německo)



4.1.3. Organická činidla

Zásobní roztok organických činidel o koncentraci 500 mg.l⁻¹ byl připraven rozpuštěním příslušné navážky. Byla použita následující organická činidla:

4-(2-pyridylazo)resorcinol (C₁₁H₈N₃NaO₂.H₂O, PAR) – Lachema, Brno
 8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina (C₉H₉O₄N, 8-HQS) – Sigma-Aldrich, Německo
 1,2-dihydroxybenzen (C₆H₆O₂, Pyrokatechol – PYR) – Lachema, Brno
 1-pyrrolidindithioát amonný (C₅H₉NS, APDC) – Fluka Chemie AG, Switzerland
 diethyldithiokarbaminan sodný (C₅H₁₀NS₂Na.3H₂O, DDC) – Lachema, Brno
 thiomocovina (CH₄N₂S, THU) – Lachema, Brno

4.1.4. Ostatní chemikálie a roztoky

Kyselina chlorovodíková 35% (HCl) – Lachema a. s., Brno
 Kyselina dusičná 65% (HNO₃) – Lachema a. s., Brno
 Kyselina dusičná 67% (HNO₃) – Analytika s r.o., Praha (ICP-MS)
 Kyselina ethylendiamintetraoctová (C₁₀H₁₄N₂Na₂O₈.2H₂O, EDTA) – Lach-Ner, Neratovice
 Methanol – Penta, Chrudim
 Ethanol – Penta, Chrudim
 Aceton (C₃H₆O) – Penta, Chrudim

Peroxid vodíku (H_2O_2) – Fluka, Švýcarsko
 Disiřičitan sodný a hydrogensiřičitan sodný ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5/\text{NaHSO}_3$) – Sigma-Aldrich, Německo
 Vínan sodný ($\text{C}_4\text{H}_5\text{O}_6\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{O}$) – Lachema, Brno
 Citronan amonný ($\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NO}_7$) – Lachema, Brno
 Malonát amonný ($\text{C}_3\text{H}_2\text{O}_4\text{Na}$) – Lachema, Brno
 Deionizovaná voda (Aqual 356XL MIO)

4.1.5. Modelové vzorky vod

Podle [99] a s přihlédnutím k reálným vzorkům vody byly připraveny modelové vzorky mořské a minerální vody rozpuštěním sloučenin p.a. čistoty v destilované vodě do objemu 1 l. Modelové vody pitné a povrchové vody byly připraveny s přihlédnutím k analýze reálných vzorků. Koncentrace jednotlivých komponent jsou uvedeny v přehledné tabulce. Takto připravené vzorky neobsahovaly arsen, antimon, selen ani tellur ani jiné mikroelementy.

Tab. 4.1.5.-1: Přehled iontů v připravených modelových vodách (v $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$)

	sůl	pitná	povrchová	minerální	mořská
Na^+	NaCl	4,00	6,80	2070	10000
K^+	KCl	2,20	2,90	1560	380
Ca^{2+}	$\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	75,5	35,6	151	400
Mg^{2+}	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	8,90	3,80	50,5	1300
Al^{3+a}	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	---	---	1,30	0,01
Fe^{2+a}	FeCl_3	---	---	0,10	0,01
Li^+	LiCl	0,01	0,01	---	0,20
Cl^-	směs ^b	47,0	58,7	4225	19000
SO_4^{2-}	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	146	152	1920	2600
HCO_3^-	NaHCO_3	204	190	250	140
NO_3^-	$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	14,3	23,6	0,70	2,00
Br^-	NaBr	---	---	---	65,0

^a obsah v $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$

^b výsledek směsy NaCl, KCl, $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, FeCl_3 , LiCl

4.1.6. Charakteristika reálných vzorků vod

Vzorky vod byly vždy odebrány do tmavých PET lahví, přefiltrovány přes membránové filtry (velikost pórů 0,40) a okyseleny přidavkem koncentrované kyseliny dusičné na výslednou koncentraci 0,5 %. Rovněž testované minerální vody byly okyseleny kyselinou dusičnou. Takto připravené vzorky vod byly ponechány v chladu a před vlastní analýzou byly 24 hodin ekvilibrovány při laboratorní teplotě. U všech vod byl také zjištěn obsah maticních prvků (Na, K, Ca a Mg) metodou ICP-AES a také Al a Fe pomocí ICP-MS. Výsledky analýzy stejně jako místa odběru jsou shrnuty níže.

Pitná voda

- 1) Brno, červen 2008
- 2) Blansko, květen 2008
- 3) Olomouc, červen 2008
- 4) Jeseník, duben 2008

Říční voda

- 1) Svratka, Brno, duben 2008
- 2) Svitava, Blansko, duben 2008
- 3) Morava, Olomouc, červen 2008
- 4) Ještědka, Liberec, duben 2008

Minerální voda

- 1) Rajec
- 2) Korunní
- 1) Vincentka
- 2) Šaratice

Mořská voda

- 1) Středozemní moře, Tunis, červen 2007
- 2) Jaderské moře, Chorvatsko, září 2007

Tab. 4.1.6.-1: Přehled obsahu matričních prvků v přírodních vodách

voda		Sodík (mg.l⁻¹)	Draslík (mg.l⁻¹)	Vápník (mg.l⁻¹)	Hořčík (mg.l⁻¹)	Hliník (μg.l⁻¹)	Železo (μg.l⁻¹)
pitná	1	3,02	1,72	95,6	3,70	1,06	242,3
	2	4,93	1,73	80,7	16,4	0,07	11,2
	3	8,66	3,82	79,9	10,2	2,11	19,6
	4	3,40	1,45	50,0	5,26	0,98	15,1
říční	1	5,44	2,80	26,9	3,00	1,20	20,7
	2	7,76	3,91	42,8	4,20	2,92	33,9
	3	8,91	3,13	37,4	3,73	1,28	25,1
	4	5,05	1,95	35,3	4,15	9,61	9,79
mořská	1	9891	580,7	522,2	1750	710	2,56
	2	12590	374,3	376,2	1300	160	3,15

Tab. 4.1.6.-2: Přehled obsahu iontů v mg.l⁻¹ v minerálních vodách (výtah z analýzy)

	Rajec	Korunní	Vincentka	Šaratice
Na ⁺	< 1,5	103,0	2440,0	2218
K ⁺	0,60	27,20	133,50	37,93
Ca ²⁺	83,9	30,60	239,20	254,8
Mg ²⁺	19,0	84,10	15,28	1052
Al ³⁺	0,05*	0,08*	0,12	0,20*
Fe ²⁺	0,23*	0,31*	3,81	2,54*
F ⁻	0,1	0,736	2,54	1,16
Cl ⁻	3,0	10,50	1617,0	78,3
SO ₄ ²⁻	19,4	64,70	8,43	9282
HCO ₃ ⁻	310	613,0	4825,0	578,8
NO ₃ ⁻	11,4	---	6x10 ⁻³	3,06
NO ₂ ⁻	< 0,01	---	0,00	---

* proměřeno na ICP-MS (nebylo v analýze uvedeno)

4.2. Sorbenty

Byly použity následující typy sorbentů [100]:

- a) Separon SGX C18 a C8 modifikovaný okta-decyl-silikagel a oktyl-silikagel
- b) Separon SGX NH₂ středně polární sorbent obsahující amino-propyl skupiny
- c) Separon SGX CN středně polární sorbent obsahující kyano-ethyl skupiny
- d) Separon RPS modifikovaný okta-decyl s vyšším obsahem uhlíku na sorbentu
- e) Separon Phenyl sorbent s imobilizovanými fenolovými skupinami
- f) Separon SGX AX silně bazický aniontoměnič

Plastové kolonky SilicaCart se sorbenty (velikost částic 60 μ m) byly od firmy Tessek, Praha, ČR. Vnitřní průměr polyethylenové kolony je 9,0 mm, délka 20,0 mm a objem kolony 1,0 ml, maximální operační tlak 0,3 MPa.

4.3. Použité přístroje

4.3.1. ICP-AES

Pro měření byl použit ICP spektrometr IRIS AP (Thermo Jarrell Ash, USA, viz obr.) s plazmovým výbojem v axiálním uspořádání, echelle spektrometrem a polovodičovým CID detektorem (pole 512 x 512 pixelů, s aktivní plochou 14 x 14 mm a integrací s přímým přístupem a nedestruktivním čtením všech pixelů, při pracovní teplotě -80 °C). Detektor CID, použitý s echelle optikou, umožňuje simultánní přístup k libovolné vlnové délce ve spektru v rozsahu od 175 do 900 nm. Neexistuje žádná souvislost mezi rychlostí a počtem požadovaných vlnových délek. Se spojitým pokrytím vlnových délek dochází také k simultánní korekci na pozadí, což minimalizuje přirozený šum plazmy v důsledku jejího mihotání, a šum, který může být způsoben vzorky s vysokými obsahy rozpuštěných pevných látek.



Obr. 4.3.1.-1: ICP spektrometr IRIS AP

4.3.2. Použitý přístroj ICP-MS

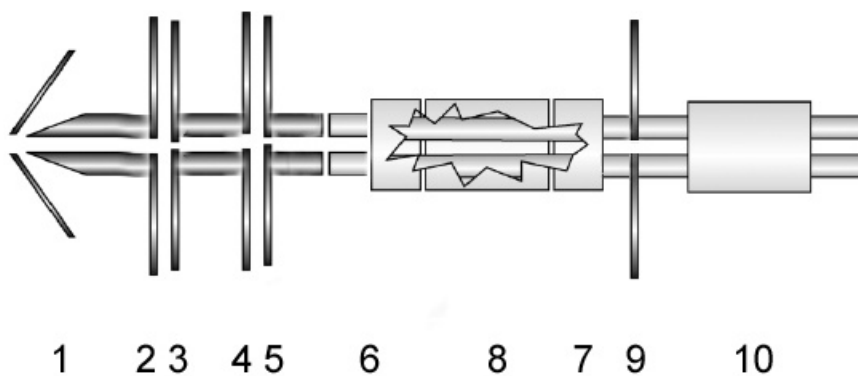
Byl použit přístroj Agilent 7500ce (Agilent Technologies, Japonsko). Přístroj je vybaven „solid state“ generátorem s frekvencí 27,12 MHz o příkonu 1500 W a hloubce vzorkování 8 mm. Tříkanálovou peristaltickou pumpou byl čerpán roztok vzorku rychlostí 0,4 ml/min. Vzorek byl zmlžován křemenným koncentrickým zamlžovačem MicroMist® a přes křemennou chlazenou Scottovou zmlžovací komoru aerosol vstupoval injektorem (Ø 2,5 mm) do plazmatu.

K nastavení základních parametrů ICP-MS, které ovlivňují analytický signál byly připraveny ladící roztoky. V normálním modu dochází k vysoké signálové odezvě napříč hmotnostním rozsahem s dobrou krátkodobou stabilitou, nízkým pozadím, nízkým signálem iontů oxidů kovů a dvojnásobně nabitých iontů. Byl připraven ladící roztok č. 1 obsahující 1 mg/l Ce, Li, Y a Tl ve 2% HNO₃. V případě spektrometru Agilent 7500ce je doporučováno sledovat poměr CeO^+/Ce^+ a Ce^{2+}/Ce^+ . Vhodný signál oxidů je $\leq 1,5 \%$ a dvojnásobně nabitých iontů $\leq 3 \%$. Rozsah hmotností vymezovaly ostatní prvky (Li pro nízké hmoty, Y pro střední a Tl pro vysoké hmoty). Předpokládané hodnoty signálu analytů byly $> 3000/8000/4000$ impulsů za sekundu a $RSD\% < 5 \%$.

Makeup plyn („pomocný“ plyn) tvoří společně s nosným plynem proud, který vstupuje do injektoru. Koncentrický zamlžovač MicroMist® pracuje optimálně při průtoku 1,1 l/min. Průtok nosného plynu (argonu) byl 0,77 l/min k němuž byl přidán make up o průtoku 0,33 l/min.

Teplota mlžné komory, která patří mezi důležité parametry ovlivňující přítomnost interferentů v plazmatu byla nastavena na 2 °C. S vyšší teplotou mlžné komory by docházelo k poklesu relativních signálů, jelikož se se vzrůstající teplotou zvyšuje tenze par a následný vzrůst spotřeby energie na její disociaci vede k poklesu energie potřebné k tvorbě iontů analytů. Jejím ochlazováním bylo napomáháno k odstraňování vodní páry v aerosolu, čímž se snížilo množství vody vstupující do ICP.

Hmotnostní spektrometr byl vybaven soustavou iontové optiky (extrakční iontové čočky byly optimalizovány při každém měření), oktapólovým reakčním systémem (kolizně reakční cela), analyzátozem (kvadrupól) a detektorem (elektronový násobič) pracujícím v pulsně-analogovém módu. Na obrázku je rozkreslena iontová optika spektrometru Agilent 7500ce.



Obr. 4.3.2.-1: Schématický náčrt pozic iontové optiky ve spektrometru Agilent 7500ce, kde: 1 - skimmer cone, 2 a 3 – extrační čočky, 4 a 5 – omega čočky, 6 a 7 – potenciály na vstupu a výstupu kolizní cely - zajištění průchodu iontů celou, 8 – kolizní cela (octapole bias Oct bias)- střídavá složka napětí kolizní cely, 9 – quadrupole focus (QP focus) - zaostření paprsku iontů do kvadrupólu, 10 – quadrupole bias (QP bias) – kontrola rychlosti iontů procházejících kvadrupólem a spolu s Oct bias (rozdílem jejich potenciálů) zabraňují průchodu iontů s nízkou energií.

Cílem extrakčních čoček je usměrnění toku iontů z plazmatu, extrakční čočky 2 pak urychlují tok iontů z extrakčních čoček 1. Tyto čočky byly nastavovány každý den tak, aby byla zajištěna vysoká citlivost měření. Důvodem bylo především možné postupné znečišťování a zanášení nečistotami vzhledem k tomu, že šlo o první součást iontové optiky, která přicházela do styku s proudem částic plazmatu. Omega čočky byly umístěny mezi extrakčními čočkami a oktapólem (kolizní celou). Spektrometr Agilent 7500ce má dvě části těchto čoček označené jako omega lens a omega bias. Jejich funkcí je odklonit paprsek iontů z osy tak, aby se zabránilo průchodu fotonů a neutrálním částicím dále do spektrometru. Čočky na vstupu a výstupu z kolizní cely zajišťují průchod iontů touto celou.

ICP spektrometr Agilent 7500ce je vybaven elektronásobičem pracujícím současně jak v analogovém tak i pulzním módu. Analogový mód vyhodnocuje signály s nižší citlivostí a je používán pro vysoké koncentrace analytů, kdežto pulzní mód zaznamenává signály s vysokou citlivostí a je tedy vhodný pro nízké koncentrace analytů. Bylo třeba nastavit tzv. P/A faktor důležitý pro přepočtení signálů při změně měření detektoru z analogového do pulzního módu. Toto nastavení se provádělo před každým měřením, jak doporučuje výrobce.

Pro měření reálných vzorků pak byla využita kolizní cely. Kolizně reakční cely může být v ICP-MS využita buď jako cely, kdy se jako „reakční“ plyn používá He nebo Ne a kdy dochází především k termalizaci iontů a srážkové fokusaci iontového paprsku, nebo jako reakční cely s reaktivním plynem H_2 nebo CH_4 , kde dochází i k reakcím mezi interferujícími ionty a reakčním plynem a tedy ke snížení interferencí. V normálním módu slouží pouze jako transportní článek iontů k analyzátoru. V takovém případě celou neprochází žádný plyn. V heliovém (kolizním) módu lze redukovat polyatomické interference pocházející z matrice za současného minimálního snížení signálů analytů. Dále byl připraven ladící roztok č.2 obsahující Co v 1%tní HCl o koncentraci 1 mg/l pro ladění kolizní cely v He módu. Při zmlžování roztoku Co byl sledován poměr signálu ClO/Co . Průtok He byl nastaven na 4 ml/min a dále byly laděny Oct bias, pro vstup do cely, QP focus a QP bias tak, aby poměr hmotností 51/59 měl minimální hodnotu nejlépe < 2% a současně byla zachována přijatelná intenzita samotného ^{59}Co , tedy minimálně 10 000 impulsů za sekundu.



Obr. 4.3.2.-2: ICP spektrometr Agilent 7500ce

4.3.3. Sorpční aparatura

Aparatura pro sorpci byla složena ze dvou základních částí. První částí bylo vakuové odsávací zařízení DORCUSTM (TESSEK, Praha) napojené na vodní vývěvu. Další částí bylo čtyřkazetové peristaltické čerpadlo PCD 81/82.4K (Kouřil, Kyjov). Kolonka byla se sorbentem nasazena na vakuové odsávací zařízení a současně připojena silikonovou hadičkou o průměru 3 mm k peristaltickému čerpadlu (viz. obr.).



Obr. 4.3.3.-1: Sorpční aparatura

Rychlost kapaliny protékající kolonkou je určena nastavením hodnot otáček peristaltické pumpy a také průměrem silikonové hadičky. Základní použitou rychlostí byla rychlost $1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, která odpovídala nastavení pumpy na hodnotu 0,25 při použití hadičky o průměru 3,0 mm.

Použití peristaltické pumpy vedle vakua je nutné pro zamezení pění roztoku při protékání kolonkou v přítomnosti tenzidu v roztoku.

4.3.4. Ostatní použitá zařízení

- analytické digitální váhy SCALTEC SPB 32 (Scaltec Instruments GmbH)
- magnetické míchadlo s ohřevem Fisher Scientific (Fischer Scientific, spol. s r.o.)
- pH metr InoLab pH Level 3, WTW GmbH (Německo)
- filtrační zařízení Sartorius AG, Německo

4.4. Pracovní postup sorpce

Kolonka se sorbentem a spoj kolonky se silikonovou hadičkou byly řádně obaleny parafilmem, aby nedošlo k úniku sorbované kapaliny. Poté byla kolonka nasazena na vakuové

odsávací zařízení DORCUSTM a prostřednictvím hadičky rovněž propojena s peristaltickou pumpou. Před každou sorpcí byly kolony propláchnuty a kondicionovány (viz kapitola....) Vlastní sorpce probíhaly zpravidla z 50 ml (pokud není uvedeno jinak) roztoku, který byl pipetován z 500 ml připraveného zásobního roztoku o známé koncentraci (primárně proměřeno na ICP-AES). Tento vstupní roztok pak určoval koncentraci sledovaných prvků vstupujících na kolonku. Eluce byla prováděna vždy 10 ml (pokud není uvedeno jinak) elučního činidla a fluát byl jímán do kalibrované zkumavky. Jelikož přímé měření roztoků, obsahujících vysokou koncentraci organických látek, naráží na nestabilitu plazmatu (zhášení) bylo nutné vždy organické rozpouštědlo odstranit odpařením na teflonové misce pod infračervenou lampou na výsledný objem asi 1 ml. Tento zbytek byl převeden kvantitativně do 10 ml odměrné baňky, doplněn destilovanou vodou po rysku a proměřen na ICP. Návratnosti jednotlivých sorpcí byly vypočteny podle následujícího vztahu:

$$\text{návratnost} = \frac{c_{el}}{c_{vstup} \cdot f} \cdot 100\%$$

kde c_{el} je koncentrace sledovaného prvku v eluátu, c_{vstup} je vstupní koncentrace a f je faktor nabohacení.

4.5. Metodika vyhodnocení analytických výsledků

4.5.1. Statistické vyhodnocení výsledků podle Deana a Dixona [101]

Reprodukovatelnost byla charakterizována intervalem spolehlivosti (interval v němž s pravděpodobností $1-\alpha$ leží skutečná hodnota) aritmetického průměru tří stanovení ($\bar{x}$) s použitím variačního rozpětí R (rozdíl krajních hodnot paralelních výsledků, seřazených podle velikosti, $R = x_n - x_1$) a koeficientu K_n . Pro výpočet pak lze psát:

$$L_{1,2} = \bar{x} \pm K_n R,$$

kde n je počet analýz, α - koeficient významnosti, $\alpha = 0,05$ a K_n tabelované hodnoty

Tab. 4.5.1.-1: Hodnoty tabelovaných koeficientů K_n pro $\alpha = 0,05$ (α - koeficient významnosti), kde n je počet paralelních měření

n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
K_n	6,35	1,30	0,72	0,51	0,40	0,33	0,29	0,26	0,23

4.5.2. Vyhodnocení kalibračních křivek

Všechny lineární kalibrační závislosti byly vyhodnoceny podle normy ČSN ISO 8466-1 [102], která popisuje veškeré kroky nutné pro hodnocení statistických charakteristik lineární kalibrační funkce.

4.5.2.1. Test homogenity rozptylů

Pro ověření homogenity rozptylů bylo desetkrát opakováno měření při nejnižší a nejvyšší koncentraci pracovního rozsahu (x_1 a x_{10}). Pro tyto koncentrace bylo získáno deset naměřených hodnot $y_{i,j}$ a oba soubory údajů pro koncentrace x_1 a x_{10} byly použity k výpočtu hodnot rozptylů s_1^2 a s_{10}^2 :

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1},$$

kde n je počet opakování měření, $\bar{y}$ s průměrem:

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i}$$

pro $i = 1$ nebo $i = 10$

Ke zjištění významnosti v mezních hodnotách pracovního rozsahu se rozptyly testují F-testem. Testová hodnota PG_1 , která se porovná s tabelovanými hodnotami F-rozdělení se vypočte:

$$PG_1 = \frac{s_{10}^2}{s_1^2} \text{ pro } s_{10}^2 > s_1^2$$

$$PG_1 = \frac{s_1^2}{s_{10}^2} \text{ pro } s_1^2 > s_{10}^2$$

Je-li $PG_1 \leq F_{f1,f2,0,99}$ není rozdíl mezi rozptyly s_1^2 a s_{10}^2 významný.

Je-li $PG_1 > F_{f1,f2,0,99}$ je rozdíl mezi rozptyly s_1^2 a s_{10}^2 významný.

4.5.2.2. Test linearity

Linearita kalibrační závislosti byla testována porovnáním residuálních směrodatných odchylek lineární i nelineární kalibrační funkce ČSN ISO 8466-2 [102] pomocí rozdílu hodnot rozptylů DS^2 .

$$DS^2 = (N - 2) \cdot s_{y1}^2 - (N - 3) \cdot s_{y2}^2, \text{ kde } N \text{ je počet bodů kalibrace.}$$

Reziduální směrodatná odchylka lineární kalibrační funkce:

$$s_{y1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{N - 2}}$$

Reziduální směrodatná odchylka nelineární kalibrační funkce:

$$s_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i + cx_i^2)]^2}{N-3}}$$

Testovaná hodnota PG_2 , která byla opět porovnána s tabelovanými hodnotami F-testu byla

vypočtena: $PG_2 = \frac{DS^2}{s_{y2}^2}$

Je-li $PG_2 \leq F_2$, nevede nelineární kalibrační funkce k významně lepší těsnosti, kalibrační funkce tedy lze považovat za lineární.

Je-li $PG_2 > F_2$, vede nelineární kalibrační funkce k významně lepší těsnosti a je třeba zúžit pracovní rozsah nebo naměřené hodnoty hodnotit právě nelineární kalibrační funkcí.

4.5.2.3. Posouzení kalibrační závislosti

Ze zákona o rozdělení chyb vyplývá, že pro každou hodnotu x existuje konfidenční interval (interval spolehlivosti) pokrývající skutečnou hodnotu y . Krajiní body tohoto intervalu leží na dvou hyperbolických obloucích (meze intervalu spolehlivosti) mezi nimiž lze očekávat skutečnou kalibrační funkci pro úroveň významnosti α , která se určí pomocí kvantilu t -rozdělení podle Studenta.

$$\text{Horní mez intervalu spolehlivosti: } UCL = \frac{y-a}{b} + \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right)$$

kde t je kvantil t -rozdělení podle Studenta.

$$\text{Dolní mez intervalu spolehlivosti: } LCL = \frac{y-a}{b} - \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right)$$

4.5.3. Výpočet meze detekce

4.5.3.1. Mez detekce podle IUPAC [103]

Mez detekce je podle IUPAC definována jako absolutní množství nebo koncentrace analytu, které poskytuje signál rovný trojnásobku směrodatné odchylky signálu pozadí. Je vyjádřena vztahem:

$$m.d. = \frac{3 s_{BL}}{S},$$

kde S je citlivost (dána směrnici kalibrační křivky) a s_{BL} je směrodatná odchylka signálu slepého pokusu (desetinásobné proměření signálu blanku).

4.5.3.2. Mez detekce z kalibrační křivky podle Grahama [104]

Hodnocení analytických metod podle normy ČSN ISO 8466-1 bylo doplněkem rozšířeno o elegantní využití informací získaných při kalibraci pro vyčíslení detekčního limitu testované metody bez dalších doplňujících měření.

Běžně používané způsoby určení detekčního limitu metody většinou ignorují závislost odezvy měřicího přístroje na koncentraci analytu ve vzorku. Základním předpokladem popisované metody je lineární odezva měřicího přístroje až k „nulové“ koncentraci analytu v měřeném vzorku. Vzhledem k tomu, že tento předpoklad nemusí být vždy předem zcela splněn, je třeba (pro zajištění dostatečné věrohodnosti výsledků) změřit odezvu ve vzorcích s tak nízkou koncentrací, jak je to jen možné.

Detekční limit metody X_D představuje koncentraci analytu, jež nemůže být statisticky rozlišena od koncentrace nulové. S využitím výše uvedených statistických výpočtů lze X_D nalézt jako koncentraci, jejíž dolní mez intervalu spolehlivosti na dané hladině statistické významnosti je právě rovna nule. Takto nalezený detekční limit (včetně příslušných mezí intervalu spolehlivosti) chrání před chybou prvního druhu (přijetí hypotézy, že analyt je přítomen, když ve skutečnosti přítomen není) a bývá označován jako X_D^α .

$$HMIS = LLCI(X_D^\alpha) = 0 = X_D^\alpha - \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right)$$

Ochranu před chybou druhého druhu (přijetí hypotézy, že analyt je nepřítomen, když ve skutečnosti přítomen je) poskytuje detekční limit metody označovaný jako X_D^β , pro nějž platí, že jeho dolní mez intervalu spolehlivosti je totožná s horní mezí intervalu spolehlivosti X_D^α a jeho výpočet také nečiní žádných potíží.

$$DMIS(X_D^\beta) = ULCI(X_D^\alpha) = X_D^\alpha + \left(\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right)$$

Hodnoty detekčních limitů X_D^α a X_D^β byly nalezeny z těchto rovnic pomocí funkce Řešitel programu Microsoft® Excel.

4.5.3.3. Mez detekce podle Millera [105]

Tento způsob je elegantním využitím informací získaných při kalibraci pro vyčíslení detekčního limitu testované metody bez dalších doplňujících měření. V tomto případě jde o metodu tří sigma (IUPAC), která ovšem využívá informací získaných z kalibrační křivky takže se nemusí 10x proměřovat slepý pokus. Nejdříve se musí vypočítat regresní rovnice kalibrační křivky, ze které se odečte úsek (y_B), který kalibrační křivka vytíná na ose y, k tomuto úseku se poté přičte trojnásobek směrodatné odchylky rozptylu bodů kolem kalibrační křivky, kterou můžeme vypočítat za použití funkce STEYX v programu Microsoft Excel nebo ze směrodatné odchylky rozptylu bodů kolem regresní křivky:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum (y_i - y'_i)^2}{n-2}}$$

Celkový vzorec pro výpočet úseku na ose y je pak: $y = y_B + 3.s_{y/x}$, tento úsek se následně dosadí zpět do regresní rovnice a po vyjádření x se vypočte detekční limit.

5. VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1. Optimalizace pracovních podmínek ICP-AES

5.1.1. Výběr spektrálních čar pro ICP-AES

Základním předpokladem pro správné měření na ICP spektrometru byl výběr vhodných vlnových délek a optimalizace podmínek měření s přihlédnutím k příkonu do plazmatu, průtoku pomocného plynu, rychlosti nasávání vzorku a integrační době signálu. Byla použita Echelle optika 0,381 m, mřížka 54,4 čar/mm, termostatový polychromátor (37°C), s rozlišením < 0,01 nm v oblasti 200 nm. Vlnové délky byly kalibrovány na spektrum rtuťové výbojky. Výkon generátoru s frekvencí 27,12 MHz byl nastaven na 1150 W, později zvýšen na 1350 W. Tlak argonu ve zmlžovači byl 32 psi, vzorek byl peristaltickou pumpou vháněn do zmlžovače rychlostí 1,85 ml.min⁻¹. Uvažované vlnové délky jsou shrnuty v tabulce 5.1.1.-1.

Tab. 5.1.1.-1: Přehled spektrálních čar pro stanovované prvky.

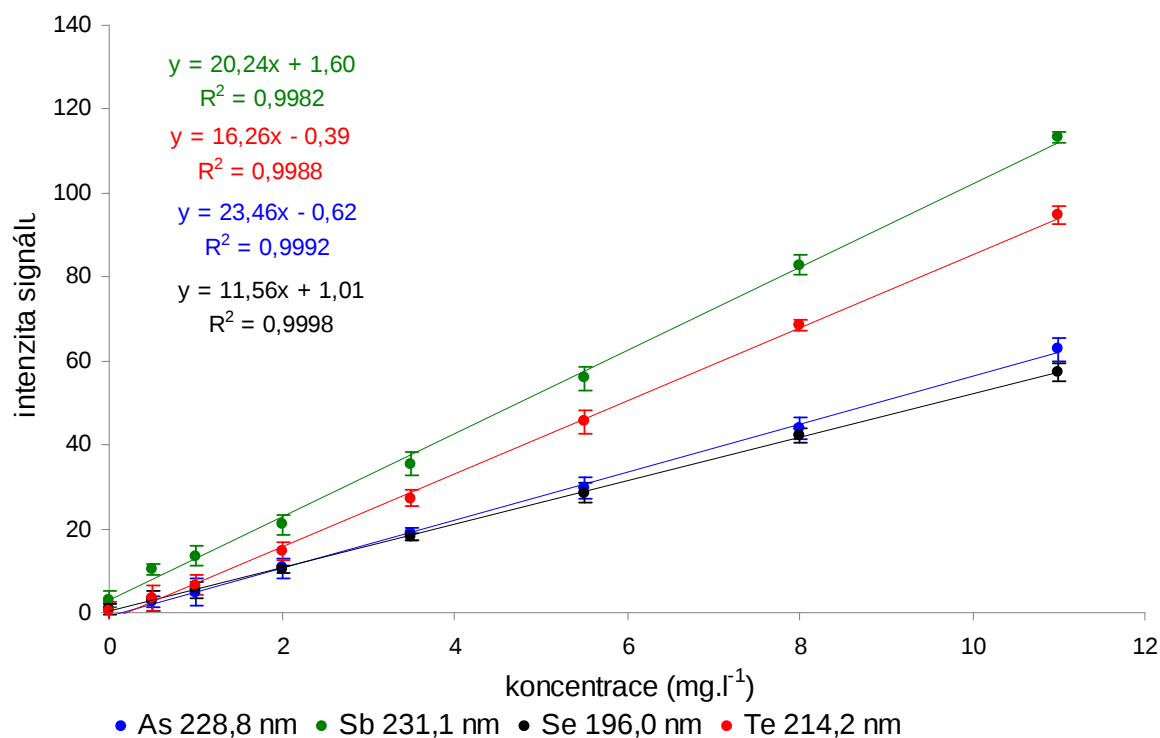
prvek	λ [nm]	Řád spektra	Intenzita čáry	Interferující prvky
As	189,0	138	150000	Sn, Pt
	193,7	134	120000	Sc, Pt
	197,3	131	65000	Re, Co
	228,8	112	75000	Cd, Ni, Pt
Sb	206,8	126	180000	Sc, Pt
	217,5	119	180000	Be, Cu, Ni
	231,1	112	150000	Ni, Pt
Se	186,5	139	20000	Y, Al
	196,0	132	130000	Sc, La
	203,9	127	60000	Co, Cr, Sc
	206,2	125	25000	Co, Cr, Zn
Te	200,2	130	25000	Co, Sc
	214,2	121	100000	Re, V
	238,5	108	40000	Co

Pro výběr vhodné vlnové délky byly připraveny roztoky arsenu, antimonu, selenu a telluru o koncentraci 0 – 11,0 mg.l⁻¹ v roztoku 0,5% kyselině dusičné (každý bod vyhodnocen třikrát). Roztoky byly proměřeny a byly porovnány intenzity signálů směrníc při jednotlivých vlnových délkách. Intenzity směrníc kalibračních závislostí pro jednotlivé vlnové délky jsou shrnuty v tabulce 5.1.1.-2.

Tab. 5.1.1.-2: Porovnání hodnot intenzit směrnic jednotlivých vlnových délek pro vybrané prvky.

Prvek	λ [nm]	Rovnice regresní přímky
As	189,0	$y = 0,725x + 0,19$
	193,7	$y = 7,866x + 1,40$
	197,3	$y = 7,844x + 0,60$
	228,8	$y = 14,46x - 0,61$
Sb	206,8	$y = 0,845x - 0,71$
	217,5	$y = 7,395x + 2,58$
	231,1	$y = 20,24x + 0,60$
Se	185,5	$y = 1,040x - 0,37$
	196,0	$y = 11,55x + 1,01$
	203,9	$y = 5,216x + 1,01$
	206,2	$y = 1,357x - 0,21$
Te	200,2	$y = 1,348x + 0,53$
	214,2	$y = 16,26x - 0,31$
	238,5	$y = 5,992x - 1,77$

S přihlédnutím ke směrnici kalibračních křivek, k průběhu spekter a množství potenciálních interferentů byly pro další měření použity následující vlnové délky: pro arsen vlnová délka 228,8 nm, pro antimon 231,1 nm, selen 196,0 nm a tellur 214,2 nm. Průběh kalibračních závislostí pro tyto vybrané vlnové délky je na obr 5.1.1.-1.



Obr. 5.1.1.-1: Grafické znázornění kalibračních závislostí pro vybrané vlnové délky.

5.1.2. Vyhodnocení kalibračních křivek

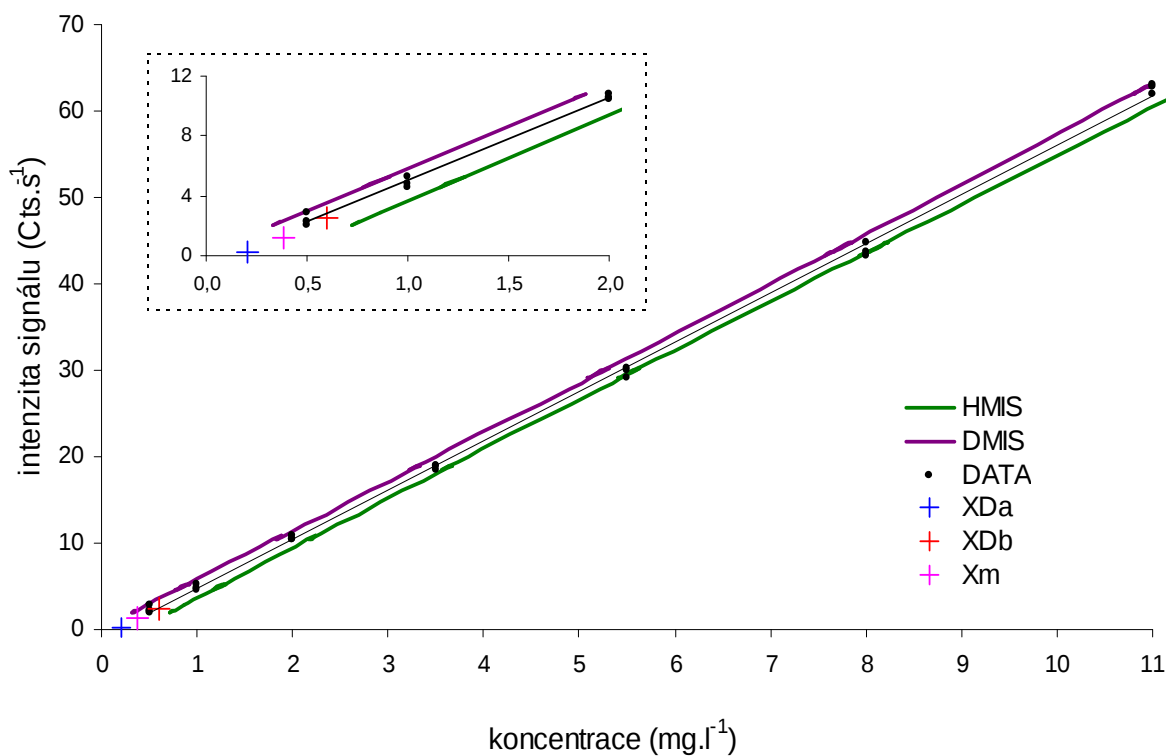
Kalibrační funkce byly vždy měřeny pro šest koncentračních hladin, a to 0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 5,5; 8,0 a 11,0 mg.l⁻¹ v prostředí 0,5% HNO₃, přičemž každá koncentrační hladina byla měřena třikrát. Kalibrační křivky byly zpracovány podle normy ČSN 8466-1. Naměřená data byla podrobena testu homogenity rozptylu a testu linearity, také byly vyhodnoceny pásy spolehlivosti.

Z kalibrační závislosti byly vypočteny experimentální detekční limity třemi různými způsoby, podle Grahama X_D^{α} , Millera X_m a metodou tří sigma (IUPAC) $X_{3\sigma}$. Jak je patrné z tabulky testovaná hodnota PG_1 je menší než tabelovaná hodnota $F_{f1;f2;0,99}$, což ukazuje, že rozdíl mezi testovanými rozptyly není významný. Protože jsou rozptyly homogenní, lze v tomto případě aplikovat jednoduchou regresní analýzu. Požadovaná testovaná hodnota pro test linearity PG_2 , zahrnující porovnání hodnot směrodatných odchylek pro lineární a nelineární kalibrační funkci, byla porovnána s tabelovanou hodnotou F_2 . Také zde byla získána hodnota nižší, než je hodnota tabelovaná a lze tedy říci, že nelineární kalibrační funkce nevede k významně lepší těsnosti. Kalibrační funkce je tedy lineární.

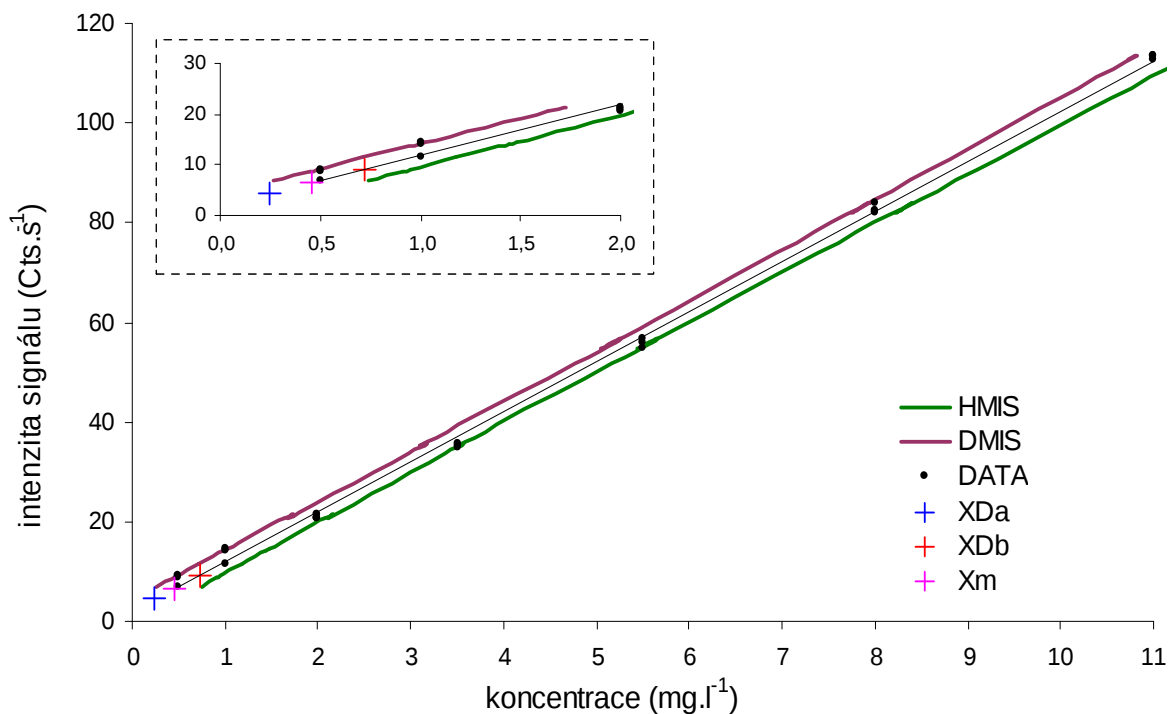
Tab. 5.1.2.-1: Přehled mezí detekce a ostatních hodnot vypočtených z kalibračních křivek pro jednotlivé mikroelementy vycházející z různých metod pro ICP-AES.

ICP-AES	arsen	antimon	selen	tellur
Vlnová délka (nm)	228,8	231,1	196,0	214,2
Rovnice regresní křivky	14,01x - 0,49	20,85x + 0,26	10,37x + 0,71	15,76x - 0,20
Korelační koeficient	0,9989	0,9984	0,9988	0,9981
$X_D^{\alpha 1}$	0,202	0,263	0,243	0,212
$X_D^{\beta 1}$	0,499	0,341	0,501	0,529
$X_{3\sigma}^2$	0,421	0,204	0,131	0,420
X_m^3	0,381	0,499	0,461	0,401
PG_1	0,645	0,605	0,295	1,245
$F_{f1;f2;0,99}$		3,671		
PG_2	0,895	1,776	1,134	1,324
F_2		2,576		

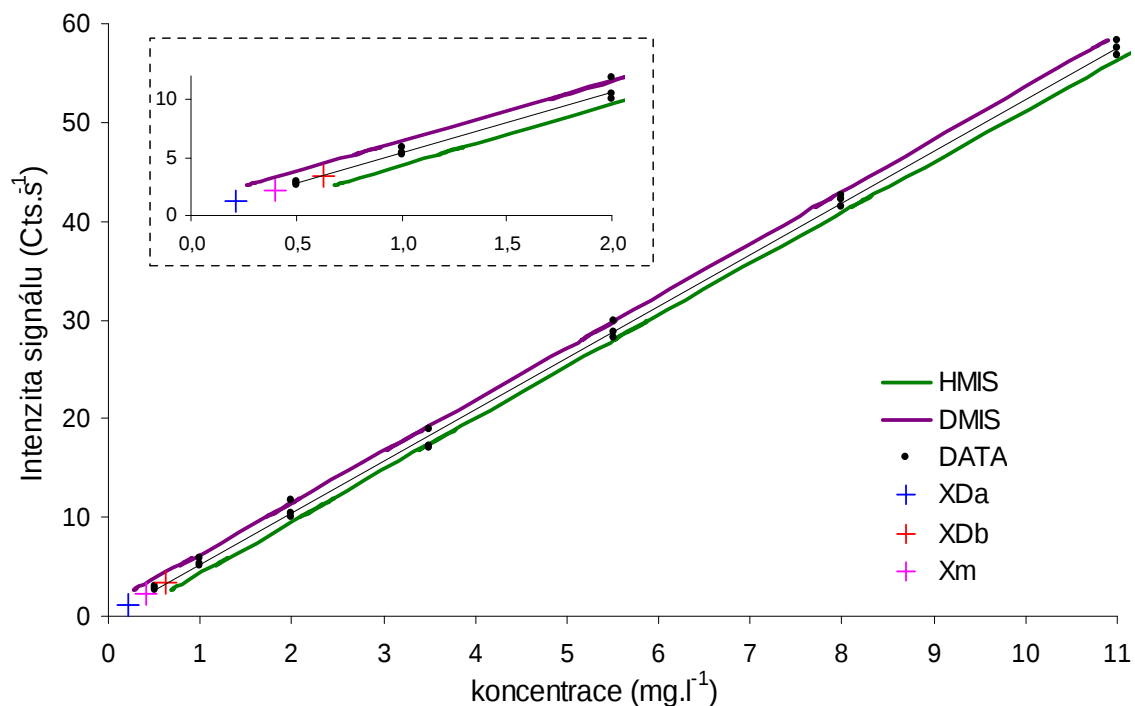
¹ podle Grahama, ² podle IUPACu, ³ podle Millera



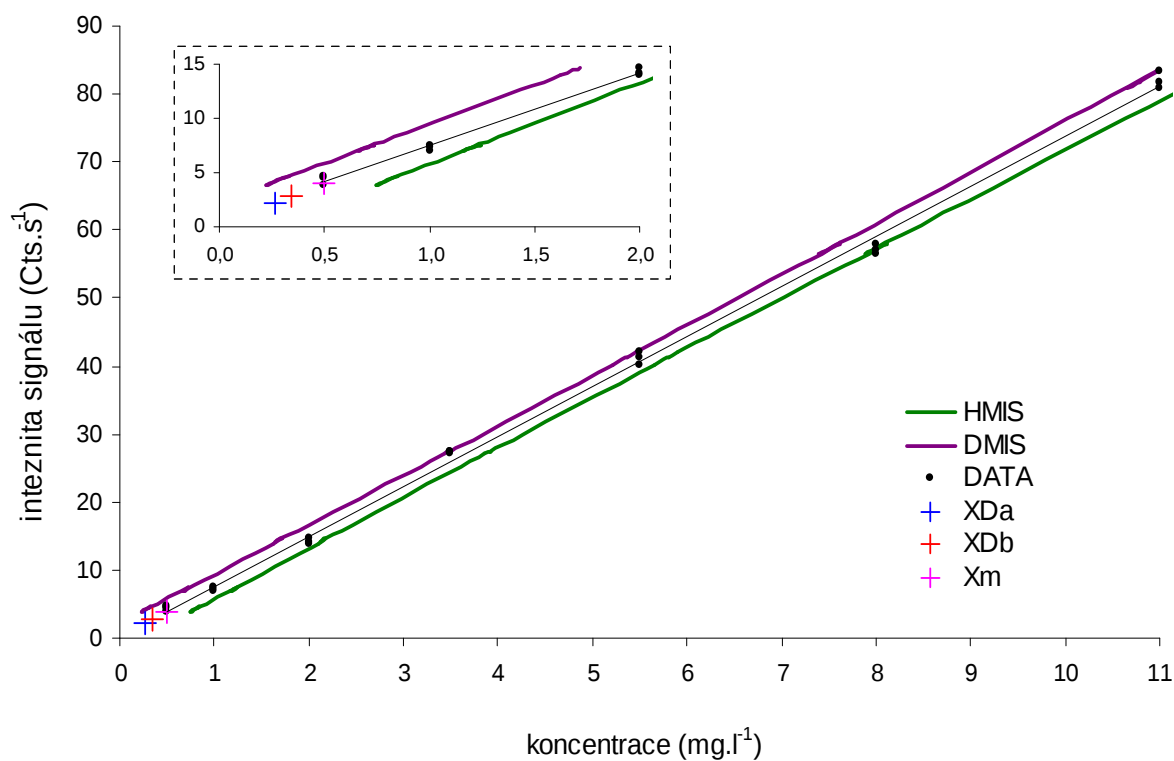
Obr. 5.1.2.-1: Kalibrační závislost pro arsen s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti a experimentálními daty, včetně detekčních limitů pro ICP-AES.



Obr. 5.1.2.-2: Kalibrační závislost pro antimon s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti a experimentálními daty, včetně detekčních limitů pro ICP-AES.



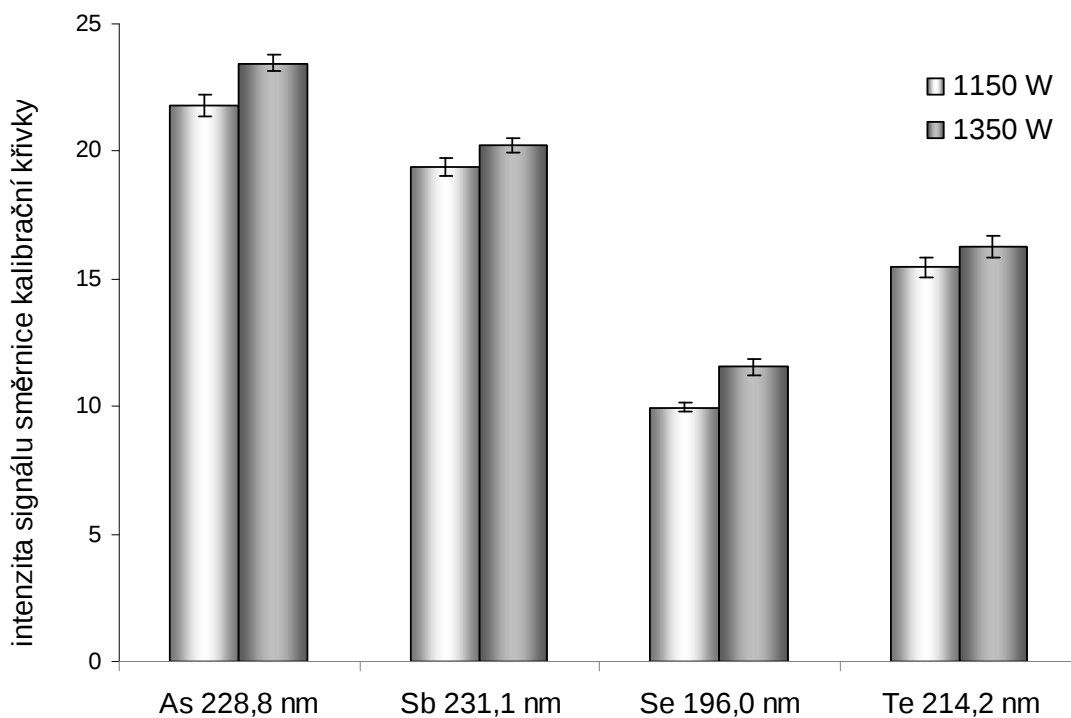
Obr. 5.1.2.-3: Kalibrační závislost pro selen s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti a experimentálními daty, včetně detekčních limitů pro ICP-AES.



Obr. 5.1.2.-4: Kalibrační závislost pro tellur s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti a experimentálními daty, včetně detekčních limitů pro ICP-AES.

5.1.3. Vliv příkonu do plazmatu na intenzitu signálu

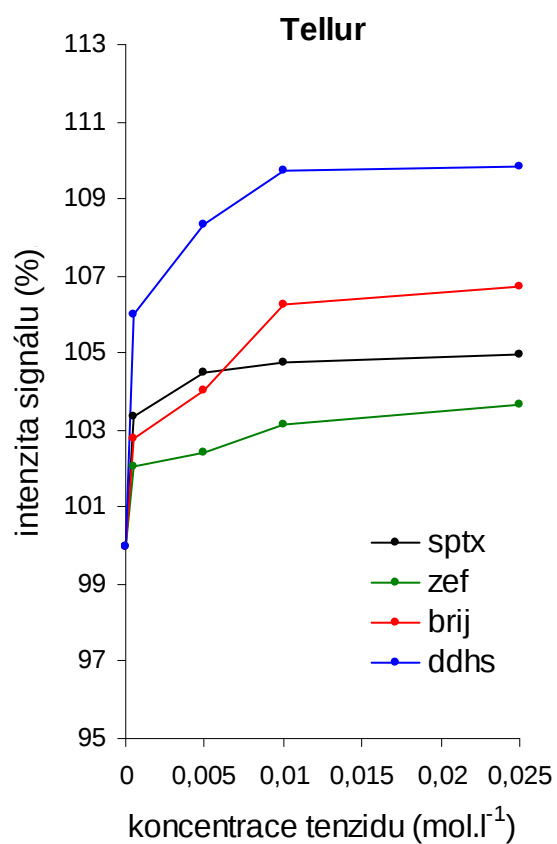
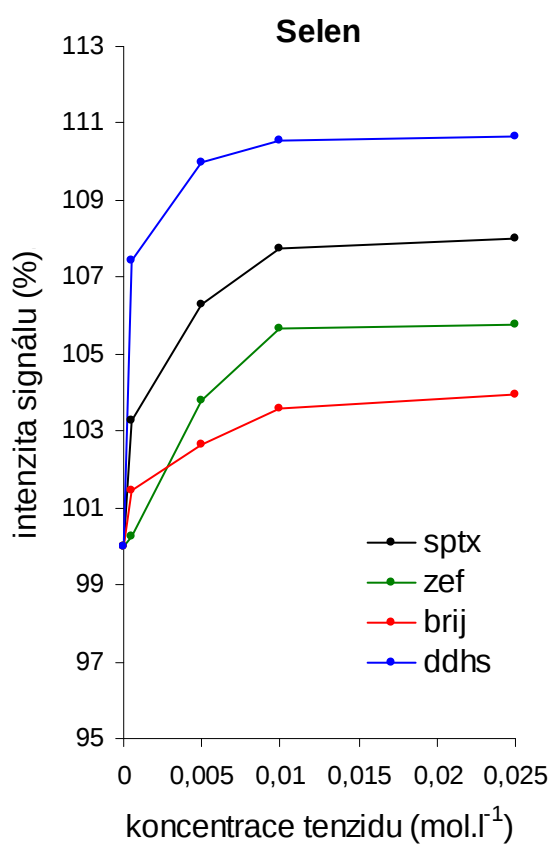
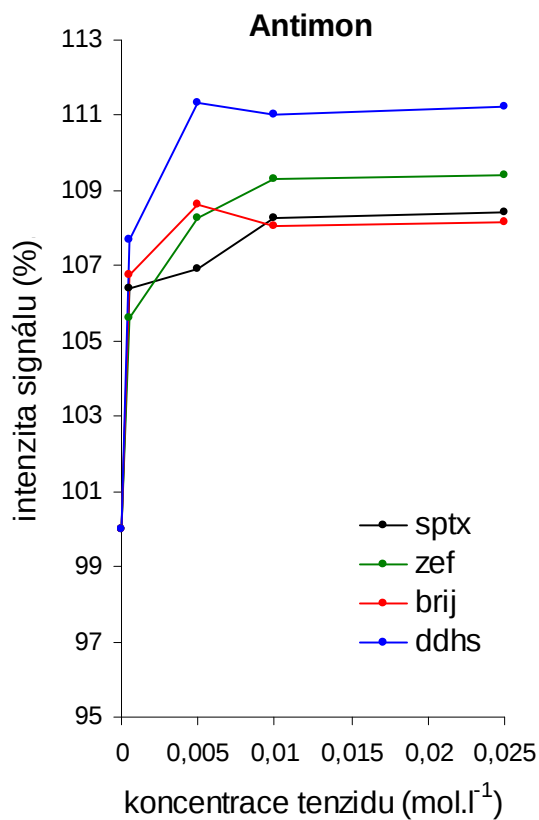
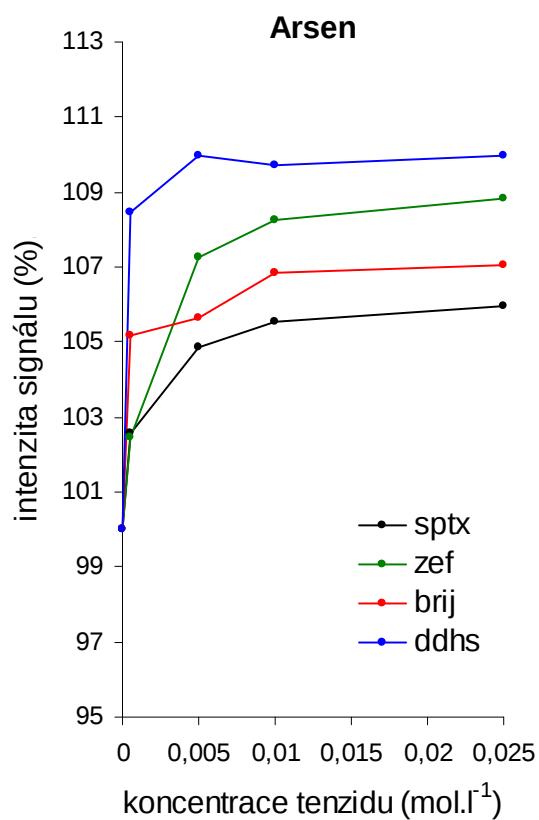
Protože byla při analýze používána řada organických látek, zvláště pak tenzidy případně jiná organická činidla ve vodném prostředí, bylo při měření třeba zvýšit příkon přístroje z 1150 W na 1350 W. Při nižším příkonu docházelo ke zhášení plazmatu, zatímco při jeho zvýšení bylo dosaženo lepšího spalování organických látek a vyšší stability plazmatu. Touto úpravou se zvýšily také hodnoty směrnic kalibračních závislostí při všech vlnových délkách (viz obr...).



Obr. 5.1.3.-1: Vliv různého příkonu na intenzitu signálu 1mg.l^{-1} každého sledovaného prvku.

5.1.4. Vliv přítomnosti tenzidů na intenzitu signálu

Použité tenzidy výrazně ovlivňují proces v zmlžovací komoře. Proto byly proměřeny kalibrační roztoky obsahující různé koncentrace neiontového, aniontového a kationtových tenzidů a byly porovnány s roztoky, které tenzidy neobsahovaly. Kalibrační roztoky byly připraveny v koncentracích 0, 1, 3 a 5mg.l^{-1} každého prvku v prostředí 0,5% kyseliny dusičné a v přítomnosti následujících tenzidů: Septonexu (sptx), Zefiraminu (zef), Brij 35 (brij) a Dodecylhydrogensíranu sodného (ddhs) v koncentracích $5 \cdot 10^{-4}\text{mol.l}^{-1}$, $5 \cdot 10^{-3}\text{mol.l}^{-1}$, $1 \cdot 10^{-2}\text{mol.l}^{-1}$ a $2,5 \cdot 10^{-2}\text{mol.l}^{-1}$.



Obr. 5.1.4.-1: Vliv různých tenzidů přítomných v roztoku na intenzitu signálu v prostředí 0,5% HNO_3 .

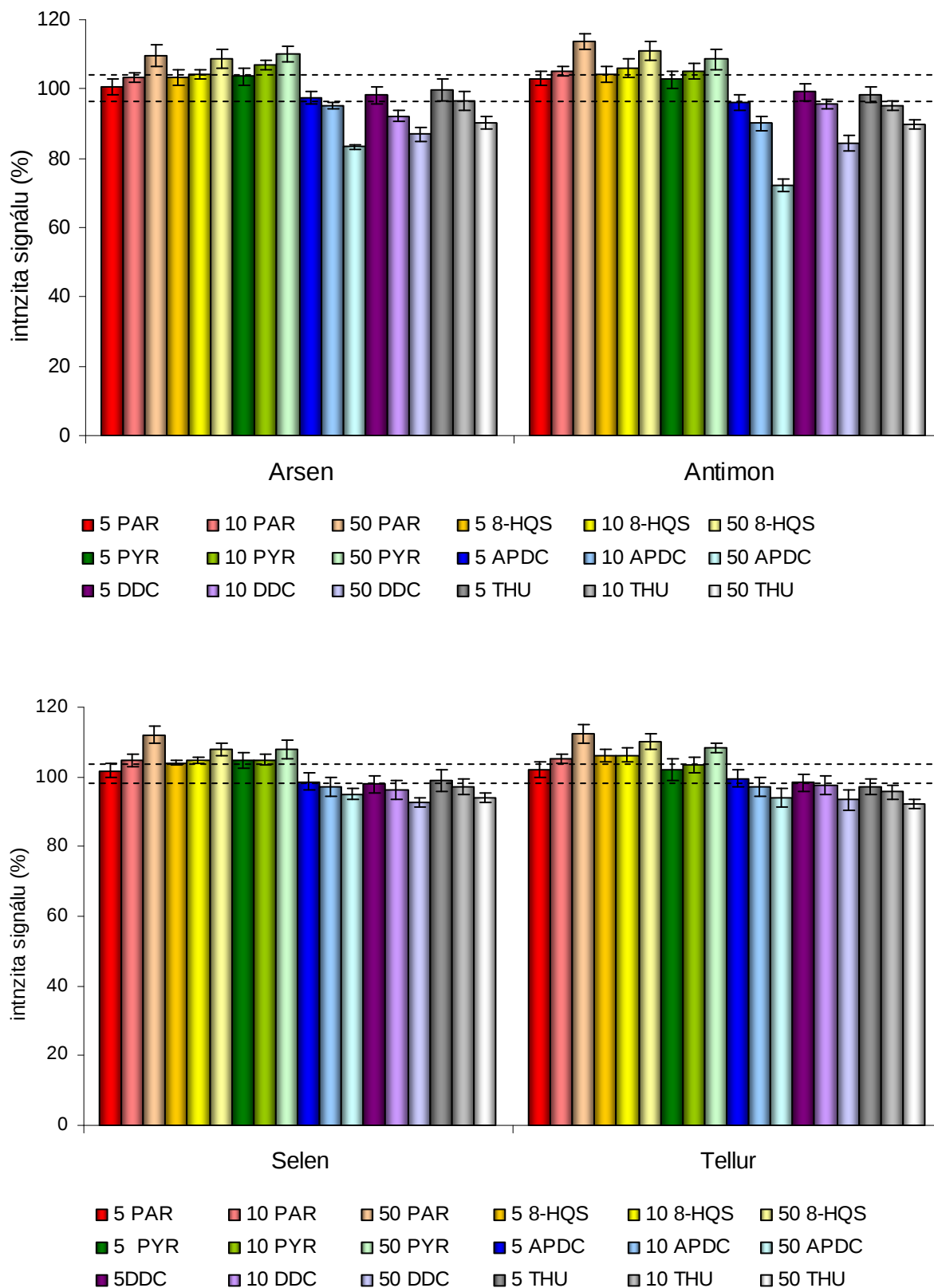
V důsledku nižšího povrchového napětí kapaliny ve zmlžovací komoře je za jednotku času vnášeno větší množství vzorku do plazmového výboje, a tím dochází ke zvýšení intenzity výsledného signálu. Tato skutečnost hraje důležitou roli při volbě správného kalibračního systému a je nutné, aby kalibrační roztoky obsahovaly koncentraci tenzidu blížící se koncentraci v analyzovaném vzorku. Nevýrazněji ovlivňuje směrnici přítomnost aniontového tenzidu dodecylhydrogensíranu sodného, který způsobil navýšení intenzity signálu směrnice při použití vyšších koncentrací o 10 % ve všech případech. Nejméně průběh ovlivňovaly kationtové tenzidy Septonex a Zefiramin.

5.1.5. Vliv přítomnosti organických činidel na intenzitu signálu

Organická činidla byla rovněž použita pro tvorbu komplexů prvků při vlastní sorpci a tím byla rovněž přítomna v eluovaných roztocích. Proto byl experimentálně ověřován vliv přítomnosti činidel a koncentrace uvedených komplexních činidel na intenzitu signálu proměřením kalibračních roztoků o koncentracích 0, 1, 3 a 5 mg.l⁻¹ každého prvku v prostředí 0,5% kyseliny dusičné. Při komplexaci byly použity následující hmotnostní nadbytky organických činidel 5, 10 a 50 a proto byl rovněž testován vliv těchto koncentrací na intenzitu signálu:

Tab. 5.1.5.-1: Přehled testovaných organických činidel a jejich koncentrací.

Organické činidlo	Hmotnostní nadbytek	Koncentrace (mg.l ⁻¹)	Koncentrace (mol.l ⁻¹)
PAR	5	5,0	1,70.10 ⁻⁴
	10	10	3,35.10 ⁻⁴
	50	50	1,70.10 ⁻³
8-HQS	5	5,0	2,77.10 ⁻⁴
	10	10	1,10.10 ⁻³
	50	50	2,77.10 ⁻³
PYR	5	5,0	2,09.10 ⁻⁴
	10	10	4,17.10 ⁻⁴
	50	50	2,09.10 ⁻³
APDC	5	5,0	2,43.10 ⁻⁴
	10	10	4,86.10 ⁻⁴
	50	50	2,43.10 ⁻³
DDC	5	5,0	2,45.10 ⁻⁴
	10	10	4,90.10 ⁻⁴
	50	50	2,45.10 ⁻³
THU	5	5,0	1,05.10 ⁻³
	10	10	2,10.10 ⁻³
	50	50	1,05.10 ⁻²

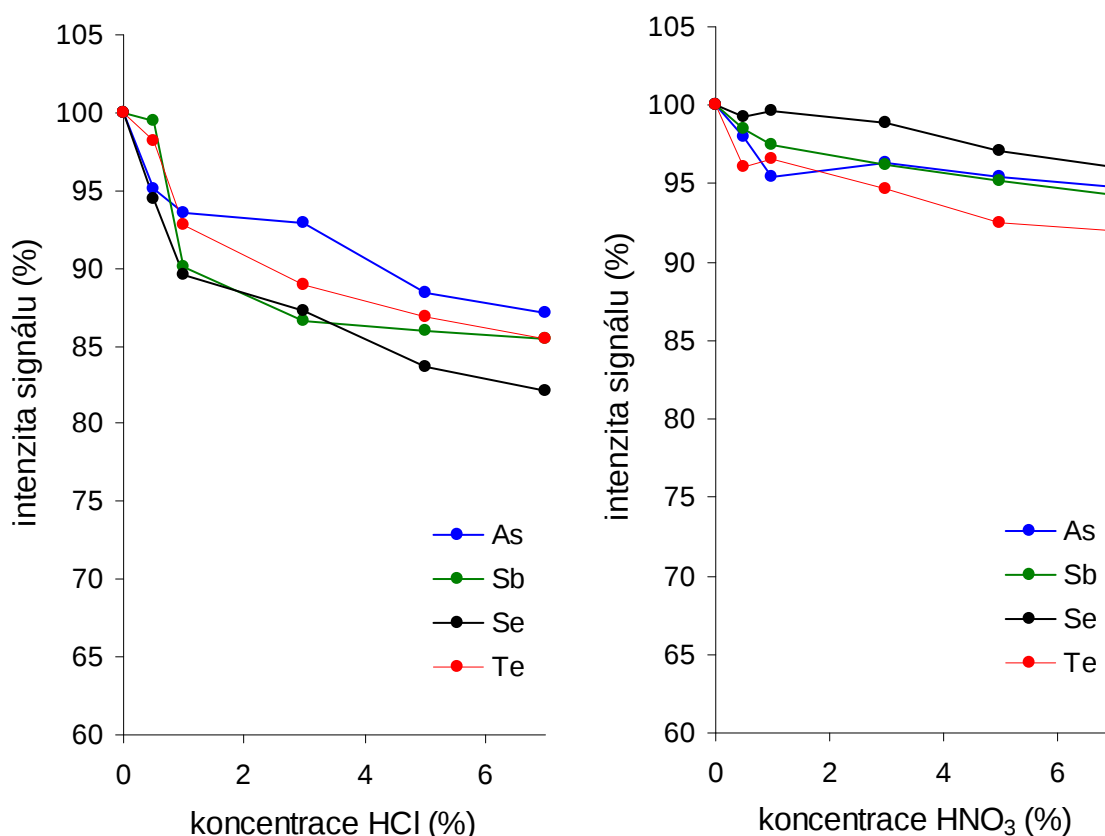


Obr.5.1.5.-1: Vliv přítomnosti různé koncentrace organických činidel v roztoku na intenzitu signálu směrnice kalibrační závislosti sledovaných prvků při měření na ICP-AES.

Z grafů jasně vyplývá, že použití pětinasobného a v některých případech desetinásobného hmotnostního nadbytku ovlivňuje směrnice kalibračních křivek jen velmi nepatrně a odchylka je do 5 %. Padesátinasobné hmotnostní nadbytky se na směnicích kalibračních křivek projevily mnohem výrazněji, změna intenzity signálu byla i o 10 %. Také je patrné, že použití PARu, 8-HQS a Pyrokatecholu zvyšuje intenzitu signálu, zatímco při použití thiosloučenin dochází naopak k poklesu (nejvýrazněji u APDC – až 15 %). I v tomto případě je tedy nutné, stejně jako u tenzidů, při přípravě kalibračních roztoků dbát na to, aby koncentrace činidla byla shodná s koncentrací v analyzovaném vzorku.

5.1.6. Vliv minerálních kyselin na intenzitu signálu

Pro eluci iontů prvků byla vždy použita směs organických elučních činidel v kombinaci s minerálními kyselinami (HCl a HNO_3). V případě eluce ze silně bazického aniontoměníče SGX AX byly pak použity vysoké koncentrace těchto kyselin, které byly z velké části při odpaření odstraněny. Vzhledem k tomuto faktu byl ověřován vliv různých koncentrací (0,5, 1, 3, a 5 %) těchto kyselin v kalibračních roztocích o koncentraci 0, 1, 3 a 5 mg.l^{-1} každého prvku. Intenzita signálu v těchto roztocích byla porovnána se základním kalibračním roztokem v destilované vodě.



Obr. 5.1.6.-1: Vliv kyselin použitých při následné eluci na intenzitu signálu směrnice kalibrační závislosti pro jednotlivé sledované prvky.

S rostoucí koncentrací kyseliny dochází ke snížení signálu, a tím ke snížení směrnice kalibračních závislostí. Při použití 0,5 a 1% HNO₃ došlo pouze k mírnému poklesu intenzity signálu (do 5 %) zatímco u 3% HNO₃ poklesla hodnota směrnice téměř o 10 % a to u všech sledovaných prvků. Již při použití 1% HCl se snížila intenzita signálu směrnice téměř o 10 % u 3% můžeme sledovat ovlivnění o 15 % u arsenu, antimon zatímco okolo 20 % u selenu a telluru. Při použití 5% HCl koncentrace došlo naopak k nárůstu intenzity signálu u obou sledovaných kyselin pro všechny prvky.

5.1.7. Vliv doprovodných prvků přítomných ve vodách

Při aplikaci sorpčního mechanismu na reálné vzorky vod je třeba brát ohled na vliv analytů běžně přítomných v tomto prostředí, které mohou ovlivňovat nejen sorpční proces ale i intenzitu signálu. Proto byla věnována pozornost studiu inhibičního vlivu těchto analytů v různém koncentračním rozpětí. Byla připravena sada roztoků obsahující 10 µg sledovaných prvků (As, Sb, Se a Te) a postupně byly přidávány nadbytky Na, K, Ca, Mg, Fe a Al. Byly použity až tisícinásobné hmotnostní nadbytky rušících prvků. Pokles intenzity signálu je uveden v následující přehledné tabulce. Rovněž byl sledován vliv multikomponentního standardu (MkS), který obsahoval Al, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, Tl, V a Zn.

Tab. 5.1.7.-1: Vliv vybraných prvků (vp) běžně přítomných ve vodách a multikomponentního standardu na intenzitu signálu (v %) roztoku obsahujícího 1 mg.l⁻¹ vybraných analytů.

Rušící prvek	Hmotnostní poměr $c_{anal} : c_{vp}$	Aren	Antimon	Selen	Tellur
sodík	1 : 100	98,96	98,54	97,66	98,11
	1 : 500	97,59	97,74	96,21	97,98
	1 : 1000	95,36	96,01	95,48	96,55
draslík	1 : 100	99,81	99,95	99,11	99,83
	1 : 500	99,44	99,08	99,52	99,66
	1 : 1000	94,98	95,64	95,03	96,11
Vápník	1 : 100	99,56	99,46	99,40	99,70
	1 : 500	99,09	99,22	98,58	99,46
	1 : 1000	97,56	96,66	96,44	95,17
Hořčík	1 : 100	99,45	99,70	99,77	99,89
	1 : 500	98,91	98,92	98,39	99,08
	1 : 1000	95,54	95,07	94,67	94,26
Hliník	1 : 100	99,66	99,86	99,77	99,10
	1 : 500	98,04	98,07	98,82	97,97
	1 : 1000	93,66	91,00	95,06	93,09
Železo	1 : 100	99,68	94,84	95,83	95,81
	1 : 500	96,63	90,51	93,54	92,31
	1 : 1000	90,27	89,97	89,17	88,64
MkS ^a	1 : 100	97,60	98,91	95,77	97,58
	1 : 500	82,33	80,83	88,33	85,00
	1 : 1000	76,09	71,84	73,29	74,33

^a Multikomponentní standard obsahující Al, B, Ba, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Mo, Ni, Pb, Sr, Ti, Tl, V a Zn

Při proměření roztoků, obsahujících zvýšené množství Na, K, Ca, Mg, Fe a Al, nebyl zjištěn výrazný pokles intenzity signálu ani u jednoho ze sledovaných prvků. V případě Na, K, Ca a Mg byl zaznamenán pokles intenzity teprve při poměru 1 : 1000 do 5 %. Přítomnost hliníku a železa v roztocích způsobila snížení signálu v rozmezí 5 – 10 % při poměru 1 :1000. Použití multikomponentního standardu pak ukázalo výraznější pokles pro všechny sledované prvky již od poměru 1 : 500 (pokles o téměř 20 %) při tisícinásobném hmotnostním nadbytku směsného standardu pak hodnoty intenzit klesly téměř k 70 %.

5.2. Optimalizace pracovních podmínek ICP-MS

5.2.1. Výběr vhodných izotopů jednotlivých prvků

Pro správné měření na ICP-MS spektrometru je základním předpokladem výběr vhodných izotopů jednotlivých prvků v příslušných měřících modech. Je také třeba přihlídnout k množství interferencí. Polyatomické interference patří k velice častým spektrálním interferencím. Tyto překryvy molekulových iontů pocházejí zejména ze tří zdrojů:

- 1) samotný plazmový plyn, případně v kombinaci se vzorkem či rozpouštědlem (Ar^+ , Ar^{2+} , ArH^+ , ArO^+ , ArN^+ , ...)
- 2) vzorek a rozpouštědlo (hybridové a hydroxidové ionty, oxidové ionty)
- 3) chemická ionizace zbytkových plynů ve vakuové části MS (H_2O^+ , H_3O^+ , C_xH_y^+ , ...)

V níže uvedené tabulce jsou uvedené příklady polyatomických interferencí pro jednotlivé prvky.

Tab. 5.2.1.-1: Přehled izotopového zastoupení jednotlivých prvků, polyatomických interferencí a vhodných měřících modů.

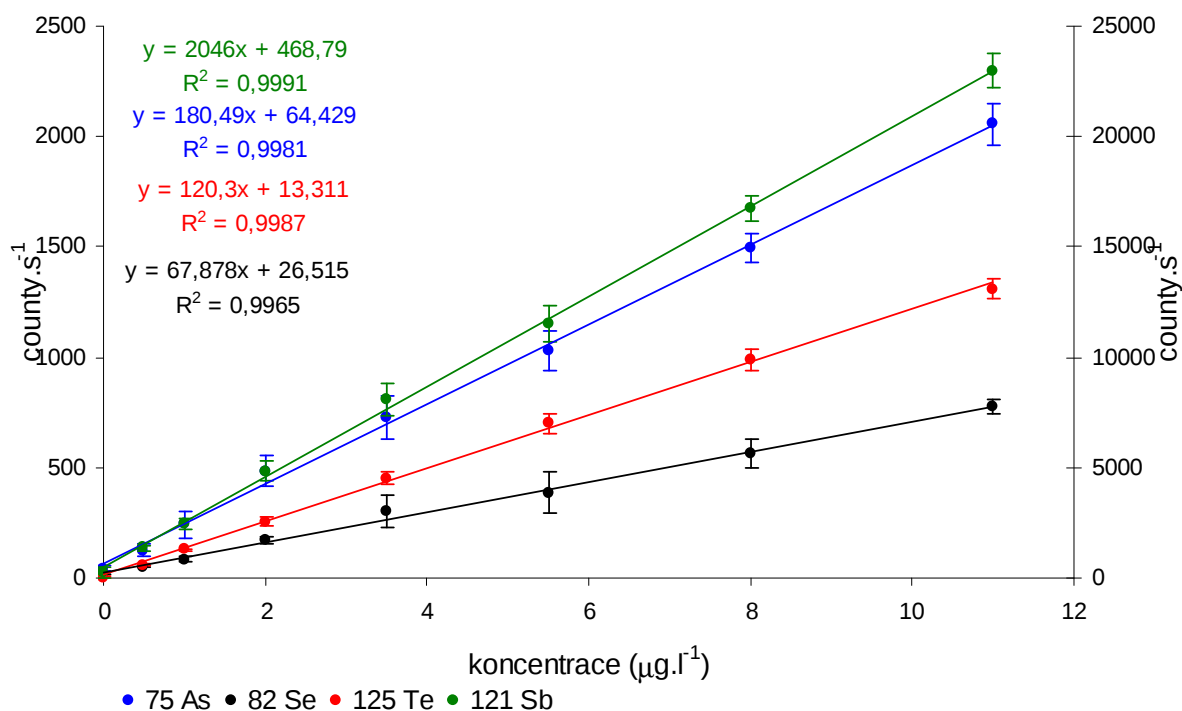
Analyt	zastoupení (%)	interference	měřící mod
^{75}As	100	$^{40}\text{Ar}^{23}\text{Na}^{12}\text{C}$, $^{40}\text{Ar}^{34}\text{S}^1\text{H}$, $^{37}\text{Cl}_2^1\text{H}$, $^{12}\text{C}^{31}\text{P}^{16}\text{O}_2$	He
^{74}Se	0,9	^{74}Ge (36,5%), $^{40}\text{Ar}^{32}\text{S}$, $^{36}\text{Ar}^{38}\text{Ar}$, $^{38}\text{Ar}^{36}\text{S}$, $^{37}\text{Cl}_2$	
^{76}Se	9,0	^{76}Ge (7,8%), $^{36}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$, $^{38}\text{Ar}_2$, $^{40}\text{Ar}^{36}\text{S}$	
^{77}Se	7,6	$^{38}\text{Ar}_2^1\text{H}$, $^{40}\text{Ar}^{37}\text{Cl}$, $^{40}\text{Ca}^{37}\text{Cl}$	He
^{78}Se	23,6	^{78}Kr (0,35%), $^{38}\text{Ar}^{40}\text{Ar}$, $^{39}\text{Ar}^{40}\text{Ca}$	
^{80}Se	49,7	^{80}Kr (2,25%), $^{40}\text{Ar}_2$, $^{32}\text{S}^{16}\text{O}_3$	H
^{82}Se	9,2	^{82}Kr (11,6%), $^{40}\text{Ar}^{42}\text{Ca}$, $^{35}\text{Cl}_2^{12}\text{C}$, $^{34}\text{S}^{16}\text{O}_3$, $^{33}\text{S}^{16}\text{O}_3^1\text{H}$	normální
^{121}Sb	57,3	$^{105}\text{Pd}^{16}\text{O}$	normální
^{123}Sb	42,7	^{123}Te (0,908%), $^{36}\text{Ar}^{87}\text{Sr}$, $^{36}\text{Ar}^{87}\text{Rb}$, $^{88}\text{Sr}^{35}\text{Cl}$, $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}_2$	normální
^{120}Te	0,1	^{120}Sn (32,59%), $^{40}\text{Ar}^{80}\text{Se}$, $^{38}\text{Ar}^{82}\text{Se}$, $^{104}\text{Pd}^{16}\text{O}$	
^{122}Te	2,6	^{122}Sn (4,63%), $^{106}\text{Pd}^{16}\text{O}$	
^{123}Te	0,9	^{123}Sb (42,7%), $^{36}\text{Ar}^{87}\text{Sr}$, $^{36}\text{Ar}^{87}\text{Rb}$, $^{88}\text{Sr}^{35}\text{Cl}$, $^{94}\text{Zr}^{16}\text{O}_2$	
^{124}Te	4,8	^{124}Xe (0,1%), ^{124}Sn (5,79%), $^{108}\text{Pd}^{16}\text{O}$	
^{125}Te	7,1	---	normální
^{126}Te	18,9	^{126}Xe (0,09%), $^{110}\text{Pd}^{16}\text{O}$	
^{128}Te	31,7	^{128}Xe (1,91%), $^{96}\text{Ru}^{16}\text{O}_2$, $^{15}\text{N}_2^{16}\text{O}$	
^{130}Te	33,8	^{130}Xe (21,2%), Ba (0,106%), $^{98}\text{Ru}^{16}\text{O}_2$	

5.2.2. Měření kalibračních závislostí pro jednotlivé prvky

Byla připravena sada kalibračních roztoků o koncentraci prvků $0,5 - 11,0 \mu\text{g.l}^{-1}$ v prostředí 0,5%-ní kyseliny dusičné. Jednotlivé kalibrační roztoky pro vybrané prvky byly proměřeny u níže uvedených izotopů. V případě ^{75}As a ^{77}Se bylo měřeno v He modu, ^{80}Se ve vodíkovém modu a v ostatních případech pak v normálním modu.

Tab. 5.2.2.-1: Porovnání hodnot intenzit směrnic jednotlivých izotopů sledovaných prvků.

Prvek	izotop	Rovnice regresní přímky
As	75	$y = 180,5x + 64,72$
Sb	121	$y = 2046x + 68,79$
	123	$y = 1853x - 17,22$
Se	77	$y = 8,811x + 26,43$
	80	$y = 288,3x + 106,1$
	82	$y = 63,87x + 42,01$
Te	125	$y = 120,3x + 13,31$



Obr.5.2.2.-1: Průběh kalibračních závislostí pro vybrané izotopy, y-osa vpravo pro izotop ^{121}Sb , jehož směrnic kalibrační závislosti vykazovala nejvyšší citlivost, y-osa vlevo pro ^{75}As , ^{82}Se a ^{125}Te , které měly nižší směrnic kalibračních křivek.

S přihlédnutím ke směrnicím kalibračních křivek, hodnotám blanků, k polyatomickým interferencím a zastoupení izotopu byly vybrány pro jednotlivé prvky nejvhodnější izotopy a to: ^{75}As , ^{82}Se , ^{121}Sb a ^{125}Te . Kalibrační křivky pro vybrané izotopy jsou uvedeny výše v souhrnném grafu.

5.2.3. Vyhodnocení kalibračních křivek

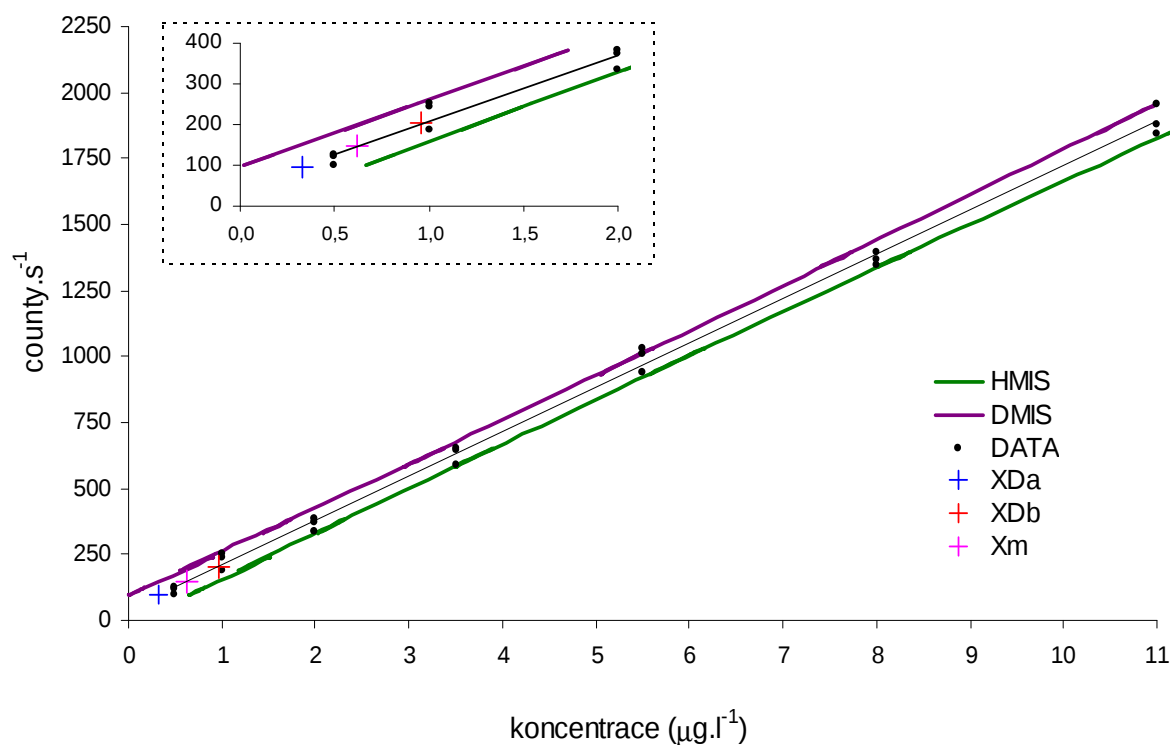
Kalibrační funkce byly vždy měřeny pro šest koncentračních hladin, a to 0,5; 1,0; 2,0; 3,5; 5,5; 8,0 a 11,0 $\mu\text{g.l}^{-1}$ v prostředí 0,5% HNO_3 , přičemž každá koncentrační hladina byla měřena třikrát. Kalibrační křivky byly zpracovány podle normy ČSN 8466-1, stejně jako při vyhodnocení u ICP-AES.

Z kalibrační závislosti byly vypočteny experimentální detekční limity třemi různými způsoby, podle Grahama X_D^β , Millera X_m a metodou tří sigma (IUPAC) $X_{3\sigma}$. Jak je patrné z tabulky testovaná hodnota PG_1 je menší než tabelovaná hodnota $F_{f1,f2;0,99}$, což ukazuje, že rozdíl mezi testovanými rozptyly není významný. Protože jsou rozptyly homogenní, lze v tomto případě aplikovat jednoduchou regresní analýzu. Požadovaná testovaná hodnota pro test linearity PG_2 , zahrnující porovnání hodnot směrodatných odchylek pro lineární a nelineární kalibrační funkci, byla porovnána s tabelovanou hodnotou F_2 . Také zde byla získána hodnota nižší, než je hodnota tabelovaná a lze tedy říci, že nelineární kalibrační funkce nevede k významně lepší těsnosti. Kalibrační funkce je tedy lineární.

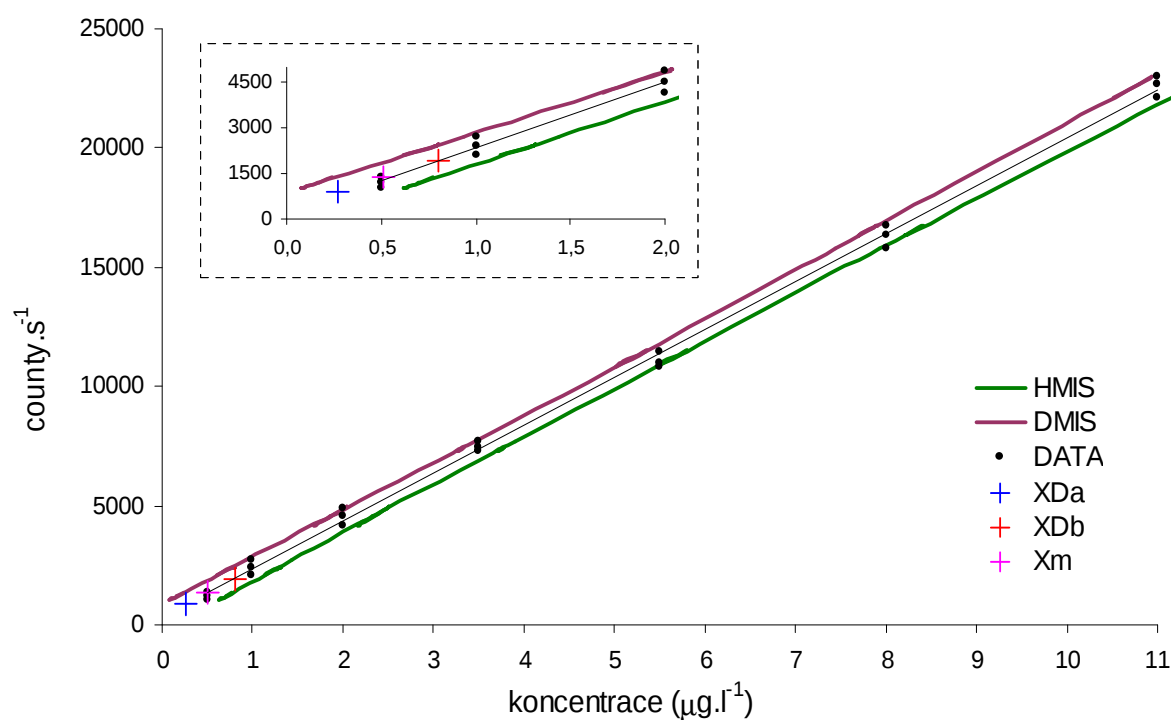
Tab.5.2.3.-1: Přehled mezí detekce a ostatních hodnot vypočtených z kalibračních křivek pro jednotlivé mikroelementy vycházející z různých metod pro ICP-MS.

ICP-MS	arsen	antimon	selen	tellur
Izotop	75	121	82	125
Rovnice regresní křivky	$168,1x + 41,77$	$2008,7x + 332,5$	$68,171x + 7,429$	$121,21x + 3,036$
Korelační koeficient	0,9989	0,9980	0,9982	0,9983
$X_D^{\alpha 1}$	0,032	0,027	0,025	0,030
$X_D^{\beta 1}$	0,096	0,080	0,080	0,091
$X_{3\sigma}^2$	0,061	0,081	0,017	0,058
X_m^3	0,019	0,051	0,048	0,013
PG_1	0,645	0,605	0,295	1,245
$F_{f1,f2;0,99}$			3,671	
PG_2	1,855	1,560	1,210	1,571
F_2			2,576	

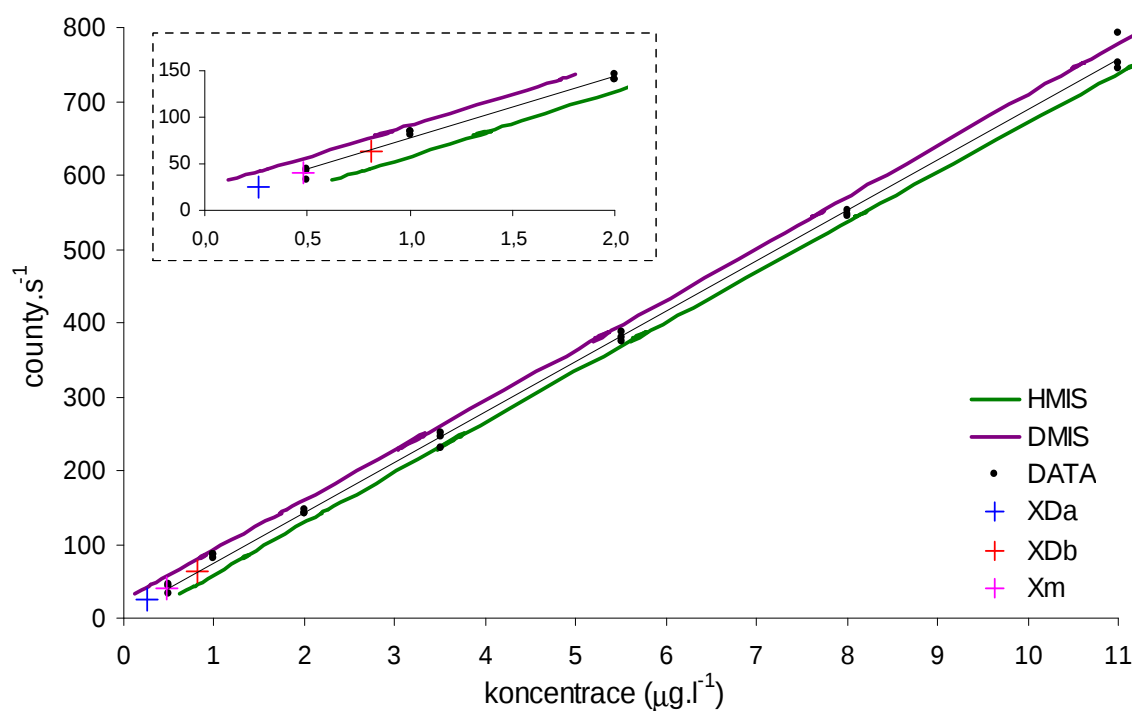
¹ podle Grahama, ² podle IUPACu, ³ podle Millera



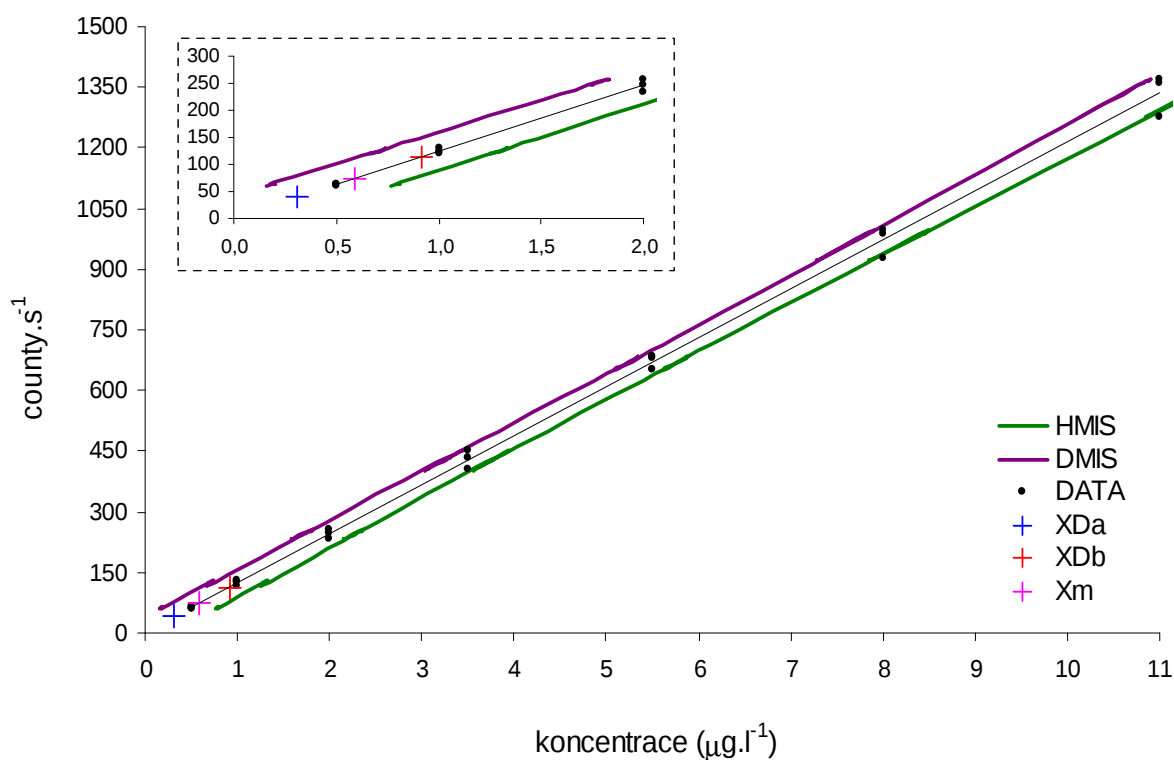
Obr. 5.2.3.-1: Kalibrační závislost pro arsen s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti a experimentálními daty, včetně detekčních limitů pro ICP-MS.



Obr. 5.2.3.-2: Kalibrační závislost pro antimon s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti a experimentálními daty, včetně detekčních limitů pro ICP-MS.



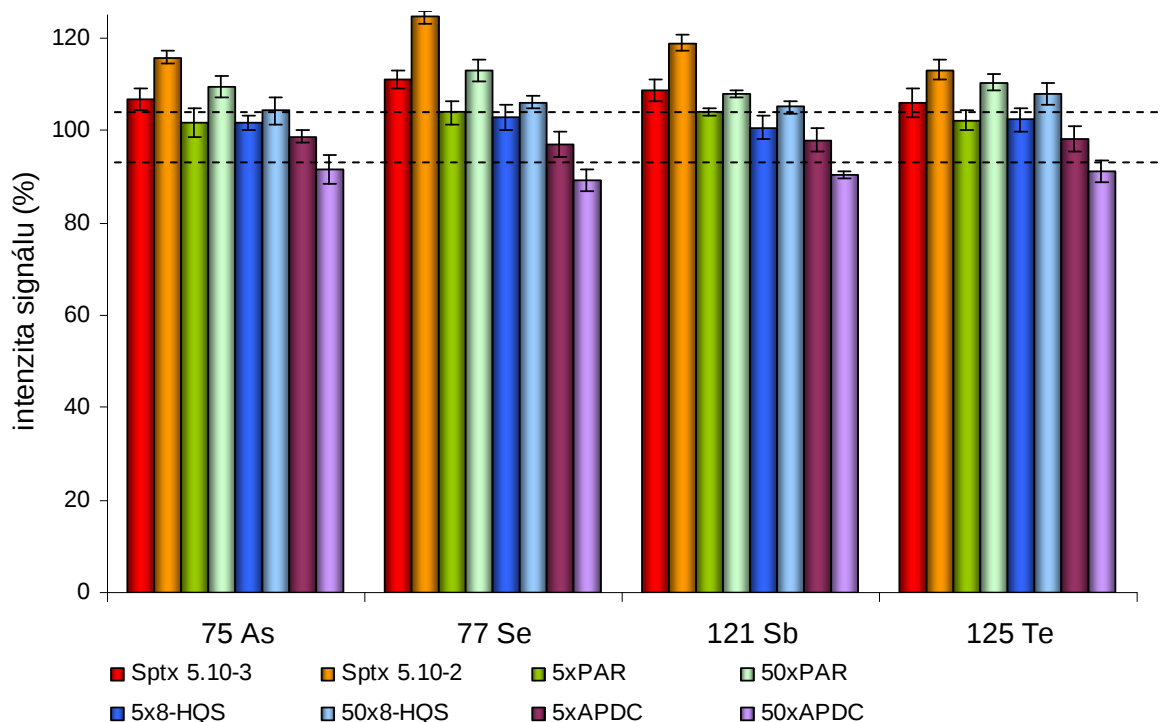
Obr. 5.2.3.-3: Kalibrační závislost pro selen s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti a experimentálními daty, včetně detekčních limitů pro ICP-MS.



Obr. 5.2.3.-4: Kalibrační závislost pro tellur s vyznačenou horní (HMIS) a dolní (DMIS) mezí intervalu spolehlivosti a experimentálními daty, včetně detekčních limitů pro ICP-MS.

5.2.4. Vliv přítomnosti tenzidu a organických činidel na intenzitu signálu

I v tomto případě byl testován vliv tenzidů a komplexotvorných činidel na intenzitu signálu, který poskytuje $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ As, Sb, Se a Te. Byl testován vliv kationtového tenzidu Septonexu o koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ a $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ a organických činidel PARu, 8-HQS a APDC při desetinásobném a padesátinásobném hmotnostním nadbytku proti sledovaným mikroelementům.

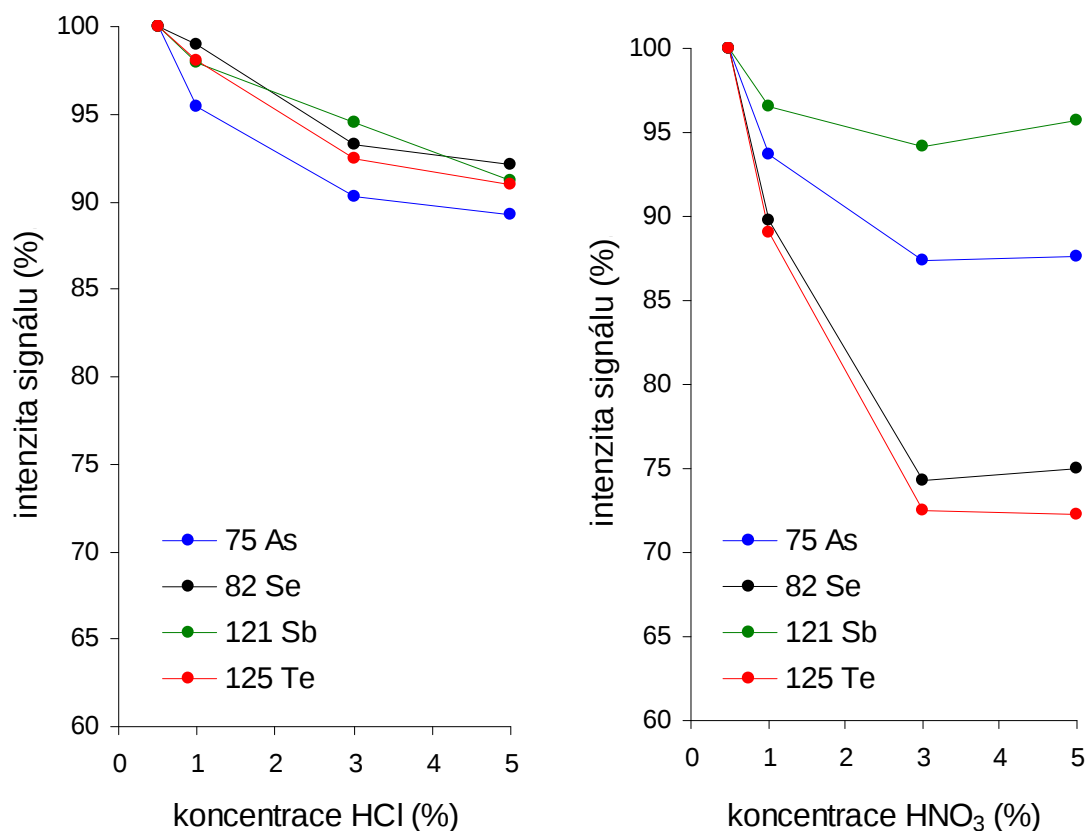


Obr. 5.2.4.-1: Grafické znázornění vlivu přítomnosti tenzidu a organických činidel na intenzitu signálu $10 \mu\text{g.l}^{-1}$ As, Sb, Se a Te při použití ICP-MS.

Při sledování vlivu tenzidu a organických činidel na intenzitu signálu IPC-MS byl zjištěn podobný trend jako u ICP-AES. I zde je patrné zvýšení signálu v přítomnosti tenzidu i organických činidel PARu a 8-HQS, zatímco u APDC byl zaznamenán i v tomto případě pokles. Při tvorbě kalibračních roztoků bylo tedy opět třeba přihlídnout k těmto skutečnostem a dbát, aby příslušné koncentrace v sorbovaných roztocích byly i v kalibračních roztocích.

5.2.5. Vliv různé koncentrace kyselin na intenzitu signálu

Ve vodném prostředí může docházet k hydrolýze anorganických mikroelementů, případně k jejich sorpci na povrch skleněných odměrných baněk. Z tohoto důvodu je třeba pracovat v mírně kyselém prostředí. K okyselení byly používány HNO_3 a HCl . Ke sledování vlivu těchto kyselin na intenzitu signálu studovaných mikroelementů byly připraveny roztoky, obsahující $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ každého ze sledovaných prvků v 0,5 – 5 % HNO_3 nebo HCl .



Obr. 5.2.5.-1: Vliv přítomnosti HCl a HNO₃ na intenzitu signálu izotopů sledovaných mikroelementů.

Je vidět, že nejvýraznější pokles intenzity signálu je při použití HNO₃, kdy byl pokles u 3 – 5%ní kyseliny až 30 %. Při použití HCl bylo snížení ve všech případech do 10 %. V prostředí 0,5%-ní kyseliny dusičné probíhala všechna další měření.

5.2.6. Studium rušivých vlivů matričních prvků

Pro studium interferencí matričních prvků byly připraveny sady roztoků. První série obsahovala pouze stanovované analyty o koncentraci 100 µg/l, ve druhé sérii byly k těmto prvkům přidány nadbytky matričních prvků, a to Na, K, Ca, Mg, Al a Fe o koncentraci 10, 100 a 250 mg.l⁻¹ a ve třetí sérii byly přítomny pouze matriční prvky ve stejné koncentraci. Všechny roztoky byly připraveny v 0,5%ní HNO₃.

K dalšímu sledování nespektrálních interferencí a především výběru vhodného vnitřního standardu (dále jen IS) byl použit roztok následujících analytů – Bi, Ge a In o koncentraci shodné jako koncentrace stanovovaných prvků, tedy 100 µg.l⁻¹ a dále roztok obsahující multikomponentní standard obsahující Al, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, K, Na, Mg, Mn, Na, Ni, Pb, Ti a Zn. Roztoky byly okyseleny HNO₃ na výslednou koncentraci 0,5 %. Všechny roztoky byly proměřeny na ICP-MS a z naměřených hodnot byly přepočítány relativní signály (I_r) jednotlivých analytů v závislosti na změně koncentrace matrice podle sledujícího vztahu:

$$Ir = \frac{I_{A+M} - I_M}{I_A - I_{Bl}} \cdot 100,$$

kde I_{A+M} je intenzita signálu analytu s matricí, I_M intenzita signálu matrice, I_A intenzita signálu analytu a I_{Bl} intenzita signálu blanku.

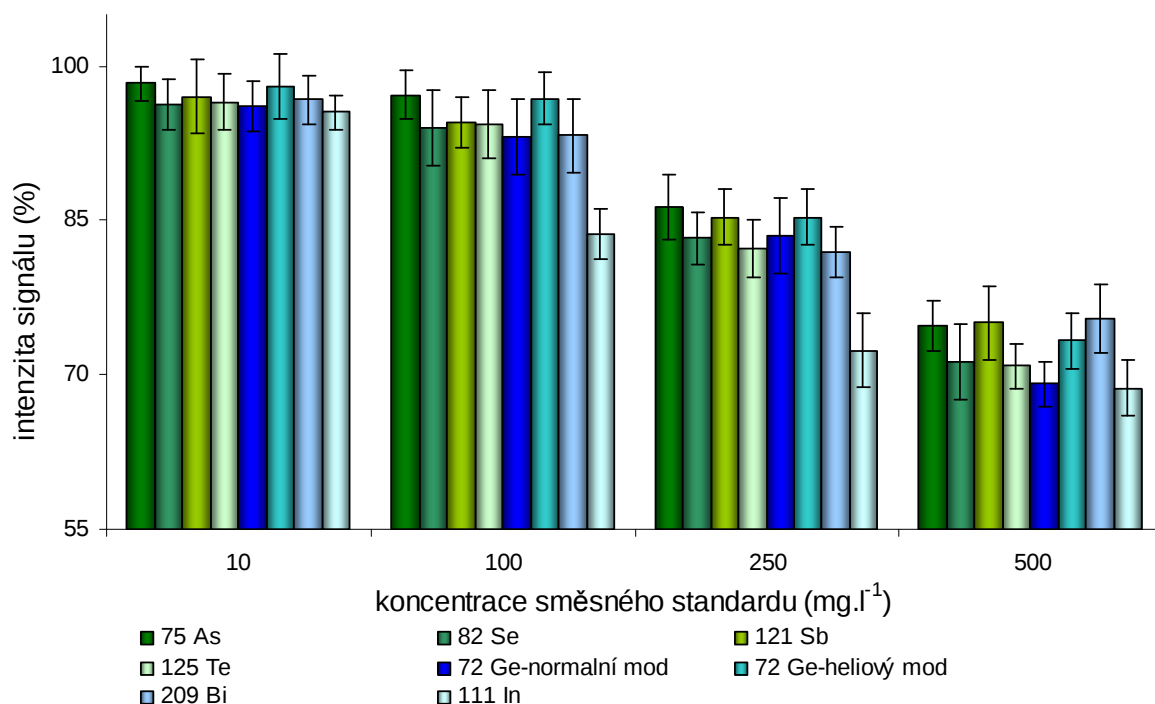
Tab. 5.2.6.-1: Vliv vybraných makrokomponent (mk) běžně přítomných ve vodách na intenzitu signálu roztoku (v %), obsahujícího $100 \mu\text{g.l}^{-1}$ sledovaných mikroelementů^a.

Rušící prvek	Hmotnostní poměr $c_{\text{anal}} : c_{\text{mk}}$	Arsen	Antimon	Selen	Tellur
sodík	1 : 100	99,07	98,92	99,13	99,00
	1 : 1000	96,76	93,16	95,53	95,70
	1 : 2500	80,09	82,90	81,75	80,27
draslík	1 : 100	98,18	98,61	98,80	98,60
	1 : 1000	96,02	97,69	94,54	91,04
	1 : 2500	83,88	82,29	81,62	80,11
Vápník	1 : 100	98,68	97,68	97,69	97,66
	1 : 1000	87,75	82,05	82,20	79,23
	1 : 2500	81,16	76,03	79,30	74,18
Hořčík	1 : 100	96,22	96,10	96,51	96,50
	1 : 1000	78,70	75,26	74,42	72,06
	1 : 2500	79,34	71,62	74,22	68,90
Hliník	1 : 100	97,90	97,30	98,30	98,30
	1 : 1000	88,42	85,19	87,17	88,53
	1 : 2500	81,54	89,06	93,40	96,26
Železo	1 : 100	98,40	97,13	97,13	97,11
	1 : 1000	89,31	83,81	86,30	86,90
	1 : 2500	81,02	84,47	93,12	94,00

^a hodnoty jsou průměrem ze dvou paralelních měření

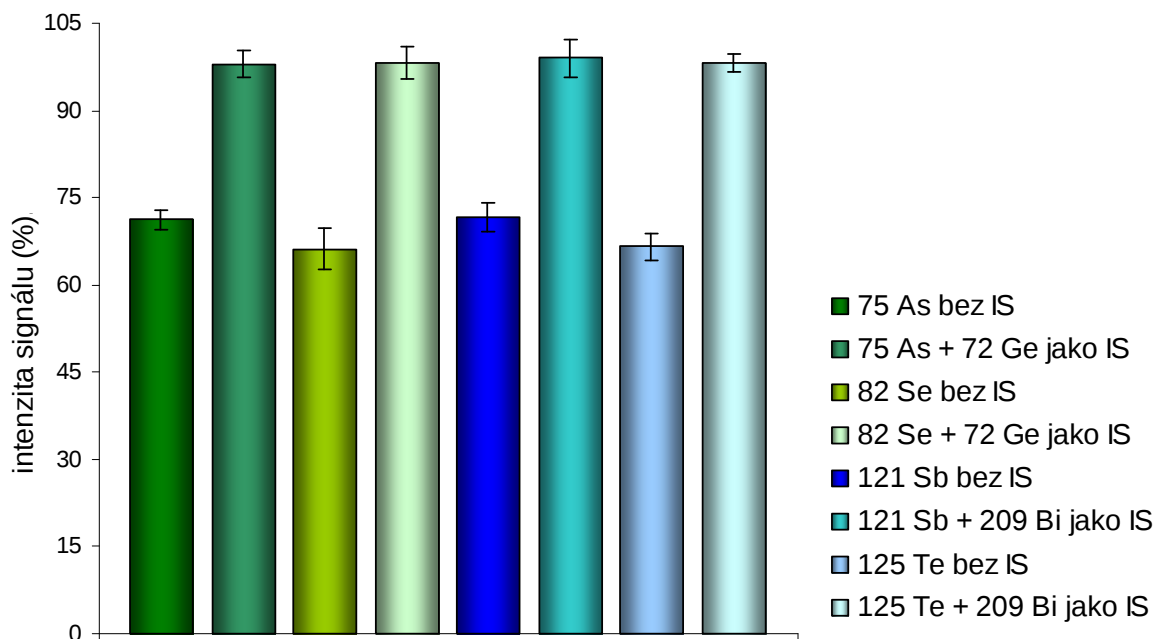
V přítomnosti stonásobného nadbytku nebyla zaznamenána žádná výrazná změna intenzity signálu ani u jednoho ze sledovaných prvků. Pokles do 5 % byl v přítomnosti 100 mg.l^{-1} sodíku a draslíku, při stejné koncentraci ostatních prvků bylo snížení do 20 %. Při 2500 nadbytku došlo ke snížení intenzity signálu v rozmezí 20 – 30 %.

V další části studia nespektrálních interferencí byl sledován vliv nadbytku multikomponentního standardu na stanovované analyty za současného zmlžování roztoku IS. Při výběru vhodného standardu je hlavním požadavkem, aby zvolený prvek nebyl běžně přítomný ve sledovaných matricích. Rovněž je kladen důraz na přibližně stejnou atomovou hmotnost s měřenými prvky. Pro As a Se byly tedy proto porovnávány jako vnitřní standardy ^{72}Ge (v normálním a heliovém modu) pro Sb a Te pak ^{115}In a ^{209}Bi .



Obr. 5.2.6.-1: Výběr vhodného vnitřního standardu pro sledované mikroelementy.

Na výsledcích v obr.č. bylo možné pozorovat, že s rostoucí koncentrací směsného standardu dochází k poměrně velkému poklesu signálů analytů. Dále jsou v obrázku i navržené IS, které by mohly tyto nespektrální interference korigovat. Jako vhodný IS bylo zvoleno ⁷²Ge měřený v normálním modu pro ⁸²Se a tentýž izotop pro ⁷⁵As měřený však stejně jako As v heliovém modu. Pro ¹²¹Sb a ¹²⁵Te byl zvolen ²⁰⁹Bi který vykazoval lepší výsledky než ¹¹¹In. Na níže uvedeném obrázku č... je pak ukázán rozdíl při měření vybraných prvků v přítomnosti 250 hmotnostního nadbytku v přítomnosti a bez přítomnosti zvolených IS pro jednotlivé prvky. Pro další měření byla vždy při připravena směs vybraných vnitřních standardů a tato směs byla aplikována při měření reálných vzorků.



Obr. 5.2.6.-2: Grafické znázornění intenzity signálu v přítomnosti 250 hmotnostního nadbytku SS bez a s použitím ^{72}Ge a ^{209}Bi jako IS

5.3. Optimalizace sorpčního procesu na sorbentu Separon SGX C18 a C8

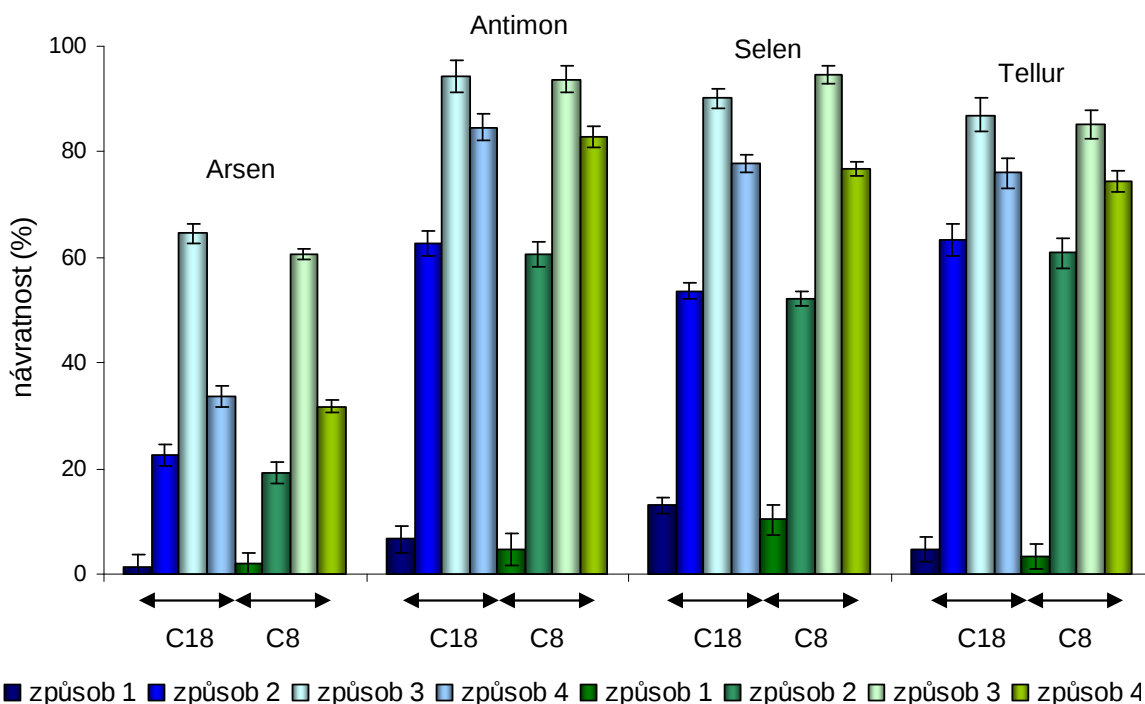
V této části práce byla ověřována možnost sorpce vybraných prvků na sorbentech Separon SGX C18 a C8. Bylo předpokládáno, že oba sorbenty budou jevit stejné sorpční schopnosti. Podrobně byla sledována retence prvků na Separonu SGX C18 a výsledky byly porovnány s výsledky, které byly získány na C8.

5.3.1. Sorpce v přítomnosti tenzidu

Klíčovým krokem, určujícím účinnost sorpčního procesu, byla správná kondicionace sorbentu. Z tohoto důvodu byla tomuto kroku věnována maximální pozornost. V první části byly provedeny sorpce v přítomnosti různých tenzidů a také sorpce bez kondicionace sloupce sorbentu (pouze po promytí sorbentu destilovanou vodou). Vlastní sorpce byla běžně prováděna z 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l^{-1} As, Sb, Se a Te (pokud není uvedeno jinak jsou předpokládány formy jednotlivých prvků následující: As(III), Se (IV), Sb(III) a Te(IV)) při průtoku kapaliny rychlostí $1,0 \text{ ml.min}^{-1}$ a při pH 7. Po sorpci byl sorbent ve všech případech propláchnut 10 ml destilované vody a eluce byla provedena pomocí eluční směsi obsahující aceton + ethanol v poměru 1 : 1 v prostředí $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl. Odpaření organických rozpouštědel proběhlo pod IR lampami s přidávkou $500 \mu\text{l}$ H_2O_2 . Odparek (cca 1 ml) byl převeden kvantitativně do 10ml odměrné baňky, doplněn destilovanou vodou po rysku a proměřen při vybraných vlnových délkách na ICP-AES.

Podmínky pro jednotlivé sorpce :

- 1) bez přednostní kondicionace sloupce sorbentu tenzidem, pouze propláchnutí 10 ml vody o pH 7 a bez přítomnosti tenzidu v sorbovaném roztoku
- 2) bez přednostní kondicionace sloupce sorbentu tenzidem, pouze propláchnutí 10 ml vody o pH 7 a v přítomnosti 0,005 mol.l⁻¹ tenzidu v sorbovaném roztoku
- 3) pouze kondicionace sloupce sorbentu 10 ml 0,005 mol.l⁻¹ (pH 7) bez přítomnosti tenzidu v sorbovaném roztoku
- 4) kondicionace 10 ml 0,005 mol.l⁻¹ o pH 7 a zároveň v přítomnosti 0,005 mol.l⁻¹ tenzidu v sorbovaném roztoku



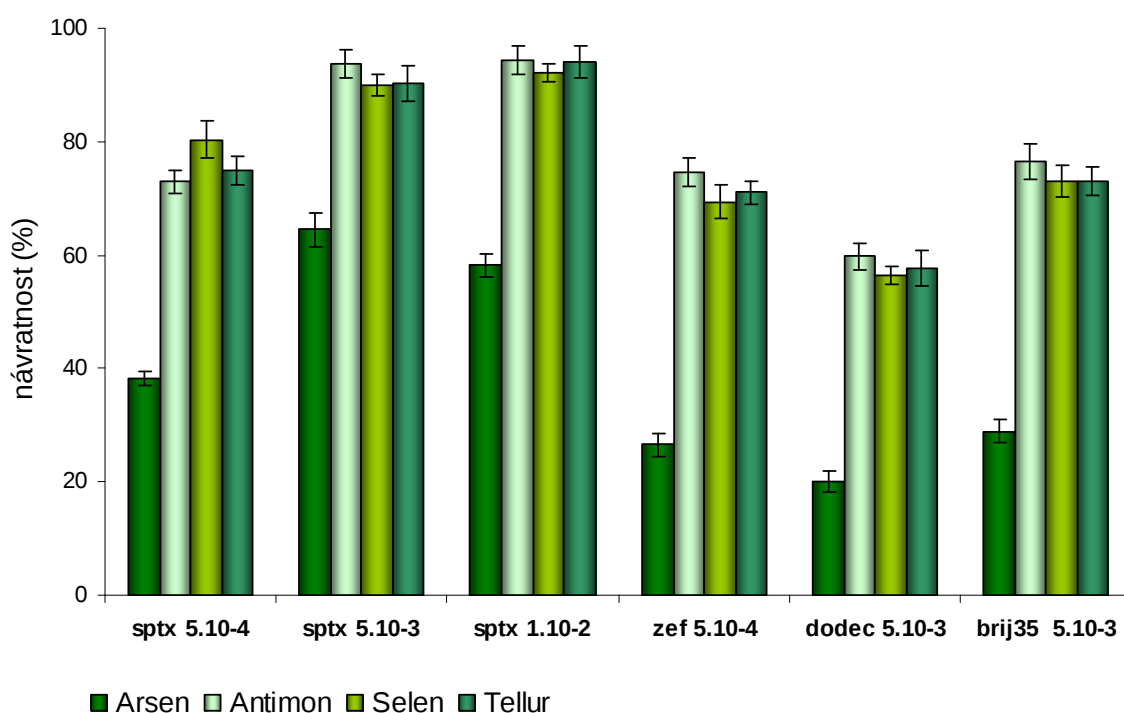
Obr. 5.3.1.-1: Srovnání různých způsobů kondicionace sorbentů Separon SGX C18 a C8 s využitím kationtového tenzidu Septonexu o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹ při pH 7.

Je patrné, že jako nejvhodnější způsob kondicionace je jeví třetí a čtvrtý způsob, při kterých byly návratnosti 90 – 95 % a to pro antimon, selen a tellur. V případě arsenu byla maximální návratnost blízká pouze 60 %. Z výsledků je také vidět, že oba dva sorbenty jsou si velice podobné, což potvrdilo původní předpoklad. Pro další práci pak byl vybrán postup třetí, kdy byl sorbent primárně kondicionován 10 ml 0,005 mol.l⁻¹ tenzidu bez jeho přítomnosti v sorbovaném roztoku. Toto řešení se osvědčilo také z praktického hlediska, kdy při použití tohoto způsobu nedocházelo k zapěnění kolonek a tím k jejich zneprůchodnění, při sebemenším nasátí vzduchu. Vzhledem k tomu, že sorpce nebyla pro žádný sledovaný prvek zcela kvantitativní, bylo testováno použití tohoto kationtového tenzidu v různých koncentracích a také dalších tenzidů.

Byl testován tenzid Septonex v různých koncentracích a dále další tenzidy podle níže uvedeného schématu. Kondicionace byla provedena 10 ml 0,005 mol.l⁻¹ (pH 7) bez přítomnosti tenzidu v sorbovaném roztoku. Bylo sorbováno 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l⁻¹ As, Se, Sb a Te. Vzhledem ke skutečnosti, že oba typy sorbentu vykazovaly podobné sorpční schopnosti, byly ostatní tenzidy sledovány pouze na sorbentu Separon SGX C18.

Testovány byly následující tenzidy:

- 1) 5.10⁻⁴ mol.l⁻¹ Septonex
- 2) 5.10⁻³ mol.l⁻¹ Septonex
- 3) 1.10⁻² mol.l⁻¹ Septonex
- 4) 5.10⁻⁴ mol.l⁻¹ zephyramin
- 5) 5.10⁻³ mol.l⁻¹ dodecylsírán sodý
- 6) 5.10⁻³ mol.l⁻¹ brij 35



Obr. 5.3.1.-2: Srovnání návratností sorpcí na sorbentu Separon SGX C18 při kondicionaci různými tenzidy.

Z vybraných tenzidů je k sorpcím nejvhodnějším tenzidem Septonex, který byl testován ve více koncentracích. Koncentrace tenzidu 5.10⁻⁴ mol.l⁻¹ byla nízká a nedocházelo k dostatečné sorpci, proto byla použita koncentrace 5.10⁻³ mol.l⁻¹ a 1.10⁻² mol.l⁻¹ při jejichž použití již byla sorpce kvantitativní. Jako optimální pro další práci byla zvolena koncentrace 5.10⁻³ mol.l⁻¹. Při použití koncentrace vyšší než je 1.10⁻² mol.l⁻¹ nebylo možné vzorky proměřit, protože docházelo k silnému pění a kolonka se stávala neprůchodnou a zároveň bylo přihlédnuto k možnosti destabilizace a zhášení plazmatu na ICP-AES.

U ostatních tenzidů je patrné, že účinnost sorpce klesá. Zefiramin byl testován pouze v koncentraci $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ která však nebyla dostatečná pro kvantitativní sorpci. Při vyšších koncentracích u tohoto tenzidu docházelo již při přípravě roztoků k jejich zakalení a sorpce nebyla tedy prováděna. Také použití aniontového a neiontového tenzidu se ukázalo jako neefektivní. Sorpce v těchto dvou případech probíhala pouze ze 70 %. Bylo rovněž ověřeno, že sorpce je kvantitativní v neutrálním a zásaditém prostředí pro všechny zvolené tenzidy. Z těchto důvodů byl v práci používán zásadně tenzid Septonex v koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$.

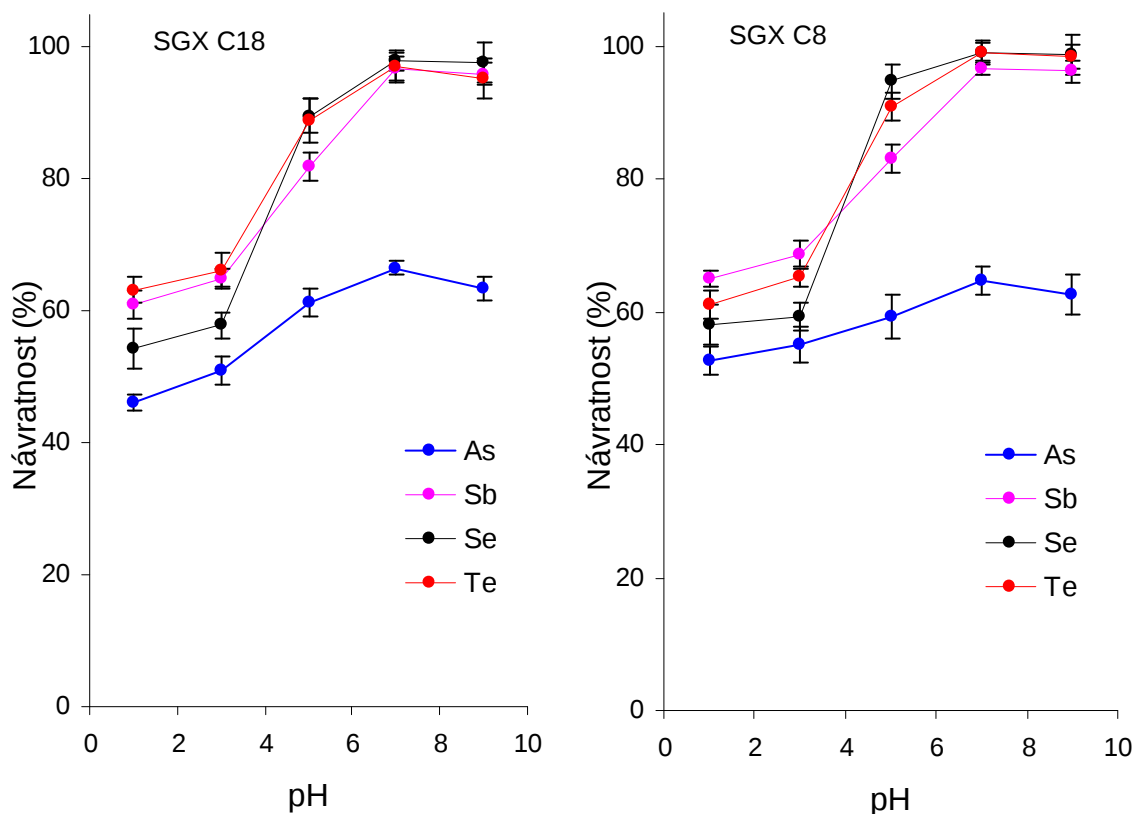
5.3.1.1. Vliv pH na návratnost sorpce

Parametrem, který byl rovněž podrobněji testován, bylo pH. 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l^{-1} As, Se, Sb a Te upraveného na požadované pH pomocí HCl a NaOH. Kolonky obsahující sorbent byly přednostně kondicionovány 10 ml destilované vody a 10 ml roztoku obsahující Septonex o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$, jejichž pH bylo rovněž nastaveno na příslušnou hodnotu. Byla prověřována řada pH 1, 3, 5, 7 a 9.

Tab. 5.3.1.1.-1: Vliv pH na návratnost sorpčního procesu (%)

	pH 1	pH 3	pH 5	pH 7	pH 9
Separon SGX C18					
As	$46,19 \pm 1,26$	$50,98 \pm 2,01$	$61,24 \pm 2,44$	$66,54 \pm 1,48$	$63,48 \pm 2,30$
Sb	$60,96 \pm 3,00$	$65,06 \pm 2,10$	$82,03 \pm 2,59$	$96,66 \pm 2,47$	$96,00 \pm 3,01$
Se	$54,25 \pm 2,13$	$57,87 \pm 1,36$	$89,54 \pm 2,07$	$97,09 \pm 1,94$	$97,61 \pm 2,75$
Te	$63,20 \pm 2,30$	$66,07 \pm 2,68$	$88,91 \pm 3,41$	$97,01 \pm 2,16$	$95,28 \pm 3,08$
Separon SGX C8					
As	$52,63 \pm 2,26$	$54,97 \pm 2,40$	$59,31 \pm 3,22$	$64,71 \pm 2,03$	$62,63 \pm 2,94$
Sb	$64,96 \pm 1,90$	$68,72 \pm 2,23$	$83,01 \pm 2,14$	$96,66 \pm 1,53$	$96,16 \pm 2,31$
Se	$58,06 \pm 3,01$	$59,23 \pm 2,76$	$94,67 \pm 2,36$	$97,05 \pm 2,67$	$97,76 \pm 3,16$
Te	$61,01 \pm 2,48$	$65,19 \pm 2,47$	$90,93 \pm 2,10$	$96,97 \pm 2,30$	$96,47 \pm 1,87$

Při sledování závislosti pH na návratnosti (viz tab. č. a obr. č.) sorpce bylo prokázáno, že retence všech prvků je téměř kvantitativní v neutrálním prostředí pro selen, tellur a antimon, přičemž s vyšším pH návratnost sorpce mírně klesá. Ve velmi kyselém prostředí (pH 1 a pH 3) byla retence 50 – 60 % pro všechny sledované prvky. Se stoupajícím pH účinnost sorpce vzrůstala (již při pH 5, a to 80 – 90 % pro selen, tellur a antimon). V případě arsenu nebyla retence kvantitativní v žádném případě. Z grafů a přehledných výsledků v tabulce lze také opět sledovat výraznou podobnost obou typů sorbentů, které byly použity.



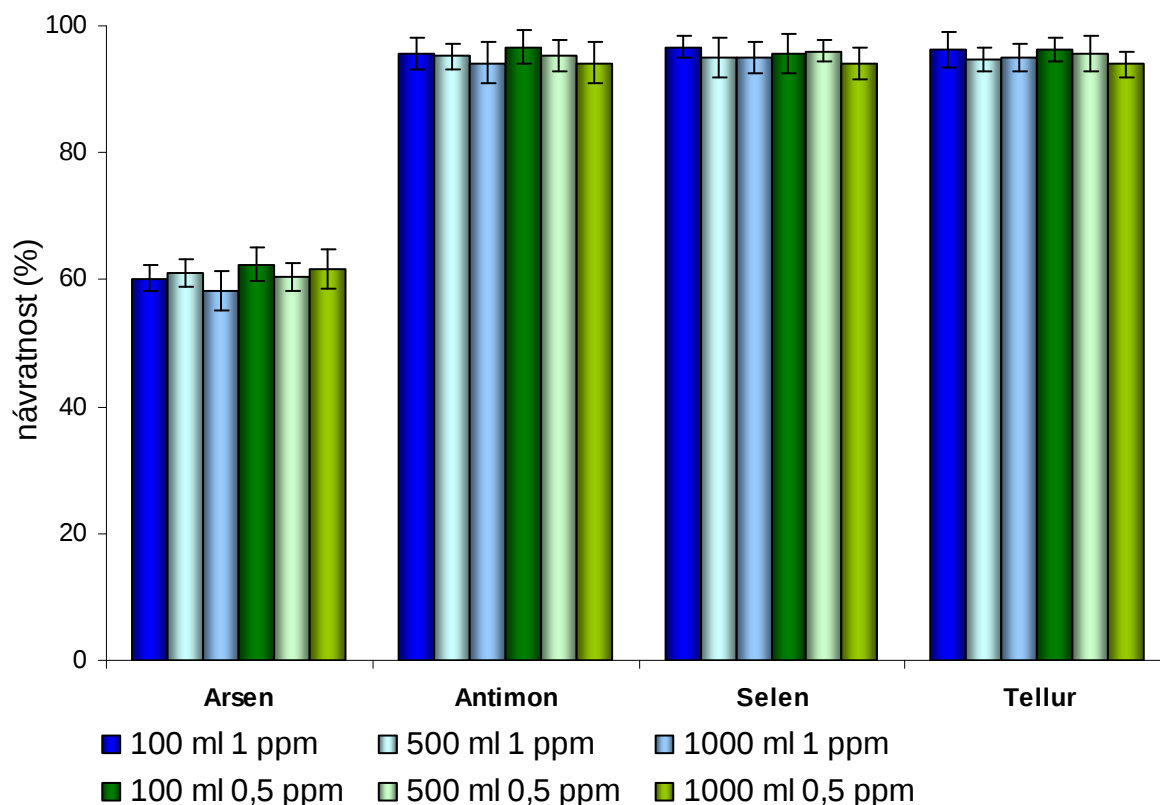
Obr.5.3.1.1.-1: Grafické porovnání sorpcí pro sorbenty Separon SGX C18 a C8 v přítomnosti tenzidu Septonexu v koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ při různém pH.

5.3.1.2. Sorpce z vyšších objemů v přítomnosti tenzidu

Pro určení vyšších faktorů nabohacení byly sorbovány roztoky o objemu 100, 500 a 1000 ml. Faktory nabohacení (zkoncentrování) pro tyto roztoky pak byly 10, 50 a 100. Kolonka se sorbentem byla primárně aktivována 10 ml destilované vody a 10 ml tenzidu Septonexu o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu o pH 7. Vlastní sorpce proběhla z výše uvedených objemů, které obsahovali 1 mg.l^{-1} nebo $0,5 \text{ mg.l}^{-1}$ každého sledovaného prvku.

Tab. 5.3.1.2.-1: Přehled návratností v % pro jednotlivé zvýšené objemy sorbovaných roztoků včetně faktorů nabohacení (F_n)

V_{vstup} (ml)	C_{vstup} (mg.l)	F_n	arsen	antimon	selen	tellur
100	0,10	10	60,23	95,66	96,61	96,28
500	0,02	50	61,09	95,26	95,03	94,69
1000	0,01	100	58,33	94,16	95,09	95,01
100	0,05	10	62,39	96,66	95,61	96,28
500	0,01	50	60,47	95,26	96,03	95,69
1000	0,005	100	61,8	94,16	94,09	94,01



Obr. 5.3.1.2.-1: Srovnání návratností pro sorpce při zvýšených objemech a faktorech nabohacení pro sorpci 1 a 0,5 mg.l^{-1} každého zvoleného prvku v přítomnosti tenzidu Septonexu o koncentraci 0,005 mol.l^{-1} .

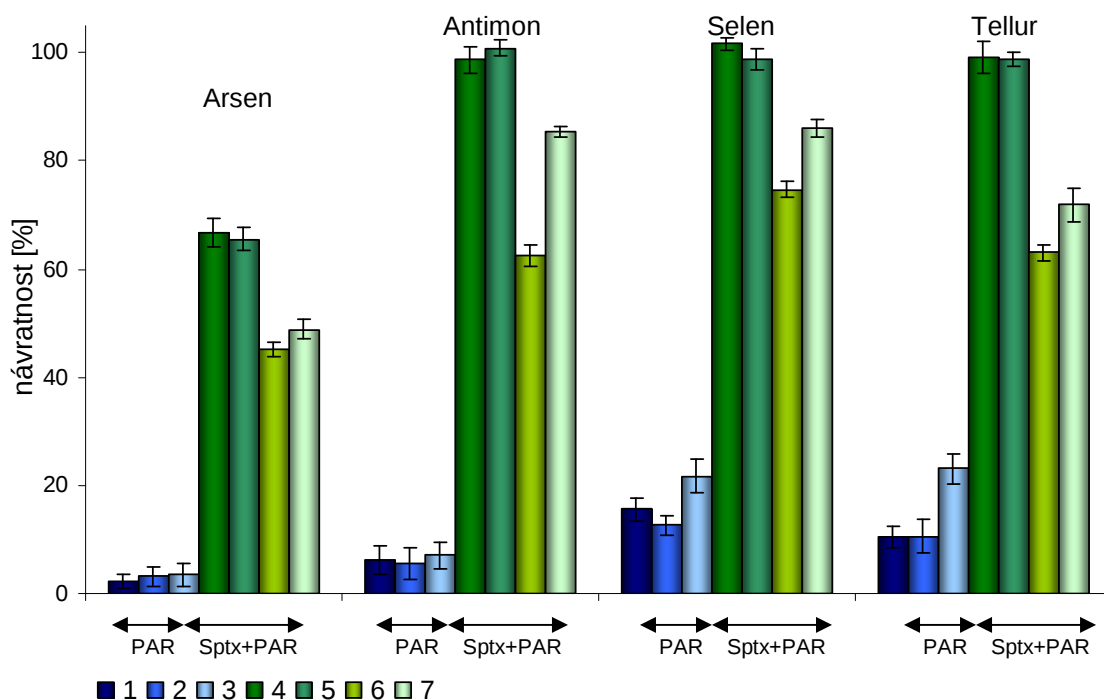
Po srovnání návratnosti pro různé objemy sorbovaných roztoků lze říci, že interakce iontových asociátů vybraných prvků na sorbent Separon SGX C18 je natolik výrazná, že ani při sorpci z vysokých objemů a až 100 násobném zkoncentrování nedochází k jejich vyplavení ze sorbentu.

5.3.2. Sorpce v přítomnosti PARu

PAR vytváří stabilní komplexy s celou řadou kovů. V sérii experimentů byla testována sorpční účinnost sledovaných prvků v systému s PAREm v jeho pětinasobném hmotnostním nadbytku na každý prvek, tedy 5 mg.l^{-1} což odpovídá koncentraci $1,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Důležitým krokem byla odpovídající kondicionace sorbentu, aby sorpce probíhala kvantitativně. Byly testovány následující možnosti:

- 1) propláchnutí kolonky se sorbentem pouze 10ml destilované vody a následná sorpce 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l^{-1} každého sledovaného prvku s pětinasobným hmotnostním nadbytkem PAR
- 2) přednostní kondicionace sorbentu 10 ml PARu, vlastní sorbovaný roztok v 50 ml obsahoval pouze sledované prvky v koncentraci 1 mg.l^{-1} každého
- 3) aktivace sloupce sorbentu 10 ml PARu a 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l^{-1} každého sledovaného prvku bylo sorbováno s přidavkem PARu
- 4) propláchnutí sorbentu v kolonce 10 ml $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu, sorpce 50 ml roztoku, který obsahoval sledované prvky (1 mg.l^{-1} každého) s nadbytkem PARu
- 5) kondicionace 10 ml $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu a 10 ml PARu, 50 ml vlastního sorbovaného roztoku obsahovalo sledované prvky (1 mg.l^{-1} každého) a nadbytek PARu
- 6) přednostní aktivace kolonky 10 ml $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu a 10 ml PARu, sorpce 50 ml roztoku, který obsahoval pouze 1 mg.l^{-1} každého sledovaného prvku
- 7) kondicionace pouze 10ml destilované vody, sorbovaný roztok obsahoval kromě 1 mg.l^{-1} každého prvku také nadbytek PARu a Septonex o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$

Všechny roztoky měly pH upraveno na 7. K promytí sorbentu po vlastní sorpci bylo použito 10 ml destilované vody a jako eluční činidlo byla použita opět směs aceton + ethanol v poměru 1 : 1 v prostředí $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl. Všechny roztoky byly nasávány rychlostí $1,0 \text{ ml.min}^{-1}$.



Obr. 5.3.2.-1: Srovnání návratností pro jednotlivé prvky při sorpci na sorbentu Separon SGX C18 v přítomnosti pouze $1,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ PARu nebo v kombinaci s tenzidem Septonexem o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$.

Z výsledků je vidět, že použití samotného PARu nevede ke kvantitativní sorpci ani u jednoho ze sledovaných prvků. Také je patrné, že sorpce probíhá analogicky jako v předcházejících případech, že se na mechanismu sorpce podílí stejnou měrou oba předpokládané jevy, tedy jednak přímá sorpce iontových asociátů z roztoku a rovněž sorpce komplexů anionů kovů s PAR z roztoku na primárně dynamicky vázaný kationtový tenzid (sorpce pro případy 4 – 7). Nejeфективnějším postupem se ukázala přednostní kondicionace kolonky se sorbentem tenzidem Septonexem o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ a s PARem v sorbovaném roztoku případně i na kolonce, protože nepřítomnost tenzidu na kolonce výrazně snížila návratnost sorpce.

Pro další práci byl dále použit postup číslo čtyři, při kterém byl sorbent přednostně kondicionován $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexem a sorbovaný roztok obsahoval pětinašobný hmotnostní nadbytek PARu. V úvahu rovněž přichází postup číslo pět, kdy byl navíc PAR použit ke kondicionaci sorbentu a retence byla kvantitativní.

V této části byl rovněž ověřován vliv nadbytku PARu na návratnost sorpce. Výše popsaným způsobem byla sorbována série roztoků o různém hmotnostním nadbytku PARu. Byly testovány následující nadbytky činidla:

- 2,5 násobek činidla $\rightarrow 2,5 \text{ mg.l}^{-1} \sim 0,85 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
- 5,0 násobek činidla $\rightarrow 5,0 \text{ mg.l}^{-1} \sim 1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
- 10 násobek činidla $\rightarrow 10 \text{ mg.l}^{-1} \sim 3,35 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$
- 20 násobek činidla $\rightarrow 20 \text{ mg.l}^{-1} \sim 6,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$

Tab. 5.3.2.-1: Přehled návratností (v %) sledovaných mikroelementů při použití různého hmotnostního nadbytku PARu

	Hmotnostní nadbytek PARu ^a			
	2,5	5,0	10	20
As	33,62 ± 3,00	66,63 ± 2,52	63,56 ± 2,73	55,01 ± 3,28
Sb	51,94 ± 1,97	101,4 ± 2,02	97,09 ± 1,54	89,77 ± 2,40
Se	54,06 ± 2,49	99,46 ± 2,13	98,93 ± 2,38	90,34 ± 2,98
Te	40,17 ± 2,35	98,83 ± 3,04	99,47 ± 1,06	88,20 ± 2,07

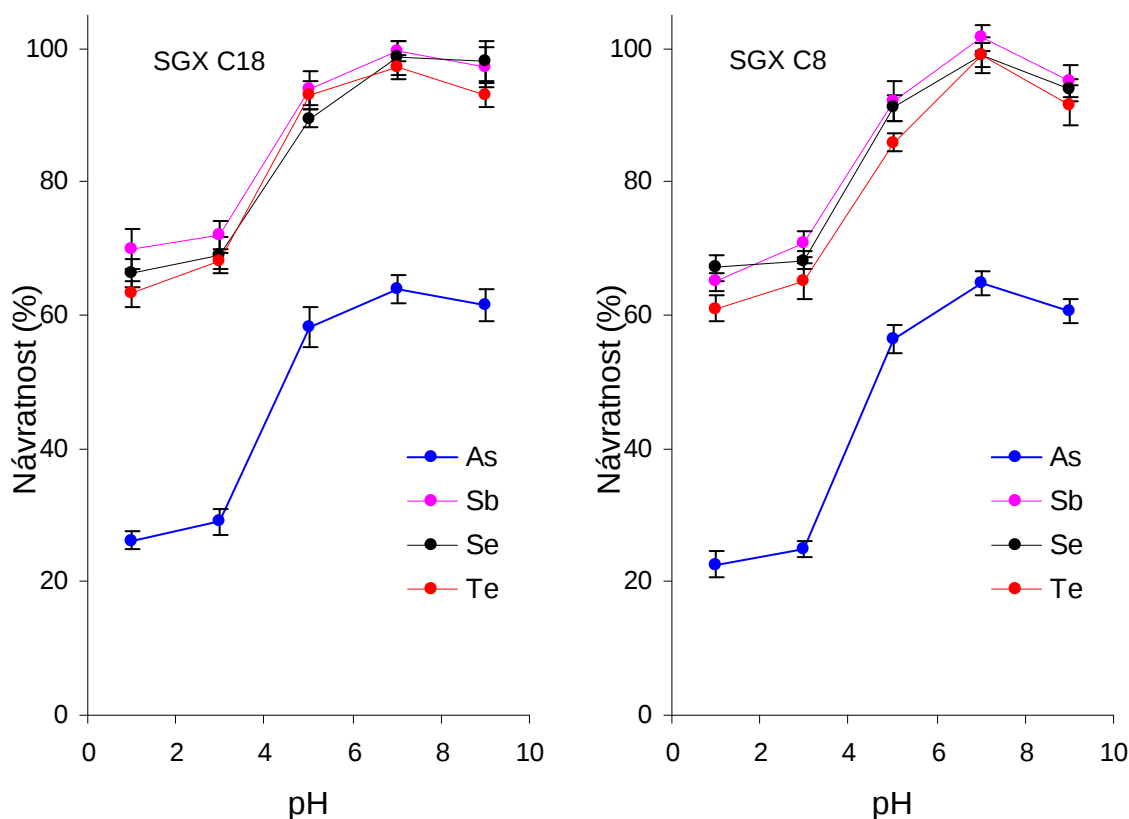
^a pro sumu všech mikroelementů

2,5 násobek činidla nevede ke kvantitativní sorpci. Návratnost se pohybuje v tomto případě kolem 50 % pro antimon a selen. Pro tellur se úspěšnost sorpce ještě snížila, a to až na 40 % pro arsen pak na 33 %. Kvantitativně probíhala retence pro pětinašobek i desetinásobek PARu zatímco při zvýšení množství PARu až na hmotnostní dvacetinašobek došlo k poklesu až o 10 % patrně v důsledku změny složení komplexu, případně změnou rovnováhy v roztoku. V další práci bude použito právě pětinašobného hmotnostního nadbytku tohoto činidla, tedy $1,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$.

5.3.2.1. Vliv pH na sorpci v přítomnosti PAR

Sorpce na sorbentu Separon SGX C18 a C8 také v tomto případě probíhá v neutrálním a mírně alkalickém prostředí. Testováním vlivu pH byl tento předpoklad potvrzen. Sorpce probíhala z 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l^{-1} každého sledovaného prvku o různém pH s pětinašobným hmotnostním nadbytkem PARu.

Na výsledcích v níže uvedených grafech je patné, že sorpce je kvantitativní opět v neutrálním prostředí stejně jako v případě sorpce v přítomnosti samotného tenzidu. V mírně zásaditém prostředí návratnost klesá asi o 7 %. Snížení retence prvků je i v oblasti pH 5 kde sorpce probíhala z 90 % pro antimon, selen a tellur. Kvantitativní průběh sorpčního procesu nebyl v případě arsenu pro žádné pH (nejvýraznější retence při pH 7 a to ~ 65 %). V silně kyselém prostředí (pH 1 a pH 3) byla návratnost pro všechny tři prvky pouze v rozmezí 60 – 70 %.



Obr. 5.3.2.1.-1: Grafické porovnání sorpcí pro sorbenty Separon SGX C18 a C8 po předchozí aktivaci sorbentu tenzidem Septonexem o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$, v přítomnosti pětinasobného hmotnostního nadbytku činidla PARu ve vlastním sorbovaném roztoku při různém pH.

5.3.2.2. Použití různých tenzidů v přítomnosti PAR

V této kapitole byl sledován vliv různých tenzidů na průběh sorpčního procesu v přítomnosti PARu. Sorpce probíhala z 50 ml roztoku 1 mg.l^{-1} každého prvku o neutrálním pH s pětinasobným hmotnostním nadbytkem PARu. Ke kondicionaci bylo použito 10 ml tenzidů podle níže uvedené tabulky. Kromě kationtových tenzidů byly testovány i aniontový a neiontový tenzid.

Tab. 5.3.2.2.-1: Srovnání účinnosti sorpce (v %) v přítomnosti dalších vybraných tenzidů

	Septonex ($5 \cdot 10^{-4}$ mol.l ⁻¹)	Zephyramin ($5 \cdot 10^{-4}$ mol.l ⁻¹)	DDHS ($5 \cdot 10^{-3}$ mol.l ⁻¹)	Brij 35 ($5 \cdot 10^{-3}$ mol.l ⁻¹)
As	61,86 ± 1,42	64,14 ± 3,27	43,16 ± 2,67	46,74 ± 2,58
Sb	97,31 ± 2,37	95,74 ± 2,51	70,91 ± 1,33	84,09 ± 2,14
Se	98,40 ± 1,99	98,66 ± 2,39	81,33 ± 3,10	85,22 ± 2,45
Te	98,31 ± 2,01	97,84 ± 2,72	80,76 ± 2,06	84,93 ± 1,46

Z výsledků je vidět, že sorpce je kvantitativní nejen pro Septonex o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹, ale i pro nižší 0,0005 mol.l⁻¹. Jako vhodný se jevil i 0,0005mol.l⁻¹ zephyramin, kdy došlo k téměř 100% retenci komplexů. Nejméně vhodný byl 0,005mol.l⁻¹ dodecylsírán sodný, při jehož použití došlo k sorpci pouze ze 40 % v případě arsenu a ze 70 – 80 % pro antimon, selen a tellur. Účinnost sorpce v prostředí neiontového tenzidu Brije 35 o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹ také nebyla kvantitativní ani pro jeden sledovaný prvek.

5.3.2.3. Vliv objemu promývací kapaliny před elucí

Bylo ověřováno zda vyšší objem promývací kapaliny má vliv na návratnost sorpce. Promývací kapalina byla použita po vlastní sorpci před elucí aby zajistila, že se veškerý sorbovaný roztok dostal do kontaktu se sorbentem a neulpíval na stěnách kolonky nad sorbentem. Promývací roztok bude použit také v případě sorpcí z reálných vzorků vod, kde zajistí odstranění případných nežádoucích interferentů.

Bylo sorbováno 100 ml roztoku o pH 7 obsahující 1 mg.l⁻¹ a pětinasobný hmotnostní nadbytek PARu. Kondicionace a eluce proběhla jako v předcházejících případech. K promývání bylo použito 5, 10 a 15 ml destilované vody o pH 7.

Tab. 5.3.2.3.-1: Přehled návratností (v %) při použití různého objemu promývací kapaliny před elucí.

	Objem promývací kapaliny (ml)		
	5	10	15
As	96,60 ± 1,06	95,47 ± 2,44	96,67 ± 1,73
Sb	97,09 ± 2,06	96,94 ± 3,01	97,51 ± 2,04
Se	99,06 ± 2,59	99,30 ± 2,37	98,71 ± 2,38
Te	100,1 ± 2,11	98,44 ± 1,98	99,83 ± 2,04

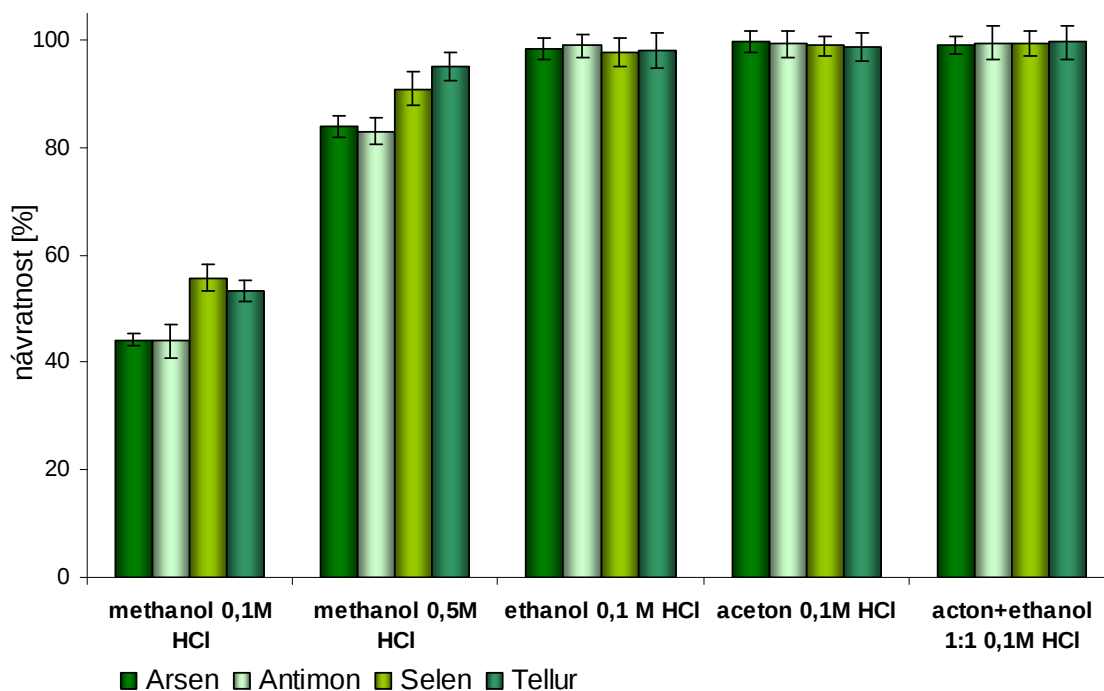
Z výsledků vyplývá, že použití promývací kapaliny nijak neovlivňuje retenci iontových asociátů, které jsou vázány na sorbentu a ani při použití vyššího množství této kapaliny nezpůsobilo jejich předčasné vyplavování. Pro další práci bylo vždy zvoleno 10 ml promývacího roztoku.

5.3.2.4. Optimalizace typu a objemu elučního činidla

Tato část práce byla věnována testování dalších možných elučních činidel. Pro kontrolu eluce byly kolonky na závěr propláchnuty 10 ml acetonu, ten byl zachycen a rovněž odpařen přibližně na 1 ml. Tato kontrola byla rovněž proměřena na ICP-AES a porovnána

s předešlými vzorky. Při výběru vhodného elučního činidla byly použity následující rozpouštědla:

- 1) methanol v 0,1 mol.l⁻¹ HCl
- 2) methanol v 0,5 mol.l⁻¹ HCl
- 3) ethanol v 0,1 mol.l⁻¹ HCl
- 4) aceton
- 5) směs acetonu a ethanolu v poměru 1 : 1 v 0,1 mol.l⁻¹ HCl



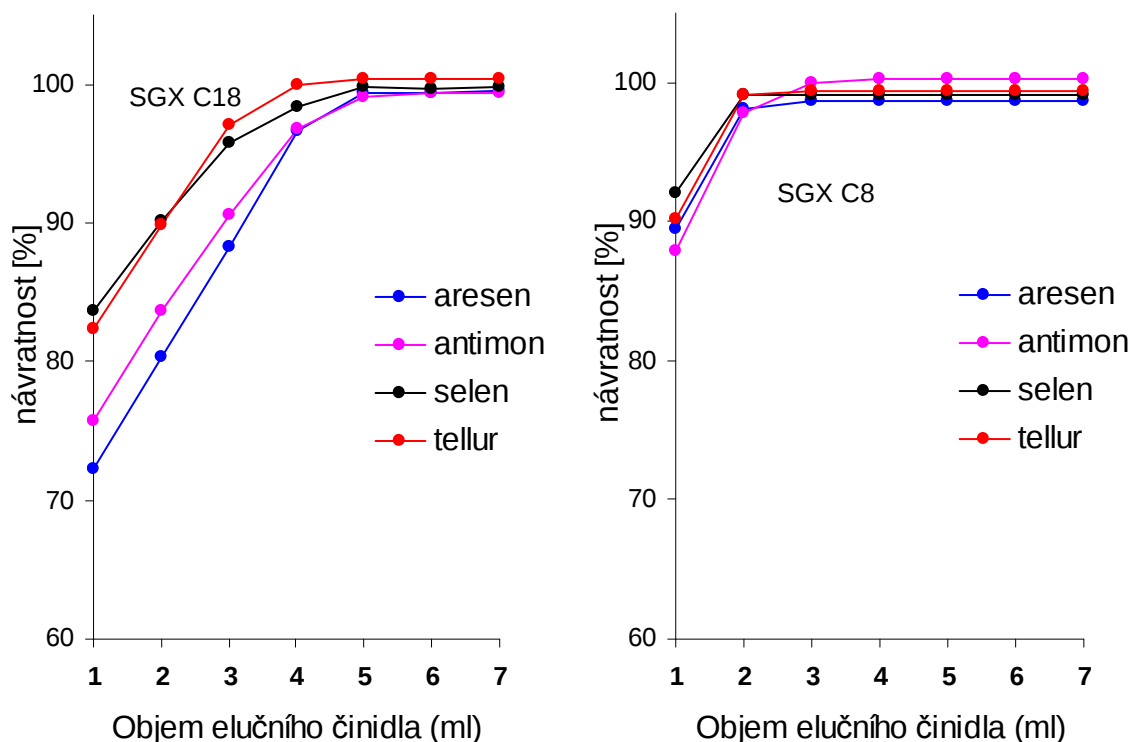
Obr. 5.3.2.4.-1: Srovnání elučních schopností různých organických rozpouštědel při eluci 10 ml po sorpci 1 mg.l⁻¹ každého sledovaného prvku na sorbentu Separon SGX C18 a po jeho předchozí kondicionaci Septonexem o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹, v přítomnosti pětinasobného hmotnostního nadbytku činidla PARu ve vlastním sorbovaném roztoku při pH 7.

Pro další práci byla vybrána eluční směs acetonu a ethanolu v poměru 1 : 1 v prostředí 0,1 mol.l⁻¹ HCl, která byla použita již v předcházejících případech. Nejlepší eluční účinnost rovněž jevil samotný aceton a ethanol v 0,1 mol.l⁻¹ HCl. Směs byla použita nejen pro vynikající eluční účinnost, ale také pro nejlepší vlastnosti při odpařování a zachování čistoty eluátu po odpaření rozpouštědel a převedení do vodného roztoku. Při použití methanolu nebyla eluce kvantitativní ani u jednoho ze sledovaných prvků a docházelo k nedokonalému vymývání zadržených iontových asociátů. V 0,1 mol.l⁻¹ HCl docházelo u selenu a telluru k méně než 60% eluci u arсенu a antimonu k téměř 50%. V koncentrovanější HCl pak stoupla účinnost u dvou prvních prvků k 90 % a u dvou zbývajících téměř k 80 %. To potvrdily také kontrolní měřené vzorky eluované acetonem, ve kterém bylo nalezeno zbývajících množství všech prvků.

Pro eluční směs aceton + ethanol (1 : 1) v 0,1mol.l⁻¹ HCl bylo rovněž sledováno, jaký objem této směsi je postačující ke kvantitativní eluci. Byla sorbovány roztoky podle výše popsaného postupu a při eluci byly testovány různé objemy elučního činidla postupně od 1 ml do 10 ml po 1ml. Návratnosti jsou shrnuty v níže uvedeném grafu.

Tab. 5.3.2.4.-1: Porovnání potřebného množství elučního činidla (směs aceton + ethanol 1 : 1 v prostředí 0,1 mol.l⁻¹ HCl) ke kvantitativní eluci ze sorbentů Separon SGX C18 a C8

Objem elučního činidla (ml)											Vyeluované množství v (%)
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
Separon SGX C18											
As	72,25	8,11	7,89	8,36	2,79	---	---	---	---	---	99,41
Sb	75,68	7,98	6,97	6,14	2,33	---	---	---	---	---	98,10
Se	83,56	6,15	5,69	3,80	---	---	---	---	---	---	99,83
Te	82,30	7,61	7,09	3,04	---	---	---	---	---	---	100,4
Separon SGX C8											
As	89,52	8,63	0,51	---	---	---	---	---	---	---	98,66
Sb	87,96	9,84	2,50	---	---	---	---	---	---	---	100,3
Se	92,09	6,98	0,08	---	---	---	---	---	---	---	99,15
Te	90,15	8,93	0,32	---	---	---	---	---	---	---	99,40

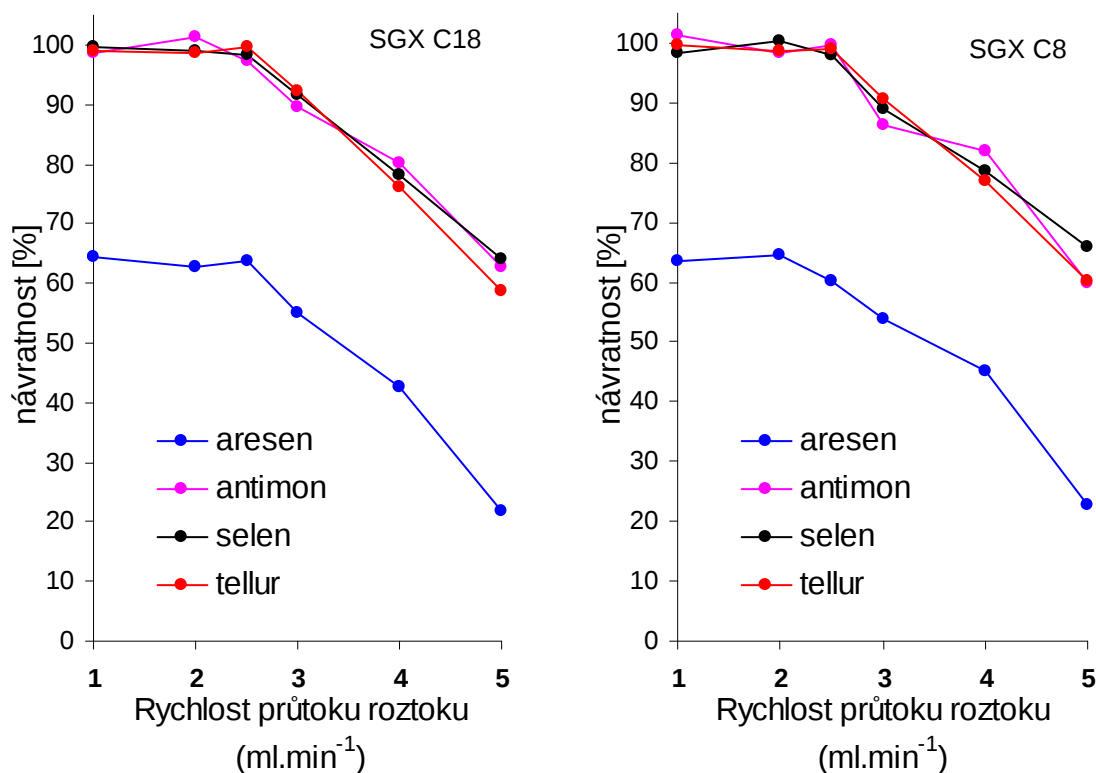


Obr. 5.3.2.4.-2: Grafická závislost rostoucího objemu testovaného elučního činidla (směs aceton + ethanol 1 : 1 v prostředí 0,1 mol.l⁻¹ HCl) na návratnost sorpce na sorbentu Separon SGX C18 po předchozí aktivaci sorbentu tenzidem Septonexem o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹, v přítomnosti pětinasobného hmotnostního nadbytku činidla PARu ve vlastním sorbovaném roztoku při pH 7.

Na uvedeném obrázku a tabulce je vidět, že eluce iontových asociátů ze sorbentu Separon SGX C18 byla kvantitativní při použití 4 - 5 ml eluční směsi, zatímco u SGX C8 stačily pouze 3 ml. Je tedy pravděpodobné, že vazba asociátů prvků na sorbentu Separon SGX C8 je méně pevná a proto bylo dostačující menší množství elučního činidla. Prvním mililitrem elučního činidla bylo vyeluováno největší množství zachycených iontových asociátů. Na sorbentu SGX C18 v případě arsenu a antimonu až 75 % u selenu a telluru téměř 85 % zatímco na SGX C8 byla eluce až 90 %. Bylo tedy nutné vždy po vlastní sorpci, včas přepnout odsávací zařízení do eluční polohy, kdy byl eluát jímán do zkumavek. Pro další práci bylo vždy použito 10 ml roztoku eluční směsi, která kromě eluce zajistila i důkladné vyčištění kolonky.

5.3.2.5. Vliv rychlosti průtoku sorbovaného roztoku na návratnost sorpce

Zvolení správné rychlosti sorpce je důležitým kritériem pro správnou funkci sorpčního procesu. Prvotně se vycházelo z rychlosti sorpce $1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, ale byla rovněž experimentálně ověřena rychlost sorpce 2,5násobná ($2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), trojnásobná ($3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$), pětínásobná ($5,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) a sedminásobná ($7 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$). Byly sorbovány roztoky 50 ml, obsahující $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ každého prvku s pětínásobným hmotnostním nadbytkem PARu a po předchozí aktivaci sloupce Septonexem o koncentraci $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ při pH 7.



Obr. 5.3.2.5.-1: Závislost návratnosti sorpčního procesu na různé rychlosti sorbovaného roztoku na sorbentech Separon SGX C18 a C8 po předchozí aktivaci sorbentu $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Septonexem, v přítomnosti pětínásobného hmotnostního nadbytku činidla PARu ve vlastním sorbovaném roztoku a následné eluci směsí aceton + ethanol 1 : 1 v $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

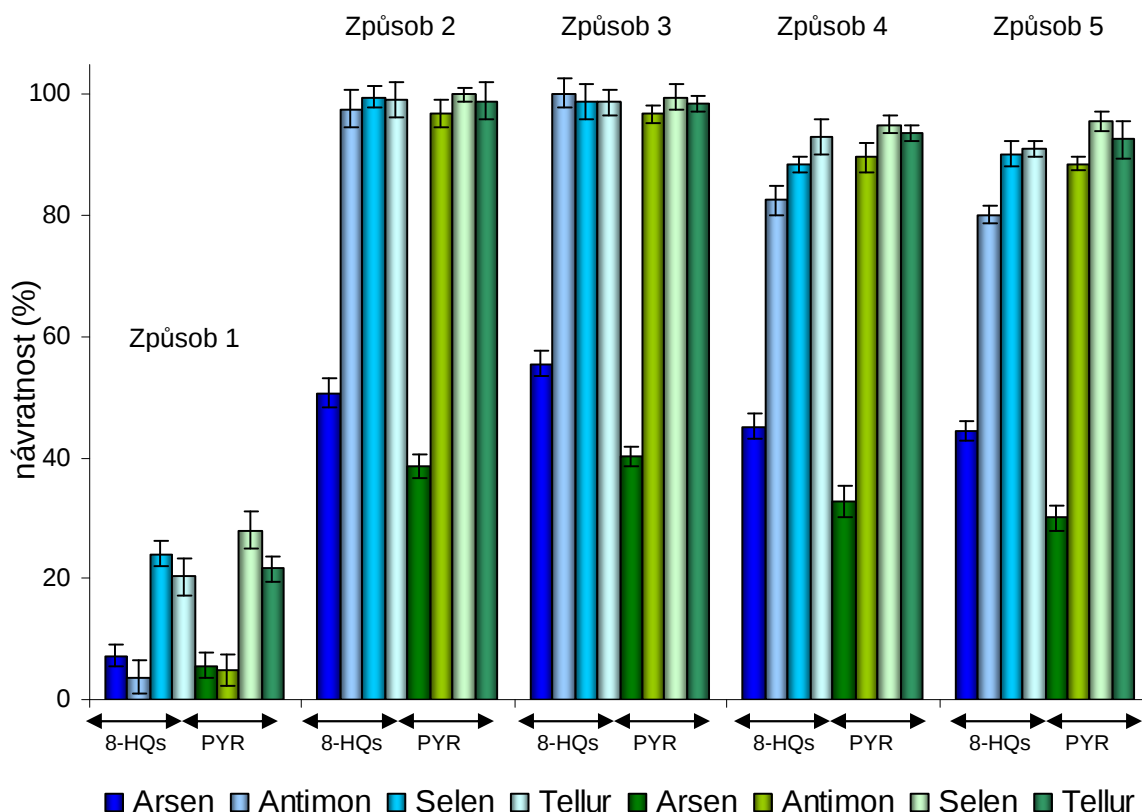
Je patrné, že sorpce probíhá kvantitativně ještě při rychlosti $2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Při vyšších rychlostech se retence na povrchu sorbentu snižuje pro oba dva sorbenty. Při trojnásobné rychlosti se účinnost pro všechny prvky kromě arsenu pohybovala kolem 90 % a při rychlosti $4,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ klesla na 80 %. Postupným zvyšováním rychlosti dále retence jednotlivých prvků klesala postupně až k 60 – 70 % při rychlosti $5,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Pro systém, ve kterém byla použita sedminásobná rychlost ($7,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) byla sorpce nerealizovatelná, jelikož tenzid při takto vysoké rychlosti způsoboval zapěnění kolonek, které se tak staly neprůchodnými. V práci byla dále prováděna sorpce při rychlosti $1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

5.3.3. Sorpce v přítomnosti 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny a 1,2-dihydroxybenzenu

K testování dalších komplexujících činidel byly použity také 8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina (8-HQS) a 1,2-dihydroxybenzen (Pyrokatechol). Důležitým krokem byla opět odpovídající kondicionace kolonky se sorbentem, aby sorpce probíhala kvantitativně. Sorpce probíhaly následujícím způsobem.

- 1) propláchnutí kolonky se sorbentem pouze 10 ml destilované vody, sorpce z 50 ml roztoku obsahujícího $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ každého sledovaného prvku a příslušný nadbytek jednoho či druhého činidla
- 2) přednostní kondicionace sorbentu 10 ml $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Septonexu, sorpce 50 ml roztoku obsahujícího $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ sledovaných prvků a příslušný nadbytek jednoho či druhého činidla
- 3) aktivace sorbentu 10 ml tenzidu Septonexu o koncentraci $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ a nadbytkem organického činidla, následně bylo sorbováno 50 ml roztoku s $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ sledovaných prvků v přítomnosti organických činidel
- 4) kondicionace 10 ml $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Septonexu a roztokem organických činidel, vlastní sorbovaný roztok (50 ml) obsahoval pouze $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ sledovaných prvků
- 5) předchozí propláchnutí sorbentu pouze 10 ml destilované vody, 50 ml sorbovaného roztoku obsahoval $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ sledovaných prvků, $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ Septonex a nadbytek jednoho nebo druhého činidla

Optimální pH všech roztoků bylo opět pH 7. Po vlastní sorpci byly kolonky propláchnuty 10 ml destilované vody a k eluci bylo použito jako v předcházejících případech směs acetonu + ethanolu v poměru 1 : 1 v prostředí $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl. Všechny roztoky byly nasávány rychlostí $1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. K testování bylo použito hmotnostního desetnásobku 8-HQS ($\sim 5,54 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) a patnáctinásobku Pyrokatecholu ($\sim 6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$).



Obr. 5.3.3.-1: Srovnání návratností pro jednotlivé typy sorpcí na sorbentu Separon SGX C18 v přítomnosti 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny a 1,2-dihydroxybenzenu pro předchozí kondicionaci sorbentu 0,005 mol.l⁻¹ Septonexem.

Z výsledků uvedených v obrázku je vidět, že i zde se potvrdila předešlá tvrzení, že ke kvantitativní sorpci je nutné kromě nadbytku činidla použít i kationaktivní tenzid. Kondicionace pouze v přítomnosti 8-hydroxychinolinu-5-sulfonové kyseliny případně 1,2-dihydroxybenzenu vedla k velice nízké sorpci u arsenu a antimonu u obou použitých činidel (méně než 10 %) u selenu a telluru byla návratnost kolem 20 %. K téměř kvantitativní retenci byla použita kombinace s 0,005 mol.l⁻¹ tenzidem Septonexem, který byl primárně nanesen na kolonku se sorbentem. Jako nejvhodnější se jevil postup číslo 2 a 3, kdy došlo ke kvantitativní sorpci v případě použití 8-hydroxychinolinu-5-sulfonové kyseliny u selenu, telluru a antimonu, kombinace s arsenem vedla pouze k retenci z 55 %. Pro 1,2-dihydroxybenzen byly návratnosti do 95 % pro všechny prvky kromě arsenu (43 %). U čtvrtého postupu bylo potvrzeno, že organické činidlo nestačí pouze nanést primárně před vlastní sorpci na kolonku, ale je nutná jeho přítomnost v sorbovaném roztoku. Postup pátý dokazuje, že není vhodné aby tenzid byl ve vlastním sorbovaném roztoku, protože dochází k zapěnění kolonky a tím ke snížení její sorpční účinnosti. Pro další práci byl zvolen jako nejvhodnější postup druhý.

Postup druhý, který byl zvolen pro další práci, byl rovněž ověřován na sorbentu Separon SGX C8 a porovnán s výsledky na SGX C18. Ke kondicionaci bylo použito 10 ml roztoku 0,005 mol.l⁻¹ Septonexu, sorpce probíhala z 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l⁻¹ sledovaných prvků a hmotnostní desetinasobek 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny nebo patnáctinasobek 1,2-dihydroxybenzenu.

Tab. 5.3.3.-1: Srovnání sorpční účinnosti (v %) pro sorbenty Separon SGX C18 a C8 při sorpci v přítomnosti 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny a 1,2-dihydroxybenzenu po předchozí kondicionaci 0,005 mol.l⁻¹ Septonexem.

		8-HQs	Pyrokatechol
Arsen	SGX C18	50,63 ± 2,61	38,65 ± 2,04
	SGX C8	47,80 ± 3,40	35,11 ± 3,38
Antimon	SGX C18	97,68 ± 2,43	99,98 ± 2,15
	SGX C8	101,3 ± 2,79	96,52 ± 3,43
Selen	SGX C18	99,60 ± 2,08	96,89 ± 2,09
	SGX C8	100,9 ± 2,11	98,06 ± 2,73
Tellur	SGX C18	99,07 ± 1,97	98,97 ± 2,16
	SGX C8	97,63 ± 2,60	92,97 ± 3,00

Bylo potvrzeno, že u sorpce na obou typech sorbentů nebyl zaznamenán žádný rozdíl. Kvantitativní sorpce probíhala jak na sorbentu Separon SGX C18 tak na C8 pro antimon, selen a tellur. U arсенu ani na jednom sorbentu nedošlo ke kvantitativní retenci. Bylo zachyceno pouze ~ 50 % při sorpci s 8-hydroxychinolin-5-sulfonovou kyselinou a ~ 35 % s 1,2-dihydroxybenzenem pro oba sorbenty.

Byla rovněž ověřována možnost sorpce 8-hydroxychinolinu-5-sulfonové kyseliny a 1,2-dihydroxybenzenu v různých hmotnostních nadbytcích vzhledem ke sledovaným prvkům. Byla provedena sorpce ze 100 ml roztoku obsahující 1 mg.l⁻¹ o neutrálním pH v přítomnosti nadbytku činidla po předchozí kondicionaci 10 ml roztoku Septonexu o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹. Byly testovány následující nadbytky činidel:

8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina

- 5,0 hmotnostní násobek činidla → 5,0 mg.l⁻¹ ~ 2,77.10⁻⁴ mol.l⁻¹
- 10 hmotnostní násobek činidla → 10 mg.l⁻¹ ~ 5,54.10⁻⁴ mol.l⁻¹
- 15 hmotnostní násobek činidla → 15 mg.l⁻¹ ~ 1,10.10⁻³ mol.l⁻¹
- 30 hmotnostní násobek činidla → 30 mg.l⁻¹ ~ 2,20.10⁻³ mol.l⁻¹

1,2-dihydroxybenzen

- 10 hmotnostní násobek činidla → 5,0 mg.l⁻¹ ~ 4,17.10⁻⁴ mol.l⁻¹
- 15 hmotnostní násobek činidla → 10 mg.l⁻¹ ~ 6,25.10⁻⁴ mol.l⁻¹
- 20 hmotnostní násobek činidla → 15 mg.l⁻¹ ~ 8,33.10⁻⁴ mol.l⁻¹
- 40 hmotnostní násobek činidla → 30 mg.l⁻¹ ~ 1,67.10⁻³ mol.l⁻¹

Tab. 5.3.3.-2: Přehled návratností (v %) sledovaných prvků při použití různého hmotnostního nadbytku 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny a 1,2-dihydroxybenzenu

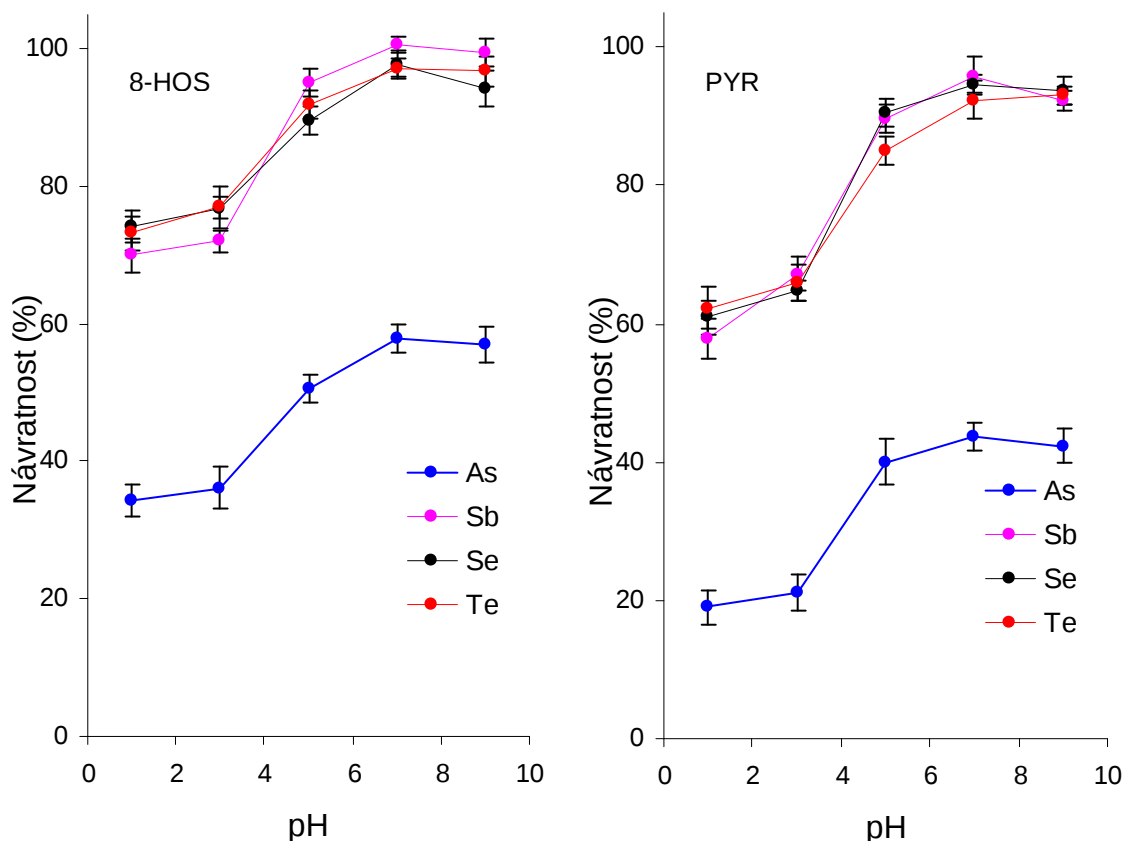
Hmotnostní nadbytek 8-HQs				
	5,0	10	15	30
As	30,91 ± 1,90	49,63 ± 2,01	52,11 ± 3,00	26,00 ± 2,67
Sb	81,06 ± 2,10	97,68 ± 2,41	100,5 ± 2,74	83,09 ± 3,05
Se	86,74 ± 2,26	99,60 ± 1,86	99,46 ± 2,63	80,22 ± 2,16
Te	82,54 ± 3,21	99,07 ± 3,37	99,37 ± 1,97	85,61 ± 2,34
Hmotnostní nadbytek Pyrokatecholu				
	10	15	20	40
As	21,06 ± 2,17	42,65 ± 1,39	40,26 ± 2,41	29,22 ± 2,40
Sb	75,17 ± 1,99	96,89 ± 2,11	96,22 ± 1,86	87,26 ± 2,68
Se	88,44 ± 2,14	99,98 ± 2,33	100,1 ± 2,30	71,06 ± 1,99
Te	86,39 ± 2,30	99,57 ± 1,46	98,97 ± 1,90	79,50 ± 3,17

Z výsledků je zřejmé, že pro kvantitativní sorpci je nutné v případě 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny použít minimálně desetinasobný hmotnostní nadbytek, jelikož použití pouze pětinasobku tohoto činidla nevede ani k 90 % návratnosti pro všechny zvolené prvky. Pro arsen však ani vyšší nadbytek činidla nevede k celkové retenci. Jako vhodný se jevil hmotnostní deseti a patnáctinasobek tohoto činidla, kdy byla návratnost sorpce 100%. U nadbytku třicetinasobném již nebyl proces kvantitativní. Pro další testování bylo tedy použito desetinasobného hmotnostního nadbytku.

Při použití 1,2-dihydroxybenzenu bylo pak nutné použít minimálně patnáctinasobek činidla. Nižší nadbytek nebyl z tohoto důvodu vůbec testován. Zvýšení obsahu činidla na dvacetinasobek pak neměl výrazný vliv na zlepšení retence, proto bylo dále používáno při práci patnáctinasobného hmotnostního nadbytku 1,2-dihydroxybenzenu.

5.3.3.1. Vliv pH na sorpci v přítomnosti 8-HQS a 1,2-dihydroxybenzenu

Sorpce probíhala z 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l⁻¹ každého sledovaného prvku o různém pH s desetinasobným hmotnostním nadbytkem 8-HQS a patnáctinasobným hmotnostním nadbytkem Pyrokatecholu po předcházející aktivaci kolonky se sorbentem 10 ml 0,005 mol.l⁻¹ septonexu.



Obr. 5.3.3.1.-1: Závislost návratnosti sorpčního procesu na pH na sorbentu Separon SGX C18 po předchozí aktivaci sorbentu $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ septonexem, v přítomnosti desetinásobného hmotnostního nadbytku činidla 8-HQS a patnáctinásobku Pyrokatecholu ve vlastním sorbovaném roztoku při pH 7 a následné eluci směsí aceton + ethanol 1 : 1 v $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl.

Z výsledků je patrné, že retence je kvantitativní v neutrálním pH a částečně v zásaditém prostředí pro všechny sledované prvky kromě arsenu. V kyselém prostředí probíhá sorpce pouze ze 70 - 80 % v případě 8-hydroxychinolin-5-sulfonové kyseliny pro antimon, selen a tellur v případě 1,2-dihydroxybenzenu pouze ze 60 – 70 %. Se zvyšujícím se pH retence výrazně rostla. Při pH 5 byla až 90 % pro 8-HQS a 80 % pro Pyrokatechol. K další práci byla použita sorpce při neutrálním pH.

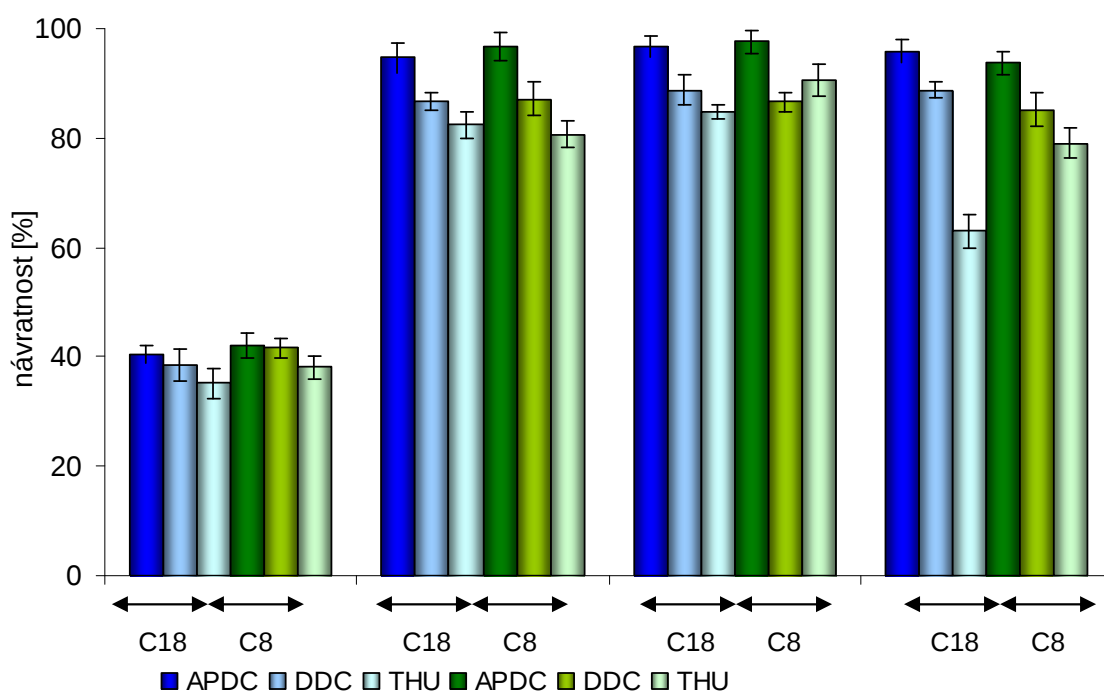
Testován byl v tomto případě i sorbent Separon SGX C8, který vykazoval výsledky stejné jako Separon SGX C18.

5.3.4. Sorpce v přítomnosti thiosloučenin

V práci byla také ověřována možnost sorpce na Separon SGX C18 a C8 s různými thiosloučeninami. Při sorpci se vycházelo z předcházejících zkušeností. Bylo sorbováno 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l^{-1} každého prvku v přítomnosti desetinásobného hmotnostního nadbytku vybraného organického činidla. Byla testována následující činidla:

- 1) $2,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ pyrrolidindithioát amonný (APDC)
- 2) $2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ diethyldithiokarbaminan sodný (DDC)
- 3) $5,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ thiomocovina (THU)

Ke kondicionaci bylo použito 10 ml roztoku $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu. Roztoky byly upraveny na pH 7. Po sorpci byly kolony propláchnuty 10 ml destilované vody. Následovala eluce 10 ml směsí aceton + ethanol (1 :1) v prostředí $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl. Eluáty byly odpařeny pod IR lampou v teflonových miskách na objem přibližně 1 ml, převedeny do 10 ml baňky a proměřeny na ICP-AES.



Obr. 5.3.4.-1: Srovnání návratností pro jednotlivé prvky při sorpci na sorbentu Separon SGX C18 a C8 v přítomnosti pyrrolidindithioátu amonného, diethyldithiokarbaminanu sodného a thiomocoviny po předchozí kondicionaci sorbentu Septonexem o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ při pH 7.

Je zřejmé že sorbenty Separon SGX C18 a C8 vykazují stejnou schopnost zachytit sledované mikroelementy v přítomnosti všech thiosloučenin. Nejlépe však probíhala sorpce v přítomnosti APDC, kde byla účinnost 100%, a to pro všechny sledované prvky mimo arsen (pro tento prvek pouze 40 %). Sorpce v přítomnosti DDC probíhala z 90 %, u arsenu však pouze ze 40 %. Rovněž použití thiomocoviny nebylo pro arsen dostatečné a nevedlo ke kvantitativní sorpci. V tomto případě byla návratnost do 38 %. U antimonu a selenu se pak výtěžnost sorpce pohybovala v rozmezí 80 – 90 % v případě telluru do 80 %.

I v tomto případě byl podrobně studován vliv zvýšeného nadbytku jako v předchozích případech. Byla sledována sorpce v přítomnosti různých nadbytků činidel při sorpci z objemu 50 ml po předchozí aktivaci kolonky se sorbentem septonexem o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹.

Podrobný přehled koncentrací testovaných organických činidel:

Pyrrolidindithioát amonný

- 5,0 násobek činidla → 5,0 mg.l⁻¹ ~ 2,43.10⁻⁴ mol.l⁻¹
- 10 násobek činidla → 10 mg.l⁻¹ ~ 4,86.10⁻⁴ mol.l⁻¹
- 15 násobek činidla → 15 mg.l⁻¹ ~ 7,29.10⁻⁴ mol.l⁻¹
- 30 násobek činidla → 30 mg.l⁻¹ ~ 1,46.10⁻³ mol.l⁻¹

Diethyldithiokarbaminan sodný

- 5,0 násobek činidla → 5,0 mg.l⁻¹ ~ 2,45.10⁻⁴ mol.l⁻¹
- 10 násobek činidla → 10 mg.l⁻¹ ~ 4,90.10⁻⁴ mol.l⁻¹
- 15 násobek činidla → 15 mg.l⁻¹ ~ 7,35.10⁻⁴ mol.l⁻¹
- 30 násobek činidla → 30 mg.l⁻¹ ~ 1,50.10⁻³ mol.l⁻¹

Thiomočovina

- 2,5 násobek činidla → 5,0 mg.l⁻¹ ~ 5,24.10⁻⁴ mol.l⁻¹
- 5,0 násobek činidla → 10 mg.l⁻¹ ~ 1,05.10⁻³ mol.l⁻¹
- 10 násobek činidla → 15 mg.l⁻¹ ~ 2,10.10⁻³ mol.l⁻¹
- 20 násobek činidla → 30 mg.l⁻¹ ~ 4,20.10⁻³ mol.l⁻¹

Tab. 5.3.4.-1: Přehled návratností (v %) prvků při různém hmotnostním nadbytku thiosloučenin

Hmotnostní nadbytek APDC				
	5,0	10	15	30
As	20,80 ± 2,70	44,33 ± 2,11	42,00 ± 2,10	31,71 ± 3,32
Sb	67,33 ± 2,27	96,99 ± 2,91	97,03 ± 2,57	82,11 ± 2,71
Se	78,88 ± 3,02	97,74 ± 2,67	96,54 ± 2,42	90,00 ± 2,60
Te	75,56 ± 2,35	95,91 ± 3,36	96,01 ± 1,91	86,73 ± 2,58
Hmotnostní nadbytek DDC				
	5,0	10	15	30
As	18,09 ± 3,14	37,51 ± 2,37	36,88 ± 2,50	25,09 ± 2,40
Sb	64,20 ± 2,22	86,44 ± 3,01	86,02 ± 2,45	72,46 ± 3,11
Se	75,12 ± 2,70	87,30 ± 2,40	88,00 ± 2,00	80,30 ± 2,67
Te	66,63 ± 1,94	85,90 ± 2,72	86,41 ± 2,33	79,81 ± 1,99
Hmotnostní nadbytek THU				
	2,0	5,0	10	20
As	20,09 ± 1,45	38,99 ± 2,00	35,82 ± 2,85	21,56 ± 3,09
Sb	56,88 ± 2,65	82,10 ± 1,90	79,06 ± 2,32	78,61 ± 2,49
Se	62,60 ± 2,09	85,66 ± 2,23	86,49 ± 2,90	81,04 ± 3,28
Te	51,11 ± 2,34	67,20 ± 2,77	69,90 ± 3,02	63,87 ± 2,60

Výraznější nadbytky činidel nevedly ke kvantitativní sorpci vybraných prvků. V případě APDC bylo vhodné použít hmotnostní deseti či patnáctinásobek činidla kdy byla retence ~ 100 % pro antimon, selen a tellur. Pro arsen pak maximálně do 45 %. Při použití pětinasobku se pohybovala návratnost od 67 % (Sb) po 78 % (Se, Te) a pouze kolem 20 % pro arsen. Navýšení činidla na třicetinasobek prokázalo opět snížení sorpce o 10 % u všech prvků.

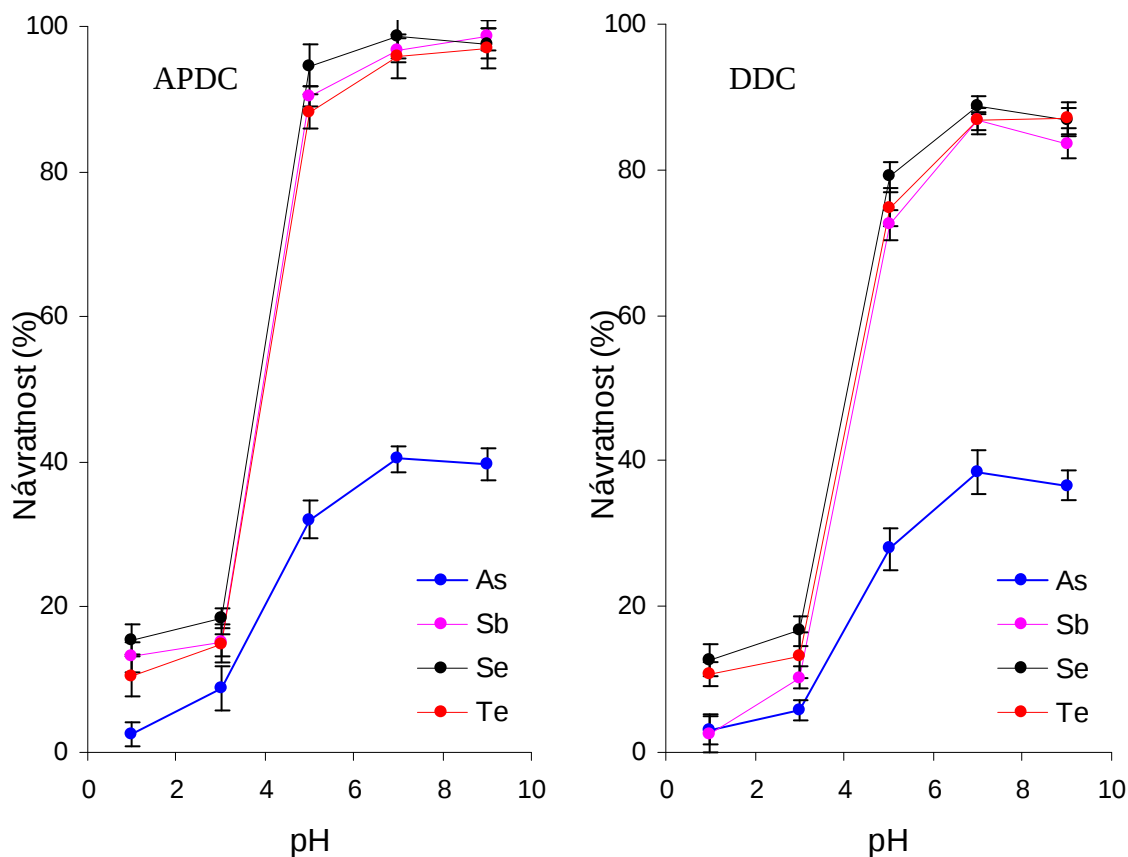
Podobně při použití DDC. Při pětinasobku činidla nebyla retence kvantitativní ani u jednoho prvku (maximálně 75 %). Při navýšení množství činidla v sorbovaném roztoku na deseti či patnáctinásobek vzrostla návratnost sorpce na 87 % pro antimon, selen a tellur, zatímco pro arsen pouze na 37 %. Ani třicetinasobný nadbytek činidla nevykazoval kvantitativní návratnosti.

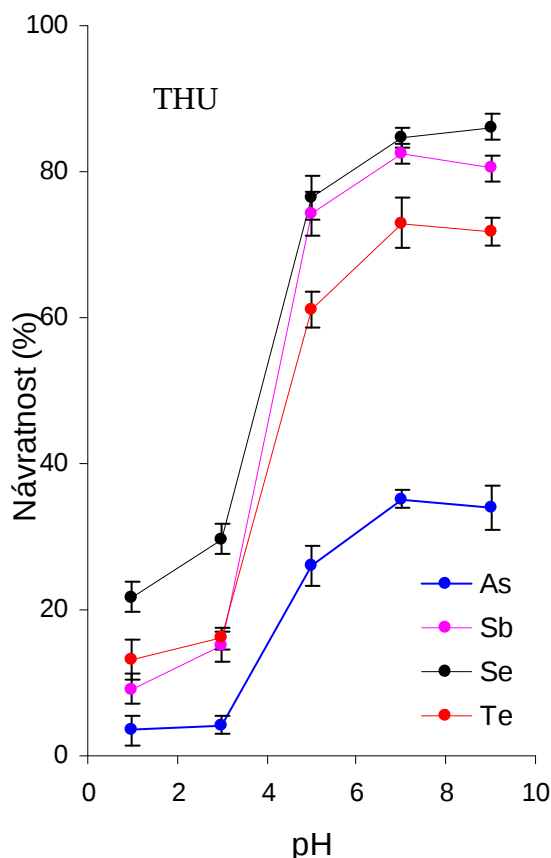
Posledním testovaným činidlem byla thiomocovina, u které nebyla sorpce 100%ní ani při jednom zvoleném nadbytku. Nejvýraznější retence byla zaznamenána při pěti a desetinásobnému hmotnostnímu nadbytku činidla a to 80 – 85 % pro antimon a selen, 70 % pro tellur a nejmenší pro arsen (38 %).

V další části práce pak byly pro všechna činidla na bázi thiosloučenin zvoleny desetinásobné hmotnostní nadbytky činidel.

5.3.4.1. Vliv pH na sorpci v přítomnosti thiosloučenin

Retence vybraných prvků v přítomnosti organických činidel obsahující thio-skupinu byla testována v celé oblasti pH. Bylo sorbováno 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l^{-1} každého sledovaného prvku v přítomnosti desetinásobného hmotnostního nadbytku vybraného organického činidla pro předchozí aktivaci sorbentu 10 ml roztoku $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu.





Obr. 5.3.4.1.-1: Závislost návratnosti sorpčního procesu na různé pH na sorbentu Separon SGX C18 po předchozí aktivaci sorbentu $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ septonexem, v přítomnosti desetinasobného hmotnostního nadbytku činidla APDC, DDC a THU ve vlastním sorbovaném roztoku při pH 7 a následné eluci směsí aceton + ethanol 1 : 1 v $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl.

Na grafických závislostech je vidět, že účinnost sorpčního procesu roste se zvyšujícím se pH pro všechny sledované prvky. V silně kyselém prostředí při pH 1 a 3 byla retence méně než 20 %, pouze pro selen v přítomnosti thiomocoviny 20 – 30 %. Při pH 5 byl zaznamenán nárůst až o 60 %. Kvantitativně probíhala sorpce pouze pro činidlo APDC. V případě arsenu nebyly návratnosti jednotlivých sorpcí kvantitativní (maximálně do 40 % při pH 7 pro všechna testovaná činidla). Pro další měření bylo doporučeno pH 7.

5.3.5. Sorpce vybraných prvků z různého objemu

Pro určení vyšších faktorů nabohacení byly sorbovány různé objemy roztoků. Sorbent byl kondicionován primárně 10 ml destilované vody a 10 ml $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ septonexu o pH 7. Vlastní sorpce probíhala z různých objemů o pH 7 podle níže uvedené tabulky do kterých bylo vždy přidáno množství 1 mg.l^{-1} každého příslušného prvku a organické činidlo.

Tab. 5.3.5.-1: Přehled hmotnostních nadbytků a celkových molárních koncentrací použitých organických činidel

Činidlo	Hmot. nadb. na 1 prvek	Celková koncentrace činidla (mg.l ⁻¹)	Celková koncentrace činidla (mol.l ⁻¹)
PAR	5	20	1,68.10 ⁻⁴
8-HQ	10	40	2,77.10 ⁻⁴
Pyrokatechol	15	60	6,25.10 ⁻⁴
DDC	10	40	2,45.10 ⁻⁴
APDC	10	40	2,43.10 ⁻⁴
THU	10	40	5,24.10 ⁻⁴

Sorpce probíhala na sorbentu Separon SGX C18 i C8 z 250, 500 a 1000 ml. Rychlost protékající kapaliny byla vždy 1,0 ml.min⁻¹. Po vlastní sorpci byla kolonka se sorbentem propláchnuta 10 ml destilované vody. K eluci byla použita směs aceton + ethanol 1 : 1 v 0,1 mol.l⁻¹ HCl. Eluát byl v teflonových miskách odpařen pod IR lampami na objem asi 1 ml. Odparek byl převeden kvantitativně do 10ml odměrné baňky doplněn destilovanou vodou po rysku a proměřen na ICP-AES.

Tab. 5.3.5.-2: Přehled objemů sorbovaných roztoků včetně faktorů nabohacení (F_n) a vstupních koncentrací

V _{vstup} (ml)	c _{vstup} (mg.l ⁻¹)	F _n
250	0,04	25
500	0,02	50
1000	0,01	100

Výsledky u vedené v tabulce č. 5.3.5.-3 prokazují, že sorpce z vysokých objemů není rušená a probíhá procentuálně stejně jako sorpce z 50 ml. Vazba na povrch sorbentu je natolik silná, že ani zde nedochází k vyplavování iontových asociátů a komplexů ze sorbentu.

Tab.5.3.5.-3: Přehled návratností pro jednotlivé prvky na sorbetech Separon SGX C18 a SGX C8 při sorpci 1 mg.l⁻¹ z 250, 500 a 1000 ml roztoku v přítomnosti vybraných organických činidel pro předchozí kondicionaci sorbentu septonexem o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹.

	ARSEN		ANTIMON		SELEN		TELLUR	
	SGX C18	SGX C8	SGX C18	SGX C8	SGX C18	SGX C8	SGX C18	SGX C8
PAR								
250 ml	60,23 ± 3,36	60,90 ± 2,69	101,3 ± 3,40	97,26 ± 3,53	99,23 ± 2,66	97,30 ± 2,97	98,33 ± 2,71	96,30 ± 2,90
500 ml	59,71 ± 3,14	62,34 ± 2,43	99,54 ± 2,87	100,9 ± 3,09	102,0 ± 2,47	99,47 ± 3,60	99,08 ± 3,45	97,49 ± 3,21
1000 ml	61,88	58,70	97,23	98,06	97,80	98,33	96,30	95,71
8-HQs								
250 ml	55,61 ± 2,90	56,33 ± 2,44	97,26 ± 2,39	100,9 ± 2,55	99,60 ± 2,60	101,5 ± 2,09	96,32 ± 3,11	97,40 ± 3,52
500 ml	53,49 ± 3,59	57,60 ± 4,00	102,2 ± 3,36	97,16 ± 3,20	97,84 ± 2,99	98,06 ± 2,67	97,88 ± 2,60	96,90 ± 2,71
1000 ml	57,80	54,00	96,09	98,00 ±	98,26	99,77	97,09	98,11
PYR								
250 ml	37,26 ± 2,70	40,90 ± 2,64	95,06 ± 2,82	93,55 ± 2,51	91,33 ± 3,17	92,06 ± 2,74	93,66 ± 2,80	92,66 ± 3,29
500 ml	41,37 ± 2,55	42,36 ± 3,73	93,22 ± 3,09	94,83 ± 2,44	94,30 ± 2,80	91,38 ± 3,21	93,70 ± 2,93	91,57 ± 3,40
1000 ml	38,09	37,99	92,67	92,71	92,67	90,89	91,65	92,01
APDC								
250 ml	37,29 ± 3,61	38,60 ± 2,60	98,56 ± 2,80	96,07 ± 2,33	98,39 ± 3,24	96,97 ± 2,59	95,09 ± 2,80	94,29 ± 4,01
500 ml	40,22 ± 2,49	39,50 ± 3,11	96,37 ± 2,93	98,37 ± 3,89	96,30 ± 2,72	98,06 ± 3,36	93,77 ± 3,58	96,37 ± 2,99
1000 ml	39,77	36,71	97,09	99,45	97,11	97,02	94,26	94,05
DDC								
250 ml	36,41 ± 2,67	37,79 ± 3,40	85,40 ± 2,66	85,41 ± 3,07	87,23 ± 3,60	88,16 ± 2,43	84,70 ± 2,90	84,77 ± 3,17
500 ml	38,80 ± 2,99	35,07 ± 3,81	83,66 ± 2,90	85,90 ± 2,59	85,10 ± 3,27	89,01 ± 2,68	82,94 ± 3,01	84,15 ± 2,67
1000 ml	35,00	36,25	86,09	84,55	86,99	86,30	85,36	82,06
THU								
250 ml	29,73 ± 2,67	30,88 ± 3,28	80,36 ± 2,79	78,93 ± 3,20	80,66 ± 2,37	83,67 ± 3,00	72,09 ± 3,53	70,05 ± 2,47
500 ml	31,00 ± 3,01	27,83 ± 2,70	79,30 ± 2,11	81,26 ± 3,41	86,40 ± 2,46	82,55 ± 2,94	68,44 ± 2,80	73,61 ± 2,30
1000 ml	32,68	33,14	81,71	78,33	82,54	80,19	71,09	69,30

5.3.6. Sorpce různých koncentrací vybraných prvků při konstantním objemu

Byly provedeny sorpce různých koncentrací vybraných prvků na sorbentu Separon SGX C18 při konstantním objemu 100 ml. Vstupní koncentrace byly voleny v závislosti na mezích detekce pro koncovou metodu ICP-AES. Cílem také bylo zjistit jaké množství je sorbent schopen zachytit aniž by došlo k jeho přehlcení. Sorbent byl jako v předchozích případech kondicionován 10 ml destilované vody a 10 ml 0,005 mol.l⁻¹ septonexu. Sorpce probíhala z 100 ml roztoku, který obsahoval různou koncentraci sledovaných prvků vždy s příslušným nadbytkem organického činidla o pH 7.

Tab. 5.3.6.-1: Přehled návratností v % po sorpci různých koncentrací vybraných prvků ze 100 ml roztoku v přítomnosti organických činidel po předchozí kondicionaci 0,005 mol.l⁻¹ Septonexu.

	C_{vstup} (mg.l ⁻¹)	$C_{\text{výstup}}$ (mg.l ⁻¹)	Arsen	Antimon	Selen	Tellur
PAR	0,50	5,00	56,22 ± 2,07	96,17 ± 2,47	99,06 ± 2,34	98,64 ± 2,11
	0,25	2,50	57,39 ± 1,87	96,84 ± 3,02	100,3 ± 3,47	99,21 ± 2,25
	0,050	0,50	56,01 ± 2,61	101,2 ± 2,61	99,47 ± 2,08	100,1 ± 1,73
	0,025	0,25	58,54 ± 3,39	98,35 ± 1,79	98,99 ± 2,40	98,74 ± 2,49
8-HQs	0,50	5,00	56,88 ± 3,00	99,88 ± 2,46	99,98 ± 2,37	96,09 ± 2,12
	0,25	2,50	57,02 ± 2,87	97,41 ± 3,50	101,7 ± 2,50	98,94 ± 2,45
	0,050	0,50	54,35 ± 2,41	97,39 ± 1,98	100,0 ± 1,99	97,76 ± 2,68
	0,025	0,25	56,99 ± 2,60	101,6 ± 2,55	99,57 ± 2,71	96,91 ± 3,00
PYR	0,50	5,00	39,65 ± 1,99	95,88 ± 2,56	94,86 ± 2,56	93,87 ± 3,10
	0,25	2,50	38,92 ± 2,07	96,08 ± 2,80	93,80 ± 3,78	93,03 ± 1,93
	0,050	0,50	36,40 ± 2,34	95,47 ± 1,87	92,09 ± 1,90	91,52 ± 2,77
	0,025	0,25	37,95 ± 3,02	95,44 ± 3,66	94,99 ± 2,33	92,00 ± 2,90
APDC	0,50	5,00	36,22 ± 2,06	98,17 ± 2,47	96,06 ± 2,34	90,64 ± 2,11
	0,25	2,50	37,39 ± 1,87	97,84 ± 3,02	98,03 ± 1,87	92,21 ± 2,25
	0,050	0,50	36,01 ± 2,61	98,26 ± 2,61	96,47 ± 2,08	94,91 ± 1,73
	0,025	0,25	35,54 ± 2,39	96,35 ± 1,39	95,99 ± 2,40	92,74 ± 2,49
DDC	0,50	5,00	36,65 ± 1,39	85,89 ± 2,11	85,98 ± 2,33	81,97 ± 1,46
	0,25	2,50	33,23 ± 3,50	83,88 ± 3,47	86,57 ± 3,02	84,64 ± 2,71
	0,050	0,50	35,67 ± 2,57	83,71 ± 2,37	85,07 ± 2,99	83,64 ± 1,63
	0,025	0,25	36,39 ± 1,39	84,61 ± 2,44	85,60 ± 2,07	82,66 ± 3,00
THU	0,50	5,00	30,86 ± 1,72	76,14 ± 3,27	83,16 ± 2,67	67,74 ± 2,58
	0,25	2,50	27,31 ± 2,37	80,74 ± 2,51	80,91 ± 1,93	68,09 ± 2,14
	0,050	0,50	28,40 ± 2,99	78,66 ± 3,39	81,33 ± 3,10	68,22 ± 2,45
	0,025	0,25	29,31 ± 3,01	77,84 ± 2,72	83,76 ± 2,06	67,93 ± 3,46

Z výše uvedených výsledků je patrné, že sorbent je schopný vázat až 5 mg.l^{-1} každého prvku (tedy celkem až 20 mg.l^{-1}). Sorpce těchto koncentrací proběhla stejně jako u 1 mg.l^{-1} a nedošlo k nezachycení iontových asociátů v důsledku zahlcení sorbentu. Byla provedena i sorpce i nižších obsahů podle mezí detekce pro jednotlivé prvky uvedených v kapitole č.... I v tomto případě došlo ke kvantitativní sorpci v přítomnosti organických činidel PARu, 8-HQs a APDC pro antimon, selen a tellur. Pro ostatní organická činidla nebyla sorpce kvantitativní stejně jako v předcházejících případech. Retence arsenu nebyla 100%ní opět ani v jednom případě.

5.4. Studium sorpce na dalších typech sorbentu na bázi silikagelu

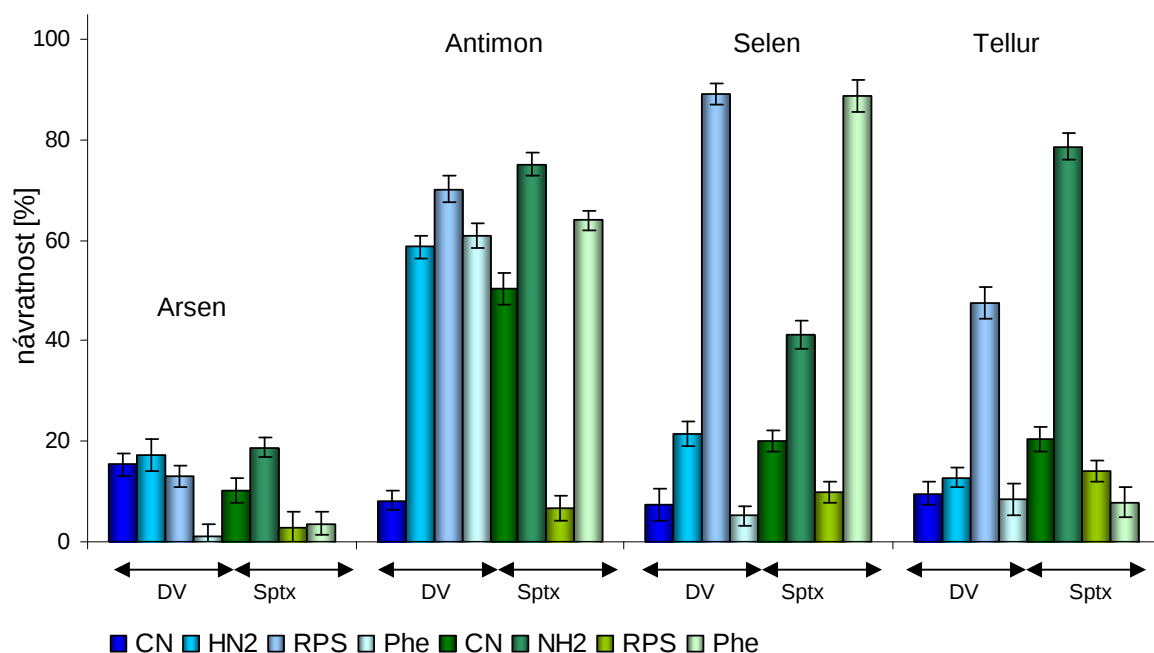
V této části práce byla ověřována možnost sorpce vybraných prvků vedle sebe na různé typy sorbentů. Byly testovány následující sorbenty:

- a) Separon SGX CN
- b) Separon SGX NH_2
- c) Separon RPS
- d) Separon Phenyl

Byla prováděna sorpce 50 ml roztoku obsahující 1 mg.l^{-1} každého sledovaného prvku. Pro kondicionaci kolonky se sorbentem byly zvoleny dva způsoby:

- 1) propláchnutí sorbentu pouze 10 ml destilované vody o pH 7
- 2) kolonka se sorbentem byla primárně aktivována 10 ml destilované vody a 10 ml roztoku obsahujícího kationtový tenzid Septonex o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$, pH roztoků bylo upraveno na 7.

Po vlastní sorpci byly kolonky propláchnuty 10 ml destilované vody. Jako eluční činidlo se osvědčila opět směs aceton + ethanol v poměru 1 : 1 v prostředí $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl, která byla použita již v předcházejících kapitolách. Průtok roztoků byl ve všech případech $1,0 \text{ ml.min}^{-1}$. Nadbytek organických rozpouštědel byl odpařen pod IR lampami. Odparek byl převeden kvantitativně do 10ml odměrných baněk, doplněn destilovanou vodou po rysku a proměřen při vybraných vlnových délkách na ICP-AES.



Obr. 5.4.-1: Grafický přehled návratností v % při sorpci 1 mg.l^{-1} každého sledovaného prvku směsi pro jednotlivé typy sorbentů při pH 7, po předcházející kondicionaci sorbentu pouze destilovanou vodou (DV) nebo Septonexem (sptx) o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$

Z výsledků je patrné, že kondicionace pouze vodou je nedostačující ve většině případů pro všechny sledované prvky. Sorpce arsenu probíhala na všech sorbentech pouze z 5 – 20 %. U antimonu došlo k výraznější retenci pro Separon SGX RPS (~ 70 %), a NH_2 Phenyl (oba téměř 60 %), zatímco při použití Separonu SGX CN došlo k sorpci pouze z 8 %. Retence selenu byla nejmenší na Separonu SGX CN a Phenylu (5 – 7 %) z 20 % byl selen zachycen na Separonu SGX NH_2 . K nejvýraznější sorpci došlo na sorbentu Separon RPS (téměř 90 %). Pro tellur byla výrazná sorpce pouze na Separonu RPS (do 60 %) u ostatních sorbentů proběhla z 10 – 20 %. Za těchto podmínek byl nejvhodnějším sorbentem Separon RPS.

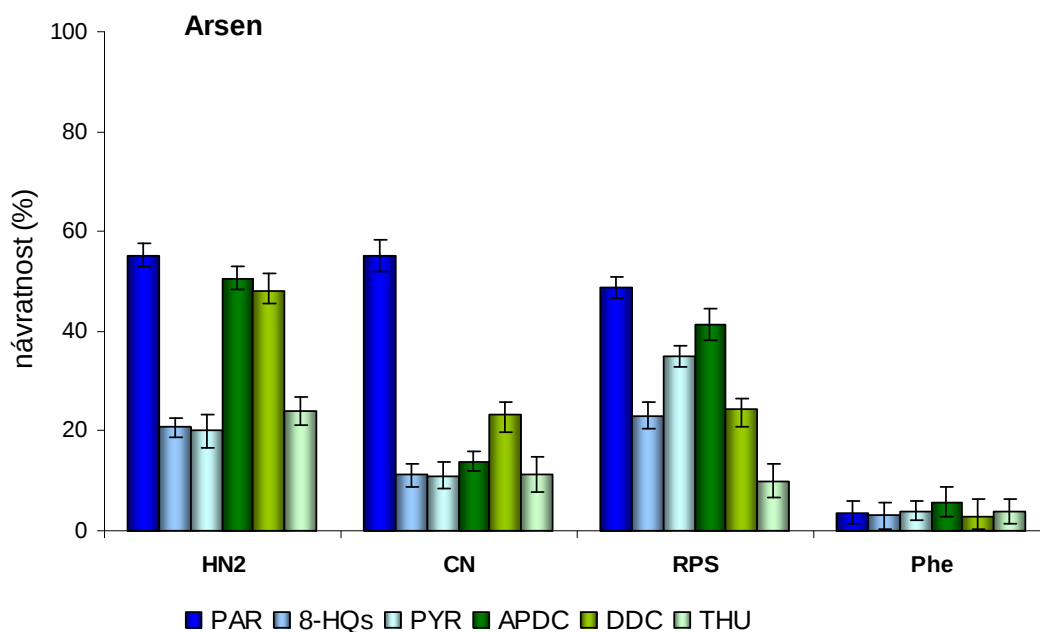
Ani použití kationtového tenzidu Septonexu nevedlo k výraznější sorpci, naopak návratnost pro sorbent Separon RPS klesla pro všechny prvky. Pro arsen byl pokles o 10 %, u antimonu byla sorpce o 60 % nižší, v případě selenu proběhla o 70 % nižší sorpce a u telluru o 30 %. Sorpce antimonu probíhala nejlépe z 63 % na Separonu Phenyl a na SGX NH_2 (75 %). Sorpce selenu byla nejvhodnější na Separonu Phenyl (~ 90 %) a na sorbentu SGX NH_2 (40 %). Tellur pak byl zachycen nejlépe na sorbentu SGX NH_2 (~ 80 %) Sorpce v přítomnosti Septonexu probíhají nejlépe na sorbentu SGX NH_2 .

5.4.1. Sorpce s na modifikovaných sorbentech různými organickými činidly

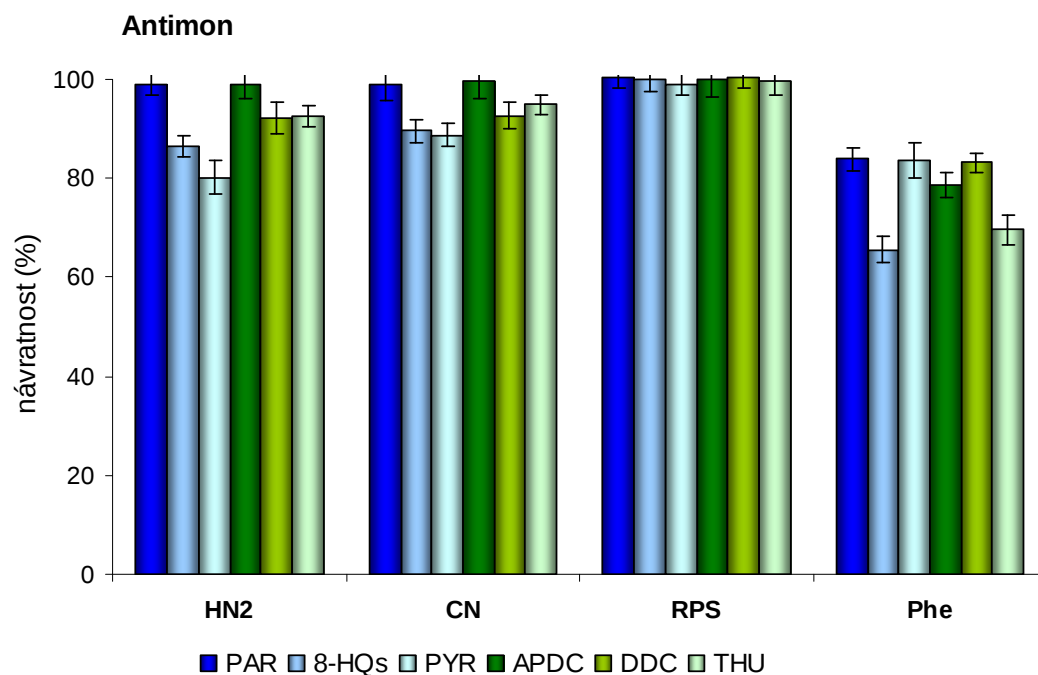
Sorpce na všech sorbentech byla testována v přítomnosti organických činidel, která byla použita již při sorpci na sorbentu Separon SGX C18 a C8. Sorpce byla prováděna z 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l^{-1} každého prvku ve směsi v přítomnosti nadbytků organických činidel. Při výběru vhodné koncentrace organického činidla byly použity předešlé zkušenosti. Koncentrace jednotlivých činidel byla použita podle níže uvedeného schématu.

- a) $1,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ PAR
- b) $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ 8-HQS
- c) $6,25 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ PYR
- d) $2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ DDC
- e) $2,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ APDC
- f) $5,24 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ THU

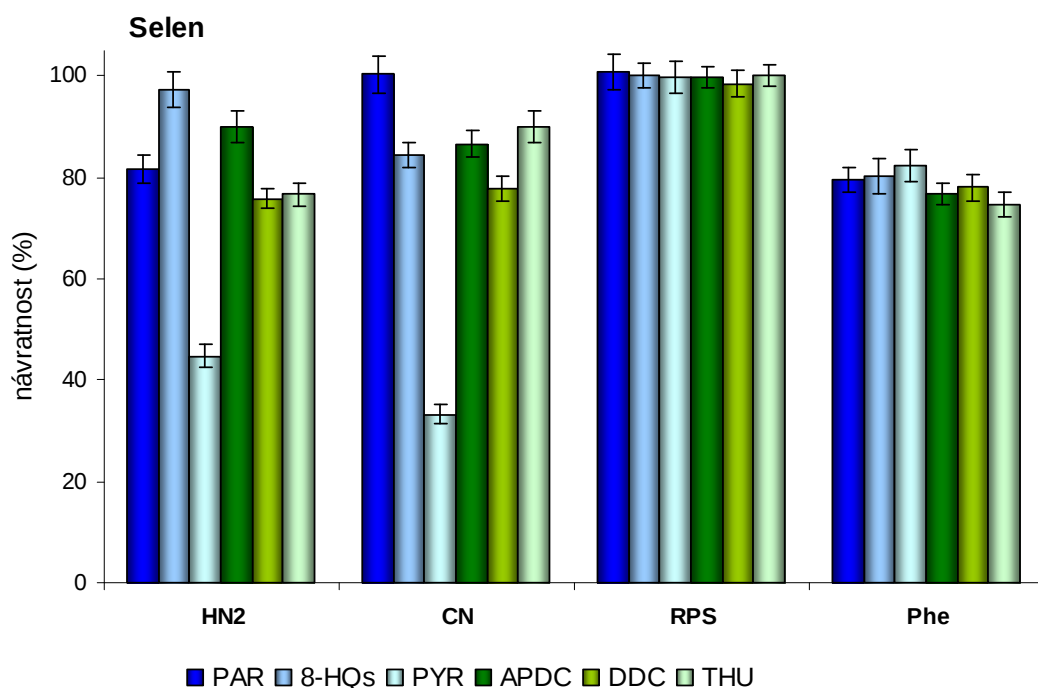
Tyto koncentrace odpovídají hmotnostnímu pětinasobnému nadbytku v případě PARu, hmotnostním desetinásobkům u 8-HQS, APDC, DDC a THU, u Pyrokatecholu pak odpovídají hmotnostnímu patnáctinásobnému nadbytku. Ke kondicionaci bylo použito 10 ml destilované vody a 10 ml Septonexu o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$. pH všech roztoků bylo upraveno na 7. Po vlastní sorpci byly kolonky propláchnuty 10 ml destilované vody. Bylo eluováno směsí aceton + ethanol v poměru 1 : 1 v prostředí $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl. Výsledky jednotlivých sorpcí jsou uvedeny na obrázcích níže.



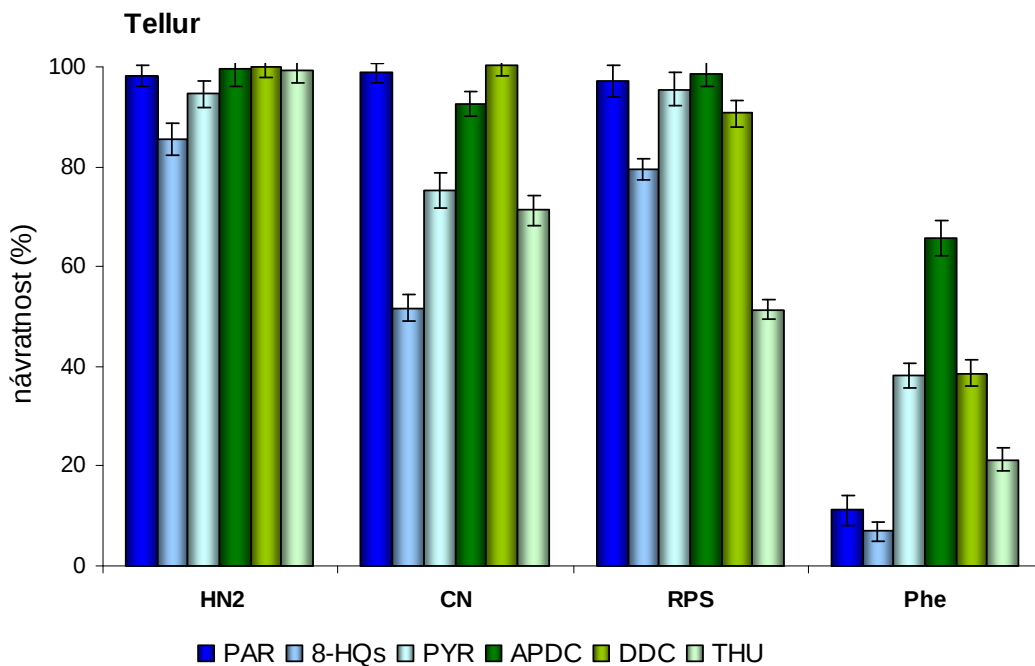
Obr. 5.4.1.-1: Návratnosti v % pro sorpci arsenu na sorbentech typu Separon SGX NH_2 , SGX CN, SGX RPS a SGX Phenyl pro jednotlivé typy organických činidel, po předchozí kondicionaci sorbentu roztokem Septonexu o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$, při pH 7.



Obr. 5.4.1.-2: Návratnosti v % pro sorpce antimonu na sorbentech typu Separon SGX NH₂, SGX CN, SGX RPS a SGX Phenyl pro jednotlivé typy organických činidel, po předchozí kondicionaci sorbentu roztokem Septonexu o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹, při pH 7.



Obr. 5.4.1.-3: Návratnosti v % pro sorpce selenu na sorbentech typu Separon SGX NH₂, SGX CN, SGX RPS a SGX Phenyl pro jednotlivé typy organických činidel, po předchozí kondicionaci sorbentu roztokem Septonexu o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹, při pH 7.



Obr. 5.4.1.-4: Návratnosti v % pro sorpce telluru na sorbentech typu Separon SGX NH₂, SGX CN, SGX RPS a SGX Phenyl pro jednotlivé typy organických činidel, po předchozí kondicionaci sorbentu roztokem Septonexu o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹, při pH 7.

Na výsledcích je patrné, že pro sorpci arsenu v přítomnosti organických činidel se jeví jako nejméně vhodný sorbent Separon SGX Phenyl, kdy návratnosti nepřesáhly 10 %. Na Separon SGX CN docházelo k retenci také z 10 % pro většinu činidel, pouze v přítomnosti PARu byla sorpce výraznější (65 %). PAR a APDC byly rovněž nejúčinnější na ostatních sorbentech, kde byly návratnosti blízké 50 %. U ostatních činidel sorpce nepřesáhly 20 % u DDC 30 %.

V případě antimonu dochází v přítomnosti organických činidel ke kvantitativní sorpci na sorbentu SGX RPS. Na sorbentu SGX Phenyl probíhá sorpce při použití všech činidel jen z 60 – 80 %. Návratnosti od 80 do 90 % byly zaznamenány v přítomnosti 8-HQS a pyrokatecholu, 90 – 95 % pro thiomocovinu a DDC na sorbentech SGX NH₂ a SGX CN. Ke kvantitativní retenci na těchto sorbentech docházelo v přítomnosti PARu a APDC.

Úplná retence selenu byla na sorbentu Separon SGX RPS. Méně vhodné byly zbývající sorbenty a to zejména při použití činidla pyrokatecholu, kdy byla sorpce úspěšná z 30 – 40 %. Pro sorbent SGX NH₂ se jeví jako nejvhodnější činidlo 8-HQS (retence 97 %) u ostatních proběhla sorpce ze 75 až 90 %. V případě skupiny CN byla sorpce 100% v přítomnosti PARu, zatímco pro ostatní činidla byla podobně jako u SGX NH₂ 75 – 90 %. Návratnosti na sorbentu SGX Phenyl se byly blízké 80 % pro všechna sledovaná činidla.

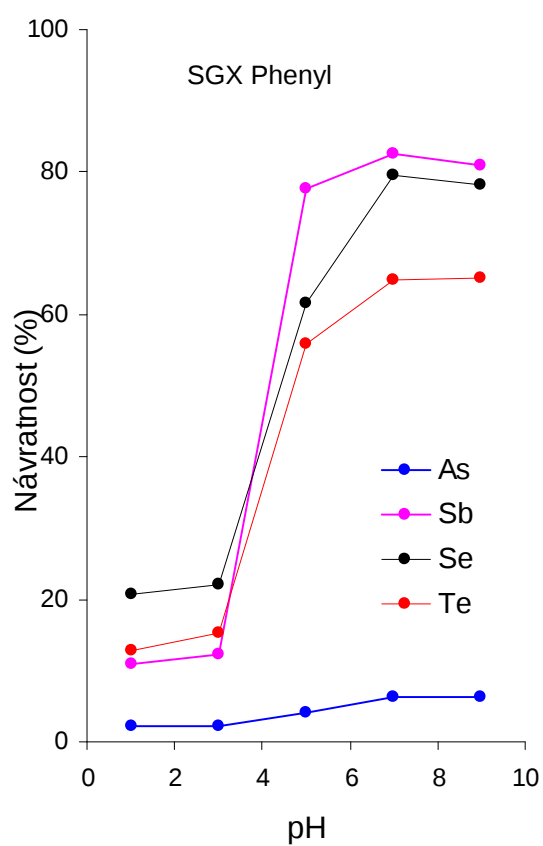
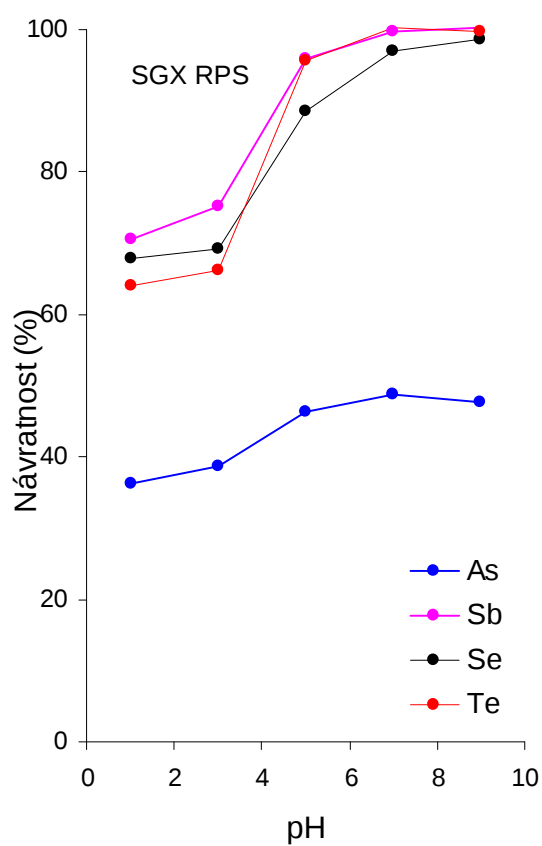
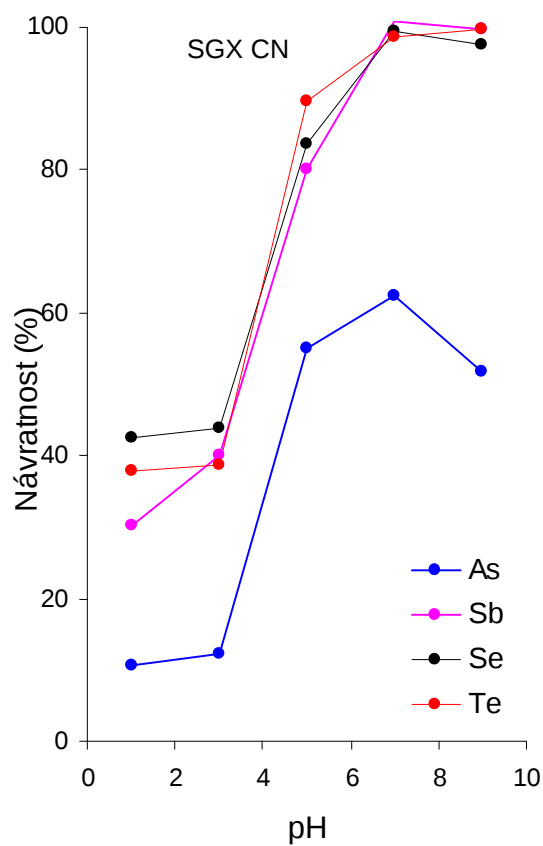
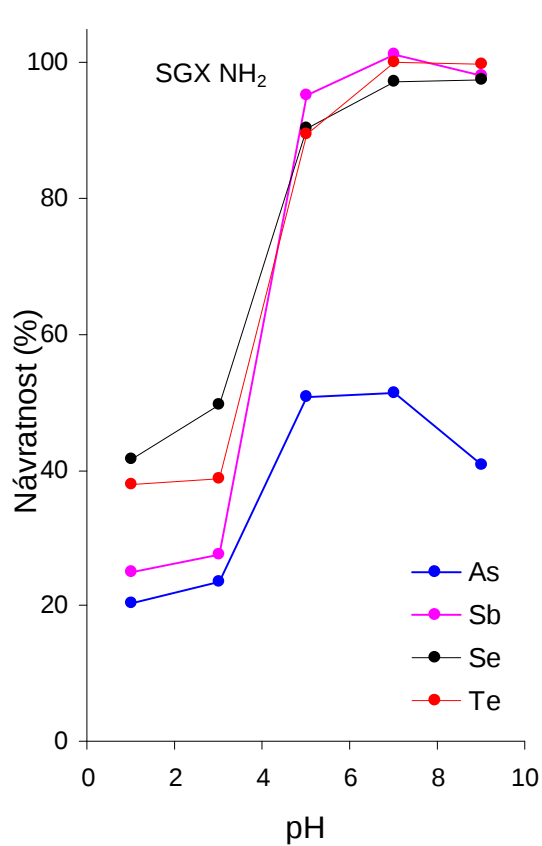
Tellur byl nejvýrazněji sorbován na sorbentu Separon SGX NH₂. Na tomto sorbentu byla retence kvantitativní v přítomnosti PARu, APDC, DDC a thiomočoviny. Při použití 8-HQS a pyrokatecholu byla 85 – 95 %. Na sorbentech Separon SGX RPS a SGX CN probíhaly sorpce z 50 – 70 % v přítomnosti 8-HQS a thiomočoviny, kvantitativně probíhala retence pro PAR a kupral na SGX CN a pro PAR a APDC na SGX RPS. Nejméně vhodný se jevil Separon SGX Phenyl na kterém došlo k retenci pouze z 10 – 40 % pro všechna činidla kromě APDC, kdy proběhla sorpce z 65 %.

5.4.2. Vliv pH na sorpci při použití ostatních druhů sorbentů

V této části práce bylo pro každý sorbent a sledovaný prvek vybráno optimální organické činidlo, pro které byla proměřena podrobná pH závislost. Sorpce probíhala vždy ze 100 ml roztoku o různém pH po předchozí kondicionaci kolonky se sorbentem 0,005 mol.l⁻¹ Septonexem v přítomnosti organických činidel podle následující tabulky.

Tab. 5.4.2.-1: Souhrn použitých organických činidel při sorpci na různé typy sorbentů

	SGX NH ₂	SGX CN	SGX RPS	SGX Phenyl
Arsen	PAR	PAR	PAR	APDC
Antimon	PAR	PAR	PAR	PAR
Selen	8-HQS	PAR	PAR	8-HQS
Tellur	PAR	PAR	APDC	APDC



Obr. 5.4.2.-1: Závislosti návratností (v %) na pH při sorpci na sorbentech Separon SGX NH₂, SGX CN, SGX PRS a SGX Phenyl v přítomnosti vybraných organických činidel.

Na grafických závislostech je zřejmé, že sorpce opět probíhá optimálně v neutrálním a zásaditém prostředí, pouze na sorbentu Separon SGX Phenyl nedošlo ani u jednoho prvku k celkovému zachycení. V silně kyselé oblasti došlo k sorpci z 20 – 40 % na sorbentech SGX CN a NH₂, na sorbentu SGX RPS do 70 %. Pro sorbenty Phenyl byla účinnost sorpce pod 20 %. V mírně kyselé oblasti (pH 5) vzrostla návratnosti na 85 – 95 % pro všechny typy sorbentů kromě SGX Phenyl, kde byla 60 – 80 % (s výjimkou u arsenu kde byla návratnost pod 10 %).

5.4.3. Sorpce z vyšších objemů

Byla studovaná sorpce z větších objemů roztoků a tím vyšších faktorů nabohacení. Kondicionace sorbentu byla provedena 10 ml destilované vody a 10 ml roztoku 0,005 mol.l⁻¹ Septonexu. Sorbovaný roztok obsahoval 1 mg.l⁻¹ každého sledovaného prvku a vhodné organické činidlo (viz. tabulka 5.4.2.-1). Faktory nabohacení byly 25 pro retenci z objemu 250 ml, 50 pro 500 ml a 100 pro 1000ml.

Tab. 5.4.3.-1: Přehled návratností pro jednotlivé prvky na sorbentech Separon SGX NH₂, CN, RPS a Phenyl při sorpci 1 mg.l⁻¹ z 250, 500 a 1000 ml roztoku v přítomnosti vybraných organických činidel po předchozí kondicionaci sorbentu Septonexem o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹.

	V _{sorb.} (ml)	Arsen	Antimon	Selen	Tellur
SGX NH₂	250	50,30 ± 2,33	99,42 ± 2,46	101,2 ± 2,50	98,60 ± 3,10
	500	49,62 ± 2,01	100,5 ± 3,06	99,78 ± 2,71	100,8 ± 2,35
	1000	32,11	57,91	37,72	30,65
SGX CN	250	58,70 ± 2,63	98,37 ± 2,78	100,8 ± 1,67	97,15 ± 2,99
	500	61,2 ± 2,54	99,50 ± 3,07	98,90 ± 2,80	99,64 ± 2,47
	1000	44,04	70,44	62,25	65,22
SGX RPS	250	47,06 ± 3,15	101,3 ± 1,92	98,26 ± 2,90	97,40 ± 2,80
	500	49,89 ± 2,00	99,78 ± 2,33	101,7 ± 2,11	100,2 ± 1,73
	1000	48,00	99,03	100,9	99,05
SGX Phe	250	5,56 ± 1,98	99,41 ± 2,09	78,20 ± 3,06	64,66 ± 2,40
	500	6,93 ± 2,30	101,0 ± 2,53	75,94 ± 3,61	67,77 ± 2,67
	1000	5,90	95,66	80,43	66,43

Z výsledků v tabulce vyplývá, že retence je kvantitativní pro všechny sorbenty při sorpci z 500ml roztoku pro antimon, selen a tellur. V průběhu sorpce objemu 1000 ml byly již zaznamenány ztráty v důsledku nedostatečně silné vazby iontového asociátu a komplexů na povrch sorbentu a docházelo k vyplavování. Nejvýraznější ztráty byly patrné u sorbentu Separon SGX NH₂, kdy byl pokles v rozmezí 50 – 70 % v případě Separonu SGX CN byly ztráty 30 – 40 %. Na sorbentu SGX Phenyl byla návratnost od 90 – 95 %. Jako nejlepší se jevil sorbent SGX RPS na kterém došlo ke kvantitativnímu zkoncentrování všech sledovaných prvků a maximální retenci arsenu i při objemu 1000 ml.

5.4.4. Sorpce mikrokoncentrací sledovaných prvků z konstantního objemu

Byla provedena sorpce různých koncentrací sledovaných prvků ze 100 ml roztoku o pH 7 v přítomnosti nadbytku organického činidla podle tab. č.... Kondicionace sorbentu byla provedena 10 ml destilované vody a 10 ml roztoku 0,005 mol.l⁻¹ Septonexu.

Tab. 5.4.4.-1: Přehled návratností pro jednotlivé mikroelementy na sorbentech Separon SGX NH₂, CN, RPS a Phenyl při sorpci ze 100 ml roztoku v přítomnosti vybraných organických činidel pro předchozí kondicionaci sorbentu Septonexem o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹.

	C_{vstup} (mg.l ⁻¹)	$C_{\text{výstup}}$	Arsen	Antimon	Selen	Tellur
SGX NH ₂	0,025	0,25	50,03 ± 3,25	100,5 ± 2,77	99,06 ± 2,30	98,10 ± 2,90
	0,050	0,50	53,22 ± 2,28	99,97 ± 2,15	98,51 ± 1,78	100,1 ± 2,87
	0,25	2,50	50,67 ± 2,17	101,2 ± 3,06	97,15 ± 3,08	98,71 ± 2,63
	0,50	5,00	51,16 ± 1,90	98,60 ± 2,44	97,68 ± 2,90	97,33 ± 3,21
SGX CN	0,025	0,25	62,37 ± 2,66	97,40 ± 2,63	98,01 ± 3,14	101,0 ± 2,36
	0,050	0,50	63,50 ± 3,10	98,85 ± 1,90	100,3 ± 2,55	98,88 ± 1,99
	0,25	2,50	65,10 ± 2,70	99,26 ± 2,67	98,64 ± 2,08	99,78 ± 2,40
	0,50	5,00	62,11 ± 3,08	98,33 ± 3,00	97,08 ± 2,08	100,4 ± 2,15
SGX RPS	0,025	0,25	47,93 ± 2,46	99,87 ± 3,11	98,15 ± 2,70	98,30 ± 2,39
	0,050	0,50	48,72 ± 3,26	100,5 ± 2,87	99,00 ± 3,00	97,17 ± 2,06
	0,25	2,50	45,12 ± 2,10	98,30 ± 2,65	100,9 ± 1,99	98,26 ± 1,99
	0,50	5,00	45,30 ± 1,99	100,3 ± 2,37	98,36 ± 2,17	100,0 ± 2,88
SGX Phenyl	0,025	0,25	5,13 ± 2,66	83,87 ± 2,63	77,09 ± 3,01	65,33 ± 3,22
	0,050	0,50	3,66 ± 2,07	80,67 ± 1,99	79,50 ± 2,03	61,21 ± 2,14
	0,25	2,50	5,37 ± 2,64	82,44 ± 2,41	80,15 ± 2,55	63,97 ± 2,60
	0,50	5,00	4,00 ± 3,09	80,39 ± 2,40	79,61 ± 2,40	62,70 ± 2,38

Z tabulky č 5.4.4.-1 je zřejmé, že sorpce koncentrací 0,25 – 5,0 mg.l⁻¹ probíhá analogicky jako dříve použitá koncentrace 1,0 mg.l⁻¹. Došlo ke kvantitativní retenci jak velmi nízkých koncentrací tak i koncentrací nad 1,0 mg.l⁻¹ pro antimon, selen a tellur aniž by došlo k přehlčení sorbentů.

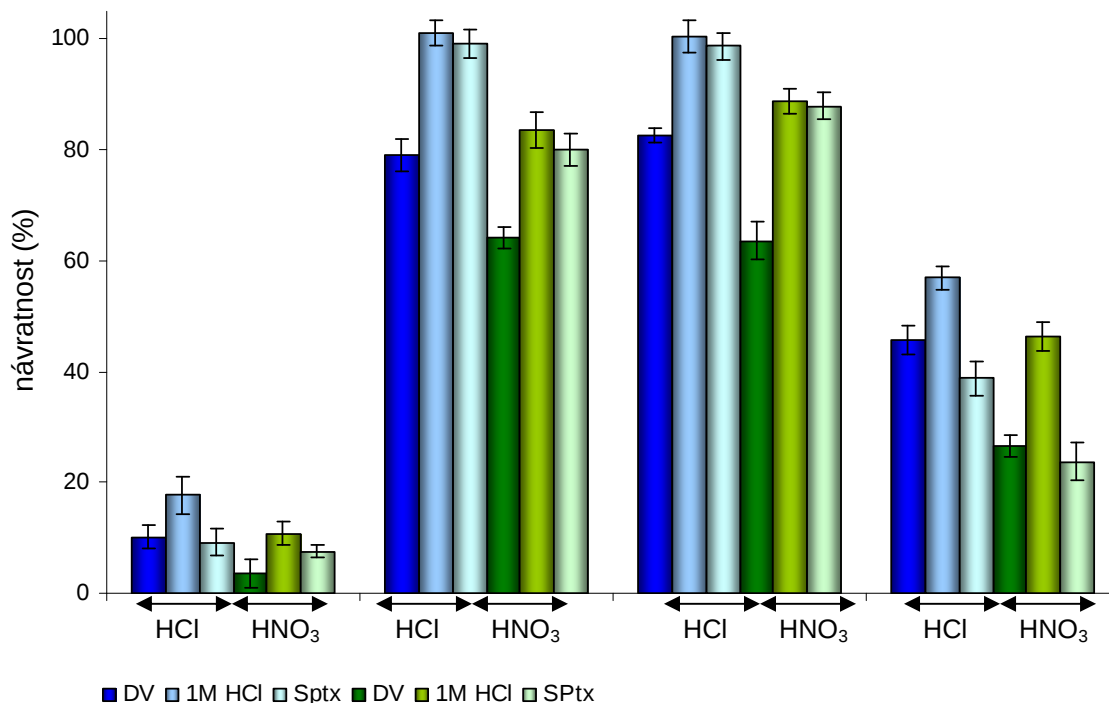
5.5. Optimalizace sorpce na aniontoměniči SGX AX

Experimentálně byla ověřována možnost sorpce na silně bazickém aniontoměniči Separon SGX AX. Pro kvantitativní sorpci bylo nutné zajistit vhodnou a dostatečnou předcházející kondicionaci sorbentu. Byly testovány následující možnosti aktivace sorbentu:

- 1) propláchnutí kolonky se sorbentem pouze 10 ml destilované vody (DV)
- 2) aktivace kolonky 10 ml 1,0mol.l⁻¹ HCl a propláchnutí 10 ml destilované vody
- 3) kondicionace 10 ml destilované vody a 10 ml roztoku kationtového tenzidu Septonexu o koncentraci 0,005 mol.l⁻¹.

Bylo sorbováno 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l⁻¹ každého prvku o pH 7. Roztoky procházející kolonkou byly jímány, po ukončení sorpce odpařeny a proměřeny na ICP-AES.

Tímto způsobem byla kontrolována úplnost sorpce. Eluce byla provedena 10 ml roztoku HCl nebo HNO₃ o koncentraci 5 mol.l⁻¹. Sorpce probíhala rychlostí protékající kapaliny kolonkou 1 ml.min⁻¹ ve všech případech. Eluáty byly odpařeny pod IR lampou převedeny kvantitativně do 10ml odměrné baňky a proměřeny na ICP-AES.



Obr. 5.5.-1: Návratnosti pro jednotlivé způsoby kondicionace sorbentu Separon SGX AX po sorpci 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l⁻¹ sledovaných prvků a po následné eluci 10 ml HCl nebo HNO₃ o koncentraci 5 mol.l⁻¹.

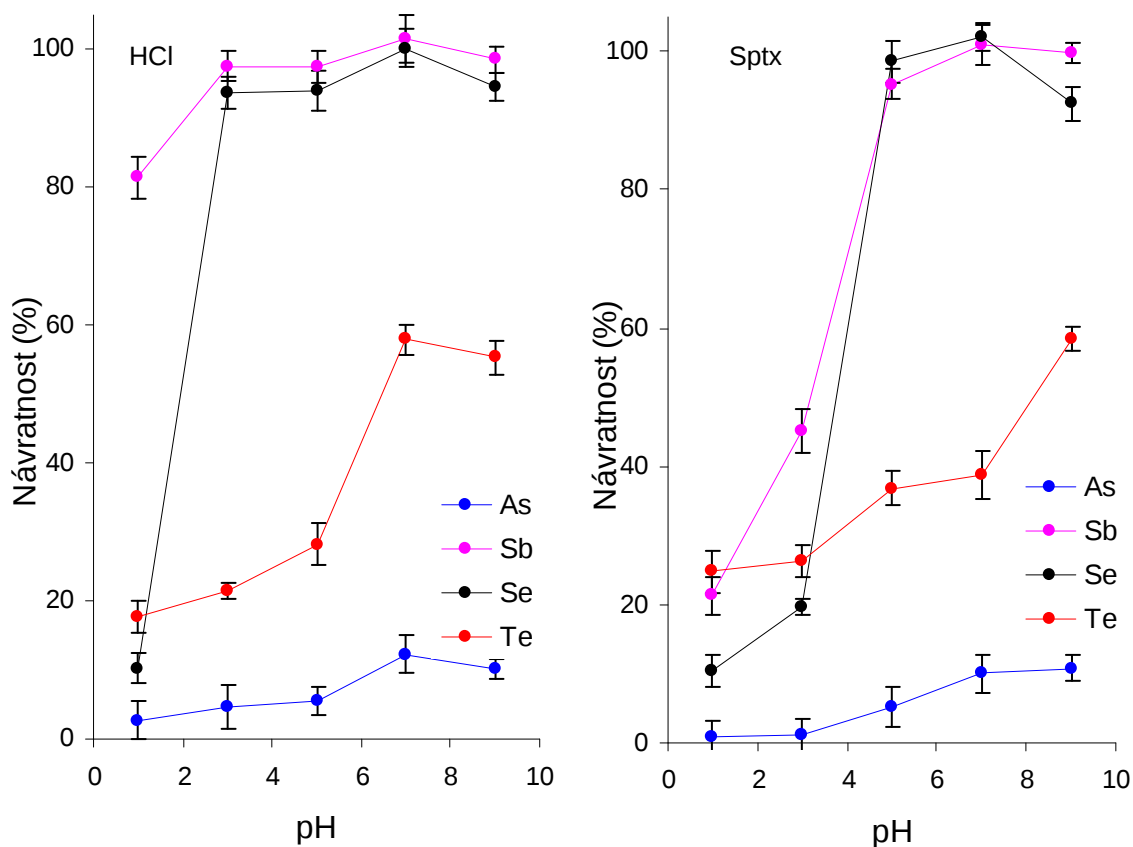
Aby sorpce na aniontoměniči probíhala kvantitativně je nutné jej předem aktivovat 1mol.l⁻¹ HCl. Po této aktivaci, následném propláchnutí destilovanou vodou a eluci HCl o koncentraci 5 mol.l⁻¹ došlo ke kvantitativní retenci iontových asociátů antimonu a selenu, aniony telluru byly zachyceny z 65 % a arsenu pouze z 20 %. Při pouhém propláchnutí kolonky se sorbentem probíhala sorpce z ~ 80 % v případě antimonu a selenu, u telluru z 50 %. Použití kationtového tenzidu Septonexu vedlo ke kvantitativní sorpci pouze u antimonu a selenu, u arsenu ani antimonu výrazné zvýšení sorpční účinnosti nenastalo.

Z obrázku je také patrné, že retence iontových asociátů sledovaných prvků na aniontoměniči je natolik silná, že 3 mol.l⁻¹ HNO₃ nejevila dostatečné eluční účinky. Při jejím použití došlo k pouze k částečné eluci, která byla o 10 – 20 % nižší než při použití HCl o stejné koncentraci. Proto byly následně kolonky se sorbentem po eluci HNO₃ propláchnuty 5 ml 5 mol.l⁻¹ HCl a tyto roztoky rovněž proměřeny na ICP-AES. Jak prokázalo měření, HCl vyeluovala zbytky zadržených mikroelementů všech prvků.

5.5.1. Vliv pH na návratnost sorpce

V této části práce byl sledován vliv pH na návratnost sorpce na aniontoměniči pro předchozí aktivaci sorbentu 10 ml 1,0mol.l⁻¹ HCl a propláchnutí 10 ml destilované vody a také po

kondicionaci 10 ml Septonexu o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$. Byla prováděna sorpce z 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l^{-1} sledovaných prvků vedle sebe. pH všech roztoků bylo postupně upraveno na 1 – 9. Jako eluční činidlo byla použita $5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$.



Obr. 5.5.1.-1: Závislost návratnosti sorpce po předchozí aktivaci sorbentu $1,0 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ a tenzidem Septonexem o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ na pH, po eluci $10 \text{ ml } 5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$.

Tab. 5.5.1.-1: Přehled návratností (v %) sorpce v prostředí o různém pH po kondicionaci $1,0 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ a tenzidem Septonexem o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ a při použití $5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ jako elučního činida.

Kondicionace za použití	pH	Arsen	Antimon	Selen	Tellur
HCl	1	$2,72 \pm 2,83$	$81,42 \pm 2,31$	$10,28 \pm 2,22$	$17,68 \pm 3,11$
	3	$4,69 \pm 3,11$	$97,57 \pm 1,31$	$93,63 \pm 2,39$	$21,49 \pm 2,24$
	5	$5,481 \pm 2,14$	$97,45 \pm 3,05$	$93,97 \pm 2,90$	$28,25 \pm 2,40$
	7	$12,31 \pm 2,88$	$101,4 \pm 2,14$	$100,2 \pm 2,64$	$57,89 \pm 3,44$
	9	$10,15 \pm 1,40$	$98,50 \pm 2,47$	$94,48 \pm 1,97$	$55,38 \pm 1,80$
Sptx	1	$0,95 \pm 2,30$	$21,31 \pm 3,07$	$10,40 \pm 2,90$	$24,77 \pm 2,29$
	3	$1,21 \pm 2,51$	$45,09 \pm 2,33$	$19,70 \pm 3,09$	$26,37 \pm 1,38$
	5	$5,10 \pm 3,06$	$95,22 \pm 2,56$	$98,60 \pm 2,16$	$36,81 \pm 2,80$
	7	$9,98 \pm 2,65$	$100,9 \pm 3,26$	$102,1 \pm 2,79$	$38,78 \pm 2,20$
	9	$10,80 \pm 2,03$	$99,86 \pm 2,00$	$92,49 \pm 1,60$	$58,45 \pm 2,51$

Výsledky ukazují, že sorpce na aniontoměniči po následném použití 5 mol.l⁻¹ HCl jako elučního činidla je kvantitativní pro antimon v téměř celé oblasti pH a pro selen v neutrální a zásadité oblasti. V silně kyselém prostředí (pH 1) dochází k retenci z 10 % zatímco při pH 3 a 5 se účinnost sorpce zvýšila téměř na 94 %. Pro tellur se návratnosti jednotlivých sorpcí v neutrálním a zásaditém prostředí pohybovaly u 55 %, zatímco při pH 1 a 3 byla účinnost sorpce pouze v rozmezí 15 – 30 %. Roztoky prošlé kolonkou prokázaly, že v kyselém prostředí se na aniontoměniči nezachytí 70 – 80 % telluru. Nejméně vhodný se jevil aniontoměnič pro použití arsenu, kdy byla jeho retence v celé oblasti pH pod 20 %. Proměření roztoků prošlých kolonkou dokázalo, že až 97 % arsenu nebylo v kyselém a zásaditém prostředí na kolonce vůbec zachyceno, také při pH 7 více než 80 % arsenu prošlo kolonkou, aniž by se zachytilo.

5.5.2. Vliv různé koncentrace HCl a HNO₃ na eluci sledovaných mikroelementů

V této části práce byla testována možnost eluce při použití HCl a HNO₃ o různé koncentraci. Ke kondicionace bylo použito 10 ml roztoku 1 mol.l⁻¹ HCl a 10 ml destilované vody o pH 7 k propláchnutí kolonky se sorbentem. Sorpce byla provedena z 50 ml roztoku o neutrálním pH obsahujícího 1 mg.l⁻¹ každého prvku. K eluci byla použita HCl případně HNO₃ o koncentraci 5, 3 a 1 mol.l⁻¹. Eluáty byly jímány po 1 ml do 10 ml odměrných baněk, doplněny destilovanou vodou a proměřeny postupně na ICP-AES. Po vlastní eluci HNO₃ byl sorbent propláchnut 5 ml HCl o koncentraci 5 mol.l⁻¹ a také tyto roztoky byly proměřeny na ICP-AES (kontrola eluční síly HNO₃).

Tab. 5.5.2.-1: Srovnání eluční účinnosti různých koncentrací HNO₃l(v %)

Objem elučního činidla (ml)											Celkové množství prvku
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
5 mol.l ⁻¹ HNO ₃											
As	8,41	7,20	8,89	8,15	7,56	7,80	7,39	7,83	8,23	8,59	80,05
Sb	8,36	7,91	7,50	7,41	8,00	7,69	7,38	8,01	8,13	8,90	79,29
Se	9,37	8,71	8,06	8,75	9,66	10,01	8,07	7,26	7,02	8,16	85,07
Te	8,61	9,38	8,09	7,55	8,79	8,22	9,08	9,50	8,37	9,60	87,19
3 mol.l ⁻¹ HNO ₃											
As	8,41	7,20	8,89	8,15	7,56	7,80	7,39	7,83	8,23	8,59	80,05
Sb	8,36	7,91	7,50	7,41	8,00	7,69	7,38	8,01	8,13	8,90	79,29
Se	9,37	8,71	8,06	8,75	9,66	10,01	8,07	7,26	7,02	8,16	85,07
Te	8,61	9,38	8,09	7,55	8,79	8,22	9,08	9,50	8,37	9,60	87,19

Tab. 5.5.2.-2: Srovnání eluční účinnosti pro různé koncentrace HCl (v %)

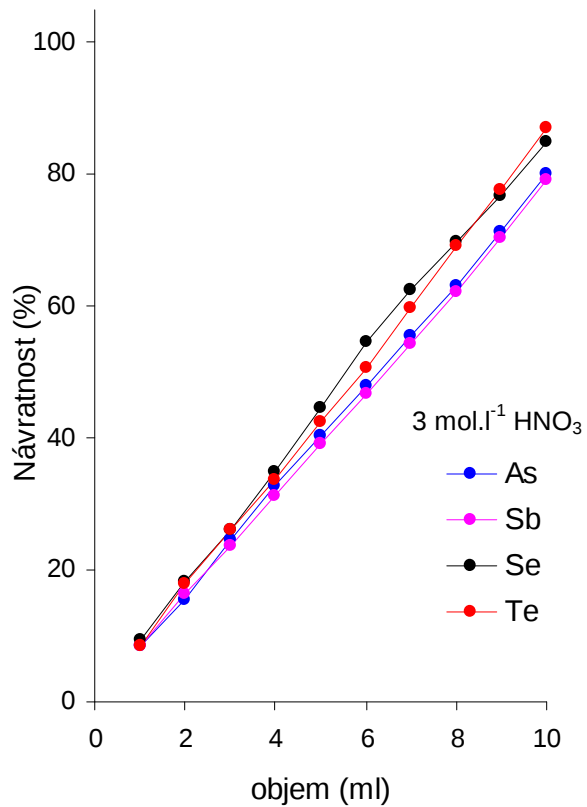
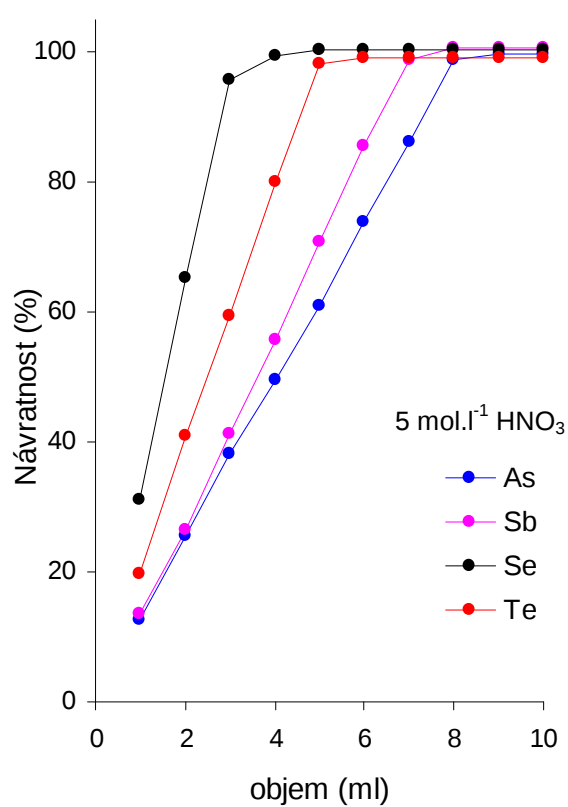
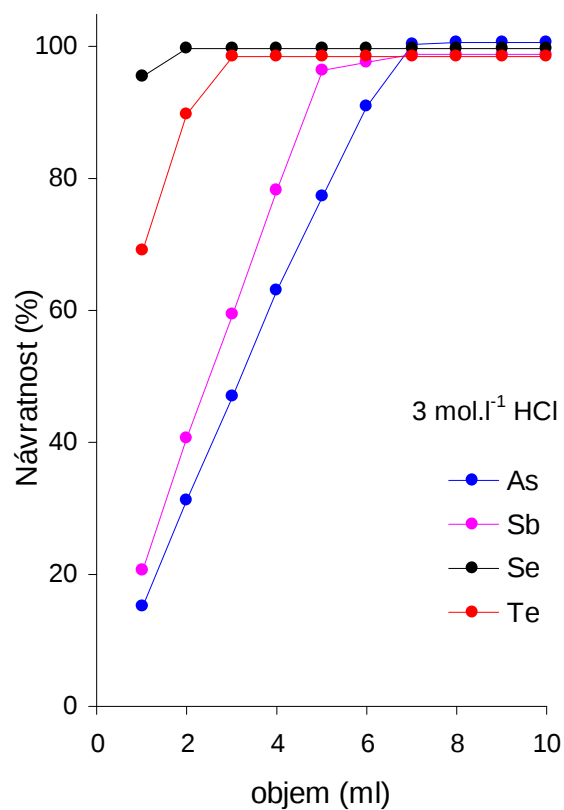
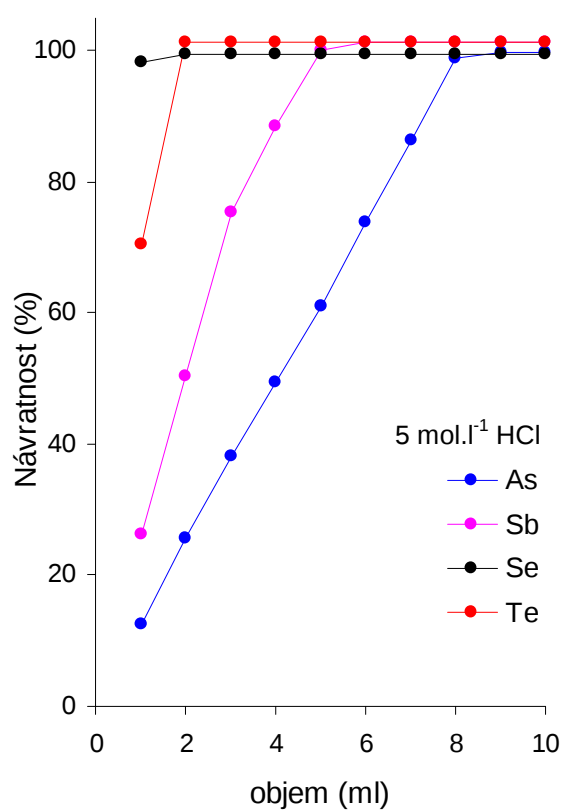
Objem elučního činidla (ml)											Celkové množství prvku
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10		
5 mol.l ⁻¹ HCl											
As	15,26	15,97	15,8	16,22	14,01	13,79	9,25	0,39	---	---	99,76
Sb	20,58	20,07	18,69	18,86	18,33	1,22	1,09	---	---	---	100,8
Se	98,19	1,50	---	---	---	---	---	---	---	---	100,3
Te	69,33	20,56	---	---	---	---	---	---	---	---	99,16
3 mol.l ⁻¹ HCl											
As	12,56	13,06	12,51	11,33	11,60	12,74	12,5	12,47	---	---	100,7
Sb	13,44	13,00	14,90	14,26	15,30	14,72	13,16	2,04	---	---	98,84
Se	31,16	34,09	30,40	3,80	0,88	---	---	---	---	---	99,69
Te	19,78	21,09	18,45	20,67	18,11	1,06	---	---	---	---	98,70
1 mol.l ⁻¹ HCl											
As	12,03	9,27	13,33	9,74	8,62	9,87	14,3	10,41	11,26	0,77	99,60
Sb	14,66	13,34	14,09	12,67	14,83	12,11	13,67	1,54	1,22	---	98,13
Se	26,61	24,20	25,5	20,98	3,05	---	---	---	---	---	100,3
Te	20,65	19,88	18,26	17,92	18,7	4,60	---	---	---	---	100,0

Výsledky ukazují, že také použití 1 mol.l⁻¹ HCl vedlo ke kvantitativní eluci. V případě selenu a telluru bylo třeba až 6 ml 1 mol.l⁻¹ HCl, zatímco při použití 3 a 5 mol.l⁻¹ HCl však postačily pouze 2 ml. K eluci antimonu bylo pak třeba 10 ml 1 mol.l⁻¹ HCl, 7 ml 3 mol.l⁻¹ HCl a 6 ml 5 mol.l⁻¹ HCl. Pro arsen, který se ve všech případech eluoval nejpomaleji, bylo třeba při použití 5 mol.l⁻¹ HCl 6 ml při použití 3 a 1 mol.l⁻¹ HCl až 10 ml.

Při použití 5 mol.l⁻¹ HNO₃ bylo použito 8 ml k úspěšné eluci arsenu a antimonu a 5 – 6 ml v pro selen a tellur. 3 mol.l⁻¹ HNO₃ již nejevila dostatečné eluční účinky a došlo k eluci pouze z 80 – 90 % jak bylo prokázáno již dříve. V tomto případě bylo následně použito 5 ml 5mol.l⁻¹ HCl, která mikroelementy kvantitativně vyeluovala.

Jako nejefektivnější eluční činidlo bylo proto pro další práci vybráno 10 ml HCl o koncentraci 5 mol.l⁻¹.

Na obrázku č. 5.5.2.-1 uvedených níže byly graficky znázorněné eluční křivky pro různé koncentrace HCl a HNO₃.

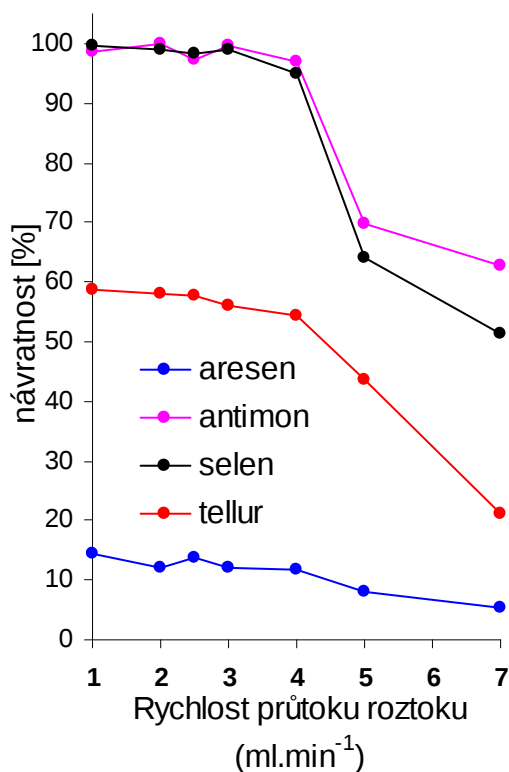


Obr. 5.5.2.-1: Závislost návratnosti na objemu eluentu pro různé koncentrace HCl a HNO₃ jako elučního činidla.

5.5.3. Vliv rychlosti kapaliny protékající sorbentem na návratnost sorpce

Byl sledován vliv rychlosti sorbovaného roztoku na návratnost sorpčního procesu. Bylo vycházeno z rychlosti sorpce $1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, ale byla také experimentálně ověřena rychlost sorpce $2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ až $7 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ stejně jako u sorbentů Separon SGX C18 a C8. Sorpce probíhala z 50 ml roztoku obsahující $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ každého prvku o pH 7 po předchozí aktivaci sloupce sorbentu 10 ml $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl a po vypláchnutí HCl 10 ml destilované vody.

Sorpční proces probíhá kvantitativně do rychlosti protékající kapaliny kolonkou $4 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Při rychlosti $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ návratnost prudce klesá až o 30 % v případě antimonu a selenu, u telluru klesla výtěžnost sorpce o 10 % u arsenu až o 50 %. Při zvýšení rychlosti na $7 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ probíhala sorpce u všech sledovaných prvků pouze z 50 % proti sorbentům Separon SGX C18 a C8, kdy sorpce neprobíhala vůbec. Další práce byla proto prováděna vždy při průtoku $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.



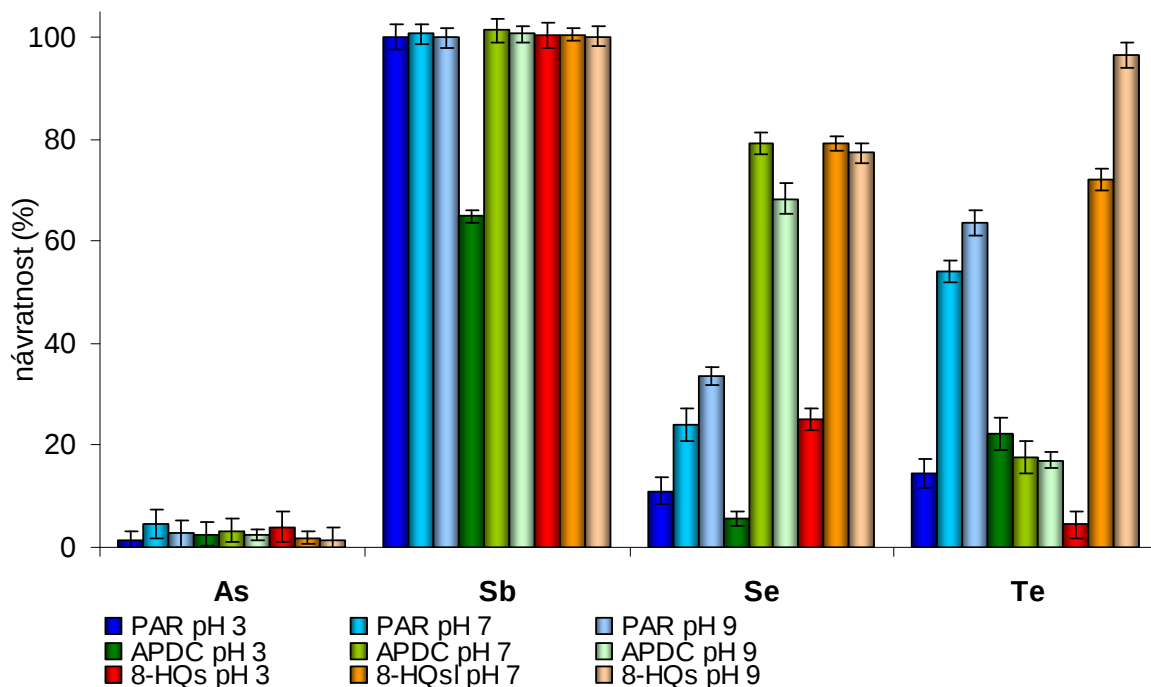
Obr. 5.5.3.-1: Závislost návratnosti mikroelementů na rychlosti průtoku roztoku pro sorpci 50 ml roztoku obsahujícího $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ každého prvku při pH 7 po předchozí aktivaci sloupce 10 ml $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

5.5.4. Sorpce v přítomnosti organických činidel

Byla ověřována rovněž možnost sorpce v přítomnosti PARu, 8-HQS a APDC v kombinaci s kationtovým tenzidem Septonexem o koncentraci $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ jako u předchozích typů sorbentů. Kondicionace byla provedena 10 ml Septonexu, který byl vypláchnut 10 ml destilované vody. Vlastní sorpce byla prováděna z 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l^{-1} každého prvku a příslušný hmotnostní nadbytek organického činidla podle níže uvedeného schématu:

- PAR $\sim 1,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (hmotnostní pětinasobek)
- 8-HQS $\sim 2,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (hmotnostní desetinásobek)
- APDC $\sim 2,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ (hmotnostní desetinásobek)

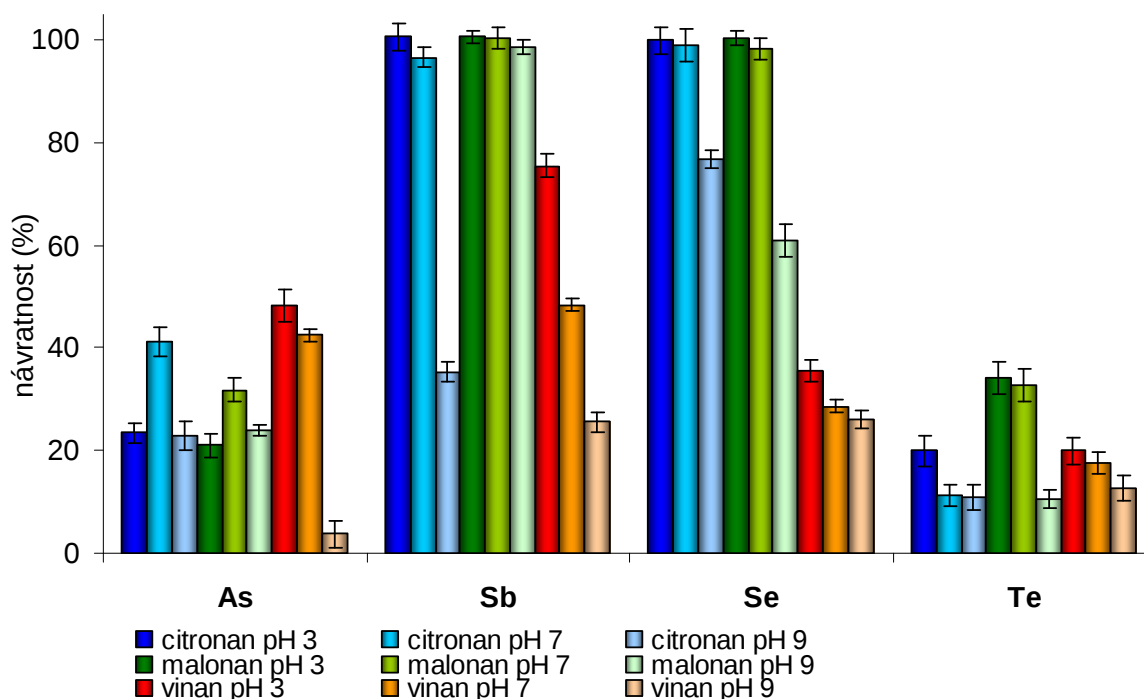
Pro všechny roztoky bylo pH postupně upraveno na 3, 7 a 9.



Obr. 5.5.4.-1: Porovnání návratností pro sorpce v prostředí $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu a organických činidel PARu, APDC a 8-HQS pro různé pH při eluci 5 mol.l^{-1} HCl.

Je vidět, že sorpce v přítomnosti $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu a organických činidel, která se osvědčila při sorpci na sorbentech Separon SGX C18, C8, CN, NH_2 , RPS a Phenyl byla v případě sorpce na aniontoměničích vhodná pouze v případě antimonu, kdy byla retence kvantitativní pro všechna činidla mimo 8-HQS při pH 3. Retence selenu v kombinaci s těmito činidly se pohybovala od 6 % (APDC) po 25 % (8-HQS) v kyselém prostředí, zatímco v neutrálním a zásaditém byla pro PAR do 40 % pro ostatní dvě činidla maximálně do 80 %. Tellur byl zachycen nejlépe v přítomnosti PARu v zásaditém prostředí (63 %). Nejméně vhodná byla tato činidla opět pro arsen, kdy maximální sorpce dosahovala pouze 7 %.

Byl studován také vliv následujících organických činidel citranu amonného, malonanu sodného a vínanu sodného v přítomnosti kyseliny askorbové. Sorbent byl kondicionován 10 ml roztoku obsahující 0,05 mol.l⁻¹ kyselinu askorbovou. Vlastní sorpce probíhala z 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l⁻¹ sledovaných mikroelementů a výše zmíněná činidla o koncentraci 0,05 mol.l⁻¹. Všechny roztoky měly pH upraveno na 3, 7 a 9. Jako eluční činidlo byla použita HCl o koncentraci 5 mol.l⁻¹.



Obr. 5.5.4.-1: Návratnosti sledovaných mikroelementů pro sorpci v prostředí 0,05 mol.l⁻¹ kyseliny askorbové a vybraných organických činidel pro různé pH po eluci 5 mol.l⁻¹HCl.

Sorpce v přítomnosti vybraných komplexotvorných činidel a kyseliny askorbové probíhá lépe v kyselém prostředí. Jako nejvhodnější se jevila kombinace kyseliny askorbové s 0,05 mol.l⁻¹ malonanem sodným. Při jejich použití došlo ke kvantitativní sorpci antimonu i selenu, pro tellur pak byla návratnost do 40 % při pH 3. Mírný pokles byl zaznamenán při pH 7 a při pH 9 nebyla již sorpce kvantitativní. Při použití citranu amonného byla retence 100%ní při pH 3 pro antimon a selen, se zvyšujícím pH účinnost sorpce klesala. Návratnosti pro tellur pak byly pro citran v kyselém prostředí 30 %. Nejméně vhodné bylo pak použití vínanu sodného, kdy nedošlo ani v jednom případě k totálním retenci sledovaných prvků. V případě arsenu nebyla sorpce kvantitativní ani pro jednu kombinaci, přičemž k nejvýraznější retenci došlo při použití vínanu (kolem 50 % při pH 3).

5.5.5. Sorpce vybraných prvků z různého objemu roztoku a různých koncentrací mikroelementů při konstantním objemu

Pro určení vyšších faktorů nabohacení byly sorbovány různé objemy testovaných roztoků o neutrálním pH podle níže uvedené tabulky. Také byly provedeny sorpce různých koncentrací vybraných prvků při konstantním objemu (100 ml). Vstupní koncentrace byly voleny v závislosti na mezích detekce pro koncovou metodu ICP-AES. Kondicionace proběhla ve všech případech 10 ml roztoku 1mol.l^{-1} HCl a 10 ml destilované vody o pH 7.

Tab. 5.5.5.-1: Přehled objemů sorbovaných roztoků včetně faktorů nabohacení (F_n) a návratností v % pro jednotlivé objemy

V_{sorb} (ml)	C_{vstup} (mg.l)	F_n	arsen	antimon	selen	tellur
250	0,04	25	$37,34 \pm 2,11$	$100,6 \pm 2,66$	$100,1 \pm 3,00$	$97,72 \pm 2,30$
500	0,02	50	$38,02 \pm 1,90$	$99,46 \pm 2,29$	$100,5 \pm 2,80$	$98,09 \pm 2,91$
1000	0,01	100	25,60	94,37	90,06	88,12

Tab. 5.5.5.-2: Souhrn návratností při sorpci s konstantním objemem roztoku a proměnným množstvím vybraných prvků

C_{vstup} (mg.l ⁻¹)	$C_{\text{výstup}}$ (mg.l ⁻¹)	Arsen	Antimon	Selen	Tellur
0,50	5,00	$37,01 \pm 2,09$	$99,91 \pm 1,38$	$100,2 \pm 2,85$	$99,41 \pm 2,76$
0,25	2,50	$38,63 \pm 2,35$	$101,0 \pm 2,11$	$100,1 \pm 2,50$	$99,07 \pm 2,09$
0,050	0,50	$34,03 \pm 1,88$	$99,09 \pm 2,15$	$99,07 \pm 1,78$	$98,32 \pm 2,87$
0,025	0,25	$36,85 \pm 2,70$	$99,83 \pm 1,90$	$99,30 \pm 2,55$	$98,99 \pm 1,99$

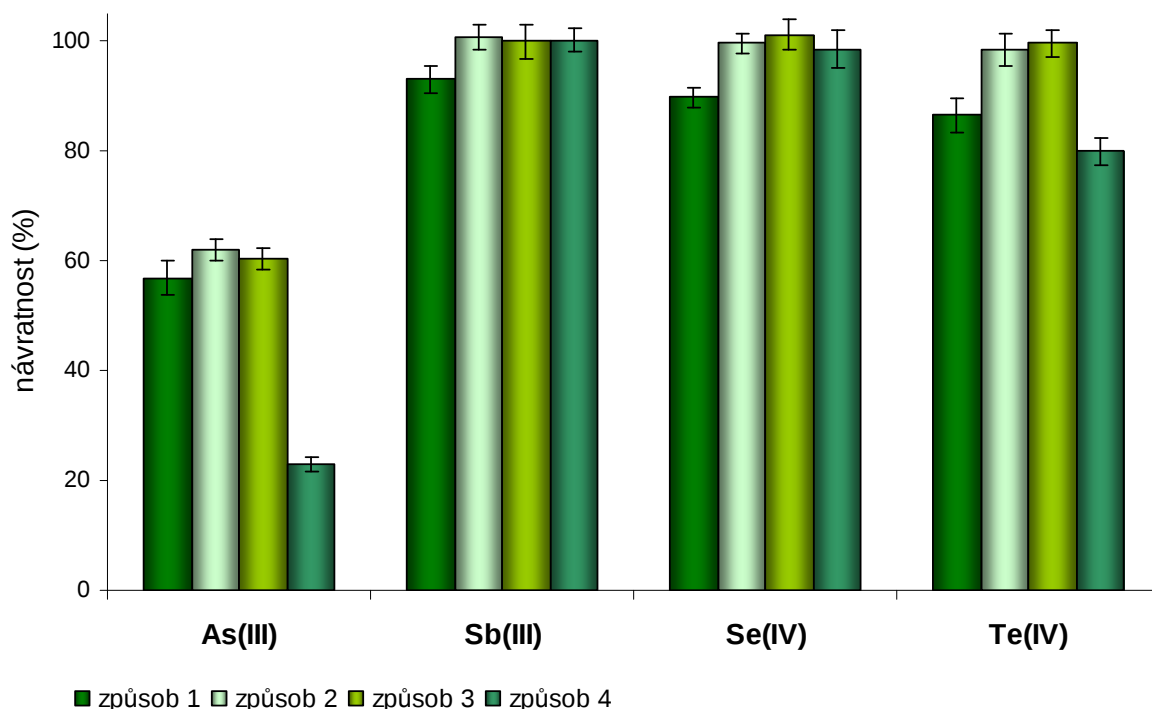
Z výsledků je patrné, že retence prvků při sorpci do 500 ml byla kvantitativní s výjimkou arsenu. Je tedy zřejmé, že vazba iontových asociátů je dostatečně silná a nedochází za těchto podmínek k jejich vyplavování. Při objemu 1000 ml však účinnost sorpce klesla až o 10 %. Retence koncentrací $0,025\text{ mg.l}^{-1}$ až $0,5\text{ mg.l}^{-1}$ ve 100 ml roztoku byla kvantitativní pro všechny sledované prvky kromě arsenu.

5.6. Sorpce přesně definovaných oxidačních stavů sledovaných mikroelementů

Vzhledem k tomu, že nebyl přesně definovaný oxidační stav sledovaných mikroelementů ve standardním roztoku, byla testována možnost sorpce roztoků, připravených přímo rozpuštěním příslušné soli. Zásobní roztoky o koncentraci 100 mg.l^{-1} (připraveny podle kap. 4.1.1.) byly primárně proměřeny na ICP-AES a byla tak stanovena přesná koncentrace. Z tohoto roztoku pak bylo pipetováno příslušné množství do sorbovaného objemu.

Postupně byly na sorbentu Separon SGX C18 sorbovány roztoky 50 ml obsahující 1 mg.l^{-1} As (III), Sb (III), Se (IV) a Te (IV) po předchozí kondicionaci kolony 10 ml roztoku destilované vody a 10 ml roztoku Septonexu o koncentraci $0,005\text{ mol.l}^{-1}$. Na tomto sorbentu byla také testována sorpce 1 mg.l^{-1} každého sledovaného mikroelementu v přítomnosti PARu o koncentraci $1,70 \cdot 10^{-4}\text{ mol.l}^{-1}$ nebo 8-HQS o koncentraci $2,77 \cdot 10^{-4}\text{ mol.l}^{-1}$ po předchozí aktivaci kolony $0,005\text{ mol.l}^{-1}$ Septonexem. Rovněž byla ověřována sorpce na sorbentu

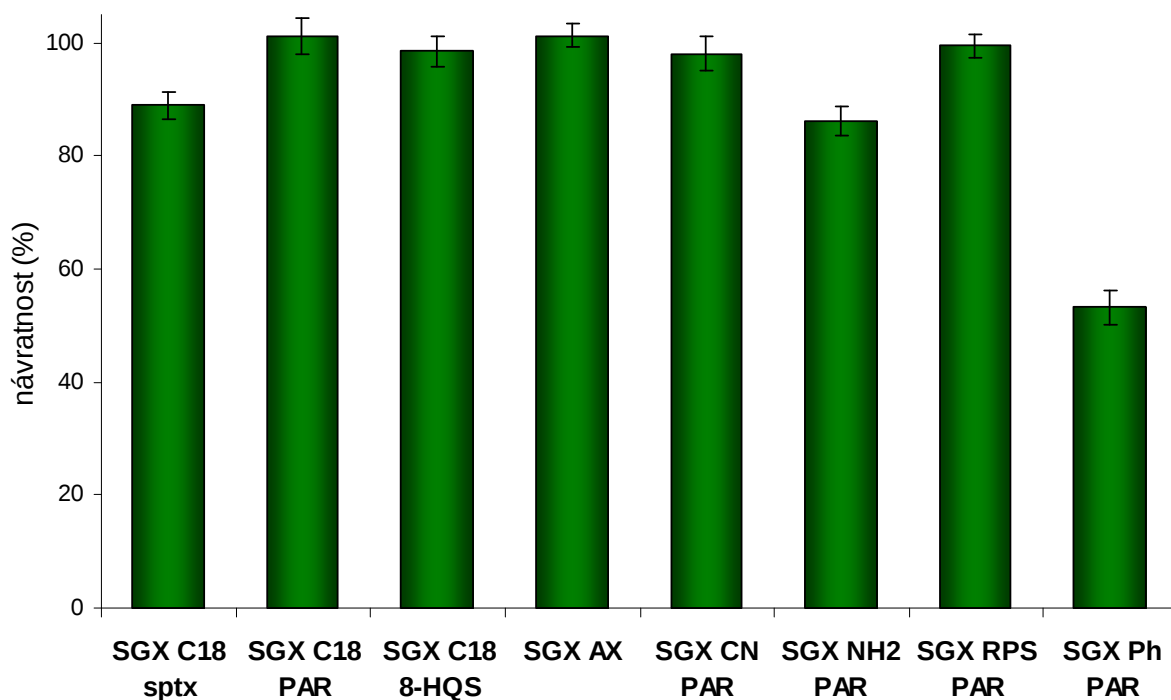
Separon SGX AX po jeho předchozí aktivaci $1,0\text{mol.l}^{-1}$ HCl a propláchnutí 10 ml destilované vody. Hodnota pH byla ve všech případech nastavena na 7.



Obr. 5.6.-1: Grafický přehled návratností pro sorpce As (III), Sb (III), Se (IV) a Te (IV) na sorbentu Separon SGX C18, 1 – kondicionace sorbentu pouze $0,005\text{ mol.l}^{-1}$ Septonexem, 2 – kondicionace $0,005\text{ mol.l}^{-1}$ Septonexem, v přítomnosti $1,70 \cdot 10^{-4}\text{ mol.l}^{-1}$ PARu, 3 – kondicionace $0,005\text{ mol.l}^{-1}$ Septonexem, v přítomnosti $2,77 \cdot 10^{-4}\text{ mol.l}^{-1}$ 8-HQS, 4 – sorpce na sorbentu Separon SGX AX po předchozí aktivaci $1,0\text{mol.l}^{-1}$ HCl.

Sorpce As (III), Sb (III), Se (IV) a Te (IV) odpovídala procentuálně retenci těchto mikroelementů ve směsném standardu a lze tedy předpokládat, že v těchto oxidačních stavech se sledované prvky nacházejí v tomto standardu nacházejí. V případě arsenu byla testována možnost sorpce po oxidaci As (III) na As (V).

Oxidace byla prováděna podle následujícího schématu. K 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l^{-1} As (III) bylo pipetován objem H_2O_2 tak aby jeho výsledná koncentrace byla 5 %. Roztok byl 20 minut zahříván při teplotě $40\text{ }^\circ\text{C}$. Po vychladnutí na laboratorní teplotu byl do roztoku přidán nadbytek PARu a pH roztoku bylo nastaveno na 7. Takto připravené roztoky byly sorbovány na sorbetech Separon SGX C18, SGX CN, SGX NH_2 , SGX RPS a SGX Phenyl po jejich předchozí kondicionaci roztokem Septonexu o koncentraci $0,005\text{ mol.l}^{-1}$. Sorpce As(V) byla rovněž testována na sorbentu Separon SGX AX po jeho předchozí aktivaci $1,0\text{mol.l}^{-1}$ HCl a propláchnutí 10 ml destilované vody.



Obr. 5.6.-2: Grafické znázornění návratností As (V) po sorpci na Separon SGX C18, SGX CN, SGX NH₂, SGX RPS a SGX Phenyl po předchozí kondicionaci roztokem 0,005 mol.l⁻¹ Septonexu, v přítomnosti 1,70.10⁻⁴ mol.l⁻¹ PAR nebo 2,77. 10⁻⁴ mol.l⁻¹ 8-HQS a na sorbent Separon SGX AX po předchozí aktivaci 1,0 mol.l⁻¹ HCl.

Retence As (V) je výrazně vyšší než retence As (III), která dosahovala na sorbentu Separon SGX C18 maximálně 60 % po kondicionaci Septonexem a 65 % v přítomnosti PARu. Rovněž se zvýšila návratnost procesu na ostatních sorbetech. Kvantitativně probíhala sorpce na sorbentu Separon SGX C18 také v přítomnosti 8-HQS a na sorbetech SGX CN a SGX RPS v přítomnosti PARu a dále na aniontoměniči SGX AX po jeho předchozí aktivaci 1,0 mol.l⁻¹ HCl. Nedostatečná retence byla na sorbetech Separon SGX NH₂ a SGX Phenyl.

5.7. Vliv vybraných prvků přítomných ve vodách v makrokoncentracích na účinnost sorpčního procesu

5.7.1. Studium vlivu EDTA v sorbovaném roztoku

Byl sledován vliv přítomnosti EDTA v sorbovaném roztoku, která byla uvažovaná jako potenciální maskovací činidlo makroelementů ve vodách, především vápníku, hořčíku, železa a hliníku. Byla testována sorpce na sorbentu Separon SGX C18 a Separon SGX AX.

V případě Separonu SGX C18 bylo ke kondicionaci použito 10 ml destilované vody a 10 ml roztoku 0,005 mol.l⁻¹ Septonexu. Vlastní sorpce probíhala z 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l⁻¹ každého sledovaného prvku, 1,68.10⁻⁴ mol.l⁻¹ PAR, který odpovídal pětinasobnému hmotnostnímu nadbytku na každý prvek a různý nadbytek EDTA. Roztok s EDTA byl mírně zahříván na 40 °C po dobu 20 minut. Roztoky byly po zahřívání odstaveny a vychlazeny na

laboratorní teplotu. Všechny roztoky měly pH upraveno na 7. K eluci bylo použito 10 ml eluční směsi aceton + ethanol (1 : 1) v prostředí 0,1 mol.l⁻¹ HCl.

Sorpce na Separonu SGX AX probíhala po předchozí kondicionaci 10 ml 0,1mol.l⁻¹ HCl a jejím vymytím 10 ml destilované vody. Sorbováno bylo z 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l⁻¹ každého sledovaného prvku a různý nadbytek EDTA. Před sorpcí byl roztok ponechán v klidu cca 15 minut a pH bylo upraveno na 7. Eluce byla provedena 10 ml roztoku 0,5 mol.l⁻¹ HCl.

Tab. 5.7.1.-1: Přehled návratností po sorpci na Separonu SGX C18 a SGX AX v přítomnosti různých koncentrací EDTA jako maskovacího činidla pro makroelementy.

	C _{EDTA} (mol.l ⁻¹)	Návratnosti pro jednotlivé prvky v %			
		arsen	antimon	selen	tellur
SGX C18	5.10 ⁻³	97,36	101,5	99,81	99,60
	1.10 ⁻²	94,33	97,23	98,74	95,07
	5.10 ⁻²	42,09	63,47	59,63	56,33
SGX AX	5.10 ⁻³	97,15	99,15	97,42	100,8
	1.10 ⁻²	97,21	98,65	98,70	96,19
	5.10 ⁻²	21,06	41,15	39,67	45,80

Z výsledků je vidět, že nadbytek EDTA do koncentrace 1.10⁻² mol.l⁻¹ neměla vliv na návratnost a sorpce sledovaných mikroelementů probíhala kvantitativně. Teprve koncentrace 5.10⁻² mol.l⁻¹ způsobila pokles výtěžnosti až o 40 %. Proto k maskování rušivého vlivu některých kovů byla vybrána koncentrace 1.10⁻² mol.l⁻¹.

5.7.2. Rušení sorpčního procesu mikroelementů kationty a anionty

Byly testovány vliv kationtů a aniontů s přihlédnutím k analýzám vod na průběh sorpce na všech typech sorbentů. Sorbenty Separon SGX C18, SGX CN a SGX NH₂ byly aktivovány 10 ml destilované vody a 10 ml roztoku obsahujícího 0,005 mol.l⁻¹ Septonex. Vlastní sorpce byla provedena z 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l⁻¹ každého sledovaného prvku a hmotnostního pětinasobného nadbytku PARu přičemž všechny roztoky byly upravené na pH 7. K takto připraveným roztokům byly postupně přidány různé nadbytky kationtů a aniontů. K eluci byla u těchto typů sorbentů použita směs aceton + ethanol (1 : 1) v 0,1 mol.l⁻¹ HCl. Rovněž byl testován vliv vybraných kationtů a aniontů na aniontoměníči SGX AX, který byl přednostně kondicionován 10 ml 0,1mol.l⁻¹ HCl a vymytím 10 ml destilované o pH 7 a vlastní sorpce proběhla z 50 ml roztoku obsahujícího 1 mg.l⁻¹ každého sledovaného prvku bez přísad jakéhokoli činidla. V tomto případě byla k eluci použita 5 mol.l⁻¹ HCl.

Byl studován vliv následujících kationtů – Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe³⁺, Al³⁺ a multiomponentní standard (MkS) obsahující následující prvky: Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V a Zn. Testovaná byla rovněž směs aniontů Cl⁻, Br⁻, F⁻, NO₃⁻, SO₄²⁻, PO₄⁴⁻. Jednotlivé sledované koncentrace kationtů a aniontů byly 10 – 1000 mg.l⁻¹.

V přítomnosti Fe³⁺, Al³⁺ a multikomponentního standardu docházelo již při úpravě na pH 7 ke vzniku koloidních roztoků až sraženin. Nebylo tedy možné vlastní sorpci provést bez použití maskovacího činidla, protože docházelo k ucpání filtru kolonky. Jako maskovací činidlo byla tedy použita EDTA o koncentraci 0,01 mol.l⁻¹.

Tab. 5.7.2.-1: Přehled limitních hmotnostních nadbytků vybraných interferentů proti 1 mg.l⁻¹ každého sledovaného prvku ve směsi na sorbentech typu Separon SGX C18, SGX AX a SGX CN.

	arsen	antimon	selen	tellur
SGX C18				
směs _{Na⁺,K⁺,}	1 : 850	1 : 850	1 : 850	1 : 850
Ca ²⁺ , Mg ²⁺				
Na ⁺	1 : 850	1 : 1000	1 : 1000	1 : 1000
K ⁺	1 : 850	1 : 1000	1 : 1000	1 : 1000
Ca ²⁺	1 : 800	1 : 850	1 : 850	1 : 850
Mg ²⁺	1 : 800	1 : 850	1 : 850	1 : 850
Al ³⁺	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10
Al ^{3+a}	1 : 150	1 : 200	1 : 200	1 : 200
Fe ^{3+a}	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100
MkS ^a	1 : 50	1 : 50	1 : 50	1 : 50
anionty	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100
SGX AX				
směs _{Na⁺,K⁺,}	1 : 850	1 : 850	1 : 850	1 : 850
Ca ²⁺ , Mg ²⁺				
Na ⁺	1 : 500	1 : 850	1 : 850	1 : 850
K ⁺	1 : 1000	1 : 1000	1 : 1000	1 : 1000
Ca ²⁺	1 : 750	1 : 750	1 : 750	1 : 750
Mg ²⁺	1 : 500	1 : 750	1 : 750	1 : 750
Al ³⁺	1 : 50	1 : 50	1 : 50	1 : 50
Al ^{3+a}	1 : 250	1 : 250	1 : 250	1 : 250
Fe ^{3+a}	1 : 50	1 : 100	1 : 100	1 : 100
MkS ^a	1 : 50	1 : 50	1 : 50	1 : 50
anionty	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100
SGX CN				
směs _{Na⁺,K⁺,}	1 : 700	1 : 700	1 : 700	1 : 700
Ca ²⁺ , Mg ²⁺				
Na ⁺	1 : 800	1 : 1000	1 : 800	1 : 800
K ⁺	1 : 900	1 : 1000	1 : 900	1 : 900
Ca ²⁺	1 : 500	1 : 850	1 : 850	1 : 850
Mg ²⁺	1 : 500	1 : 500	1 : 500	1 : 500
Al ³⁺	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10
Al ^{3+a}	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100
Fe ^{3+a}	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100
MkS ^a	1 : 50	1 : 50	1 : 50	1 : 50
anionty	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100

^a v přítomnosti 1.10⁻² mol.l⁻¹ EDTA

Tab. 5.7.2.-2: Přehled limitních hmotnostních nadbytků vybraných interferentů proti 1 mg.l⁻¹ každého sledovaného prvku ve směsi na sorbentu typu Separon SGX NH₂

SGX NH ₂	arsen	antimon	selen	tellur
směs _{Na⁺,K⁺}	1 : 700	1 : 850	1 : 700	1 : 700
Ca ²⁺ , Mg ²⁺				
Na ⁺	1 : 900	1 : 1000	1 : 900	1 : 900
K ⁺	1 : 900	1 : 1000	1 : 900	1 : 900
Ca ²⁺	1 : 500	1 : 850	1 : 500	1 : 500
Mg ²⁺	1 : 500	1 : 850	1 : 500	1 : 500
Al ³⁺	1 : 50	1 : 50	1 : 50	1 : 50
Al ^{3+a}	1 : 150	1 : 200	1 : 150	1 : 150
Fe ^{3+a}	1 : 100	1 : 150	1 : 100	1 : 100
MkS ^a	1 : 10	1 : 10	1 : 10	1 : 10
aniony	1 : 100	1 : 100	1 : 100	1 : 100

^a v přítomnosti 1.10⁻² mol.l⁻¹ EDTA

Nejvýrazněji proces sorpce ruší Al³⁺, Fe³⁺ a také směs prvků Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V a Zn, které nebylo možné použít bez maskovacího činidla. Pouze hliník v koncentracích 10 – 50 mg.l⁻¹ nevykazoval žádný vliv na účinnost sorpčního procesu na všech sledovaných typech sorbentů. Při použití maskovacího činidla EDTA pak bylo zaznamenáno rušení pro více než 100 mg.l⁻¹ u většiny sorbentů, u aniontoměniče SGX AX bylo možné provést sorpci až při koncentraci 250 mg.l⁻¹ hliníku. Při testování vlivu Fe³⁺ bylo zjištěno, že maximální koncentrace, při které nebylo zaznamenáno žádné rušení, byla 100 mg.l⁻¹ s použitím EDTA v koncentraci 1.10⁻² mol.l⁻¹ stejně tak jako u multikomponentního standardu, a to na všech sorbentech.

Sorpční proces byl rovněž výrazně ovlivněn vyšším nadbytkem Mg²⁺ a to zejména na sorbentech typu SGX CN a SGX NH₂ kdy nebylo možné použít koncentrace vyšší než 500 mg.l⁻¹ zatímco u sorbentů SGX C18 a SGX AX byla sorpce kvantitativní i při nadbytku až 850 mg.l⁻¹. Podobný trend byl zjištěn i u Ca²⁺, kdy nebyl průběh sorpčního procesu ovlivněn koncentrací 850 mg.l⁻¹ u SGX C18 (C8), AX a také CN zatímco u SGX NH₂ bylo možné použít maximálně 500 mg.l⁻¹ aniž by došlo k ovlivnění sorpčního procesu.

Sorpce byla nejméně ovlivněna vysokými nadbytky alkalickými kovy. U koncentrací v rozmezí 850 – 1000 mg.l⁻¹ nebyly zaznamenány žádné negativní vlivy na sorpci a retence 1 mg.l⁻¹ sledovaných prvků byla kvantitativní na všech typech sorbentů.

Rušení pro sorbenty typu Separon SGX RPS a SGX Phenyl nebylo prováděno a bylo předpokládáno, že průběh sorpcí v přítomnosti interferentů bude mít podobný trend jako u předchozích sorbentů.

5.8. Optimalizace sorpce a stanovení na ICP-MS

V této části práce byla sledována možnost sorpce koncentrací mikroelementů, které jsou pod mezí detekce metody ICP-AES. Všechny sorpce probíhaly při pH 7 z objemu 50 a 500 ml. Bylo sorbováno 1 a 10 µg.l⁻¹ každého prvku ve směsi v přítomnosti organického činidla. Jako eluční činidlo u většiny sorbentů byla použita směs aceton + ethanol v poměru 1 : 1 v prostředí 0,1 mol.l⁻¹ HCl, pouze v případě aniontoměniče bylo eluováno 5 mol.l⁻¹ HCl (vždy 10 ml elučního činidla). V průběhu celého sorpčního procesu i eluce byly roztoky nasávány rychlostí 1,0 ml.min⁻¹. Nadbytek organických činidel stejně jako nadbytek HCl byly odpařeny

pod IR lampami na objem asi 1 ml. Odparek byl kvantitativně převeden do 10ml odměrné baňky doplněn ultračistou vodou a proměřen na ICP-MS Agilent.

Kondicionace jednotlivých typů sorbentu

- 1) Separon SGX C18 a C18 – ke kondicionace bylo použito 10 ml destilované vody a dále 10 ml $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu, poté byla ověřována možnost sorpce:
 - a) bez činidla
 - b) s $1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ PARem hmotnostní pětinásobný nadbytek
 - c) s $2,77 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ 8-HQS hmotnostní desetinásobný nadbytek
- 2) Separon SGX CN – bylo kondicionováno 10 ml destilované vody a 10 ml $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu, jako vhodná organická činidla byla zvolena:
 - a) $1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ PAR
 - b) $2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ DDC hmotnostní desetinásobný nadbytek
- 3) Separon SGX NH_2 – ke kondicionace tohoto typu sorbentu bylo použito 10 ml destilované vody a 10 ml $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu, sorbováno bylo v prostředí následujících organických činidel:
 - a) $1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ PAR
 - b) $2,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ APDC hmotnostní desetinásobný nadbytek na každý prvek
- 4) SGX Phenyl – k aktivaci kolonky bylo použito 10 ml destilované vody a také 10 ml $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu, při sorpci pak byla zvolena organická činidla:
 - a) $2,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ APDC
 - b) $2,45 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ DDC
- 5) SGX RPS – tento typ sorbentu byl aktivován 10 ml destilované vody a dále 10 ml $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu, ke kompletaci byla použita následující organická činidla:
 - a) $1,70 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ PAR
 - b) $2,43 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ APDC
- 6) SGX AX – ke kondicionace aniontoměniče bylo použito pouze 10 ml destilované vody a dále nebyl použit žádný tenzid ani žádné organické činidlo

Tab. 5.8.-1: Přehled návratností pro jednotlivé prvky na sorbetech Separon SGX C18 a SGX C8, CN a NH₂, při sorpci 1 a 10 µg.l⁻¹ z 50 a 500 ml

	ARSEN		ANTIMON		SELEN		TELLUR	
	1 µg.l ⁻¹	10 µg.l ⁻¹	1 µg.l ⁻¹	10 µg.l ⁻¹	1 µg.l ⁻¹	10 µg.l ⁻¹	1 µg.l ⁻¹	10 µg.l ⁻¹
SGX C 18								
(1a) _{50 ml} [*]	50,02 ± 3,25	48,65 ± 2,57	94,17 ± 1,87	93,01 ± 2,09	93,20 ± 2,64	91,44 ± 2,60	89,80 ± 3,27	88,23 ± 1,88
(1a) _{500 ml} [*]	46,33	51,39	90,33	91,37	90,55	92,81	92,42	90,36
(1b) _{50 ml} ^a	68,49 ± 2,65	65,15 ± 2,47	102,1 ± 2,66	99,06 ± 1,78	99,01 ± 3,07	97,73 ± 2,59	96,03 ± 3,49	97,88 ± 3,09
(1b) _{500 ml} ^a	68,00	67,40	98,44	96,15	100,2	98,00	95,66	96,24
(1c) _{50 ml} ^b	49,71 ± 3,50	45,03 ± 2,60	98,90 ± 2,70	99,65 ± 2,22	97,63 ± 2,70	100,8 ± 1,86	98,99 ± 3,07	101,5 ± 2,65
(1c) _{500 ml} ^b	52,66	48,67	96,09	98,06	98,44	98,01	97,11	96,98
SGX C 8								
(1a) _{50 ml} [*]	48,32 ± 2,49	46,22 ± 2,97	92,00 ± 2,60	92,67 ± 2,33	88,91 ± 2,50	91,36 ± 3,07	87,60 ± 2,57	89,66 ± 3,41
(1a) _{500 ml} [*]	50,49	49,08	91,06	89,57	90,06	89,74	89,03	90,55
(1b) _{50 ml} ^a	59,90 ± 1,97	53,64 ± 3,36	97,22 ± 2,11	100,3 ± 2,67	99,67 ± 3,19	99,54 ± 3,16	96,45 ± 14,79	95,00 ± 2,67
(1b) _{500 ml} ^a	56,37	55,19	102,0	98,80	101,3	95,39	97,04	96,55
(1c) _{50 ml} ^b	51,03 ± 2,33	48,70 ± 2,67	98,33 ± 3,06	99,67 ± 1,73	98,06 ± 3,22	100,9 ± 2,00	98,33 ± 2,70	97,40 ± 3,50
(1c) _{500 ml} ^b	52,78	46,33	96,04	97,00	96,37	97,08	95,20	95,10
SGX CN								
(2a) _{50 ml} ^a	64,50 ± 3,00	63,99 ± 2,69	100,6 ± 3,01	98,91 ± 2,87	94,04 ± 2,90	98,38 ± 2,66	95,60 ± 3,08	97,43 ± 3,05
(2a) _{500 ml} ^a	62,33	59,61	97,26	97,71	91,39	88,62	94,77	95,50
(2b) _{50 ml} ^d	24,91 ± 2,06	28,70 ± 3,07	92,06 ± 2,56	94,30 ± 3,04	79,99 ± 2,13	80,98 ± 2,09	99,00 ± 2,70	100,1 ± 1,98
(2b) _{500 ml} ^d	22,07	25,11	90,44	90,08	81,00	80,03	97,09	98,06
SGX HN₂								
(3a) _{50 ml} ^a	44,12 ± 2,74	49,52 ± 2,55	102,0 ± 2,97	99,16 ± 2,34	76,84 ± 2,55	79,15 ± 3,04	100,0 ± 3,15	99,30 ± 3,27
(3a) _{500 ml} ^a	41,55	40,05	99,10	96,37	74,60	79,84	98,26	97,44
(3b) _{50 ml} ^c	53,67 ± 1,78	58,04 ± 3,10	99,56 ± 2,42	100,7 ± 2,11	92,33 ± 3,27	95,07 ± 2,64	96,44 ± 1,97	95,62 ± 2,97
(3b) _{500 ml} ^c	55,09	59,36	97,05	99,26	93,51	92,51	93,70	92,06

^{*} sorpce v přítomnosti pouze Septonexu, ^a sorpce v přítomnosti PAR, ^b v přítomnosti 8-HQS, ^c v přítomnosti APDC, ^d v přítomnosti DDC

Tab. 5.8.-2: Přehled návratností pro jednotlivé prvky na sorbetech Separon SGX RPS, Phenyl a aniontoměničích AX při sorpci 1 a 10 µg.l⁻¹ z 50 a 500 ml

	ARSEN		ANTIMON		SELEN		TELLUR	
	1 µg.l ⁻¹	10 µg.l ⁻¹	1 µg.l ⁻¹	10 µg.l ⁻¹	1 µg.l ⁻¹	10 µg.l ⁻¹	1 µg.l ⁻¹	10 µg.l ⁻¹
SGX RPS								
(5a) _{50 ml} ^a	42,09 ± 2,07	40,00 ± 3,09	98,80 ± 3,16	101,4 ± 2,99	99,03 ± 2,14	100,8 ± 2,80	97,62 ± 1,84	100,0 ± 3,07
(5a) _{500 ml} ^a	43,78	35,11	99,76	97,15	96,50	97,30	96,44	98,66
(5b) _{50 ml} ^c	49,55 ± 1,78	51,67 ± 2,81	100,9 ± 2,01	99,72 ± 2,74	97,45 ± 1,93	99,46 ± 2,55	99,84 ± 2,27	97,91 ± 2,69
(5b) _{500 ml} ^c	46,90	47,80	97,90	100,4	98,87	96,81	100,3	95,52
SGX Phe								
(4a) _{50 ml} ^c	4,15 ± 3,40	5,14 ± 3,08	81,06 ± 2,89	85,16 ± 3,04	102,1 ± 3,30	99,77 ± 2,62	42,11 ± 2,86	49,08 ± 2,16
(4a) _{500 ml} ^c	4,80	4,12	78,90	81,99	98,52	96,68	38,63	45,91
(4b) _{50 ml} ^d	4,00 ± 23,63	2,10 ± 2,36	83,27 ± 3,22	84,05 ± 2,67	91,00 ± 2,60	94,48 ± 2,06	43,67 ± 3,25	46,32 ± 1,99
(4b) _{500 ml} ^d	3,66	3,90	80,00	82,65	90,09	95,01	40,09	41,02
SGX AX								
(6) _{50 ml}	32,09 ± 3,17	35,06 ± 3,40	99,09 ± 2,77	101,0 ± 2,90	100,3 ± 2,11	99,85 ± 3,00	96,02 ± 2,67	98,17 ± 3,25
(6) _{500 ml}	33,00	30,26	96,47	97,09	94,30	95,66	94,33	97,11

* sorpce v přítomnosti pouze, ^a sorpce v přítomnosti PAR, ^b v přítomnosti 8-HQS, ^c v přítomnosti APDC, ^d v přítomnosti DDC

Na výsledcích uvedených v tabulkách je patrné, že sorpce probíhaly analogicky jako v předcházejících případech. Nejvýraznější retence byla zaznamenána pro antimon, selen a tellur na téměř všech druzích sorbentu. Pouze na sorbentu SGX Phenyl byla sorpce v případě antimonu a telluru výrazně nižší pro obě zvolená činidla, kvantitativní byla pouze pro selen. Arsen nebyl kvantitativně sorbován na žádném ze sorbentů. Vhodné byly pouze sorbenty SGX C8, C 18 CN a NH₂, kde návratnost překročila 50 %. Bylo potvrzeno, že sorpce je kvantitativní i při takto nízkých koncentracích jak z objemu 50 ml tak i z 500 ml. Vazba iontových asociátů byla dostatečně silná a nedocházelo k vyplavování ze sorbentu.

5.9. Vyhodnocení modelových a reálných vzorků vod na ICP-AES

5.9.1. Vyhodnocení kalibračních roztoků

Byly připraveny kalibrační roztoky modelových vzorků vod podle kapitoly..., tak aby obsahovaly odpovídající množství makroelementů. K takto připraveným roztokům byly pipetovány spiky sledovaných mikroelementů o koncentraci 1, 2 a 5 mg.l⁻¹ (každá koncentrace třikrát). Také byly připraveny roztoky blanků (10 kusů), které neobsahovaly žádný sledovaný mikroelement a byly použity pro výpočet praktických mezí detekce podle IUPACu. Všechny roztoky byly ekvilibrovány při laboratorní teplotě po 1 hodinu a poté byly proměřeny na ICP-AES.

Reálné vzorky vod, obsahující sledované mikroelementy v koncentraci pod mezí detekce, byly upraveny podle kapitoly... Z těchto vzorků byly rovněž připraveny kalibrační roztoky přidáním spiků 1, 2 a 5 mg.l⁻¹ (každá koncentrace třikrát). Kalibrační roztoky byly ekvilibrovány po dobu 1 hodiny při laboratorní teplotě a proměřeny na ICP-AES.

Po proměření všech roztoků byly sestrojeny kalibrační křivky, statisticky vyhodnoceny a porovnány směrnice kalibračních křivek destilované a modelové vody s příslušným vzorkem reálné vody (viz tab. 5.9.1.-1 a 5.9.1.-2).

Tab. 5.9.1.-1: Přehled směrnic regresních rovnic kalibračních závislostí a jejich směrodatných odchylek pro ICP-AES

Typ vody	arsen	antimon	selen	tellur
destilovaná voda	7,03 ± 0,19	16,02 ± 0,20	10,40 ± 0,30	14,82 ± 0,23
pitná modelová	6,89 ± 0,21	15,70 ± 0,13	10,22 ± 0,35	14,50 ± 15
pitná Brno	6,81 ± 0,20	15,60 ± 0,22	10,11 ± 0,26	14,41 ± 0,20
pitná Blansko	6,90 ± 0,36	15,65 ± 0,36	10,13 ± 0,30	14,44 ± 0,35
pitná Olomouc	6,83 ± 0,40	15,67 ± 0,19	10,12 ± 0,50	14,40 ± 0,40
pitná Jeseník	6,96 ± 0,18	15,69 ± 0,24	10,12 ± 0,12	14,39 ± 0,41
povrchová modelová	6,87 ± 0,34	15,67 ± 0,30	10,20 ± 0,33	14,48 ± 0,39
Svratka	6,84 ± 0,22	15,63 ± 0,29	10,17 ± 0,24	14,37 ± 0,41
Svitava	6,83 ± 0,47	15,60 ± 0,43	10,10 ± 0,31	14,46 ± 0,25
Morava	6,84 ± 0,26	15,61 ± 0,41	10,13 ± 0,40	14,61 ± 0,17
Ještědka	6,97 ± 0,30	15,67 ± 0,20	10,20 ± 0,12	14,70 ± 0,26

Tab. 5.9.1.-2: Přehled směrnic regresních rovnic kalibračních závislostí a jejich směrodatných odchylek pro ICP-AES

Typ vody	arsen	antimon	selen	tellur
<i>minerální modelová</i>	$6,67 \pm 0,21$	$15,01 \pm 0,25$	$9,89 \pm 0,20$	$14,06 \pm 0,30$
Rajec	$6,84 \pm 0,26$	$15,86 \pm 0,37$	$10,16 \pm 0,22$	$14,64 \pm 0,31$
Korunní	$6,8 \pm 0,30$	$15,84 \pm 0,19$	$10,26 \pm 0,38$	$14,60 \pm 0,35$
Vincentra	$6,57 \pm 0,41$	$14,80 \pm 0,26$	$9,81 \pm 0,40$	$13,69 \pm 0,19$
Šarátice	$6,42 \pm 0,32$	$14,60 \pm 0,20$	$9,65 \pm 0,32$	$13,48 \pm 0,20$
<i>modelová mořská</i>	$6,20 \pm 0,41$	$14,30 \pm 0,20$	$9,17 \pm 0,29$	$13,39 \pm 0,17$
Středozemní m.	$6,10 \pm 0,35$	$14,12 \pm 0,36$	$9,05 \pm 0,20$	$12,75 \pm 0,23$
Jaderské moře	$5,99 \pm 0,38$	$14,09 \pm 0,34$	$8,99 \pm 0,34$	$12,68 \pm 0,19$

Je vidět, že hodnota směrnice kalibračních závislostí v modelových a reálných vzorcích měřených ICP-AES oproti destilované vodě klesla v závislosti na množství doprovodných prvků přítomných v těchto vodách. Poměr směrnice v destilované vodě k ostatním vodám odpovídal chybě jednotlivých spiků. Kalibrační křivky byly lineární pro všechny modelové a reálné vody.

U modelových vzorků pitné vody došlo ke snížení signálu směrnice kalibrační závislosti o 2 % pro všechny sledované prvky, 2 – 2,5 % rozdílu byly zaznamenány u modelové povrchové vody. Minerální modelová voda měla intenzitu signálu nižší přibližně o 5 %. Nejvýraznější pokles byl u modelové mořské vody a to až 11 %.

V případě reálných vzorků pitných vod byl pokles zanedbatelný (do 3 %) u vod povrchových říčních se pohyboval pokles pro všechny sledované mikroelementy od 0,5 – 1 % (Ještědka) do 3 % (pro ostatní vody). U minerálních vod záleželo na množství minerálních prvků. Pokles hodnoty směrnice méně mineralizovaných vod (Rajec, Korunní) byl do 2 %, zatímco u silně mineralizovaných vod (Vincentra, Šarátice) došlo ke snížení v rozsahu 6 – 8 %. Nejvýraznější pokles byl zaznamenán u obou typů mořských vod kdy měla směrnice hodnotu o 10 – 14 % nižší než směrnice v destilované vodě.

Rozdíly mezi připravenými modelovými vzorky a reálnými vzorky byl u pitné vody do 1 %, stejně jako u vody povrchové modelové a reálné. Rozdíl mezi minerální vodou syntetickou a reálnou byl maximálně do 2 % pro všechny sledované mikroelementy. Mezi mořskou modelovou a reálnou vodou byl rozdíl kolem 3 %.

Tab. 5.9.1.-3: Přehled reálných mezí detekce (podle IUPACu)

ICP-AES (mg.l ⁻¹)	As (228,8nm)	Sb (231,1 nm)	Se (196,0 nm)	Te (214,2 nm)
pitná	0,406	0,310	0,210	0,349
říční	0,390	0,335	0,301	0,367
minerální	0,491	0,391	0,396	0,380
mořská	0,690	0,416	0,420	0,490

5.9.2. Sorpce modelových a reálných vzorků vod a stanovení ICP-AES

Byly připraveny zásobní roztoky modelových vzorků vod do 1l odměrných baněk tak aby roztoky odpovídaly předem definovanému složení. Z takto připravených roztoků bylo pipetováno 3x 250 ml do kterých byly přidány spiky sledovaných mikroelementů, tak aby výsledná koncentrace po zkoncentrování byla 1mg.l^{-1} (ve 250 ml $0,04\text{ mg.l}^{-1}$, faktor nabohacení 25). Roztoky byly ponechány 1 hodinu při laboratorní teplotě a následně byly použity k sorpci. Sorpce probíhala na sorbentu Separon SGX C18, SGX CN, SGX RPS po předchozí kondicionaci sorbentů 10 ml destilované vody a 10 ml roztoku $0,005\text{mol.l}^{-1}$ kationtového tenzidu Septonexu. Vlastní sorbovaný roztok obsahoval $1,7 \cdot 10^{-4}\text{ mol.l}^{-1}$ organického činidla PARu. U všech roztoků bylo pH upraveno na hodnotu 7. Po vlastní sorpci byly kolonky propláchnuty 10 ml destilované vody. K eluci sledovaných mikroelementů z povrchu sorbentu bylo použito 10 ml eluční směsi aceton + ethanol (1 : 1) v $0,1\text{ mol.l}^{-1}$ HCl. Byla také ověřována možnost sorpce na silně bazickém aniontoměničči Separon SGX AX po jeho předchozí aktivaci 10 ml 10 mol.l^{-1} HCl, která byla následně vypláchnuta 10 ml destilované vody. Vlastní sorpce proběhla z roztoku obsahujícího pouze sledované mikroelementy bez přítomnosti organických činidel. Jako eluční činidlo byla použita 5mol.l^{-1} HCl.

Tab. 5.9.2.-1: Přehled návratností sorpce sledovaných mikroelementů v % z 250 ml modelových roztoků z různých typů sorbentů po jejich předchozí aktivaci.

	arsen ¹	antimon	selen	tellur
<i>Separon SGX C18</i>				
pitná	$99,86 \pm 1,89$	$98,63 \pm 2,90$	$97,80 \pm 1,98$	$101,0 \pm 2,10$
povrchová	$97,98 \pm 2,15$	$99,14 \pm 2,67$	$98,36 \pm 3,20$	$100,3 \pm 2,55$
minerální ²	$99,90 \pm 2,06$	$100,2 \pm 3,24$	$100,6 \pm 2,34$	$98,06 \pm 3,17$
mořská ²	$98,01 \pm 3,10$	$101,6 \pm 2,60$	$99,70 \pm 2,17$	$97,20 \pm 3,42$
<i>Separon SGX CN</i>				
pitná	$100,1 \pm 2,47$	$100,4 \pm 1,99$	$98,45 \pm 2,44$	$99,45 \pm 2,10$
povrchová	$99,11 \pm 2,69$	$101,5 \pm 2,06$	$98,00 \pm 2,65$	$98,00 \pm 2,89$
minerální ²	$97,93 \pm 2,03$	$99,64 \pm 3,40$	$101,0 \pm 2,07$	$97,36 \pm 2,60$
mořská ²	$98,06 \pm 3,04$	$98,01 \pm 2,05$	$100,9 \pm 1,26$	$98,64 \pm 3,00$
<i>Separon SGX RPS</i>				
pitná	$99,51 \pm 1,90$	$100,5 \pm 2,33$	$98,11 \pm 2,41$	$100,4 \pm 2,47$
povrchová	$99,67 \pm 2,61$	$102,0 \pm 2,41$	$99,23 \pm 2,66$	$102,0 \pm 2,60$
minerální ²	$101,3 \pm 1,70$	$99,00 \pm 3,09$	$98,62 \pm 3,04$	$99,41 \pm 1,90$
mořská ²	$100,8 \pm 2,09$	$98,55 \pm 1,80$	$100,6 \pm 1,90$	$98,66 \pm 3,08$
<i>Separon SGX AX</i>				
pitná	$99,48 \pm 2,65$	$101,3 \pm 1,80$	$99,08 \pm 2,11$	$98,00 \pm 2,47$
povrchová	$97,82 \pm 2,17$	$98,50 \pm 2,66$	$101,2 \pm 2,70$	$97,11 \pm 2,60$
minerální ²	$98,63 \pm 3,05$	$99,64 \pm 2,40$	$100,1 \pm 2,53$	$96,85 \pm 2,30$
mořská ²	$100,3 \pm 1,78$	$97,80 \pm 3,11$	$99,47 \pm 2,40$	$97,40 \pm 3,09$

¹ po předchozí oxidaci H_2O_2 za tepla

² v přítomnosti $0,01\text{mol.l}^{-1}$ EDTA jako maskovacího činidla

Z výsledků je vidět, že sorpce na vybraných typech sorbentů z modelových vzorků vod probíhá kvantitativně pro všechny sledované prvky (pro arsen po jeho předchozí oxidaci H_2O_2). Zvýšený obsah makroelementů neměl v případě modelové pitné a povrchové vody

žádný vliv na sorpční proces, u modelové vody minerální a mořské bylo nutné použít $0,05\text{mol.l}^{-1}$ EDTA jako maskovací činidlo.

Byla také provedena sorpce 250 ml roztoků vybraných reálných vzorků vod, které obsahovaly množství sledovaných mikroelementů pod mezí detekce (vždy provedeno 3x). K těmto vodám byly přidány spiky, tak aby výsledná koncentrace po zkoncentrování byla 0,5 a $5,5\text{ mg.l}^{-1}$ (ve 250 ml $0,02$ a $0,22\text{ mg.l}^{-1}$, faktor nabohacení 25). Takto připravené roztoky byly ekvilibrovány při laboratorní teplotě po dobu 1 hodiny. I v tomto případě bylo sledováno, zda přítomnost prvků přítomných v reálných vzorcích ovlivňuje sorpční proces. Sorpce byla studovaná na sorbentu Separon SGX C18, SGX CN a SGX RPS. Dále byla ověřována možnost sorpce reálných vzorků na aniontoměniči Separon SGX AX. Takto sorbované roztoky byly proměřeny na ICP-AES.

Sorpce na sorbentu Separon SGX C18

Byly ověřovány různé způsoby kondicionace a sorpce v přítomnosti vybraných organických činidel podle níže uvedeného postupu. Všechny roztoky měly pH upraveno na 7.

- 1) kondicionace sloupce sorbentu v kolonce byla provedena 10 ml destilované vody a 10 ml roztoku $0,005\text{mol.l}^{-1}$ kationtového tenzidu Septonexu, vlastní sorpce mikroelementů proběhla bez přítomnosti organických činidel
- 2) kondicionace sorbentu v kolonce byla provedena 10 ml destilované vody a 10 ml roztoku $0,005\text{mol.l}^{-1}$ kationtového tenzidu Septonexu, ve vlastním sorbovaném roztoku byl ke sledovaným mikroelementům přítomen nadbytek PARu ($1,70 \cdot 10^{-4}\text{ mol.l}^{-1}$)
- 3) ke kondicionaci bylo použito 10 ml destilované vody a 10 ml roztoku $0,005\text{mol.l}^{-1}$ Septonexu, vlastní sorbovaný roztok obsahoval sledované prvky a nadbytek 8-HQS ($2,77 \cdot 10^{-4}\text{ mol.l}^{-1}$)

Sorpce na sorbentu Separon SGX CN

Ke kondicionaci kolony se sorbetem bylo použito 10 ml destilované vody a 10 ml Septonexu o koncentraci $0,005\text{mol.l}^{-1}$. Při vlastní sorpci byl k roztoku sledovaných mikroelementů přidán nadbytek PARu o koncentraci $1,70 \cdot 10^{-4}\text{ mol.l}^{-1}$, pH roztoků bylo nastaveno na 7.

Sorpce na sorbentu Separon SGX RPS

Kolonka se sorbetem byla kondicionovaná 10 ml destilované vody a 10 ml Septonexu o koncentraci $0,005\text{mol.l}^{-1}$. Při vlastní sorpci byl k roztoku sledovaných mikroelementů i v tomto případě přidán nadbytek PARu o koncentraci $1,70 \cdot 10^{-4}\text{ mol.l}^{-1}$, pH roztoků bylo nastaveno na 7.

K eluci sledovaných prvků ze sorbentů Separon C18, SGX CN a SGX RPS byla použita eluční směs aceton + ethanol (1 : 1) v přítomnosti $0,1\text{ mol.l}^{-1}$ HCl. Nadbytek organických činidel byl odpařeny pod IR lampami. Odparek byl kvantitativně převeden do 10 ml odměrné baňky a zředěn destilovanou vodou na konstantní objem.

Sorpce na sorbentu Separon SGX AX

Sorbent byl aktivován 10 ml 1mol.l^{-1} HCl, která byla následně vypláchnuta 10 ml destilované vody. Vlastní sorpce proběhla z roztoku obsahující pouze sledované mikroelementy bez přítomnosti organických činidel. Jako eluční činidlo byla použita 5mol.l^{-1} HCl, jejich nadbytek byl odstraněn při odpaření pod IR lampami. Odparek byl následně kvantitativně převeden do 10 ml odměrné baňky.

Tab. 5.9.2.-2: Přehled návratností sorpce arsenu (po jeho předchozí oxidaci H_2O_2) a antimonu z reálných vzorků vod pro jednotlivé typy sorbentů a sorpční postupy uvedené výše na str. 123 pro stanovení ICP-AES

ARSEN	Pitná voda (Brno)		Říční voda (Svitava)		Minerální voda (Vincentka)*		Mořská voda (Středozemní moře)*	
spike	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹
Separon SGX C18								
Sptx _{250 ml}	94,23 ± 3,02	93,63 ± 2,06	90,58 ± 2,30	93,66 ± 2,57	93,64 ± 3,25	92,11 ± 2,78	89,36 ± 2,36	91,06 ± 3,16
Sptx, PAR _{250 ml}	98,90 ± 1,90	101,6 ± 1,98	100,6 ± 2,67	98,26 ± 1,60	97,06 ± 2,71	99,36 ± 1,57	90,23 ± 2,06	90,22 ± 2,56
Sptx, 8-HQS _{250 ml}	99,61 ± 2,70	100,6 ± 2,60	97,26 ± 2,67	99,14 ± 2,70	99,56 ± 2,40	97,34 ± 3,08	97,05 ± 3,27	96,23 ± 2,70
Separon SGX CN								
Sptx, PAR _{250 ml}	98,03 ± 2,80	99,36 ± 2,38	102,0 ± 2,09	98,06 ± 2,69	101,7 ± 2,90	99,61 ± 2,71	98,36 ± 3,06	97,80 ± 1,99
Separon SGX RPS								
Sptx, PAR _{250 ml}	98,56 ± 3,06	97,53 ± 3,21	99,64 ± 2,58	98,06 ± 2,78	98,70 ± 3,41	97,90 ± 3,30	96,20 ± 2,67	97,58 ± 3,23
Separon SGX AX								
250 ml	98,06 ± 2,73	100,3 ± 1,58	97,56 ± 3,17	98,06 ± 2,22	98,62 ± 2,58	98,34 ± 3,10	91,47 ± 1,99	90,26 ± 2,95
ANTIMON	Pitná voda (Brno)		Říční voda (Svitava)		Minerální voda (Vincentka)*		Mořská voda (Středozemní moře)*	
spike	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹
Separon SGX C18								
Sptx _{250 ml}	95,80 ± 3,21	92,74 ± 2,90	91,45 ± 3,09	90,11 ± 2,56	93,00 ± 2,17	90,20 ± 3,08	87,20 ± 2,86	85,23 ± 2,45
Sptx, PAR _{250 ml}	101,6 ± 2,44	101,2 ± 1,38	98,70 ± 2,00	99,25 ± 1,90	98,05 ± 3,05	99,39 ± 2,18	95,00 ± 2,33	95,72 ± 2,64
Sptx, 8-HQS _{250 ml}	99,90 ± 2,45	98,18 ± 2,39	98,52 ± 1,90	100,3 ± 2,00	100,4 ± 2,67	98,35 ± 3,00	96,10 ± 3,26	96,22 ± 2,90
Separon SGX CN								
Sptx, PAR _{250 ml}	99,67 ± 2,07	98,11 ± 2,00	98,12 ± 3,22	98,00 ± 2,06	99,67 ± 2,00	99,30 ± 2,42	97,00 ± 3,06	96,23 ± 2,70
Separon SGX RPS								
Sptx, PAR _{250 ml}	99,80 ± 3,15	98,80 ± 2,13	98,70 ± 2,70	98,78 ± 3,05	98,36 ± 3,26	98,06 ± 3,02	95,26 ± 2,40	94,08 ± 3,02
Separon SGX AX								
250 ml	99,87 ± 2,35	100,4 ± 2,16	101,2 ± 3,00	99,50 ± 2,33	99,60 ± 2,67	99,87 ± 2,37	94,60 ± 2,50	92,26 ± 2,02

* v přítomnosti 0,01 mol.l⁻¹ EDTA jako maskovacího činidla

Tab. 5.9.2.-3: Přehled návratností sorpce selenu a telluru z reálných vzorků vod pro jednotlivé typy sorbentů a sorpční postupy uvedené výše na str. 123 po stanovení ICP-AES

	Pitná voda (Brno)		Říční voda (Svitava)		Minerální voda (Vincentka)*		Mořská voda (Středozemní moře)*	
spike	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹
Separon SGX C18								
Sptx _{250 ml}	92,00 ± 3,35	93,14 ± 3,04	91,80 ± 1,89	92,33 ± 2,30	91,74 ± 2,44	92,07 ± 2,56	84,65 ± 3,25	83,07 ± 2,66
Sptx, PAR _{50 ml}	98,70 ± 2,40	100,8 ± 2,00	97,56 ± 2,36	98,99 ± 2,60	100,4 ± 3,27	99,06 ± 2,61	97,22 ± 3,24	99,71 ± 2,10
Sptx, 8-HQS _{250 ml}	99,36 ± 2,38	102,0 ± 2,09	98,11 ± 2,00	98,12 ± 3,22	100,9 ± 2,07	98,64 ± 2,90	99,05 ± 2,60	100,1 ± 3,11
Separon SGX CN								
Sptx, PAR _{250 ml}	97,89 ± 2,36	97,70 ± 2,00	97,00 ± 1,97	96,20 ± 1,87	94,00 ± 2,80	95,30 ± 2,70	92,03 ± 288	91,72 ± 2,60
Separon SGX RPS								
Sptx, PAR _{250 ml}	99,80 ± 2,40	99,50 ± 2,60	98,03 ± 2,80	99,36 ± 2,38	98,09 ± 2,90	98,06 ± 3,00	101,0 ± 3,32	99,80 ± 2,33
Separon SGX AX								
250 ml	97,80 ± 3,10	98,11 ± 3,00	101,2 ± 2,64	99,42 ± 2,54	98,34 ± 2,05	99,03 ± 2,43	99,78 ± 2,44	98,46 ± 2,37
	Pitná voda (Brno)		Říční voda (Svitava)		Minerální voda (Vincentka)*		Mořská voda (Středozemní moře)*	
spike	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹	0,5 mg.l ⁻¹	5,5 mg.l ⁻¹
Separon SGX C18								
Sptx _{250 ml}	90,23 ± 2,90	92,15 ± 2,03	93,01 ± 1,87	91,44 ± 2,09	89,45 ± 3,11	90,20 ± 3,33	90,23 ± 2,06	90,22 ± 2,56
Sptx, PAR _{250 ml}	98,11 ± 2,00	98,12 ± 3,22	99,65 ± 2,90	100,0 ± 1,95	97,22 ± 3,24	98,90 ± 3,11	95,26 ± 2,40	94,08 ± 3,02
Sptx, 8-HQS _{250 ml}	98,17 ± 2,56	98,50 ± 3,16	100,3 ± 2,67	97,40 ± 2,60	100,1 ± 3,11	99,05 ± 2,60	97,00 ± 3,06	96,23 ± 2,70
Separon SGX CN								
Sptx, PAR _{250 ml}	98,26 ± 3,40	100,2 ± 3,12	99,20 ± 3,12	98,70 ± 1,78	99,45 ± 2,36	98,90 ± 2,66	91,47 ± 1,99	90,26 ± 2,75
Separon SGX RPS								
Sptx, PAR _{250 ml}	99,80 ± 2,40	97,89 ± 2,36	100,1 ± 3,02	98,26 ± 3,07	101,3 ± 2,36	98,56 ± 3,06	92,36 ± 2,80	97,80 ± 3,22
Separon SGX AX								
250 ml	99,70 ± 2,00	99,70 ± 3,01	96,44 ± 3,31	95,62 ± 3,10	98,80 ± 2,13	98,70 ± 2,70	97,07 ± 3,27	96,16 ± 2,70

* v přítomnosti 0,01 mol.l⁻¹ EDTA jako maskovacího činidla

Na výsledcích je patrné, že sorpce z 250 ml reálného roztoku je kvantitativní pro všechny sledované mikroelementy (pro arsen po jeho předchozí oxidaci H_2O_2). Zvýšený obsah makroelementů neměl v případě reálné pitné a povrchové vody žádný vliv na sorpční proces, stejně jako u pitné a povrchové modelové vody. Nutné bylo použití $0,01\text{mol.l}^{-1}$ EDTA jako maskovacího činidla u reálné vody minerální a mořské.

Také byla testovaná možnost sorpce 1000 ml reálného vzorku bez přidavku standardu na sorbentu Separon SGX C18 po jeho předchozí aktivaci 10 ml destilované vody a následně 10 ml roztoku Septonexu o koncentraci $0,005\text{mol.l}^{-1}$. K sorbovanému objemu 1000 ml byl přidán nadbytek organického činidla PARu ($1,70 \cdot 10^{-4} \text{mol.l}^{-1}$). Po vlastní sorpci byly kolonky propláchnuty 10 ml destilované vody. K eluci bylo použito 10 ml směsi aceton + ethanol (1 : 1) v přítomnosti $0,1 \text{mol.l}^{-1}$ HCl. Po odpaření nadbytku organického činidla pod IR lampami a převedení odparku (asi 1 ml) do 5ml odměrné baňky (200 násobné nabohacení) a zředění destilovanou vodou na konstantní objem, byly vzorky proměřeny na ICP-AES. Výsledky jsou shrnuty níže v přehledné tabulce. V případě minerální vody Vincentky a Šaratice bylo nutné použít $0,05 \text{mol.l}^{-1}$ EDTA jako maskovacího činidla. Sorpce reálných vzorků mořské vody nebylo možné z tak vysokého objemu provádět ani v přítomnosti maskovacího činidla.

Tab. 5.9.2.-4: Přehled koncentrací v $\mu\text{g.l}^{-1}$ sledovaných mikroelementů nalezených v eluátu a přepočtených na 1000 ml vzorku

Typ vody	arsen ¹	antimon	selen	tellur
pitná Brno	$0,32 \pm 0,12$	$0,38 \pm 0,15$	$1,30 \pm 0,11$	$0,30 \pm 0,25$
pitná Blansko	$0,21 \pm 0,13$	$0,33 \pm 0,22$	$0,99 \pm 0,27$	$0,25 \pm 0,20$
pitná Olomouc	$0,25 \pm 0,10$	$0,23 \pm 0,24$	$1,41 \pm 0,26$	$0,21 \pm 0,17$
pitná Jeseník	$0,14 \pm 0,19$	$0,20 \pm 0,23$	$1,02 \pm 0,20$	$0,19 \pm 0,16$
Svratka	$0,54 \pm 0,21$	$0,69 \pm 0,11$	$0,97 \pm 0,22$	$0,34 \pm 0,22$
Svitava	$0,49 \pm 0,16$	$0,75 \pm 0,14$	$0,83 \pm 0,19$	$0,20 \pm 0,14$
Morava	$0,57 \pm 0,23$	$0,63 \pm 0,20$	$0,65 \pm 0,18$	$0,28 \pm 0,24$
Ještědka	$0,18 \pm 0,17$	$0,50 \pm 0,23$	$0,51 \pm 0,20$	$0,22 \pm 0,10$
Rajec	$0,15 \pm 0,26$	$0,42 \pm 0,17$	$1,02 \pm 0,14$	$0,12 \pm 0,23$
Korunní	$0,11 \pm 0,21$	$0,39 \pm 0,17$	$1,22 \pm 0,26$	$0,10 \pm 0,22$
Vincentka ²	$0,36 \pm 0,20$	$0,83 \pm 0,20$	$1,41 \pm 0,15$	$0,19 \pm 0,20$
Šaratice ²	$0,55 \pm 0,19$	$0,73 \pm 0,24$	$1,70 \pm 0,22$	$1,01 \pm 0,22$

¹ po předchozí oxidaci H_2O_2 za tepla

² v přítomnosti $0,01 \text{mol.l}^{-1}$ EDTA jako maskovacího činidla

5.10. Vyhodnocení modelových a reálných vzorků vod na ICP-MS

5.10.1. Vyhodnocení kalibračních roztoků

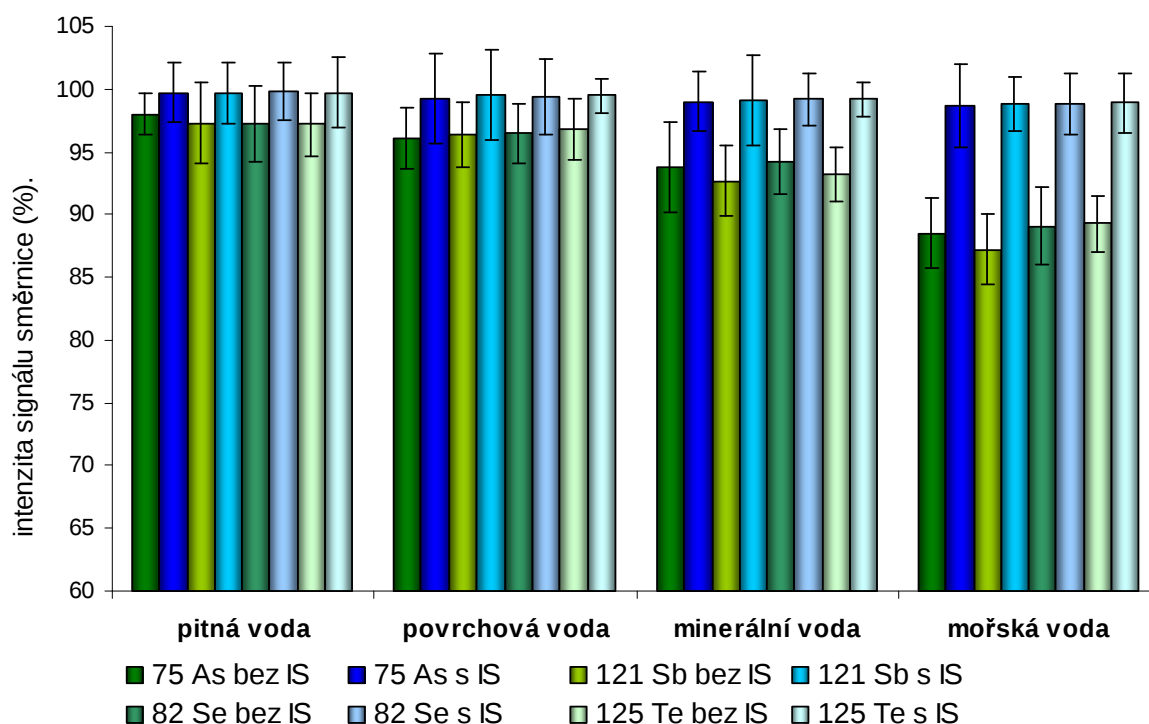
Kalibrační roztoky modelových a reálných vzorků vod o koncentracích 1, 2 a 5 µg.l⁻¹ (každá koncentrace třikrát) byly připraveny stejným způsobem jako pro vyhodnocení na ICP-AES. Také byly připraveny blanky modelových vzorků vod (vždy 10 blanků), které neobsahovaly žádný sledovaný mikroelement a byly použity s kalibračními roztoky pro výpočet praktických mezí detekce podle IUPACu. Kalibrační roztoky byly ekvilibrovány po dobu 1 hodiny při laboratorní teplotě a proměřeny na ICP-MS nejdříve bez použití vnitřních standardů a stejná série byla také proměřena za současného zmlžování vnitřních standardů. Jako vnitřní standardy byly použity ⁷²Ge pro ⁷⁵As a ⁸⁰Se, ²⁰⁹Bi pro ¹²¹Sb a ¹²⁵Te. Byl sledován vliv vnitřních standardů na intenzitu směrnice kalibračních závislostí v modelových vzorcích vod a na vybraných zástupcích vod reálných. V případě pitné vody byla proměřena kalibrační závislost pro roztoky brněnské pitné vody, jako zástupce více mineralizované vody byla vybrána Vincentka, pro vodu říční pak vzorek řeky Svitavy a dále voda Středozemního moře.

Tab. 5.10.1.-1: Přehled reálných mezí detekce (podle IUPACu)

ICP-MS (µg.l ⁻¹)	⁷⁵ As	⁸² Se	¹²¹ Sb	¹²⁵ Te
pitná	0,033	0,063	0,018	0,020
říční	0,042	0,052	0,012	0,021
minerální	0,069	0,040	0,022	0,027
mořská	0,102	0,053	0,052	0,042

Tab. 5.10.1.-2: Přehled směrnic regresních rovnic kalibračních závislostí modelových vzorků vod a jejich směrodatných odchylek včetně poklesu signálu těchto směrnic oproti směrnici v ultračisté vodě bez a v přítomnosti vnitřního standardu (IS) pro ICP-MS

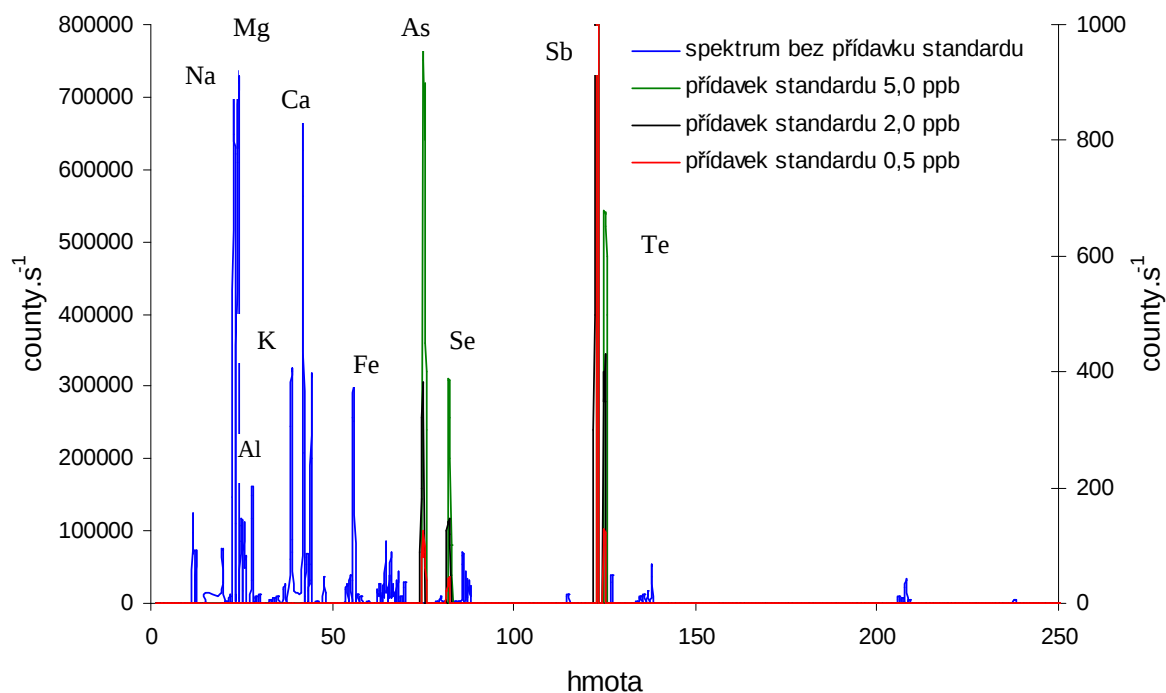
Typ vody	Regresní přímka	pokles signálu (%)		Regresní přímka	pokles signálu (%)	
		bez IS	s IS		bez IS	s IS
		75 As			125 Te	
ultračistá	644,7 ± 11,6			1077,7 ± 50,2		
pitná	631,5 ± 10,2	2,1	0,3	1048,8 ± 64,3	2,7	0,3
povrchová	619,6 ± 14,7	3,9	0,7	1043,8 ± 71,0	3,1	0,5
minerální	604,0 ± 17,9	6,2	1,0	1004,9 ± 69,4	6,8	0,8
mořská	570,4 ± 19,8	11,5	1,3	963,9 ± 77,9	10,5	1,3
121 Sb		80 Se				
ultračistá	20069 ± 176,7			919,27 ± 84,2		
pitná	19519 ± 190,3	2,7	0,3	893,5 ± 90,4	2,8	0,2
povrchová	19351 ± 200,7	3,6	0,5	886,3 ± 93,0	3,5	0,6
minerální	19652 ± 192,0	7,3	0,9	865,9 ± 85,1	5,8	0,8
mořská	19708 ± 207,4	12,8	1,5	825,7 ± 97,8	10,2	1,4



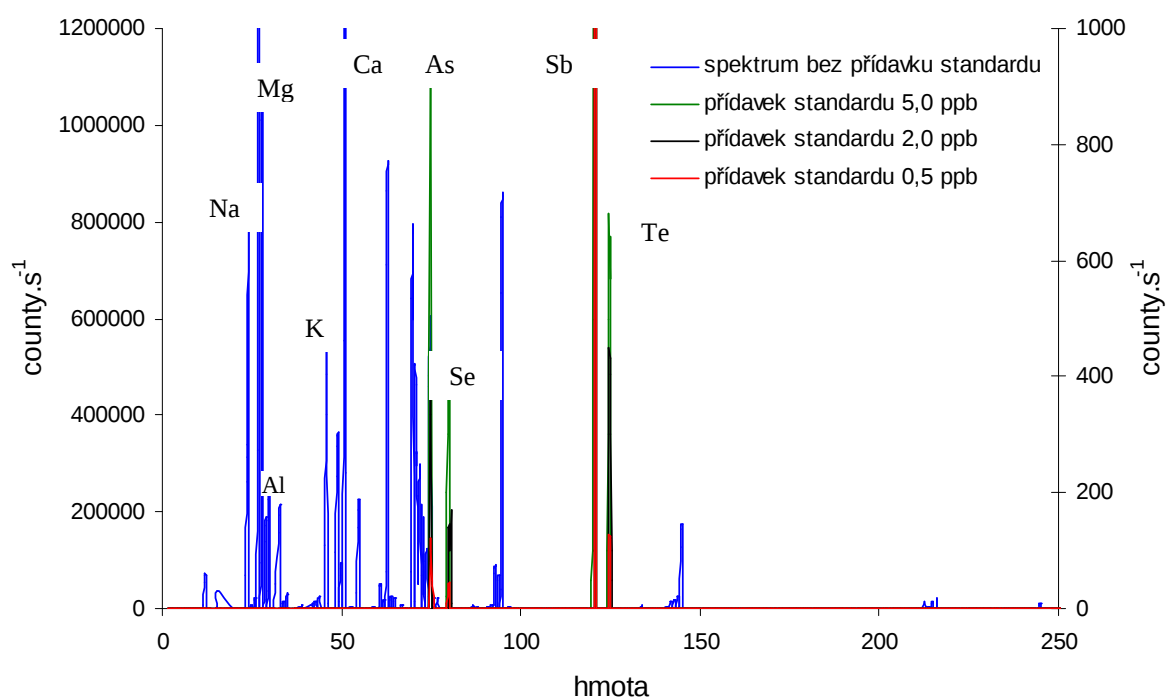
Obr. 5.10.1.-1: Intenzita směrnice kalibračních závislostí v % pro jednotlivé modelové matrice bez nebo v přítomnosti vnitřního standardu ^{72}Ge pro ^{75}As a ^{82}Se , ^{209}Bi pro ^{121}Sb a ^{125}Te .

Směrnice kalibračních závislostí modelových roztoků vod se zvyšujícím se obsahem makroelementů klesala. Rozdíl mezi intenzitou signálu směrnice v ultračisté vodě oproti modelové vodě pitné a povrchové byl pro všechny sledované prvky 2 – 4 %. Výraznější pokles byl zaznamenán u modelové vody minerální (do 7 %) a mořské (téměř 13 %). Použitím vhodného vnitřního standardu, ^{72}Ge pro ^{75}As a ^{82}Se , ^{209}Bi pro ^{121}Sb a ^{125}Te , bylo snížení intenzity signálu sledovaných mikroelementů maximálně do 1,5 %. Stejný trend byl pozorován i u směrnice reálných vzorků vod, kdy byl zaznamenán pokles od ultračisté vody maximálně 5 % pro reálné pitné a povrchové vody, do 8 % pak pro vody reálné minerální a 12 – 15 % pro reálné vody mořské. Použitím vnitřních standardů bylo snížení maximálně do 3 %.

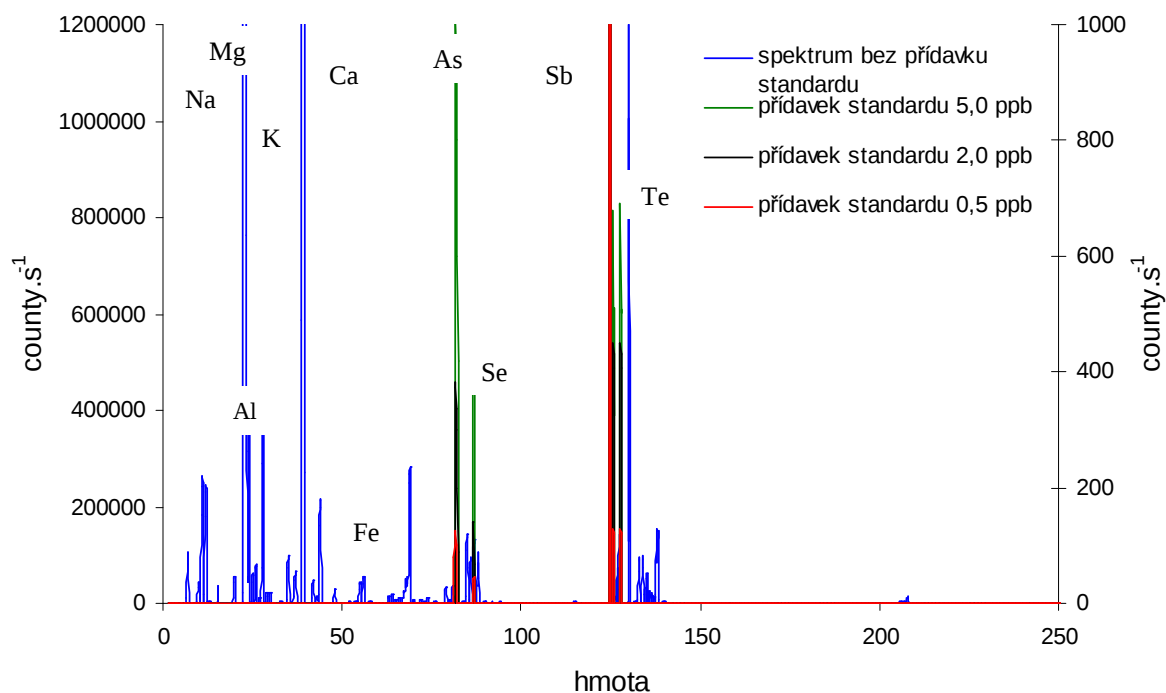
U kalibračních roztoků vybraných reálných vzorků vod byla také proměřena spektra a provedena semikvantitativní analýza, kterou byly ověřeny obsahy makroelementů, které byly shodné s prvotní analýzou na ICP-AES. Vzorky vody minerální a mořské musely být pro vysoký obsah solí ředěny.



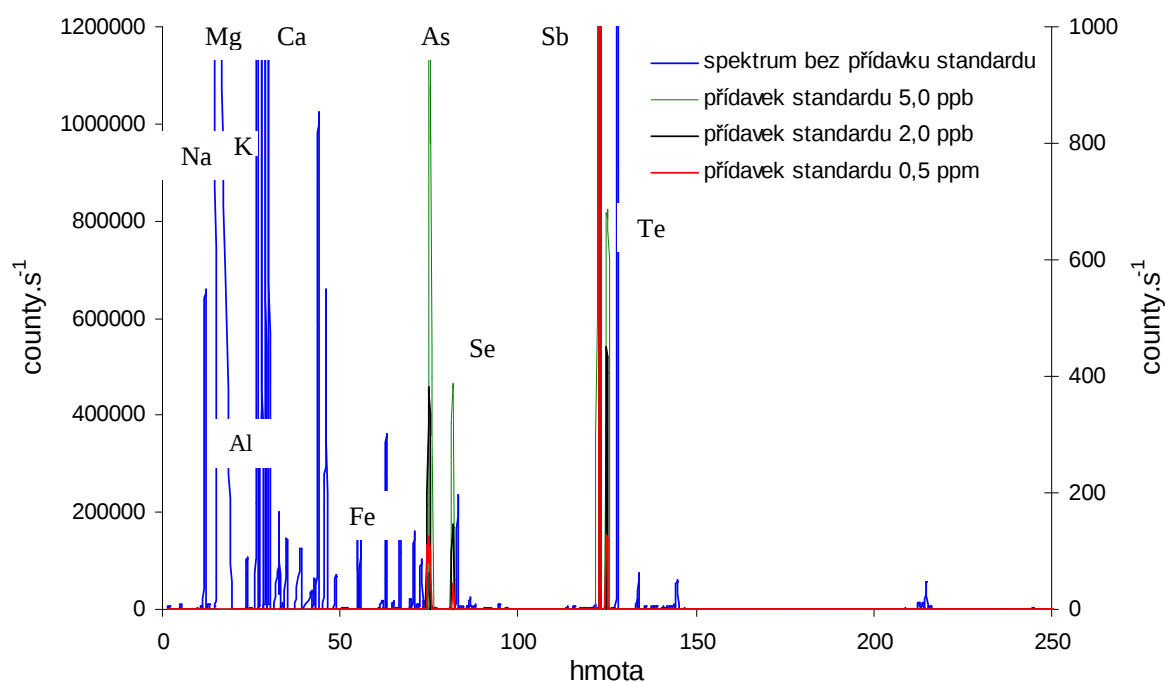
Obr. 5.10.1.-2: Spektrum pitné vody (Brno) bez přídavků standardů sledovaných mikroelementů a s přídavkem 0,5; 2,0 a 5 $\mu\text{g.l}^{-1}$.



Obr. 5.10.1.-3: Spektrum říční vody (Svitava) bez přídavků standardů sledovaných mikroelementů a s přídavkem 0,5; 2,0 a 5 $\mu\text{g.l}^{-1}$.



Obr. 5.10.1.-4: Spektrum minerální vody (Vincentka) bez přídavků standardů sledovaných mikroelementů a s přídavkem 0,5; 2,0 a 5 $\mu\text{g.l}^{-1}$.



Obr. 5.10.1.5: Spektrum mořské vody (Středomoří moře) bez přídavků standardů sledovaných mikroelementů a s přídavkem 0,5; 2,0 a 5 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

V reálných vzorcích vod byly přímo metodou standardního přídávku na ICP-MS stanoveny celkové koncentrace sledovaných mikroelementů. Pro vyhodnocení byly použity tři přídávky standardu a to 1, 2 a 5 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Roztoky s přídávky byly připraveny do 25 ml odměrných plastových baněk, okyseleny HNO_3 na 0,5 % a ekvilibrovány po dobu 24 hodin při laboratorní teplotě. Pro každý standardní přírůbek byly připraveny a následně proměřeny 3 vzorky, hodnoty jednotlivých koncentrací byly statisticky vyhodnoceny.

Tab. 5.10.1.-3: Množství sledovaných mikroelementů v přírodních vodách v $\mu\text{g.l}^{-1}$ po stanovení ICP-MS metodou standardního přídávku

Typ vody	Arsen	Antimon	Selen	Tellur
pitná				
Brno	$0,26 \pm 0,06$	$0,34 \pm 0,12$	$1,22 \pm 0,21$	$0,27 \pm 0,05$
Blansko	$0,18 \pm 0,10$	$0,29 \pm 0,16$	$1,02 \pm 0,13$	$0,20 \pm 0,11$
Olomouc	$0,22 \pm 0,05$	$0,19 \pm 0,08$	$1,34 \pm 0,10$	$0,23 \pm 0,09$
Jeseník	$0,10 \pm 0,13$	$0,12 \pm 0,05$	$0,83 \pm 0,16$	$0,16 \pm 0,05$
říční				
Svratka	$0,61 \pm 0,10$	$0,65 \pm 0,09$	$0,86 \pm 0,10$	$0,26 \pm 0,02$
Svitava	$0,42 \pm 0,09$	$0,72 \pm 0,06$	$0,71 \pm 0,08$	$0,14 \pm 0,02$
Morava	$0,50 \pm 0,03$	$0,68 \pm 0,05$	$0,60 \pm 0,04$	$0,32 \pm 0,04$
Ještědka	$0,13 \pm 0,02$	$0,46 \pm 0,03$	$0,53 \pm 0,04$	$0,18 \pm 0,02$
minerální				
Rajec	$0,08 \pm 0,03$	$0,35 \pm 0,03$	$0,92 \pm 0,39$	$0,05 \pm 0,03$
Korunní	$0,07 \pm 0,04$	$0,43 \pm 0,04$	$1,25 \pm 0,28$	$0,05 \pm 0,04$
Vincentka	$0,32 \pm 0,02$	$0,81 \pm 0,06$	$1,46 \pm 0,46$	$0,11 \pm 0,03$
Šarátice	$0,57 \pm 0,04$	$0,76 \pm 0,06$	$1,63 \pm 0,51$	$0,98 \pm 0,08$
mořská				
Středozevní	$0,61 \pm 0,05$	$0,51 \pm 0,09$	$2,18 \pm 0,31$	$0,84 \pm 0,06$
Jaderské	$0,58 \pm 0,07$	$0,66 \pm 0,04$	$2,34 \pm 0,26$	$0,79 \pm 0,07$

5.10.2. Sorpce modelových a reálných vzorků vod a stanovení ICP-MS

Ze zásobních roztoků modelových vod o odpovídajícím předem definovaném složení makroelementů bylo odebráno 3x 250 ml do kterých byly přidány spiky sledovaných mikroelementů, tak aby výsledná koncentrace po zkoncentrování byla $0,1 \mu\text{g.l}^{-1}$ (ve 250 ml $0,004 \mu\text{g.l}^{-1}$, faktor nabohacení 25). Roztoky byly ponechány 1 hodinu při laboratorní teplotě a následně byly použity k sorpci. Sorpce probíhala na sorbentu Separon SGX C18 po předchozí kondicionaci sorbentů 10 ml destilované vody a 10 ml roztoku $0,005 \text{mol.l}^{-1}$ kationtového tenzidu Septonexu. Vlastní sorbovaný roztok obsahoval $1,7 \cdot 10^{-4} \text{mol.l}^{-1}$ organického činidla PARu. U všech roztoků bylo pH upraveno na hodnotu 7. Po vlastní sorpci byly kolonky propláchnuty 10 ml destilované vody. K eluci sledovaných mikroelementů z povrchu sorbentu bylo použito 10 ml eluční směsi aceton + ethanol (1 : 1) v $0,1 \text{mol.l}^{-1}$ HCl. Byla také ověřována možnost sorpce na silně bazickém aniontoměníči Separon SGX AX po jeho předchozí aktivaci 10 ml $1,0 \text{mol.l}^{-1}$ HCl, která byla následně vypláchnuta 10 ml destilované vody. Vlastní sorpce proběhla z roztoku obsahujícího pouze sledované mikroelementy bez přítomnosti organických činidel. Jako eluční činidlo byla použita 5mol.l^{-1} HCl. Takto připravené roztoky byly proměřeny na ICP-MS.

Tab. 5.10.2.-1: Přehled návratností sorpce sledovaných mikroelementů v % z 250 ml modelových roztoků z různých typů sorbentů po jejich předchozí aktivaci.

	arsen ¹	antimon	selen	tellur
<i>Separon SGX C18</i>				
pitná	98,10 ± 2,55	101,3 ± 1,96	99,88 ± 3,22	100,8 ± 2,99
povrchová	99,67 ± 3,04	98,74 ± 2,00	102,2 ± 1,97	98,07 ± 2,70
minerální ²	100,1 ± 2,99	99,64 ± 3,15	100,1 ± 2,09	99,13 ± 2,43
mořská ²	91,36 ± 2,47	90,89 ± 2,60	99,76 ± 3,11	98,67 ± 3,47
<i>Separon SGX AX</i>				
pitná	102,3 ± 3,22	100,0 ± 2,77	97,89 ± 3,10	99,67 ± 3,33
povrchová	99,75 ± 2,69	97,66 ± 2,78	99,45 ± 3,00	99,44 ± 2,69
minerální ²	98,16 ± 2,67	98,08 ± 2,56	100,9 ± 2,55	97,90 ± 2,33
mořská ²	99,37 ± 3,04	99,26 ± 1,99	99,40 ± 2,98	98,06 ± 2,67

¹ po předchozí oxidaci H₂O₂ za tepla

² v přítomnosti 0,01mol.l⁻¹ EDTA jako maskovacího činidla

Z výsledků je vidět, že sorpce na vybraných typech sorbentů z modelových vzorků vod probíhá kvantitativně pro všechny sledované prvky (pro arsen po jeho předchozí oxidaci H₂O₂). Zvýšený obsah makroelementů neměl v případě modelové pitné a povrchové vody žádný vliv na sorpční proces, u modelové vody minerální a mořské bylo nutné použít 0,05mol.l⁻¹ EDTA jako maskovací činidlo.

Také byla provedena sorpce vybraných reálných vzorků z 250 ml bez přídavku standardů na sorbentu Separon SGX C18 po předchozí kondicionaci 10 ml destilované vody a roztoku 0,005mol.l⁻¹ kationtového tenzidu Septonexu. Vlastní sorbovaný roztok obsahoval 1,7.10⁻⁴ mol.l⁻¹ organického činidla PARu. U všech roztoků bylo pH upraveno na hodnotu 7. Po vlastní sorpci byly kolonky propláchnuty 10 ml destilované vody. K eluci sledovaných mikroelementů z povrchu sorbentu bylo použito 10 ml eluční směsi aceton + ethanol (1 : 1) v 0,1 mol.l⁻¹ HCl. Výsledky byly přepočteny na objem 1000 ml a porovnány jednak s výsledky získanými sorpcí 1000 ml bez přídavku standardu a stanovení na ICP-AES, a také s metodou přímého stanovení s přídavky standardu (bez sorpce). Výsledky jsou uvedeny v přehledné tabulce.

Tab. 5.10.2.-2: Srovnání koncentrací arsenu v μg.l⁻¹ (po předchozí oxidaci H₂O₂ za tepla) naměřených v eluátech po sorpci reálných vzorků vod z 250 ml roztoku (pro ICP-MS) a 1000 ml (pro ICP-AES) a stanovením přímo v roztoku vzorku metodou přídavku standardu (ICP-MS).

Typ vody	1000 ml roztoku ICP-AES	250 ml roztoku ICP-MS	přídavek stand. ICP-MS
pitná (Brněnská)	0,32 ± 0,12	0,25 ± 0,20	0,26 ± 0,06
říční (Svitava)	0,49 ± 0,16	0,40 ± 0,10	0,42 ± 0,09
minerální (Vincentka) ¹	0,36 ± 0,20	0,37 ± 0,15	0,32 ± 0,02
mořská (Středozevní m.) ¹	----- ²	0,64 ± 0,10	0,61 ± 0,05

¹ v přítomnosti 0,05mol.l⁻¹ EDTA jako maskovacího činidla

² nebylo možné sorpci provést ani v přítomnosti maskovacího činidla

Tab. 5.10.2.-3: Srovnání koncentrací antimonu v $\mu\text{g.l}^{-1}$ naměřených v eluátech po sorpci reálných vzorků vod z 250 ml roztoku (pro ICP-MS) a 1000 ml (pro ICP-AES) a stanovením přímo v roztoku vzorku metodou přidavku standardu (ICP-MS).

Typ vody	1000 ml roztoku ICP-AES	250 ml roztoku ICP-MS	přídavek stand. ICP-MS
pitná (Brněnská)	$0,38 \pm 0,15$	$0,36 \pm 0,14$	$0,34 \pm 0,12$
říční (Svitava)	$0,75 \pm 0,14$	$0,67 \pm 0,10$	$0,72 \pm 0,06$
minerální (Vincentka)*	$0,83 \pm 0,20$	$0,87 \pm 0,11$	$0,81 \pm 0,06$
mořská (Středozevní m.)*	----- ²	$0,55 \pm 0,14$	$0,51 \pm 0,09$

* v přítomnosti $0,05\text{mol.l}^{-1}$ EDTA jako maskovacího činidla

² nebylo možné sorpci provést ani v přítomnosti maskovacího činidla

Tab. 5.10.2.-4: Srovnání koncentrací selenu v $\mu\text{g.l}^{-1}$ naměřených v eluátech po sorpci reálných vzorků vod z 250 ml roztoku (pro ICP-MS) a 1000 ml (pro ICP-AES) a stanovením přímo v roztoku vzorku metodou přidavku standardu (ICP-MS).

Typ vody	1000 ml roztoku ICP-AES	250 ml roztoku ICP-MS	přídavek stand. ICP-MS
pitná (Brněnská)	$1,30 \pm 0,11$	$1,26 \pm 0,20$	$1,22 \pm 0,21$
říční (Svitava)	$0,83 \pm 0,19$	$0,77 \pm 0,13$	$0,71 \pm 0,08$
minerální (Vincentka)*	$1,41 \pm 0,15$	$1,40 \pm 0,15$	$1,46 \pm 0,46$
mořská (Středozevní m.)*	----- ²	$2,21 \pm 0,21$	$2,18 \pm 0,31$

* v přítomnosti $0,05\text{mol.l}^{-1}$ EDTA jako maskovacího činidla

² nebylo možné sorpci provést ani v přítomnosti maskovacího činidla

Tab. 5.10.2.-5: Srovnání koncentrací telluru v $\mu\text{g.l}^{-1}$ naměřených v eluátech po sorpci reálných vzorků vod z 250 ml roztoku (pro ICP-MS) a 1000 ml (pro ICP-AES) a stanovením přímo v roztoku vzorku metodou přidavku standardu (ICP-MS).

Typ vody	1000 ml roztoku ICP-AES	250 ml roztoku ICP-MS	přídavek stand. ICP-MS
pitná (Brněnská)	$0,30 \pm 0,25$	$0,30 \pm 0,12$	$0,27 \pm 0,05$
říční (Svitava)	$0,20 \pm 0,14$	$0,18 \pm 0,09$	$0,14 \pm 0,02$
minerální (Vincentka)*	$0,19 \pm 0,20$	$0,14 \pm 0,14$	$0,11 \pm 0,03$
mořská (Středozevní m.)*	----- ²	$0,91 \pm 0,16$	$0,84 \pm 0,06$

* v přítomnosti $0,01\text{mol.l}^{-1}$ EDTA jako maskovacího činidla

² nebylo možné sorpci provést ani v přítomnosti maskovacího činidla

6. ZÁVĚR

Práce byla zaměřena na stanovení anorganických forem arsenu, antimonu, selenu a telluru ve vzorcích vod, s použitím metod ICP-MS a ICP-AES v kombinaci s prekoncentrací na pevných sorbentech. Koncentrační zastoupení těchto prvků v přírodních vodách je však často pod mezí detekce analytických metod a proto bylo nutné před jejich stanovením provést kvantitativní prekoncentraci. V neutrálním a alkalickém prostředí se sledované mikroelementy vyskytují ve formě svých anionů, které vytváří iontové asociáty a komplexy s kationtovými tenzidy a vybranými organickými činidly. Retence iontových asociátů a komplexů na povrchu modifikovaného silikagelu byla základním předpokladem práce. V průběhu prekoncentračního procesu dochází nejen ke zkoncentrování sledovaných mikroelementů, ale také k separaci a eliminaci doprovodných iontů resp. solí v matici, které mohou rušit vlastní stanovení na ICP.

Pozornost byla věnována optimalizaci podmínek měření jak na ICP-AES tak na ICP-MS, kdy přítomnost tenzidů a organických komplexačních činidel výrazně ovlivňovala intenzitu signálu. Výrazně se uplatňovaly kationtové tenzidy, kdy vlivem nižšího povrchového napětí kapaliny ve zamlžovací komoře, docházelo ke vnášení většího množství roztoku do plazmového výboje za jednotu času, a tím ke zvýšení intenzity výsledného signálu. Tento fakt hrál důležitou roli při tvorbě kalibračních systémů, kdy bylo třeba dbát, aby kalibrační roztoky obsahovaly přibližně stejnou koncentraci organického činidla a tenzidu jako analyzované roztoky po odpaření.

S přihlédnutím ke směrnícím kalibračních křivek, k průběhu spekter a množství potenciálních interferentů byly pro měření na ICP-AES použity následující vlnové délky: pro arsen vlnová délka 228,8 nm, pro antimon 231,1 nm, selen 196,0 nm a tellur 214,2 nm. Pro správné měření na ICP-MS spektrometru byl základním předpokladem výběr vhodných izotopů jednotlivých prvků v příslušných měřicích modech a jejich příslušných vnitřních standardů. Po proměření kalibrací na ICP-MS byly s přihlédnutím k citlivosti, polyatomickým interferencím a zastoupení izotopu byly vybrány pro jednotlivé prvky nejvhodnější izotopy a to: ^{75}As v heliovém modu, ^{82}Se , ^{121}Sb a ^{125}Te v normálním modu. Jako vhodný vnitřní standard bylo navrženo ^{72}Ge měřené v normálním modu pro ^{82}Se a tentýž izotop pro ^{75}As měřený však stejně jako As v heliovém modu. Pro ^{121}Sb a ^{125}Te byl navržen ^{209}Bi měřený v normálním modu.

Pro každou metodu vypočteny teoretické a reálné meze detekce pro jednotlivé prvky podle IUPACu, Grahama a Millera. Pro metodu ICP-AES byly teoretické meze detekce 0,202 – 0,409 mg.l⁻¹ pro arsen, 0,204 – 0,499 mg.l⁻¹ pro antimon, v případě selenu byly meze detekce 0,131 – 0,501 mg.l⁻¹ a u telluru 0,212 – 0,529 mg.l⁻¹. Pro arsen byly teoretické meze detekce na ICP-MS stanoveny v rozmezí 0,032 – 0,096 µg.l⁻¹, 0,027 – 0,081 µg.l⁻¹ pro antimon, 0,025 – 0,080 µg.l⁻¹ pro selen a pro tellur v intervalu 0,030 – 0,091 µg.l⁻¹. Pro reálné vzorky byly meze detekce na ICP-AES v případě arsenu 0,390 – 0,690 mg.l⁻¹, pro antimon 0,310 – 0,416 mg.l⁻¹, selen 0,210 – 0,520 mg.l⁻¹ a v případě telluru pak 0,349 – 590 mg.l⁻¹. Na ICP-MS byly pro reálné vzorky vod zjištěny meze detekce 0,033 – 0,102 µg.l⁻¹ pro arsen, 0,012 – 0,050 µg.l⁻¹ pro antimon, v případě selenu 0,040 – 0,063 µg.l⁻¹ a 0,020 – 0,047 pro tellur.

Při studiu mechanismu sorpčního procesu na modifikovaném silikagelu bylo dokázáno, že na procesu se podílejí oba předpokládané základní děje. Jednak přímá interakce iontového asociátu z roztoku, vyvolaná elektrostatickou přitažlivostí dipólových momentů na základě van der Waalsových interakcí, a dále interakce primárně dynamicky vázaného

kationtového tenzidu na sorbentu s aniontovými komplexy v roztoku (interakční mechanismus).

Optimalizace podmínek sorpce na sorbentech Separon SGX C18, SGX C8, SGX NH₂, SGX CN, SGX RPS a SGX Phenyl byla studována z 50 ml roztoku o pH 7 obsahujícího 0,2 mg.l⁻¹ (po zkoncentrování v 10 ml roztoku eluátu 1 mg.l⁻¹) každého sledovaného mikroelementu. Jednotlivé sorbenty byly primárně kondicionovány 10 ml destilované vody a 10 ml 0,005mol.l⁻¹ roztokem kationtového tenzidu Septonexu, při jehož samotném použití se pohybovala návratnost pro sorbent Separon SGX C18, SGX C8 pro Sb (III), Se(IV) a tellur (IV) v rozmezí 90 -95 %, pro As(III) pouze kolem 60%. Po oxidaci As(III) na As(V) 50%tním H₂O₂ za tepla účinnost sorpčního procesu vzrostla k 90 %. Na sorbentu Separon SGX CN se návratnosti pro jednotlivé prvky při tomto způsobu kondicionace pouze do 50 % pro všechny sledované prvky. V případě Separonu SGX NH₂ byla účinnost sorpce 20 % pro As (III), do 40 % pro Se(IV) a kolem 80 % pro Sb(III) a Te(IV). Jako nevhodný se jevil sorbent Separon SGX RPS (návratnost maximálně 20 %) a Separon SGX Phenyl (do 50 %). Přítomnost tenzidu přímo ve vlastním sorbovaném roztoku způsobovala zapěnění kolonek a tím jejich zneprůchodnění, při sebemenším nasátí vzduchu. Po vlastní sorpci byly kolony se sorbentem vždy propláchnuty 10 ml destilované vody. Kromě tenzidu Septonexu byly rovněž testovány další tenzidy v koncentraci 0,005mol.l⁻¹. Zefiramin byl testován pouze v koncentraci 5.10⁻⁴ mol.l⁻¹ která však nebyla dostatečná pro kvantitativní sorpci. Při vyšších koncentracích u tohoto tenzidu docházelo již při přípravě roztoků k jejich zakalení a sorpce nebyla tedy prováděna. Také použití aniontového a neiontového tenzidu se ukázalo jako neefektivní. Sorpce v těchto dvou případech probíhala pouze ze 70 %.

Protože retence iontových asociátů sledovaných mikroelementů nebyla při použití kationtového tenzidu kvantitativní byla ověřována možnost sorpce v přítomnosti vybraných organických komplexních činidel. Nejlépe se osvědčilo použití 4-(2-pyridylazo)resorcinol (PAR) v neutrálním prostředí v koncentracích 1,68.10⁻⁴ – 3,34.10⁻⁴ mol.l⁻¹, kdy účinnost sorpčního procesu na Separonu SGX C18, C8, CN a RPS byla kvantitativní pro všechny sledované prvky (pro arsen po jeho oxidaci). Na sorbentu SGX NH₂ byla retence kvantitativní pro tellur a antimon, v případě selenu je do 80 %, u As(III) do 60 % As (V) maximálně 90 %. Použití PARu na Separonu SGX Phenyl vedlo k retenci pouze z 20 % u Te(IV), 60 % pro As(V) a 80 % u Sb(III) a Se(IV). Kvantitativní sorpční proces byl také při použití 2,77.10⁻⁴ mol.l⁻¹ 8-HQS na sorbentech Separon SGX C18, SGX C8 a SGX RPS pro všechny sledované prvky (pro arsen po oxidaci) na Separonu SGX NH₂, SGX CN a SGX Phenyl se pak návratnosti pohybovaly od 60 – 90 %.. V případě 6,25.10⁻⁴ mol.l⁻¹ Pyrokatecholu byla retence kvantitativní pouze na Separonu SGX C18 a SGX C8, na sorbentu SGX RPS do 90 %. U ostatních typů sorbentů se pohybovala od 50 – 80 %. Použití některých thiosloučenin jako komplexačních činidel se ukázalo jako neefektivní a to zejména pro 5,24.10⁻⁴ mol.l⁻¹ thiomochovinu a 2,45.10⁻⁴ mol.l⁻¹ DDC, kdy se účinnost sorpčního procesu pohybovaly na Separonu SGX C18 a SGX C8 maximálně do 80 %, výraznější byla pouze na Separonu SGX RPS pro selen a antimon (90 %) a pro antimon a tellur na Separonu SGX NH₂. Na ostatních typech sorbentů byla retence sledovaných mikroelementů pouze do 70%. Z testovaných thiosloučenin se osvědčilo pouze použití 2,43.10⁻⁴ mol.l⁻¹ APDC, při jehož použití probíhala sorpce kvantitativně pro As(V), Sb(III), Se(IV) a Te (IV) (pro As(III) 60 %) na sorbentech Separonu SGX C18, C8, CN a RPS.

Podrobně byla studována závislost sorpční účinnosti na pH sorbovaného roztoku. Bylo prokázáno, že retence iontových asociátů a komplexů sledovaných mikroelementů se v kyselé oblasti pohybuje pro všechny sorbenty mezi 40 – 70 % a se zvyšujícím se pH roste. Maximální účinnosti bylo dosaženo při neutrálním a mírně zásaditým pH.

Sorpce byla efektivní při rychlosti průtoku roztoku $0,5 - 2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Jako optimální byla při všech sorpcích zvolena rychlost $1 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Se zvyšující se rychlostí průtoku docházelo k nedokonalé retenci a sledované prvky byly ze sorbentu vyplavovány. Při rychlostech $3 - 6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ klesla účinnost sorpčního procesu až o 30 %. Při vyšší rychlosti nebylo možné sorpci provést, protože tenzidy způsobovaly zapnění kolony, a tím její zneprůchodnění.

Optimálním elučním činidlem pro eluci iontových asociátů a komplexů ze všech výše uvedených typů sorbentů byla směs acetonu a ethanolu v poměru 1 : 1 v prostředí $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl. Tato směs byla použita nejen pro vynikající eluční účinnost, ale také pro nejlepší vlastnosti při odpařování (zachování čistoty eluátu po odpaření rozpouštědel a převedení do vodného roztoku). Eluce byla kvantitativní již při použití 4 – 5 ml směsi. Odpaření organických rozpouštědel proběhlo pod IR lampami s přidavkem $500 \mu\text{l}$ H_2O_2 (zachování čistoty eluátu). Odparek (cca 1 ml) byl převeden kvantitativně do 10ml odměrné baňky, doplněn destilovanou vodou.

Účinnost sorpčního procesu As(V), Sb(III), Se(IV) a Te(IV) byla pro sorbenty Separon SGX C18, SGX C8, SGX RPS a SGX Phenyl nezávislá na objemu sorbovaného roztoku. Retence byla kvantitativní pro objem 50 – 1000 ml. Lze tedy říci, že vazba iontových asociátů a komplexu sledovaných mikroelementů na sorbentu byla natolik silná, že nedocházelo k jejich vyplavení. Tak došlo až ke 100 násobnému zvýšení prekoncentračního faktoru a bylo možné použít metodu ICP-AES pro koncentrace sledovaných mikroelementů v $\mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ místo původních $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Také bylo umožněno stanovit jednotky $\text{ng} \cdot \text{l}^{-1}$ sledovaných prvků na ICP-MS. Tímto způsobem byly tedy stanoveny koncentrace mikroelementů, které se původně nalézaly pod mezí detekce přístrojů. Pro Separon SGX NH_2 a SGX CN byla retence kvantitativní do objemu 500 ml.

Okrajově byla také sledovaná možnost sorpce na silně bazickém aniontoměničči Separon SGX AX. Jako optimální postup se jevila primární aktivace sloupce sorbentu 10 ml $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl a její vypláchnutí před vlastní sorpcí 10 ml destilované vody. Sorpce probíhala se 100% návratností z roztoku 50 – 1000 ml obsahujícího $0,2 - 0,01 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ (po zkoncentrování $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) As(V), Sb(III), Se(IV) a Te(IV) bez přítomnosti organických činidel, při průtoku kapaliny rychlostí $1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Přítomnost organických činidel snižovala výtěžnost sorpčního procesu. Jako nejefektivnější eluční činidlo se v tomto případě osvědčila 3 a $5 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl.

Vzhledem k tomu, že optimalizovaný způsob sorpce měl být použit při sorpcích z reálných vzorků vod, byla ověřována možnost rušení sorpčního procesu makroelementy běžně přítomných ve vodách, jako je Na, K, Ca, Mg, Al a Fe. Bylo dokázáno že sorpce probíhá bez komplikací až do koncentrací $1000 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ sodíku a draslíku, $800 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ vápníku a hořčíku, zatímco již při velmi nízkých koncentracích hliníku a železa ($10 - 50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$) byl sorpční proces rušen a návratnosti sledovaných mikroelementů se pohybovaly maximálně do 40 %. Rovněž byl podrobně sledován vliv multikomponentního standardu, obsahujícího kromě výše uvedených makrokomponent také Cd, Co, Cr, Cu, Mn, Ni, Pb, V a Zn. V tomto případě byl zaznamenán pokles návratností již při koncentraci $50 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$. Jako maskovací činidlo se osvědčila $0,01 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ EDTA.

Optimalizovaný postup sorpce byl aplikován nejprve na modelové vzorky vod, jejichž obsah doprovodných prvků běžně přítomných ve vodách odpovídal dále měřeným reálným vzorkům. Sorpce byla kvantitativní na Sorbentech Separon SGX C18, SGX CN, SGX RPS z 250 ml roztoku po předchozí aktivaci sorbentu 10 ml destilované vody a 10 ml $0,005 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ roztokem kationtového tenzidu Septonexu. Vlastní sorbovaný roztok obsahoval sledované

mikroelementy o koncentraci $0,04 \text{ mg.l}^{-1}$ pro závěrečné stanovení na ICP-AES a $0,04 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ pro finální stanovení pomocí ICP-MS (faktor nabohacení 25) a $1,68 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$ PARu. Po sorpci roztoku byl sorbent vždy propláchnut 10 ml destilované vody. Jako eluční činidlo byla použita směs aceton + ethanol (1 : 1) v 1 mol.l^{-1} HCl. Sorpce modelových vzorků vod byla také kvantitativní z 250 ml roztoku na aniontoměniči Separon SGX AX po jeho primární kondicionaci 10 ml $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ HCl a jejím vypláchnutí před vlastní sorpcí 10 ml destilované vody. Sorbovaná koncentrace sledovaných mikroelementů byla $0,04 \text{ mg.l}^{-1}$ pro ICP-AES a $0,04 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ pro ICP-MS. Sorpce modelové vody pitné a povrchové probíhala bez použití maskovacího činidla, při sorpci modelové vody minerální a mořské bylo nutné z důvodu vysoké koncentrace makroelementů, použít $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ EDTA k maskování.

Sorpce reálných vzorků vod byla prováděna vždy simultánně pro 3 vzorky (statistické vyhodnocení podle Dean a Dixona) na sorbentu Separon SGX C18. Kondicionováno bylo 10 ml destilované vody a 10 ml $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonexu. Eluováno bylo směsí aceton + ethanol (1 : 1) v 1 mol.l^{-1} HCl. Vlastní sorpce probíhala pro stanovení závěrečnou metodou ICP-AES z 1000 ml roztoku bez přídavků sledovaných mikroelementů, pouze s přídavkem organického činidla PARu. Na závěr byla kolonka se sorbentem promyta 10 ml destilované vody. Po eluci a odpaření organických rozpouštědel byl eluát převeden do 5ml baňky čímž došlo ke zvýšení prekoncentračního faktoru na 200. Postup byl aplikovaný na vybrané vzorky vod, kromě vody mořské, u které nebylo možné sorpci ani při použití EDTA jako maskovacího činidla realizovat z důvodu příliš vysokého obsahu matričních prvků. Pro závěrečném stanovení na ICP-MS byla sorpce prováděna za stejných podmínek pouze z 250 ml roztoku.

Hodnoty výsledných koncentrací sledovaných mikroelementů získané aplikací prekoncentračního postupu na Separonu SGX C18 a přepočítané na koncentraci jednotlivých prvků v původním roztoku se nacházeli v intervalu spolehlivosti hodnot, které byly naměřeny přímou metodou standardního přídavku

7. PŘEHLED LITERATURY

- [1] Greenwood N. N., Earnshaw A.: Chemie prvků II. Praha: Informatorium, 1993. 923 – 963 s. ISBN 80-85427-38-9.
- [2] Velišek J.: Chemie potravin II. Tábor: OSSIS, 1999. 94 – 107 s. ISBN 80-902391-4-5
- [3] Report of International Program Chem. Safety (ICPS), Environmental Health Criteria for Selenium [online]. 1987, [cit. 2007-09-23]. Dostupné z: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc58.htm>>
- [4] World Health Organisation, Guidelines for Drinking Water Quality Recommendations, 2nd ed., vol. 2, Inorganic constituents and physical parameters, Geneva, 1996. ISBN 92 4 154480 5.
- [5] Consumer Factsheet on Selenium, United States Environmental Protection Agency [online], [cit. 2006-10-01]. Dostupné z : <http://www.epa.gov/safewater/dwh/c-ioc/selenium.html>
- [6] Drinking Water Contaminants, United States Environmental Protection Agency [online], [cit. 2006-10-01]. Dostupné z : <<http://www.epa.gov/safewater/contaminants/index.html>>
- [7] Jursík F.: Anorganická chemie nekovů. Praha: VŠCHT, 2001. 100 – 176 s. ISBN 80-7080-417-3.
- [8] Greenwood N. N., Earnshaw A.: Chemie prvků I. Praha: Informatorium, 1993. 669 – 731 s. ISBN 80-85427-38-9.
- [9] Report of International Program Chem. Safety (ICPS), Environmental Health Criteria 224 – Arsenic and arsenic compounds [online]. 2001, [cit. 2007-09-23]. Dostupné z: <<http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc224.htm>>
- [10] U.S. Environmental Protection Agency, Interim Primary Drinking Water Standards, Arsenic and Clarifications to Compliance and New Source Contaminants Monitoring. *Federal Register*, 1975, vol. 40, s. 38887-38983.
- [11] Bencko V., Symon, K.: Health aspects of burning coal with a high arsenic content I. Arsenic in hair, urine, and blood in children residing in a polluted area. *Environmental Research*, 1977, vol. 13, s. 378-385.
- [12] Mandal B. K., Suzuki K. T.: Arsenic round the world: a review. *Talanta*, 2002, vol. 58, s. 201–235.
- [13] Filella M., Belzile N., Chen Y. W.: Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 2002, vol. 57, s. 125–176.
- [14] Bencko V., Cikrt M., Lener J.: Toxické kovy v pracovním a životním prostředí člověka. Praha: Avicenum, 1995. 48 – 72 s. 08-7169-150-X.
- [15] Tichý M.: Toxikologie pro chemiky, toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa. Praha: Karolinum, 1998. 61 s. ISBN 80-7184-625-2.
- [16] Paleček J., Palatý J.: Toxikologie, hygiena a bezpečnost práce v chemii. Praha: 1994. 31 s. ISBN 80-7080-203-0.
- [17] Matrká M., Rusek.: Průmyslová toxikologie, úvod do obecné a speciální toxikologie. Pardubice: 1994. 109 s. ISBN 80-85-113-85-6.
- [18] Vopršálová M., Žáčková P.: Základy toxikologie pro farmaceuty. Praha: Karolinum, 1996. 76 – 101 s. ISBN 80-7184-282-6.
- [19] Report of International Program Chem. Safety (ICPS), Environmental Health Criteria for Antimony and salts [online]. 2000, [cit. 2007-09-23]. Dostupné z: <<http://www.inchem.org/documents/pims/pharm/pmg678fr.htm>>

- [20] Baes J., Nessmer R. E., Wiley J. and sons: The hydrolysis of cations. N.York: Wiley, 1976. 366 – 395 s.
- [21] Meotti F. C., Borges V. C., Zeni G., Rocha J. B. T., Nogueira C. W.: Potential renal and hepatic toxicity of diphenyl diselenide, diphenyl ditelluride and Ebselen for rats and mice. *Toxicology Letters*, 2003, vol. 143, s. 9 – 16.
- [22] Rosini F., Nascentes C. C., Niera J. Y., N´obrega J. A.: Evaluation of selenium behavior in thermospray flame furnace atomic absorption spektrometry. *Talanta*, 2007, in press.
- [23] Pyrzynaska K., Drzewicz P., Trojanowicz M.: Preconcentration and separation of inorganic selenium species on activated alumina. *Analytica Chimica Acta*, 1998, vol. 363, s. 141 – 146.
- [24] Kubota T., Okutani T.: Determination of selenium content in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrometry after preconcentration with molybdate-form anion exchange resin. *Analytica Chimica Acta*, 1997, vol. 351, s. 319 – 324.
- [25] Sunderajan S., Udas A. C., Venkataramani B.: Characterization of arsenic (V) and arsenic (III) in water samples using ammonium molybdate and estimation by graphite furnace atomic absorption spectroscopy. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, vol. 149, no. 1, s. 238 – 242.
- [26] Michon J., Deluchat V., Al Shukry R., Dagot Ch., Bollinger J-C.: Optimization of a GFAAS method for determinativ of total inorganic arsenic in drinking water. *Talanta*, 2007 vol. 71, s. 479 – 485.
- [27] Garbo´s S., Rzepecka M., Bulskau E., Hulanicky A.: Microcolumn sorption of antimony III/ chelate for antimony speciation studiem. *Spectrochimica Acta Part B*, 1999, vol. 54, s. 873 – 881.
- [28] Belarra M. A., Belategui I., Lavilla I., Anzano J. M., Castillo J. R.: Screening of antimony in PVC by solid sampling-graphite furnace atomic absorption spektrometry. *Talanta*, 1998, vol. 46, s. 1265 – 1272.
- [29] Pedro J., Stripekis J., Bonvivardi A., Tudino M.: Thermal stabilization of tellurium in mineral acids solutions: Use of permanent modifiers for its determination in sulfur by GFAAS. *Talanta*, 2006, vol. 69, s. 199 – 203.
- [30] Cabon J. Y., Cabon N.: Determination of arsenic species in seawater by flow injection hydride generation in situ collection followed by graphite furnace atomic absorption spektrometry stability of As (III). *Analytica Chimica Acta*, 2000, vol. 481, s. 19 – 31.
- [31] Karthikeyan S., Prasada Rao T., Iyer C. S. P.: Determination of arsenic in sea water by sorbent extraction with hydride generation atomic absorption spektrometry. *Talanta*, 1999, vol. 49, s. 523 – 530.
- [32] Chamsaz M., Arbab-Zavar M. H., Nazari S.: Determination of arsenic by electrothermal atomic absorption spectrometry using headspace liquid phase microextraction after *in situ* hydride generation. *J. Anal. At. Spectrom*, 2003, vol. 18, s. 1279 – 1282.
- [33] Arab-Zavar M. H., Howard A. G.:Automated procedure for the determination of soluble arsenic using hydride generation atomic-absorption spectroscopy. *Analyst*, 1980, vol. 105, s. 744 – 750.
- [34] Niedzielskia P., Siepak M., Siepak J.:Comparison of modifiers for determination of arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectrometry with atomization in graphite tube or hydride generation and in-situ preconcentration in graphite tube. *Microchemical Journal*, 2002, vol. 72, s. 137–145.
- [35] Vuchkova L., Arpadjan S.: Behaviour of the dithiocarbamate complexes of arsenic, antimony, bismuth, mercury, lead, tin and selenium in methanol with a hydride generator. *Talanta*, 1996, vol. 43, s. 479 – 486.

- [36] Hung D. Q., Nekrassova O., Compton R. G.: Analytical methods for inorganic arsenic in water: a review. *Talanta*, 2004, vol. 64, s. 269 – 277.
- [37] Wake B. D., Bowie A. R., Butler C. V., Haddad P. R.: Modern preconcentration methods for the determination of selenium species in environmental water samples. *Trends in Analytical Chemistry*, 2004, vol. 23, s. 491 – 500.
- [38] Itoh K., Chikuma M., Nishimura M., Tanaka T., Tanaka M., Nakayama M., Tanaka H.: Determination of selenium(IV) and other forms of selenium dissolved in sea water by anion-exchange resin loaded with sulfonic acid derivative of bismuthiol-II and hydride generation atomic-absorption spektrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1989, vol. 333, s. 102 – 107.
- [39] Sturgeon R. E., Willie S. N., Berman S. S.: Preconcentration of selenium and antimony from seawater for determination by Graphite furnace Atomic absorption spectrometry., *Anal. Chem.*, 1985, vol. 57, s. 6 – 9.
- [40] Pyen G. S., Long S., Browner R. F.: System Optimization for the Automatic Simultaneous Determination of Arsenic, Selenium, and Antimony Using Hydride Generation Introduction to an Inductively Coupled Plasma, *Applied Spectroscopy*, vol. 40, s. 246-251 .
- [41] Jitmanee K., Oshima M., Motomizu S.: Speciation of arsenic (III) and arsenic (V) by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry coupled with preconcentration system. *Talanta*, 2005, vol. 66, s. 529 – 533.
- [42] Lopez-Moliner A., Echegoyen Y., Sipiera D., Castillo J. R.: Antimony (V) volatilization with bromide and determination by inductively coupled plasma atomic emission spektrometry. *Talanta*, 2005, vol. 66, s. 863 – 868.
- [43] Burguera M., Burguera J. L.: Analytical methodology for speciation of arsenic in environmental and biological symplex. *Talanta*, 1997, vol. 44, s. 158 1- 1604.
- [44] Kubota T., Okutani T.: Determination of selenium kontent in natural water by graphite furnace atomic absorption spektrometry after preconcentration with molybdate-form anion exchange resin. *Anal. Chim. Acta*, 1997, vol. 351, s. 319 – 324.
- [45] Balram V.: Characterization of Trace Elements in Environmental Samples by ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 1993, vol. 14, s. 174 – 179.
- [46] Dressler V. L., Pozebon D., Curtius A. J.: Determination of heavy metals by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation and preconcentration. *Spectrochimica Acta*, 1998, Part B, s. 1527 – 4539.
- [47] Feldmann I., Jakubowski N., Thomas C., Stuewer D.: Application of a hexapole collision and reaction cell in ICP-MS. Part II: Analytical figures of merit and first applications. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 1999, vol. 365, s. 422 – 428.
- [48] Ulrich N.: Speciation of antimony (III), antimony (V) and trimethylstiboxide by ion chromatogramy with inductively coupled plasma atomic emission spectrometric and mass spectrometric detection. *Analytica Chimica Acta*, 1998, vol. 259, s. 245 – 253.
- [49] B'Hymer C., Caruso J. A.: Review, Selenium speciation analysis using inductively coupled, plasma-mass spektrometry. *Journal of Chromatography A*, 2006, vol 1114, s. 1 – 20.
- [50] Jitmanee K., Teshima N., Sakai T., Grudpan K.: DRCTM ICP-MS coupled with automated flow injection systém with anion exchange minicolumns for determination of selenium coumpounds in water symplex. *Talanta*, 2007, vol. 73, s. 352 – 357.
- [51] Yu Ch., Cai Q., Guo Z. X., Yang Z., Soo-Beng K.: Inductively coupled plasma mass spectrometry study of the retention behavior of arsenic species on various solid phase extraction cartridges and its application in arsenic speciation. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, vol. 58. s. 1335–1349.

- [52] Hu Z., Gao S., Hu S., Juan H., Liu X., Liu Y.: Suppression of interferences for direct determination of arsenic in geological samples by inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2005, vol. 20, s. 1263 – 1269.
- [53] Cankur O., Yathavakilla S. K. V., Caruso J. A.: Selenium speciation in dill (*Anethum graveolens* L.) by ion paging reversed phase and cation exchange HPLC with ICP-MS detection. *Talanta*, 2006, vol. 70, s. 784 – 790.
- [54] Iserte L. O., Roig-Navarro A. F., Hernández F.: Simultaneous determination of arsenic and selenium species in phosphoric acid extracts of sediment samples by HPLC-ICP-MS. *Analytica Chimica Acta*, 2004, vol. 572, s. 97 – 104.
- [55] Ronkart S. N., Laurent V., Carbone P., Mabon N., Copin A., Barthe J-P.: Speciation of five arsenic species (arsenite, arsenate, MMAAV, DMAAV and AsBet) in different kind of water by HPLC-ICP-MS. *Chemosphere*, 2007, vol. 66, s. 738 – 745.
- [56] Morita Y., Kobayashi T., Kuroiwa T., Narukawa T.: Study on simultaneous speciation of arsenic and antimony by HPLC-ICP-MS. *Talanta*, 2007, vol. 73, s. 81 – 86.
- [57] Taboada-de la Calzada A., Villa-Lojo M. C., Beceiro-Gonzalez E., Alonoso-Rodríguez E., Prada-Rodríguez D.: Determination of arsenic species in environmental samples: use of the alga *Chlorella vulgaris* for arsenic (III) retention. *Trends in Analytical chemistry*, 1998, vol. 17, s. 167 – 175.
- [58] Cai Y., Cabafias M., Ferrhdez-Turiel J. L., Abalos M., Bayona J. M.: On-line preconcentration of selenium (IV) and selenium (VI) in aqueous matrices followed by liquid chromatography-inductively coupled plasma mass spectrometry determination. *Analytica Chimica Acta*, 1995, vol. 314, s. 183 – 192.
- [59] Krachler M., Emons H.: Speciation analysis of antimony by high-performance liquid chromatography inductively coupled plasma mass spectrometry using ultrasonic nebulization. *Analytica Chimica Acta*, 2001, vol. 429, s. 125 – 133.
- [60] Morita Y., Kobayashi T., Kuroiwa T., Narukawa T.: Study on simultaneous speciation of arsenic and antimony by HPLC-ICP-MS. *Talanta*, 2007, vol. 73, s. 81 – 86.
- [61] Guerin T., Astruc M., Batel A., Borsier M.: Multielemental speciation of As, Se, Sb and Te by HPLC-ICP-MS. *Talanta*, 1997, vol. 44, s. 2201 – 2208.
- [62] Taboada-de la Calzada A., Villa-Loji M. C., Beceiro-González E., Alonso-Rodríguez E., Prada-Rodríguez D.: Determination of arsenic species in environmental samples: use of the alga *Chlorella vulgaris* for arsenic (III) retention. *Trends in analytical chemistry*, 1998, vol. 17, s. 167 – 172.
- [63] Gosetti F., Frascarolo P., Polati S., Medana C., Gianotti V., Palma P., Aigotti R., Baicocchi C., Gennaro M. C.: Speciation of selenium in diet supplements by HPLC-MS/MS methods. *Food Chemistry*, 2007, vol. 105, s. 1738 – 1747.
- [64] De Gregori I., Quiroz W., Pinochet H., Pannier F., Potin-Gautier M.: Speciation analysis of antimony in marine biota by HPLC-(UV)-HG-AFS: Extraction procedures and stability of antimony species. *Talanta*, 2007, vol. 73, s. 458 – 465.
- [65] De Gregori I., Quiroz W., Pinochet H., Pannier F., Potin-Gautier M.: Simultaneous speciation analysis of Sb (III), Sb (V) and $(\text{CH}_3)_3\text{SbCl}_2$ by high performance liquid chromatography-hydride generation-atomic fluorescence spectrometry detection (HPLC-HG-AFS): Application to antimony speciation in sea water. *Journal of Chromatography A*, 2005, vol. 1091, s. 94 – 101.
- [66] Miravet R., López-Sánchez J. F., Rubio R.: New considerations about the separation and quantification of antimony species by ion chromatography-hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Chromatography A*, 2004, vol. 1052, s. 121 – 129.

- [67] Nakayama M., Tahala T., Tanaka M., Chikuma M., Itoh K.: Sequential collection of selenium (IV) and selenium (VI) by the use of an anion-exchange resin loaded with bismuthiol-II sulphonic acid. *Talanta*, 1987, vol. 34, s. 435 – 437.
- [68] Matusiewicz H., Krawczyk M.: Determination of tellurium by hydride generation with in situ trapping flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, vol. 62, s. 309 – 316.
- [69] Otruba V.: Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, Sborník příspěvků ze semináře, Masarykova univerzita v brně, 2001, ISBN 80-210-2713-4.
- [70] Sommer L.: Optická emisní spektrometrie v indukčně vázaném plazmatu a vysokoteplotních plamenech, Academia Praha, 1992, ISBN 80-200-0215-4
- [71] Křesťan V.: Analýza skelných materiálů a surovin pro jejich výrobu, kapitola 5.7, Kanický V.: Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES). Valašské Meziříčí: Práh, 2001. 409 – 477 s. ISBN 80-7252-057-1
- [72] Tanner S. D., Baranov V. I., Bandura D. R.: Reaction cells and collision cells for ICP-MS: a tutorial review. *Spectrochimica Acta Part B*, 2002, vol. 57, s. 1361 – 1452.
- [73] Jarvis K. E., Gray A. L., Houk R. S.: Handbook of Inductively coupled plasma Mass spectrometry. New York: Chapman and Hall. 1992
- [74] Olesik J. W.: Fundamental research in ICP-OES and ICP-MS. *Analytical Chemistry*, 1996, vol. 68, s. 469A – 474A.
- [75] Mihaljevič M., Strnad L., Šebek O.: Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chem. Listy*, 2004, vol. 98, s. 123 – 130.
- [76] What is SPE? [online]. 2001, [cit. 10.9.2007], dostupné z: <http://www.chem.agilent.com/cag/other/what_is_SPE.pdf>
- [77] The guide do SPE [online]. 2006, [cit. 10.9.2007], dostupné z: <<http://www.gilson.vom/PDFs/pdfid255.pdf>>
- [78] Bueno M., Potin-Gautier M.: Solid-phase extraction for the simultaneous preconcentration of organic (selenocystine) and inorganic [Se(IV), Se(VI)] selenium in natural waters. *Journal of Chromatography A*, 2002, vol. 963, s. 185 – 193.
- [79] Johansson K., Omenark U., Olm A.: Solid-phase extraction procedure for the determination of selenium by capillary gas chromatography. *Analytica Chimica Acta*, 1993, vol. 274, s. 129 – 140.
- [80] Afkhami A., Madrakian T.: Kinetic–spectrophotometric determination of selenium in natural water after preconcentration of elemental selenium on activated karbon. *Talanta*, 2002, vol. 58, s. 311 – 317.
- [81] Gómez-Ariza J. L., Pozas J. A., Giráldez I., Morales E.: Use of solid phase extraction for speciation of selenium compounds in aqueous environmental samples. *Analyst*, 1999, vol. 124, s. 75 – 78.
- [82] Lu C-Y., Yan X-P., Zhang Z-P., Wang Z-P., Liu L-W.: Flow injection on-line sorption preconcentration coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry using a polytetrafluoroethylene fiber-packed microcolumn for determination of Se (IV) in natural water. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2004, vol. 19, s. 277 – 281.
- [83] Örnemark U., Olin A.: Preconcentration and separation of inorganic selenium on Dowex 1x8 prior to hydride generation-atomic absorption spectrometry. *Talanta*, 1994, vol. 41, s. 67 – 74.
- [84] Ferri T., Sangiorgio P.: Determination of selenium speciation in river waters by adsorption on iron(III)-Chelex-100 resin and differential pulse cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*, vol. 321, s. 185 – 193.
- [85] Elleouet C., Quétel F., Madec C.: Determination of inorganic and organic selenium species in natural waters by cathodic stripping voltammetry. *Wat. Res.*, 1996, vol. 30, s. 909 – 914.

- [86] Bertolino F. A., Torriero A. A. J., Salina E., Olsina R., Martinez L. D., Raba J.: Speciation analysis of selenium in natural water using square-wave voltammetry after preconcentration on activated karbon. *Anal. Chim. Acta*, 2006, vol. 572, s. 32 – 38.
- [87] Pyrzynska K., Drzewicz P., Trojanowicz M.: Preconcentration and separation of inorganic selenium species on activated alumina. *Analytica Chimica Acta*, 1998, vol. 363, s. 141 – 146.
- [88] Mentasti E., Nicolotti A., Porta V., Sarzanini C.: Comparison of different pre-concentration methods for the determination of trace levels of arsenic, cadmium, copper, mercury, lead and selenium. *Analyst*, 1989, vol. 114, s. 1113 – 1117.
- [89] Saygi K. O., Melek E., Tuzen M., Soylak M.: Speciation of selenium (IV) and selenium (VI) in environmental samples by the combination of graphite furnace atomic absorption spectrometric determination and solid phase extraction on Diaion HP-2MG. *Talanta*, 2007, vol. 71, s. 1375 – 1381.
- [90] Kubota T., Kawakami A., sagara T., Ookubo N., Okutani T.: Determination of antimony content in natural water by graphite furnace atomic absorption spectrometry after collection as antimony(III)–pyrogallol complex on activated karbon. *Talanta*, 2001, vol. 53, s. 1117 – 1126.
- [91] Zhang L., Merita Y., Sakuragawa A., Isozaki A.: Inorganic speciation of As (III, V), Se (IV, VI) and Sb(III, V) in natural water with GF-AAS using solid phase extraction technology. *Talanta*, 2007, vol. 72, s. 723 – 729.
- [92] Jitmanee K., Oshima M., Motomizu S.: Speciation of arsenic (III) and arsenic (V) by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry coupled with preconcentration system. *Talanta*, 2005, vol. 66, s. 529 – 533.
- [93] Zhang Q., Minami H., Inoue S., Atsuya I.: Differential determination of trace amounts of arsenic (III) and arsenic (V) in seawater by solid sampling atomic absorption spectrometry after preconcentration by coprecipitation with a nickel–pyrrolidine dithiocarbamate komplex. *Analytica Chimica Acta*, 2004, vol. 508, s. 99 – 105.
- [94] Dressler V. L., Pozebon D., Curtius A. J.: Determination of heavy metals by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation and preconcentration. *Spectrochimica Acta Part B*, 1998, s. 1527 – 1539.
- [95] Erdem A., Erogou A. E.: Speciation and preconcentration of inorganic antimony in waters by Duolite GT-73 microcolumn and determination by segmented flow injection-hydride generation atomic absorption spectrometry (SFI-HGAAS). *Talanta*, 2005, vol. 68, s. 86 -92.
- [96] Bartušek M.: Chelation of metal anions with organic hydroxyl compounds in water solutions, *Folia Fac. Sci. Nat. Univ. Purk. Brun.*, 1984, *Chemia* 16, Part 25.
- [97] Byrko V. M.: *Dithiokarbamaty*. Nauka, Moskva, 1984.
- [98] Langová-Hniličková M., Sommer L.: The coordination and analytic chemistry of n-heterocyclic azo dyes, *Folia Fac. Sci. Nat. Univ. Purk. Brun.*, 1968, *Chemia* 6, Part 9.
- [99] Meinke W. W., Tailor J. K.: *Analytical Chemistry: Key to Progress on National Problemes*. Chapter 7, Carpenter J. H.: *Problems in applications of analytical chemistry to oceanography*. Washington, D.C., National Burelu of Standard, 1972
- [100] Přehled produktů spol. Tessek s r.o., [cit. 2005-10-01], dostupné z <www.tessek.com>
- [101] Dean R. B., Dixon W. J.: Simplified statistics for small numbers of observations. *Anal.Chem.*, 1951, vol. 23, s. 636 – 638.
- [102] ČSN ISO 8466: Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik, Český normalizační institut 1993, Ev. č. # 01 75 7031
- [103] IUPAC, Guidelines for data acquisition and data duality evaluation in environmental chemistry. 1980, *Analytical Chemistry*, vol. 52, s. 2242 – 2249.

- [104] Graham R.C.: Calculation of Detection Limits from a Calibration Curve, 1993, *Data Analysis for the Chemical Sciences*, s. 268 – 271.
- [105] Miller J. N., Miller C.: Statistics and chemometrics for analytical chemistry. Pearson Education Limited, 2005, 107 – 124.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

8-HQS	8-hydroxychinolin-5-sulfonová kyselina
APDC	pyrrolidindithioát amonný
Brij 35	polyoxyethylen-23-dodecyletheru
CCD	charge-coupled device
CID	charge-injection device
CRC	kolizně reakční cela
CTD	charge transfer device
DDC	diethyldithiokarbaminan sodný
DDHS	dodecylhydrogensíran sodn
DV	destilovaná voda
EDTA	kyselina ethylendiamintetraoctová
ICP-AES	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ORS	octapole reaction system
PAR	4-(2-pyridylazo)resorcinol
PDA	photodiode array
PYR	1,2-dihydroxybenzen (Pyrokatechol)
SPE	solid phase extraction
Sptx	1 – ethoxycarbonylpentadecyltrimethylamonium bromid
THU	thiomočovina
Zef	benzyldimethyltetradecylamonium chlorid

9. PŘÍLOHY

9.1. Životopis

Osobní údaje

Příjmení, Jméno URBÁNKOVÁ Kristýna
Adresa Tábořská 66, 615 00, Brno
Telefon +420 605 116 882
E-mail urbankova@fch.vutbr.cz
Státní příslušnost česká
Datum narození 01.04.1981

Vzdělání, odborná příprava a školení

1995 – 1996 Střední průmyslová škola textilní, Brno

1996 – 2000 Gymnázium Brno, Tábořská 185

2000 – 2005 Inženýrské studium
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
obor Chemie a technologie ochrany životního prostředí
ukončeno státní závěrečnou zkouškou s prospěchem výborně
Diplomová práce na téma Mikrostanovení thallia ET-AAS a ICP-AES
po předchozí prekoncentraci na modifikovaném silikagelu

2005 – dosud Postrgraduální studium
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
obor Chemie a technologie ochrany životního prostředí

2006 – 2007 Doplnující pedagogické studium
Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební
ukončeno státní závěrečnou zkouškou

Pracovní zkušenosti

srpen 2008 – dosud Výzkumný ústav stavebních hmot, Brno
Odborný pracovník III laboratoře analytické chemie, metrolog

2005 – 2007 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
ústav Chemie a technologie ochrany životního prostředí
pedagog, částečný úvazek

9.2. Přehled publikační činnosti

1. Urbánková K., Sommer L.: Příspěvek k analytické chemii thallia. *Mikroelementy* 2006, 3 – 5. 9. 2006. Sborník přednášek, str. 31 – 35. ISBN 80-86380-35-1.
2. Urbánková K.; Sommer, L.: Microdetermination of Thallium with ET-AAS and ICP-AES after previous preconcentration on modified silica. EMEC 2006, The Book of Abstracts, Brno, 2006, p. 223 - 223. ISBN 80-214-3320-5.
3. Urbánková K., Sommer L.: The microdetermination of Thallium with ICP-AES after previous preconcentration on modified silica. Celofakultní kolo soutěže prací studentů doktorských studijních programů o cenu děkana FCH VUT v Brně, 2007, Sborník příspěvků, ISBN 80-214-3555-1
4. Urbánková K., Sommer L.: Solid phase extraction of arsenic, antimony, selenium and tellurium on silica-based anionic exchanger for their determination by inductively coupled plasma emission spectrometry. ISEAC 2008, The Book of Abstracts, p. 330. ISBN 978-83-925754-4-3.
5. Urbánková K., Sommer L.: The microdetermination of thallium by ICP-AES after previous preconcentration on modified silica. Comparison with integrated-platform graphite atomic absorption spektrometry. *Microchimica Acta*, 2008, vol. 162, p. 127 – 132. ISSN 0026-3672.
6. Urbánková K., Sommer L., Machát J.: Multicomponent microdetermination of arsenic, antimony, tellurium, selenium besides of thallium by ICP-MS in waters. 4th Meeting on Chemistry and Life, Brno, Chemické listy, 2008, v tisku.
7. Urbánková K., Sommer L., Moos M.: Separation and preconcentration of arsenic, antimony, selenium and tellurium on modified silicagels for their determination by ICP-AES. 4th Meeting on Chemistry and Life, Brno, Chemické listy, 2008, v tisku.
8. Moos M., Sommer L., Urbánková K.: Determination of uranium by ICP-AES usány preconcentration on macroporous sorbents modified with surfactant and organic reagent. . ISEAC 2008, The Book of Abstracts, p. 329. ISBN 978-83-925754-4-3.

9.3. Přehled absolvovaných seminářů a konferencí

Mikroelementy (Medlov, 2006)

7th European Meeting on Environmental Chemistry (Brno, 2006)

35th International symposium on environmental analytical chemistry (Polsko, Gdansk, 2008)

4th Meeting on Chemistry and Life (Brno, 2008)