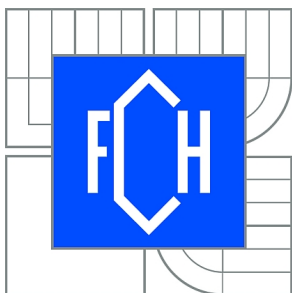




VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

STUDIUM MINIATURNÍCH ZAŘÍZENÍ PRO KOLEKCI HYDRIDOTVORNÝCH PRVKŮ V ATOMOVÉ SPEKTROSKOPII

INVESTIGATION OF MINIATURE DEVICES FOR COLLECTION OF HYDRIDE FORMING
ELEMENTS IN ATOMIC SPECTROMETRY METHODS

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. PAVEL KREJČÍ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

doc. RNDr. BOHUMIL DOČEKAL, CSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně
Fakulta chemická
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

Zadání dizertační práce

Číslo dizertační práce:	FCH-DIZ0038/2010	Akademický rok: 2010/2011
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	Ing. Pavel Krejčí	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (P2805)	
Studijní obor:	Chemie životního prostředí (2805V003)	
Vedoucí práce	doc. RNDr. Bohumil Dočekal, CSc.	
Konzultanti:		

Název dizertační práce:

Studium miniaturních zařízení pro kolekci hydridotvorných prvků v atomové spektroskopii

Zadání dizertační práce:

Vývoj a testování miniaturních zařízení pro kolekci a atomizaci hydridotvorných prvků užitečných pro stanovení jejich stopových a ultrastopových koncentrací metodami atomové spektroskopie.

Termín odevzdání dizertační práce: 23.4.2011

Dizertační práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu dizertační práce. Toto zadání je přílohou dizertační práce.

Ing. Pavel Krejčí
Student(ka)

doc. RNDr. Bohumil Dočekal, CSc.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 30.8.2004

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Práce se zabývá studiem zachytu těkavých hydridů vybraných modelových prvků As, Se, Sb a Bi na prototypu miniaturního elektrotermického kolekčního zařízení, zhotoveného z tenkého pásku molybdenové fólie. Zachycený analyt byl následně odpařen a atomizován v miniaturním difúzním vodíkovém plaménku a detekován metodou atomové absorpční spektrometrie. V tomto uspořádání byly optimalizovány podmínky pro zachyt a následné odpaření jednotlivých analytů. S využitím dvoukanálového systému pro oddělené generování hydridů analytu a interferentu a výsledků termodynamických výpočtů byly objasněny vzájemné interference, které mohou nastávat v plynné fázi. Experimentálně byl prostudován vliv množství a typu permanentního modifikátoru (Rh, Pt, Ir) povrchu na účinnost kolekce. Změna mikrostruktury povrchu po nanesení modifikátoru byla sledována skenovacím elektronovým mikroskopem vybaveným energiově disperzním analyzátozem rtg. záření a systémem pro analýzu difrakce zpětně odražených elektronů. Pomocí radioizotopů byla stanovena účinnost zachytu a topografie rozložení analytu v prostoru kolekčního zařízení. Užitečnost popisované techniky pro praxi byla ukázána na příkladu stanovení stopových množství Sb v reálných vodných vzorcích. Po spojení kolekčního zařízení s atomizací a excitací odpařeného analytu v mikrovlnně indukovaném plazmatu a detekcí metodou AES byla potvrzena možnost multielementární analýzy. Výsledky disertační práce prokazují, že studované miniaturní kolekční zařízení je vhodné pro zachyt těkavých hydridů analytu a že může být využito v kombinaci s různými způsoby atomizace a detekce analytu v rozličných spektroskopických metodách.

KLÍČOVÁ SLOVA

antimon, arsen, bismut, selen, generování hydridů, zachyt hydridotvorných prvků, miniaturní kolekční zařízení, atomová spektrometrie

ABSTRACT

Capability of a prototype of miniature collection device based on a strip of the molybdenum foil for collecting hydride forming elements (As, Se, Sb and Bi) was studied. The device was combined with a miniature hydrogen diffusion flame for detection by atomic absorption spectrometry. The conditions for trapping and subsequent vaporization of analytes of interest were optimized. A twin-channel hydride generation system was used for study of mutual interference effects of co-generated hydride forming elements. The influence of modification of the molybdenum surface with noble metals - Rh, Pt and Ir on trapping and vaporization processes was also studied and changes of microstructure of the foil surface after modification were investigated using scanning electron microscope equipped with energy dispersive x-ray analyzer and electron backscattered diffraction system. Complementary radiotracer and radiography experiments were performed in order to determine trapping efficiency and to assess the spatial distribution of collected analytes within the device. Practical application of the method was demonstrated on determination of antimony in water samples at trace level. Possibility of multi-element analysis was demonstrated by combining the collection device with atomization and excitation of the analyte in microwave induced plasma and with detection by atomic emission spectrometry method. The results of the experiments proved that tested miniature collection device is capable of trapping analytes that form volatile hydrides. This device can be coupled to various types of atomizers, typically used in spectrometry methods. Thus, very sensitive and specific detection of hydride forming elements can be performed.

KEYWORDS

antimony, arsenic, bismuth, selenium, hydride generation, trapping of hydride forming elements, miniature collection device, atomic spectrometry

KREJČÍ, P. *Studium miniaturních zařízení pro kolekci hydridotvorných prvků v atomové spektroskopii*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 130 s. Vedoucí dizertační práce doc. RNDr. Bohumil Dočekal, CSc.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem dizertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Dizertační práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího dizertační práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych na tomto místě poděkoval svému školiteli Doc. RNDr. Bohumilu Dočekalovi, CSc. za zodpovědné vedení, odborné rady a všestrannou pomoc. Dále patří mé poděkování všem kolegům, především RNDr. Zuzaně Furdíkové, Ph.D., RNDr. Janu Kratzerovi, Ph.D. a RNDr. Milanu Svobodovi, CSc. za jejich pomoc při provádění náročných experimentů. Současně děkuji pracovníkům Ústavu analytické chemie AVČR, v.v.i. a Ústavu chemie a technologie ochrany životního prostředí Fakulty chemické VUT v Brně za jejich vstřícnost a odborné rady.

Za morální podporu děkuji manželce a rodičům.

OBSAH

1. ÚVOD	9
2. TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1 Charakteristika a význam stanovení vybraných hydridotvorných prvků	10
2.1.1 Arsen	10
2.1.2 Selen	11
2.1.3 Antimon	12
2.1.4 Bismut	12
2.2 Technika generování těkavých hydridů	14
2.2.1 Předúprava vzorku a možnost určení specií As a Sb	14
2.2.2 Uvolnění hydridu ze vzorku	14
2.2.3 Transport hydridu uvolněného z reakční směsi	15
2.2.4 Způsoby generování hydridů	16
2.2.4.1 <i>Kontinuální a injekční generování</i>	16
2.2.4.2 <i>Dávkové generování</i>	20
2.2.4.3 <i>Elektrochemické generování hydridů</i>	20
2.2.5 Atomizace hydridů	20
2.2.5.1 <i>Difúzní vodíkový plamének</i>	21
2.2.5.2 <i>Grafitové atomizátory pro AAS a "in situ" kolekce</i>	21
2.2.5.3 <i>Křemenné atomizátory pro AAS</i>	21
2.2.5.4 <i>Plazma vzácného plynu</i>	24
2.2.6 Interference	24
2.2.6.1 <i>Interference při přípravě vzorku</i>	24
2.2.6.2 <i>Interference při generování</i>	24
2.2.6.3 <i>Interference při atomizaci</i>	25
2.3 Kolekce hydridů	26
2.3.1 Kolekce vymrazováním („cryotrapping“)	26
2.3.2 Kolekce na křemenném povrchu – křemenné pasti	27
2.3.3 „In situ“ kolekce v grafitových atomizátorech pro ET AAS	29
2.3.4 Elektrotermické vaporizátory pro ICP a MIP	30
2.3.5 Miniaturní kolekční zařízení	31
2.3.5.1 <i>Wolframová spirálka</i>	32
2.3.5.2 <i>Molybdenový plíšek</i>	32
3. CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE	33
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
4.1 Chemikálie a vzorky	34
4.2 Přístroje a zařízení	34
4.2.1 Aparatura pro generování hydridů	34
4.2.2 Prototyp miniaturního kolekčního zařízení	36

4.2.3 Instrumentace AAS	37
4.2.4 Instrumentace MIP AES	37
4.2.5 Instrumentace pro radioizotopová měření	39
4.2.6 Elektronová mikroskopie	40
4.2.7 Termodynamické výpočty	40
4.3 Pracovní postup	40
4.3.1 Měření s kontinuálním způsobem generování	40
4.3.2 Měření s injekčním způsobem generování	41
4.3.3 Měření s radioizotopy	43
4.3.4 Analýza reálných vzorků za účelem stanovení množství antimonu	43
5. VÝSLEDKY A DISKUSE	45
5.1 Měření se stanovením analytu metodou AAS	45
5.1.1 Optimalizace parametrů detekčního systému	45
5.1.1.1 <i>Profil rozložení volných atomů analytu v miniaturním difúzním plaménku</i>	45
5.1.1.2 <i>Vliv průtoku vodíku přidávaného pro podporu difúzního plaménku</i>	47
5.1.1.3 <i>Optimalizace nastavení šířky vstupní štěrbinu monochromátoru spektrometru</i>	48
5.1.2 Studium zachytu těkavých hydridů As, Se, Sb a Bi na povrchu molybdenového plíšku	50
5.1.2.1 <i>Vliv teploty povrchu plíšku na míru zachytu analytu</i>	50
5.1.2.2 <i>Optimalizace teploty potřebné pro odpaření zachyceného analytu</i>	50
5.1.2.3 <i>Vliv přítomnosti vodíku v ochranné atmosféře molybdenového plíšku na zachyt hydridu analytu</i>	53
5.1.2.4 <i>Vliv průtoku nosného plynu na zachyt hydridu analytu</i>	56
5.1.2.5 <i>Vliv vzdálenosti ústí přívodní kapiláry od povrchu plíšku</i>	56
5.1.2.6 <i>Vliv přídavku kyslíku do nosného plynu</i>	56
5.1.2.7 <i>Kalibrační křivky - izotermy zachytu</i>	58
5.1.2.8 <i>Vliv objemu roztoku vzorku</i>	60
5.1.2.9 <i>Shrnutí a diskuze výsledků experimentů se zachytem na nemodifikovaném povrchu molybdenového plíšku</i>	61
5.1.3 Studium vzájemných interferencí	62
5.1.3.1 <i>Interference při zachytu As</i>	62
5.1.3.2 <i>Interference při zachytu Se</i>	63
5.1.3.3 <i>Interference při zachytu Sb</i>	67
5.1.3.4 <i>Interference při zachytu Bi</i>	70
5.1.3.5 <i>Shrnutí a diskuze</i>	72
5.1.4 Vliv modifikace povrchu molybdenového plíšku na zachyt hydridů As, Se, Sb a Bi	73
5.1.4.1 <i>Vliv modifikace na zachyt arsanu a selanu</i>	77
5.1.4.2 <i>Vliv modifikace na zachyt stibanu</i>	77
5.1.4.3 <i>Vliv modifikace na zachyt bismutanu</i>	83

5.1.4.4	<i>Studium struktury molybdenového povrchu pomocí elektronové mikroskopie</i>	86
5.1.4.5	<i>Shrnutí a diskuze výsledků vlivu modifikátorů povrchu</i>	90
5.1.5	Stanovení účinnosti generování, transportu a záchytu hydridu analytu a studium rozložení analytu v prostoru kolekčního zařízení s využitím radioizotopů	91
5.1.6	Použití metody pro stanovení antimonu	93
5.1.6.1	<i>Doporučený postup stanovení Sb</i>	93
5.1.6.2	<i>Charakteristika metody stanovení Sb</i>	93
5.1.6.3	<i>Analýza certifikovaného vzorku mezilaboratorních porovnávacích testů</i>	94
5.1.6.4	<i>Analýza reálných vzorků</i>	94
5.2	Měření se stanovením analytu metodou AES	97
5.2.1	Stanovení As	97
5.2.2	Stanovení Se	98
5.2.3	Stanovení Sb	104
5.2.4	Stanovení Bi	104
5.2.5	Současné stanovení As a Sb	107
5.2.6	Shrnutí a diskuze výsledků dosažených při stanovení metodou AES	110
6.	ZÁVĚR	111
7.	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ	114
8.	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ	120
9.	PŘÍLOHY	121
9.1	Přehled aktivit vykonaných v průběhu doktorského studia	121
9.2	Přehled publikační činnosti	122
9.3	Životopis	130

1. ÚVOD

Prvky tvořící těkavé kovalentní hydridy - As, Bi, Ge, Pb, Se, Sb, Sn a Te, jsou v koncentracích na úrovni jednotek mg.kg^{-1} přirozenou součástí zemské kůry a jsou tedy charakteristické svojí přítomností prakticky ve všech složkách životního prostředí. S rozvojem průmyslových odvětví využívajících tyto prvky však vzrůstá také míra antropogenního znečištění životního prostředí. V důsledku emisí spojených s lidskou činností mohou koncentrace těchto prvků v některých oblastech až několikanásobně narůstat. Tento jev sebou přináší značnou míru rizika, neboť mnohé z hydridotvorných prvků a jejich sloučenin jsou známy svojí toxicitou pro lidský organismus již v malých dávkách. Proto je důležitý monitoring jejich výskytu ve složkách životního prostředí a především omezování emisí souvisejících s lidskou činností. Za tímto účelem platí celá řada nařízení a zákonů, které přísně omezují nejvyšší přípustné koncentrace většiny prvků z této skupiny. Například vyhláška Ministerstva Zdravotnictví ČR 252 / 2004 Sb [1], kterou se stanovují požadavky na pitnou a teplou vodu a rozsah a četnost její kontroly, stanovuje nejvyšší mezní hodnotu (NMH) pro výskyt arsenu v pitné vodě na koncentraci $10 \mu\text{g.dm}^{-3}$, antimonu na $5 \mu\text{g.dm}^{-3}$, olova na $10 \mu\text{g.dm}^{-3}$ a selenu na $10 \mu\text{g.dm}^{-3}$.

Stanovení takto nízkých koncentrací klade vysoké nároky na instrumentální techniku jak z hlediska dosažení nízkých limitů detekce, tak také s ohledem na výskyt případných interferenčních efektů. Proto se do popředí dostala technika generování hydridů v kombinaci s detekcí analytu metodami atomové spektrometrie a hmotnostní spektrometrie. Tato technika je založena na selektivním převedení analytu rozpuštěného v kapalně fázi vzorku na plynný nerozpustný hydrid pomocí vhodné chemické reakce a na následném transportu uvolněného hydridu proudem nosného plynu do atomizátoru. Tímto procesem lze docílit zkoncentrování a separace analytu od matrice vzorku, což pozitivně přispívá ke zvýšení citlivosti a k významnému potlačení interferencí při detekci analytu. Nespornou výhodou techniky generování hydridů je také poměrná jednoduchost a nízká cena potřebného vybavení.

Citlivost stanovení se může navíc ještě zvýšit kolekcí hydridu generovaného ze vzorku. V současné době je velice populární stanovení pomocí techniky generování hydridů ve spojení s detekcí metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (HG ET AAS) s „*in situ*“ kolekcí generovaného analytu v grafitovém atomizátoru. Tato metoda je po právu považována za jednu z nejvhodnějších pro stanovení stopových a ultrastopových množství hydridotvorných prvků. Má však také jednu nevýhodu. Tou je omezení detekce analytu pouze na metodu ET AAS. Navíc spektrometry pro ET AAS jsou poměrně masivní zařízení a nejsou dostupné vždy v každé laboratoři. Proto se nedávno začala zkoumat možnost kolekce hydridů na miniaturních elektrotermických zařízeních, které by bylo možné snadno kombinovat také s jinými způsoby atomizace (difúzními plaménky, křemennými atomizátory, multiatomizátorem, plazmaty) a detekce analytu v různých spektroskopických metodách vhodných pro stanovení hydridotvorných prvků (AAS, AFS, AES, MS).

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Charakteristika a význam stanovení vybraných hydridotvorných prvků

2.1.1 Arsen

Arsen a jeho sloučeniny můžeme nalézt prakticky ve všech složkách životního prostředí v důsledku přirozených přírodních procesů a antropogenní činnosti. V zemské kůře je arsen průměrně zastoupen v množství $2 - 5 \text{ mg.kg}^{-1}$. V přírodě se vyskytuje jak v anorganické formě převážně ve sloučeninách s kyslíkem, chlorem, či sírou, tak i v organické formě vázaný s uhlovodíky. Může nabývat oxidačních stavů $-III$, 0 , $+III$ a $+V$. Je obsažen v mnoha typech hornin a minerálů, především těch, které obsahují měď či olovo. Významný obsah arsenu byl zjištěn v některých druzích uhlí. Právě při spalování fosilních paliv a zpracování rud dochází k nežádoucím emisím arsenu ve formě popílku, odpadu a odpadních vod. Dříve se arsen používal ve významném množství jako součást pesticidních přípravků, což vedlo ke kontaminaci takto ošetřovaných půd. Dodnes se využívá při výrobě prostředků pro ochranu dřevěných materiálů proti hnilobě. Antropogenní emise arsenu tak bohužel stále významně převyšují přírodní zdroje. Arsen uvolněný do životního prostředí není odbouráván, může docházet pouze ke změně jeho formy, případně může být vázán na prachových částicích. Ke změnám formy dochází v důsledku reakcí s kyslíkem a dalšími molekulami přítomnými ve vzduchu, vodě a půdách, dále také působením bakterií přítomných v půdě a sedimentech, které jsou schopné přeměny anorganické formy arsenu na organickou.

Toxicita arsenu pro lidský organismus

Pro většinu populace je hlavním zdrojem arsenu potrava, pitná voda a vzduch. Velkým problémem je zamoření zdrojů pitné vody v oblastech spojených s těžbou a průmyslovým využitím arsenu (např. v Mexiku, Chile, Číně). Průměrná denní dávka arsenu (všech forem) přijatého orální cestou se odhaduje na $50 \text{ } \mu\text{g.den}^{-1}$ [2]. Toxicita jednotlivých forem se značně liší. Obecně se dá říci, že anorganické sloučeniny arsenu jsou více toxické než organické a zároveň sloučeniny trojmocného arsenu jsou více toxické než sloučeniny pětímocné.

Metabolismus anorganických sloučenin arsenu v lidském těle probíhá nejprve redukcí pětímocné formy As(V) na formu trojmocnou As(III) . Poté následuje oxidativní methylace trojmocné anorganické formy As(III) , která produkuje methylované formy. Schéma je následující: trihydrogenarseničná kyselina $\text{iAs(V)} \rightarrow$ trihydrogenarsenitá kyselina $\text{iAs(III)} \rightarrow$ methylarsenitá kyselina $\text{MAs(III)} \rightarrow$ dimethylarsenitá kyselina $\text{DMAs(III)} \rightarrow$ methylarseničná kyselina $\text{MAs(V)} \rightarrow$ dimethylarseničná kyselina $\text{DMAs(V)} \rightarrow$ oxid trimethylarseničný TMAOs .

K akutní intoxikaci může dojít buď orální, nebo inhalační expozicí. Akutní otrava se projevuje nejprve žaludeční nevolností, zvracením a průjmem, objevuje se také krev v moči a případně anurie, poté následuje šok a křeče. Poslední fází je kóma a smrt. Při testech akutní toxicity byla pro As_2O_3 u laboratorních myší při orální expozici zjištěna střední smrtelná koncentrace (LD_{50}) 26 mg na kilogram tělesné váhy (mg.kg^{-1}) [3]. U lidí se odhaduje, že již dávka $1 - 3 \text{ mg.kg}^{-1}$ může mít při orální intoxikaci smrtící následky [3]. Při inhalační expozici je smrtelná koncentrace pro lidský organismus odhadována na $25 - 50 \text{ } \mu\text{g.m}^{-3}$ [4].

Při chronickém působení arsenu dochází v první fázi k podráždění kůže, sliznic a zažívacího systému. Objevují se léze na kůži, hyperpigmentace či dermatitida. Pozorováno bylo též poškození jater, ledvin, cév, mozku a nervové soustavy a také poruchy endokrinního

systému, které vedou až k rozvoji cukrovky. Americká agentura pro ochranu životního prostředí (U.S. EPA) na základě testů uvádí nejnížší denní dávku při chronické expozici spojenou s nepříznivým účinkem (LOAEL) na hodnotu 14 μg na kg tělesné hmotnosti na den ($\mu\text{g/kg/den}$) [4]. Od této hodnoty byla odvozena referenční denní dávka pro lidský organismus (RfD) 0,3 $\mu\text{g/kg/den}$ [10].

Anorganický arsen je navíc klasifikován jako prokázaný lidský karcinogen [2, 3, 4, 5]. Tato klasifikace byla podložena několika epidemiologickými studiemi, které jasně dokazují zvýšený výskyt rakoviny plic u populace vystavené zvýšené inhalační expozici. Studie také ukazují zvýšený výskyt rakoviny vnitřních orgánů – jater, plic, ledvin a močového měchýře při zvýšené orální expozici, především v důsledku konzumace kontaminované pitné vody [3, 4, 5].

Krátkodobá expozice, které je člověk vystaven se dá určit stanovením arsenu v moči (expozice během posledních dvou dnů). Dlouhodobou expozici lze poté odhadnout ze stanovení anorganického arsenu ve vlasech, nebo nehtech ruky. Takto se dá stanovit expozice za uplynulých šest až dvanáct měsíců.

2.1.2 Selen

Relativní zastoupení selenu v zemské kůře je poměrně nízké, průměrná koncentrace je pouze 50 – 90 $\mu\text{g.kg}^{-1}$. V přírodě obvykle doprovází síru a tellur v jejich rudách. Je tedy obvykle získáván z odpadů po spalování síry při výrobě kyseliny sírové nebo ze zbytků po elektrolytické výrobě mědi ze sulfidických rud. Ve sloučeninách vystupuje v oxidačních stavech – II, + II, + IV a + VI. Může se vyskytovat jak ve formě anorganických, tak i organických sloučenin. Technologicky se selen využívá především ve výrobě fotočlánků.

Esenciální a toxikologické vlastnosti selenu pro lidský organismus

V nízkých dávkách je selen významným esenciálním prvkem a antioxidantem. Nízký příjem selenu v potravě nepříznivě ovlivňuje především kardiovaskulární systém a zvyšuje riziko infarktu myokardu a cévních onemocnění. Běžně dostupné potraviny obsahují především organické sloučeniny selenu, konkrétně ve formě selenových aminokyselin.

Selen je základní složkou antioxidačního enzymu glutationperoxidázy (GPx), která redukuje peroxid vodíku na vodu a také organické peroxidy, vznikající oxidací nenasycených mastných kyselin, na alkoholy a vodu. Podílí se také na funkci dalších enzymů. Nedávno byl potvrzen význam selenu při transportu elektronů v rámci biologických oxidací a mechanismu tkáňového dýchání. Selen, společně s vitamínem E, je také nezbytný pro správnou funkci lysosomálních membrán. Selen se také podílí na detoxikaci některých kovů (např.: kadmia, olova, rtuti).

Na druhou stranu ve vyšších dávkách selen vykazuje významné toxické účinky. Akutní intoxikace se projevuje nevolností, zvracením a průjmem. Při chronickém působení dochází k zánětům dýchacích cest, edémům plic, zvýšené krvácivosti, kožním změnám a k depresím. Ve vážných případech dochází k vypadávání vlasů a objevuje se cirhóza jater [11,12]. U.S. EPA na základě výsledků testů uvádí nejnížší denní dávku při chronické expozici spojenou s nepříznivým účinkem (LOAEL) 23 $\mu\text{g/kg/den}$ [13] a od této hodnoty odvozenou referenční denní dávku pro lidský organismus (RfD) 5 $\mu\text{g/kg/den}$ [13]. Optimální dávka selenu by tedy u dospělého člověka měla činit zhruba 60 - 200 μg za den.

2.1.3 Antimon

Antimon, stejně jako arsen, je v nízkých koncentracích prakticky všudypřítomný ve všech složkách životního prostředí. V přírodě vystupuje ve dvou oxidačních stavech (+ III a + V), nejčastěji ve formě Sb_2S_3 (stibnit) a Sb_2O_3 (valentinit), který je produktem transformace Sb_2S_3 . Tyto sloučeniny se běžně nacházejí v rudách mědi, stříbra a olova. Antimon je také běžnou součástí uhlí a ropy. V přírodě se antimon vyskytuje často spolu s arsenem.

Antimon se uvolňuje do složek životního prostředí jak v důsledku přírodních procesů, tak i v důsledku činnosti antropogenní, přičemž antropogenní emise antimonu do životního prostředí výrazně převyšují přírodní zdroje. Po léta se antimon využíval především v metalurgii při výrobě slitin (legování ocelí, výroba ložisek), dnes se nejvíce používá jako aditivum pro retardéry hoření (výroba plastů, textilií, papíru apod.). Jako katalyzátor se antimon využívá též při výrobě plastů na bázi polyesterů. Používá se také v keramickém a sklářském průmyslu. Významně se antimon uplatňuje i v lékařství jako součást některých léčiv. V současnosti se světová produkce antimonu odhaduje na 140 000 tun za rok [6]. Hlavním producentem je Čína (s téměř 120 000 t za rok) [6].

Toxicita antimonu pro lidský organismus

Podobně jako u arsenu jsou sloučeniny trojmocného antimonu více toxické než sloučeniny pětímocné. Příznaky akutní a chronické otravy antimonem se svými symptomy podobají otravě arsenem.

Případy akutní otravy antimonem u člověka jsou poměrně vzácné, z nich je navíc většina profesionálního rázu. Z hlediska vstupu škodliviny do organismu je při profesionální expozici nejčastější inhalační intoxikace. Pro akutní intoxikaci jsou charakteristické bolesti v břiše, zvracení, průjem, dehydratace, bolesti ve svalech a zvýšená teplota. Nápadným rysem akutní otravy je i šok.

Chronická otrava se projevuje ulcerací až proděravěním nosní přepážky, záněty dásní a ústní dutiny, modrým lemem na dásních, poruchami trávení (střídání průjmu a zácpy), neurotickými příznaky, neklidem a výrazným hubnutím. U profesionálně exponovaných osob se při dlouholeté expozici zjistila také zvýšená mortalita a morbidita.

Vylučování antimonu z organismu jak u pokusných zvířat, tak i u člověka je dvoufázové. Po počáteční několikadenní fázi rychlého vylučování (až 80 % vstřebané dávky), následuje fáze pomalého vylučování (zbylých 20 %), trvající v závislosti na typu sloučeniny asi 40 - 100 dní [8].

Ze sloučenin antimonu je poměrně toxický plynný stiban (SbH_3). Matrk a Rusek [9] při hodnocení akutní toxicity uvádějí pro stiban střední smrtelnou koncentraci LC_{50} (krysa, inhalačně po dobu dvaceti minut) 100 ppm.

Při testech chronické toxicity antimonu, byla u krys experimentálně zjištěna nejnižší denní dávka při chronické expozici spojená s nepříznivým účinkem (LOAEL) $0,35 \mu\text{g/kg/den}$ [10]. Od této hodnoty byla odvozena referenční denní dávka při chronické expozici pro lidský organismus (RfD) $0,4 \mu\text{g/kg/den}$ [10].

2.1.4 Bismut

Bismut je v zemské kůře velmi vzácným prvkem. Průměrný obsah činí pouze $0,2 \text{ mg.kg}^{-1}$. V přírodě se vyskytuje buď v elementární formě, nebo ve sloučeninách, kde vystupuje s oxidačním číslem +III. Nejrozšířenějšími minerály jsou bismutinit (sulfid bismutitý Bi_2S_3), bismit (Bi_2O_3) a bismutit [$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$]. Bismut se také obvykle vyskytuje jako příměs

v rudách stříbra, zlata, cínu, mědi a olova, z nichž se také nejčastěji průmyslově získává redukcí uhlím (koksem). Významné uplatnění nalézá bismut jako legující prvek v různých slitinách. Některé slitiny bismutu mají velmi nízký bod tání, často i pod bodem varu vody. Tohoto jevu se využívá při konstrukci automatických hasicích systémů (tzv. sprinklerů), které jsou montovány do výškových budov a automaticky začnou rozprašovat vodu při náhlém nárůstu teploty v okolí. Vzhledem ke své nízké toxicitě se bismut stále častěji používá jako náhrada olova v nejrůznějších aplikacích. Přídavek bismutu do slitin obvykle snižuje tvrdost materiálu a zvyšuje jeho kujnost. V chemickém průmyslu se bismut používá jako součást katalyzátorů pro výrobu akrylátových vláken. Při výrobě keramiky slouží bismut jako náhrada olova při přípravě glazur a barviv pro keramické materiály. Slitina s manganem – bismanol, slouží pro výrobu velmi silných permanentních magnetů. Řada sloučenin bismutu se používá v kosmetice a medicíně jako součást zásypů na poranění, součást různých desinfekčních prostředků a léků používaných při léčení žaludečních a střevních chorob.

Toxické účinky bismutu na lidský organismus nebyly prokázány. Sano a kol. [14] studovali jak akutní, tak i chronické působení bismutu na krysy při orálním podání. Při testech akutní toxicity aplikovaly krysám jednorázově dávku bismutu až 2 000 mg na kilogram tělesné hmotnosti ($\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$). Pro zjištění chronické toxicity podávali krysám, rozděleným do čtyř skupin, opakovaně po dobu 28 dní dávky bismutu o velikosti 0, 40, 200 a 1 000 $\text{mg}/\text{kg}/\text{den}$. V žádné z pozorovaných skupin nedošlo k úmrtí, ke změnám tělesné hmotnosti, či pozorovatelným klinickým změnám. Pitevní nálezy byly též bezvýznamné jak pro samčí, tak pro samičí populaci.

2.2 Technika generování těkavých hydridů

Technika generování hydridů je založena na selektivním převedení analytu rozpuštěného v kapalně fázi vzorku na plynný nerozpustný hydrid pomocí vhodné chemické reakce, nebo někdy i elektrochemické redukce, a na následném transportu uvolněného hydridu proudem nosného plynu do atomizátoru. Procedura stanovení hydridotvorných prvků se skládá ze dvou nezávislých kroků: generování hydridů a atomizace hydridů s detekcí analytu.

Hlavní předností techniky generování hydridů je zkoncentrování a separace analytu od matrice, což pozitivně přispívá ke zvýšení citlivosti a k významnému potlačení interferencí při detekci analytu. Další nespornou výhodou techniky generování hydridů je poměrná jednoduchost a nízká cena potřebného vybavení. Spojením techniky generování hydridů s metodami atomové spektrometrie lze dosáhnout citlivosti dostatečné pro řešení řady problémů stopové a ultrastopové analýzy.

V historii analytické chemie využili techniku tvorby těkavých hydridů poprvé v roce 1836 Marsh a později Liebig k důkazu přítomnosti arsenu (Marsh - Liebigova zkouška). V roce 1969 použil Holak jako první techniku generování hydridů ve spojení s metodou atomové absorpční spektrometrie (AAS) ke stanovení arsenu [16]. V analytické praxi se nejčastěji využívá generování kovalentních binárních hydridů prvků As, Bi, Ge, Pb, Se, Sb, Sn a Te. Popsáno bylo i analytické využití hydridů In a Tl.

Dizertační práce se zabývá generováním hydridů vybraných modelových prvků, konkrétně As, Se, Sb a Bi.

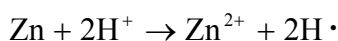
2.2.1 Předúprava vzorku a možnost určení specií As a Sb

V optimálním případě by mělo být převedení analytu ze vzorku do plynné fáze docíleno beze ztrát a kontaminací. Jak bylo uvedeno v kapitole 2.1, arsen a antimon se mohou ve vzorcích vyskytovat jak v oxidačním stupni + III, tak i + V. Proto je nutná předredukce pětimocných forem na formu trojmocnou, neboť jak pětimocný arsen, tak i pětimocný antimon jsou redukovány na plynný hydrid pomaleji, s menším chemickým výtěžkem a ve výrazně užším rozsahu pH než formy trojmocné. Tohoto faktu se dá s úspěchem využít pro speciační analýzu, neboť, jak bylo uvedeno v kapitole 2.1, toxicita jednotlivých forem arsenu a antimonu je značně rozdílná. Nejprve se tedy stanoví množství analytu přítomného ve vzorku ve sloučeninách s oxidačním číslem + III a poté, po redukci, se stanoví jeho celkové množství a z rozdílu následně zjistí formy s oxidačním číslem + V. V kombinaci s kolekcí hydridů vymrazováním lze navíc stanovit např. i jednotlivé methylované formy As (podrobněji bude rozebráno v kapitole 2.3.1).

Předredukce se provádí nejčastěji postupy založenými na redukci jodidem draselným, nebo, v posledních letech často využívané, redukci L-cysteinem. Analyt lze také redukovat např. směsí jodidu draselného s kyselinou askorbovou ve zředěné kyselině chlorovodíkové (HCl), thiomocoviny s HCl, či thiomocoviny s jodidem draselným v HCl [17].

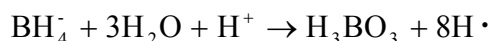
2.2.2 Uvolnění hydridu ze vzorku

Ke konverzi analytu na hydrid se využívá redukce systémem kov/kyselina nebo tetrahydroboritanem. Dříve se často využívala reakce zinku s HCl. Předpokládalo se, že při reakci vzniká atomární vodík:

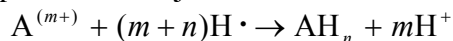


V posledních letech se začala prakticky výhradně používat redukce tetrahydroboritanem sodným v kyselém prostředí (obvykle HCl). Za těchto podmínek se tetrahydroboritan

hydrolyzuje během několika mikrosekund. Předpokládalo se, že při hydrolyze tetrahydroboritanu je produkován atomární vodík:



a že analyt A (oxidační číslo m) konvertuje na hydrid (analyt ve formě s oxidačním číslem n) reakcí s atomárním vodíkem podle následujícího schématu:



Novější výzkumy [18] ukazují, že hydrolyza tetrahydroboritanu je postupný proces, při kterém atomární vodík nevzniká:



Mechanismus generování hydridů je tedy zřejmě složitější. Pravděpodobně jsou těžké hydridy analytu formovány postupně, přes meziprodukty, procesem přenosu atomů vodíku z tetrahydroboritanu k atomům analytu [18].

Jako redukční činidlo se používá alkalický roztok sodné soli tetrahydroboritanu a to obvykle upravený přídavkem NaOH. Vzhledem k množství analytu se tetrahydroboritan přidává v mnohařádkovém přebytku. Plynný vodík vznikající jeho rozkladem (z 1 gramu tetrahydroboritanu vznikne asi 2,4 l vodíku [17]) pomáhá uvolnit vznikající hydrid do plynné fáze. Za jiných podmínek by hydrid zůstal rozpuštěný v reakční směsi, neboť koncentrace vzniklého hydridu ve vzorku je obvykle mnohem nižší než jeho rozpustnost. Proto se reakční směs probublává nosným plynem, nebo se s ním míchá. V tomto uspořádání se výrazně zlepšuje uvolnění hydridu do plynné fáze a snižuje se nárok na přívod tetrahydroboritanu. Většinou se jako nosný plyn používá argon nebo dusík. Za optimálních podmínek a v nepřítomnosti interferentů dochází k uvolnění hydridů s účinností blížící se 100 %.

Alternativou k popsáním postupům chemické redukce je elektrochemické generování hydridů, založené na elektrochemické redukci analytu na hydrid na povrchu katody [21 - 24]. Významnou výhodou této metody je fakt, že kromě kyseliny není zapotřebí žádné další činidlo. Tím je omezena kontaminace a vytváří se tak předpoklady k dosažení nízkých detekčních limitů.

2.2.3 Transport hydridu uvolněného z reakční směsi

Hydrid uvolněný z reakční směsi se transportuje proudem nosného plynu do atomizátoru. Při transportu může docházet k nežádoucím ztrátám sorpcí nebo rozkladem hydridu na površích, s kterými přichází transportovaný hydrid do styku. Rozsah těchto ztrát závisí na druhu hydridu, na charakteru povrchu, na rozměrech aparatury a na průtoku nosného plynu. Cílem je tedy optimalizovat aparaturu tak, aby se prakticky úplně zamezilo těmto transportním ztrátám. Optimalizace zahrnuje dostatečně velký průtok nosného plynu, minimalizaci povrchu, s nímž přichází hydrid do styku, a případně i sililaci skleněných součástí aparatury. Transportní trubice by tedy měly být co nejkratší a co nejužší, ovšem pouze do té míry, aby nedocházelo k nežádoucímu přetlaku uvnitř aparatury. Z těchto důvodů je optimální použít hadičky s vnitřním průměrem kolem 1 mm [19].

Dalším zdrojem ztrát může být také záchyt hydridu na kapičkách aerosolu reakční směsi nebo na kapičkách kondenzované vodní páry na stěnách hadiček. Aerosol i vodní pára je obvykle v jistém množství strhávána spolu s hydridem do proudu nosného plynu a může tak kromě ztrát hydridu v aparatuře nepříznivě ovlivnit i funkci atomizátoru. Z těchto důvodů je žádoucí zamezit tvorbě aerosolu. Toho lze dosáhnout použitím vhodného separátoru fází

kombinovaného s hydrofobním membránovým filtrem na výstupu ze separátoru, který zabraňuje průniku kapaliny ze separátoru [17, 19].

2.2.4 Způsoby generování hydridů

Reakce generování hydridů se může provádět buď v dávkovém, nebo v průtokovém uspořádání [17, 19]. Pro dávkové uspořádání reakce je nutno uvažovat i dávkové uspořádání separace plynné fáze od reakční směsi. K separaci tedy dochází na stejném místě a ve stejném čase jako k reakci. Toto uspořádání se nazývá dávkové generování.

Při průtokovém uspořádání se separace plynné fáze uskutečňuje obvykle také v průtokovém režimu. Do separátoru fází se přivádí konstantní proud reakční směsi. Ven ze separátoru poté odchází dva konstantní proudy. V jednom proudy je veden nosný plyn s hydridem analytu do atomizátoru a v druhém proudy odchází zreagovaná kapalná směs do odpadu. Toto uspořádání se nazývá kontinuální způsob generování, případně injekční (*flow injection* - FI) způsob generování.

Každá aparatura pro generování hydridů se charakterizuje dvěma důležitými parametry: tokem hydridu, definovaným jako počet atomů analytu dodaných za časovou jednotku a celkovým průtokem plynů z generátoru do atomizátoru. Obecně platí, že citlivost při detekci je přímo úměrná toku hydridu a že klesá se stoupajícím celkovým průtokem plynů [17].

Plynná fáze se může ze separátoru vést buď kontinuálně přímo k atomizaci („*on-line*“ atomizace), nebo lze analyt, vygenerovaný z celého objemu vzorku, nejprve zachytávat. Po ukončení reakce vzorku s tetrahydroboritanem se zachycený analyt uvolní najednou k atomizaci. Tak lze dosáhnout zakoncentrování analytu a tím významného snížení detekčního limitu stanovení. Záchyt hydridů analytu lze provádět buď na nejrůznějších speciálních kolekcích zařízeních, anebo, u některých typů atomizátorů, i přímo v atomizátoru umístěném v optické ose spektrometru („*in situ*“ kolekce). O kolekci hydridů pojednává podrobně kapitola 2.3.

2.2.4.1 Kontinuální a injekční generování

Schéma kontinuálního generátoru je uvedeno na obr. 1. Konstantní proud vzorku se míchá s konstantním proudem redukčního činidla a nosného plynu. Plynná fáze se oddělí od kapalné a vede se do atomizátoru. V praxi se obvykle používají různé komerční systémy, ale stejně tak i generátory sestavené v laboratoři.

Obecné schéma injekčního („*flow injection*“ - FI) generátoru je uvedeno na obr. 2. Uspořádání je podobné jako pro kontinuální generování, ale s tím rozdílem, že konstantní tok vzorku je nahrazen tokem nosiče (obvykle se používá zředěná kyselina chlorovodíková). Do proudu nosiče se vstřikuje malý objem roztoku vzorku, většinou speciálním dávkovacím ventilem. Zbytek sestavy je identický jako při kontinuálním generování.

Pro dávkování vzorků se u průtokových generátorů využívají peristaltické pumpy. Typické průtoky jsou mezi 1 a 10 ml.min⁻¹. Proud okyseleného vzorku (kontinuální generování) nebo nosiče s injektovaným vzorkem (FI generování) se spojuje s proudem roztoku tetrahydroboritanu a reagující směs pak protéká reakční cívku (viz obr. 1 a 2). Reakční cívka slouží k tomu, aby směs měla dostatek času k reakci a k uvolnění hydridu z kapalné do plynné fáze. Proud nosného plynu se přivádí buď před reakční cívku, nebo za ní (před separátor fází nebo přímo do něj). Přívod nosného plynu před reakční cívku je výhodný jednak z hlediska zlepšení uvolnění hydridu z kapalné do plynné fáze a dále také z důvodu omezení pulzování tlaků za bodem, kde se stýkají proudy vzorku a redukčního činidla (což příznivě působí na

omezení šumu signálu). Příliš vysoký průtok nosného plynu před reakční cívkou však může způsobovat problémy. Jeho přívod se proto často rozděluje, část se přivádí před reakční smyčku a část až za ní (viz obr. 1 a 2). Přívod nosného plynu se musí zvolit s ohledem na optimální funkci atomizátoru. Jeho celkový průtok se obvykle nastavuje v rozmezí mezi 50 a 500 ml.min⁻¹.

Reakční cívka musí být dostatečně dlouhá, aby reakční směs měla dostatek času ke konverzi analytu na hydrid a pro uvolnění hydridu do plynné fáze. Optimální délka cívky závisí jednak na faktoru rychlosti uvolnění hydridu do plynné fáze, která je dána vlastností generovaného hydridu, kyselostí a složením vzorku, poměrem průtoků tetrahydroboritanu (hmota · čas⁻¹) a vzorku (objem · čas⁻¹) a průtokem nosného plynu, dále na faktoru rychlosti průtoku reakční směsi cívkou a na faktoru vnitřního průměru hadičky tvořící reakční smyčku. Příliš krátká reakční smyčka vede k nekompletnímu uvolnění hydridu, na druhé straně cívka příliš dlouhá zvyšuje riziko interferencí v kapalně fázi.

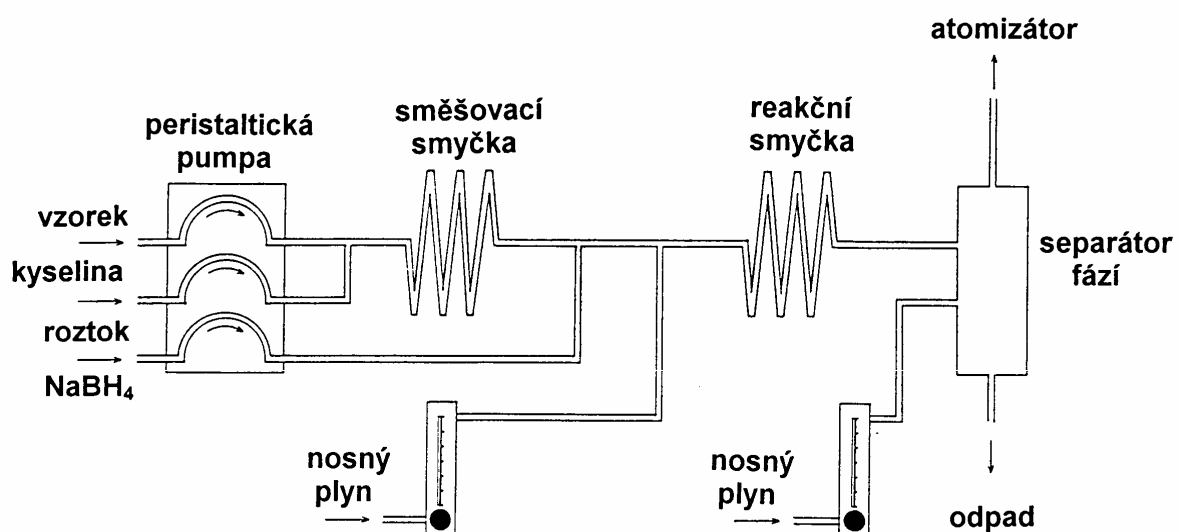
Reakční směs se vede z reakční cívky do separátoru fází. Tam se plynná fáze složená z hydridu, vodíku vzniklého rozkladem tetrahydroboritanu a z nosného plynu oddělí od zreagované kapaliny, která se vede do odpadu. Separátory fází lze podle principu jejich fungování rozdělit do čtyř skupin: mlžné komory plamenových hořáků a ICP hlavice, hydrostatické, s nuceným odtahem a membránové.

Mlžné komory jsou použitelné pouze ve spojení s plamenovými atomizátory, nebo s plazmovými zdroji pro atomovou emisní spektrometrii (AES) či hmotnostní spektrometrii (MS). Tetrahydroboritan se smíchává se vzorkem a reakční směs je následně zmlžena. Další možností je, že reagenty se do mlžné komory přivádějí nesmíchány a k jejich reakci dochází buď těsně před vstupem do mlžné komory nebo až v ní. Mlžné komory se používají většinou při kontinuálním generování. Pro FI generování je disperze ve velkém objemu komory nevýhodná. Výhodou mlžných komor je velmi krátká doba kontaktu hydridu s reakční směsí, což je pozitivní pro potlačení interferencí v kapalně fázi.

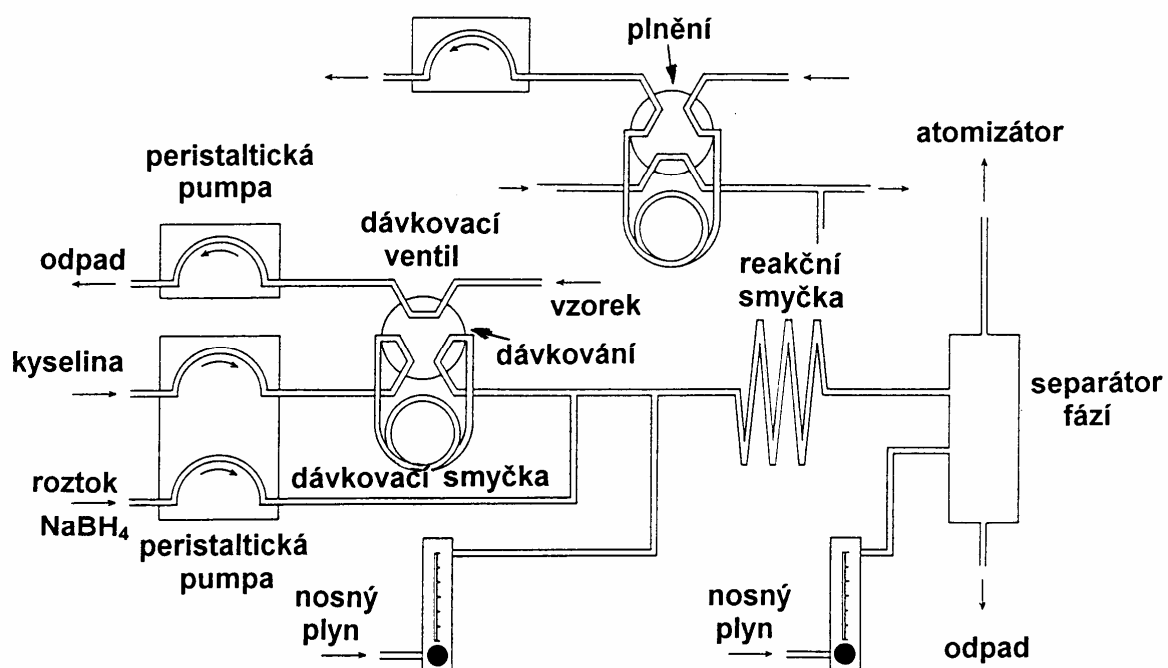
Hydrostatické separátory jsou v principu sifony, obvykle ve tvaru U-trubice. Sloupec kapaliny v trubici vyrovnává malé tlakové fluktuace v aparatuře. Z jednoho ramene odchází plynná fáze do atomizátoru a z druhého přepadává zreagovaná kapalina do odpadu. Výhodou hydrostatických separátorů je jejich jednoduchost. Jejich nevýhodou je především to, že mohou vykompenzovat jen velmi malý přetlak v aparatuře. Navíc, kvůli velkému vnitřnímu objemu a jím způsobené disperzi, nejsou příliš vhodné pro FI generování.

Separátory s nuceným odtahem jsou tvořeny pevně uzavřenými nádobkami, ze kterých musí být odpad odčerpáván (obvykle peristaltickou pumpou). Vnitřní objem separátorů s nuceným odtahem je velmi malý, což je výhodné pro použití při FI generování. Tyto separátory navíc mohou pracovat s poměrně velkým přetlakem v aparatuře, což mimo jiné umožňuje vložit na výstup plynné fáze ze separátoru membránu, která je schopna propouštět plyny, ale ne kapalinu. Tím lze zabránit nežádoucímu transportu aerosolu.

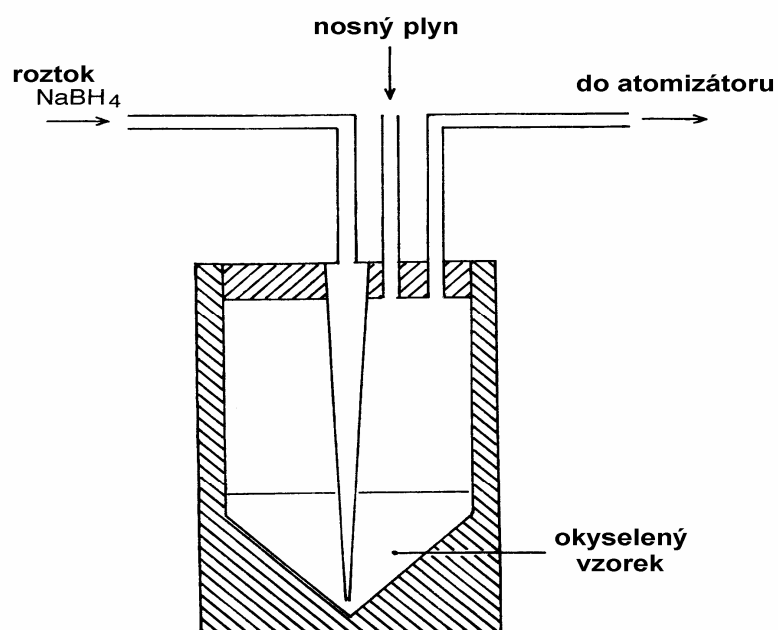
Membránové separátory jsou založeny na difúzi plynu přes mikroporézní polopropustnou membránu (obvykle tubulární), která je propustná pouze pro plyny. Kapalná fáze zůstává ve vnitřní hadičce a proudí do odpadu, zatímco hydrid je po difúzi přes membránovou stěnu vnitřní hadičky transportován proudem nosného plynu do atomizátoru. Vnitřní membránová hadička tedy slouží jako reakční cívka i jako separátor. Velkou výhodou membránových separátorů je zamezení průniku spreje do plynné fáze. Nevýhodou je omezená účinnost separace a omezená životnost membrán [17, 19].



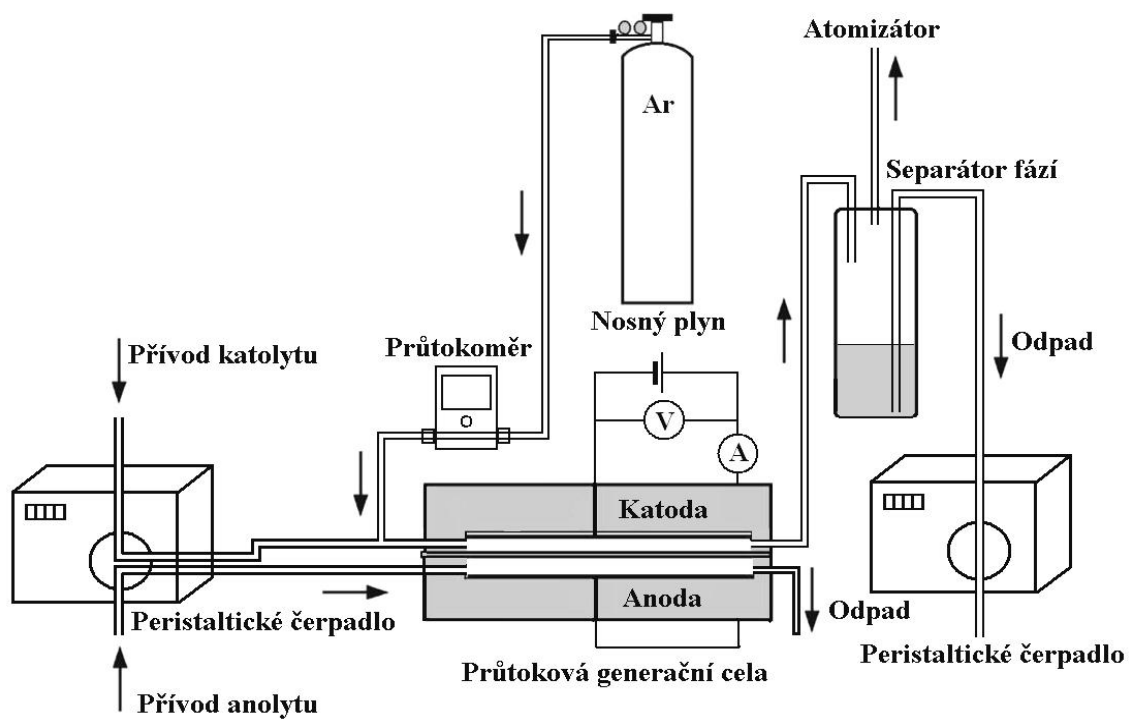
Obr. 1 Schéma kontinuálního generátoru, převzato z publikace [19]



Obr. 2 Schéma injekčního („flow injection“ - FI) generátoru, převzato z publikace [19]



Obr 3 Schéma dávkového generátoru, převzato z publikace [19]



Obr 4 Schéma aparatury pro kontinuální elektrochemické generování těkavých hydridů analytu, převzato z publikace [24]

2.2.4.2 Dávkové generování

Dávkový generátor je nádoba ze skla nebo plastu, která slouží jako reaktor a současně také jako separátor fází. Schéma dávkového generátoru je uvedeno na obr. 3. Do nádoby se nadávkuje okyselený vzorek a přidá se roztok tetrahydroboritanu. Nosný plyn se přivádí buď do volného objemu generátoru, nebo pod hladinu kapaliny. Uvolněný hydrid se transportuje spolu s vodíkem uvolněným při rozkladu tetrahydroboritanu v proudu nosného plynu do atomizátoru. Po skončení reakce se zreagovaná směs vylije do odpadu a generátor se po opláchnutí může znovu použít.

Stejně jako u průtokových metod generování je i u dávkového generování výška signálu přímo úměrná toku hydridu a klesá se stoupajícím celkovým průtokem plynů. Obecně platí, že tok hydridu u dávkového generování (a tím i výška signálu) je závislý na rychlostní konstantě rozkladu tetrahydroboritanu a na rychlostní konstantě uvolňování hydridu z roztoku. Obě tyto konstanty jsou citlivé i na malé změny ve složení vzorku, což způsobuje nežádoucí závislost výšky signálu na matici vzorku. Tento fakt může být eliminován, nebo alespoň redukován integrací signálu, protože plošný obsah píku je na toku hydridu nezávislý. Závisí pouze na celkovém množství analytu transportovaného do atomizátoru. To ovšem platí jen v případě, že celkový průtok do atomizátoru je "po dobu píku" konstantní [17, 19].

2.2.4.3 Elektrochemické generování hydridů

Elektrochemické generátory hydridů se podobají generátorům využívajícím redukce tetrahydroboritanem. Redukce se realizuje výhradně v injekčním nebo kontinuálním uspořádání. Kanál redukčního činidla a reakční cívka se nahradí elektrolytickou celou. Kontinuální toky katolytu a anolytu se pumpují katodovým a anodovým kanálem průtokové elektrolytické cely. Pro ilustraci je na obr. 4 uvedeno schéma aparatury pro kontinuální elektrochemické generování hydridů. Jako katolyt i anolyt se používá zředěná kyselina chlorovodíková nebo sírová. V případě kontinuálního generování je katolytem vzorek, v případě FI se do proudu katolytu (kyseliny) vzorek injektuje. Anolyt může cirkulovat. Hydridy a vodík, které se tvoří elektrochemickou reakcí na katodě, se pak oddělují od kapalné fáze stejně jako v případě redukce tetrahydroboritanem [21 - 24].

2.2.5 Atomizace hydridů

V atomizátoru jsou z přiváděného hydridu analytu produkovány volné atomy. Ideální atomizátor by měl zabezpečit kompletní převedení analytu na volné atomy a následně zamezit rozpadu vniklých volných atomů, tak aby setrvaly po co nejdelší dobu v optické ose spektrometru.

Zastoupení jednotlivých forem (sloučenin) analytu v hydridových atomizátorech je obvykle daleko od termodynamické rovnováhy. Volné atomy jsou za pracovních teplot většiny hydridových atomizátorů „termodynamicky zakázány“. Atomizace hydridů tedy neprobíhá termickým procesem. Hydridy jsou atomizovány interakcí s vysoce energetickými vodíkovými radikály. Kvalita hydridových atomizátorů je tedy dána jejich schopností produkovat dostatečné množství optimálně rozložených vodíkových radikálů. Pro metody atomové absorpční spektrometrie (AAS) se, v běžné laboratorní praxi, nejčastěji používají křemenné atomizátory. Velice populárními se v elektrotermické (ET) AAS staly atomizátory grafitové, především pro možnost „*in situ*“ kolekce hydridu analytu. Dalším, velmi jednoduchým, typem atomizátoru je difúzní plamen směsi inertního plynu a vodíku používaný jak pro AAS tak i pro atomovou fluorescenční spektrometrii (AFS). Při stanovení analytu

metodou atomové emisní spektrometrie (AES), či hmotnostní spektrometrie (MS) se využívá atomizace analytu v plazmatu vzácného plynu, většinou argonu.

2.2.5.1 Difúzní vodíkový plamének

Atomizace v difúzním vodíkovém plaménku se používá při detekci metodami AAS a AFS. Ve většině případů se používá směs argonu s vodíkem, která hoří na vzduchu. Oxidovadlo (kyslík) se do směsi dostává difúzí z okolí plamene. Teplota tohoto plamene se pohybuje v rozmezí od 350 °C do 1000 °C. Běžně se užívá vodíku vznikajícího při rozkladu tetrahydroboritanu. Celkový průtok vodíku se může podle potřeby navíc ještě zvýšit přiváděním vodíku do směsi z tlakové lahve. Volné atomy analytu vznikají interakcí s vodíkovými radikály, které se tvoří v plameni. Jak pozorovali Dědina a kol. [25], distribuce vodíkových radikálů je v různých zónách plamene rozdílná. Proto je pro vlastní měření absorbance, či fluorescence obzvláště důležitá optimalizace pozorovací výšky plamene vůči optické ose spektrometru.

Hlavní výhodou atomizace v difúzním plameni je vysoká odolnost vůči atomizačním interferencím [25 - 27]. Konstrukce atomizátoru je velice jednoduchá. Stačí pouze kousek křemenné trubice o vhodném vnitřním průměru (většinou 3 až 8 mm), na jejímž konci plamének zapálíme. Takto můžeme dosáhnout velmi jednoduchého a přesto v mnoha ohledech výhodného způsobu atomizace hydridů analytu. Nevýhodou atomizace za použití difúzního plaménku zůstává jeho nižší citlivost, například ve srovnání s křemennými, či grafitovými atomizátory, při detekci metodou AAS. Pro stanovení metodou AAS je proto výhodné zkombinovat tento způsob atomizace s některým ze způsobů kolekce analytu uvolněného z reakční směsi před jeho zavedením do atomizátoru. Zařazením kolečného kroku lze podstatně zvýšit citlivost stanovení – podrobněji viz kapitola 2.3.

Miniaturní difúzní plamének je nejčastěji používaným způsobem atomizace při stanovení analytu metodou AFS. Spojením techniky generování hydridů s následnou kontinuální přímou („on-line“) atomizací analytu v difúzním vodíkovém plaménku a detekcí metodou AFS lze v optimalizovaném uspořádání dosáhnout velmi citlivé metody stanovení většiny hydridových prvků. Limity detekce se pohybují na úrovni desítek ng.dm⁻³ [28 - 30].

2.2.5.2 Grafitové atomizátory pro AAS a "in situ" kolekce

Pro atomizaci hydridů lze využít i komerční grafitové atomizátory (GF) při stanovení analytu metodou HG ET AAS. GF lze použít buď pro kontinuální přímou („on-line“) atomizaci analytu, anebo lze s výhodou analyt generovaný z celého objemu vzorku nejprve zachytávat přímo v GF („in situ“ kolekce) a poté, zahřátím GF na vyšší teplotu, uvolnit najednou k atomizaci. „In situ“ kolekce se stala v poslední době velmi oblíbenou metodou atomizace hydridů a prakticky vytlačila metodu „on-line“ atomizace do pozadí (ta se v současnosti používá už jen výjimečně). O metodě „in situ“ kolekce v grafitových atomizátorech pojednává podrobně kapitola 2.3.3.

2.2.5.3 Křemenné atomizátory pro AAS

Konvenční křemenné atomizátory (QTA) jsou obvykle trubice ve tvaru T (viz obr. 5), jejichž horizontální rameno (optická část trubice) je umístěno v optické ose spektrometru. Optická část konvenčního atomizátoru se zevně vyhřívá buď plamenem acetylen-vzduch, nebo pomocí odporově vyhřívané pícky na teplotu vyšší než 550 °C, maximálně však na 1100 °C. Tyto konvenční křemenné atomizátory jsou v současnosti nejrozšířenější

v komerčních systémech využívajících techniku generování hydridů s kontinuální přímou („on-line“) atomizací analytu. Nekonvenčním typem je tzv. „*flame in tube*“ atomizátor, u něhož ve vstupním rameni optické trubice hoří miniaturní vodíkový plamének.

V obou typech atomizátorů se hydrid analytu atomizuje interakcí s vysoce energetickými radikály vodíku. Vodíkové radikály vznikají reakcí mezi vodíkem, který je vždy přítomen jako produkt rozkladu tetrahydroboritanu, a stopami kyslíku obsaženého v plynné fázi.

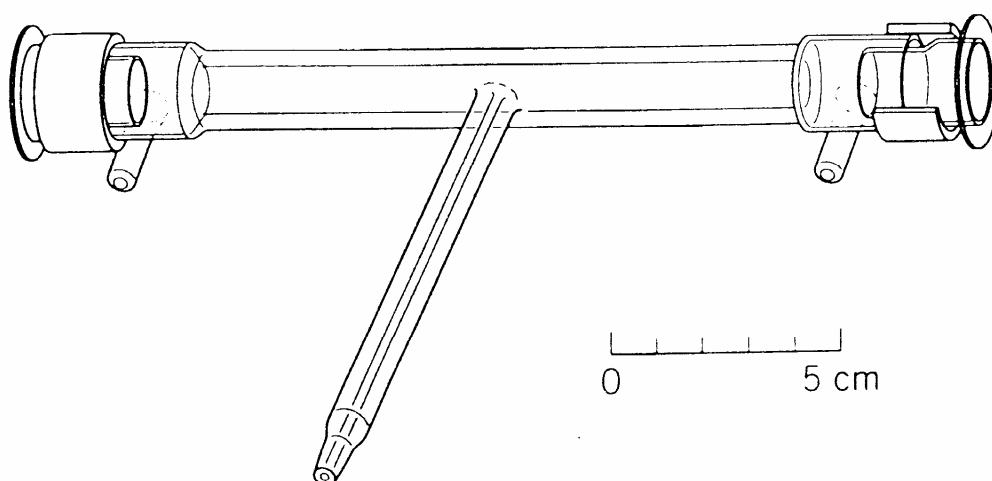
Rozdíl v obou popsaných typech atomizátorů je ve vzniku oblaků vodíkových radikálů. Ve „*flame in tube*“ atomizátoru vznikají vodíkové radikály v malém plaménku vodík-kyslík (vzduch), který hoří na konci přívodní kapiláry. Atomizátory „*flame in tube*“ jsou opatřeny speciální kapilárou, kterou se přivádí kyslík nebo vzduch do atomizátoru pro podporu plaménku. V externě vyhřívaném (*konvenčním*) atomizátoru vznikají volné atomy v místě, kde plyny nesoucí analyt vstupují do horké zóny tohoto atomizátoru.

Při dostatečném přísunu kyslíku je atomizace úplná. Kyslíkový nárok se obvykle pokryje stopami kyslíku, který je vždy přítomen ve vzorku, reagentech a hlavně jako kontaminant v nosném plynu. Při nízkých teplotách (550 °C až cca 700 °C) nemusí tyto zdroje kyslíkový nárok pokrýt a bez přidávání kyslíku nebo vzduchu není dosaženo optimální citlivosti.

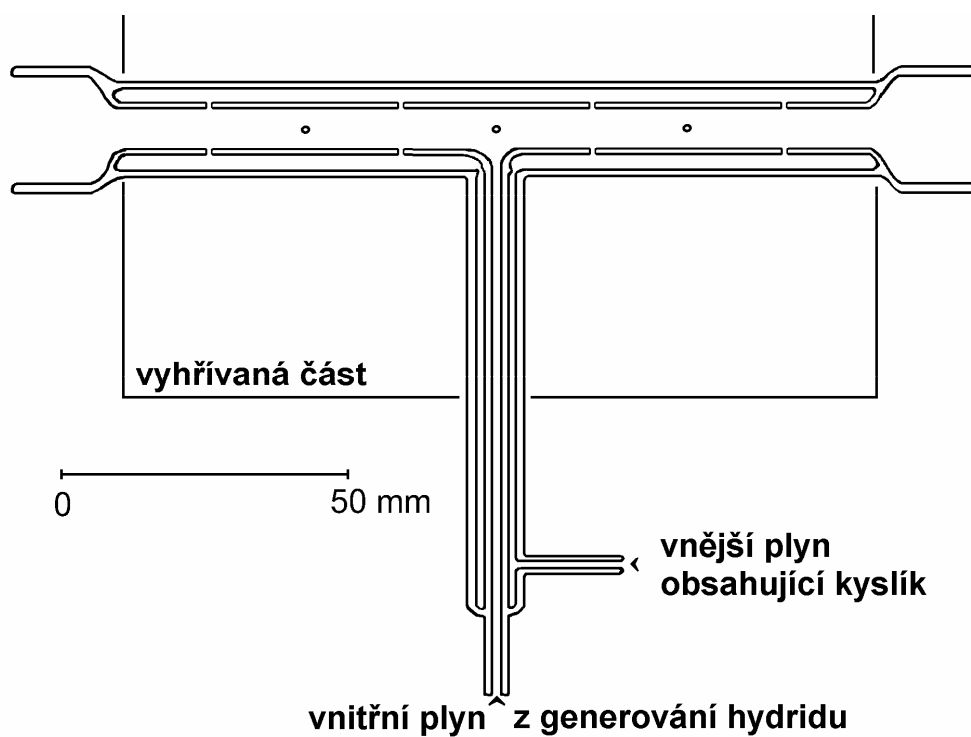
Množství tvořených vodíkových radikálů závisí na přívodu kyslíku. Pro účinnost atomizace však není rozhodující jejich množství, ale plošná hustota. Z toho plyne, že kyslíkový nárok může být podstatně ovlivněn vnitřním průměrem té části atomizátoru, kde se oblak vodíkových radikálů nachází. Rozložením výskytu volných atomů v prostoru QTA se podrobně zabývali Matoušek a kol. [31, 32]. Přímé důkazy o velikosti a tvaru tohoto oblaku neexistují. Z jejich pozorování však vyplývá, že oblak vyplňuje pouze malou část vnitřního prostoru atomizátoru.

Volné atomy analytu, vznikající v oblaku vodíkových radikálů, jsou unášeny optickou trubicí. Ze zorného pole spektrometru mizí dvěma cestami, transportem v proudu plynu (mechanická cesta) a homogenní či heterogenní reakcí (chemická cesta). Protože volné atomy jsou za teplot pod 1100 °C „termodynamicky zakázány“, okamžitě po opuštění oblaku vodíkových radikálů reagují a tím se ztrácejí ze zorného pole spektrometru. Z toho vyplývá, že kinetika chemických reakcí volných atomů analytu je rozhodující pro rozložení volných atomů analytu produkovaných konvenčními QTA v optické ose spektrometru [31, 32].

Konvenční QTA mají dostatečně nízkou citlivost stanovení pro většinu analytických aplikací. Často se však u nich setkáváme se závažnými nedostatky, konkrétně s nízkou odolností vůči interferencím způsobeným jinými těkavými sloučeninami, nedostatečnou linearitou analytických kalibrací a špatnou opakovatelností citlivosti. Tyto problémy bývají způsobeny tím, že v podstatné části optické trubice nejsou přítomny vodíkové radikály. Vysoce reaktivním volným atomům analytu po opuštění oblaku vodíkových radikálů tak nic nebrání v nežádoucích chemických reakcích. Z toho vyplývá, že popsané nedostatky konvenčních QTA by byly odstraněny, kdyby vodíkové radikály pokrývaly podstatnou část optické trubice. Analyt by tak v ní byl udržován v žádoucím stavu volných atomů. Na tomto principu byl založen nový *multiplaménkový křemenný atomizátor* – tzv. *multiatomizátor* (viz obr. 6). Jeho podstatou je dvouplášťová křemenná T-trubice. Vnitřní optická trubice vyhřívaného atomizátoru, do níž se přivádí v proudu nosného plynu hydrid analytu, má zhotoveno několik malých otvorů po celé své délce. Do vnější trubice se přivádí plyn obsahující kyslík (tzv. vnější plyn - používá se buď vzduch nebo směs argon-kyslík). Kontrolované množství vnějšího plynu proudí otvory v mnohačetných miniaturních proudech do vnitřní trubice. Při teplotách, na které je trubice vyhřívána, tyto miniaturní proudy generují



Obr. 5 Schéma konvenčního QTA, převzato z publikace [19]



Obr. 6 Schéma multiplaménkového křemenného atomizátoru (multiatomizátoru), převzato z publikace [19]

uvnitř optické trubice reakcemi s vodíkem (přítomným v plynu, který je přiváděn z generování do vnitřní trubice atomizátoru) oblaka vodíkových radikálů. Produkty odumírání volných atomů se v těchto oblacích opakovaně atomizují. Tím se výrazně (o jeden až dva řády) zlepši odolnost vůči atomizačním interferencím i linearita analytických kalibrací [33, 34].

V nedávné době byly publikovány práce Kratzera a Dědiny [35, 36] které popisují také možnost „*in situ*“ kolekce stibanu a bismutanu na křemenném povrchu konvenčního QTA. Tímto přístupem lze podstatně zvýšit citlivost stanovení (o tomto fenoménu bude podrobně pojednáno v kapitole 2.3.2 věnované možnostem záchytu hydridotvorných prvků na křemenném povrchu).

2.2.5.4 Plazma vzácného plynu

Atomizace, excitace a případně i ionizace analytu v plazmatu inertního, vzácného plynu (argonu, nebo helia) se používá při stanovení analytu metodou AES, či MS. V praxi se nejčastěji využívá indukčně vázané plazma (ICP), nebo mikrovlnně indukované plazma (MIP). Hydrid se z generátoru přivádí injekční trubičkou do plazmové trubice. Na konci hlavičky ICP, nebo uvnitř trubice MIP je udržováno plazma.

Hlavní předností ICP AES či MIP AES je možnost současného stanovení více prvků (multielementární analýza). V optimalizovaném uspořádání lze takto dosáhnout detekčních limitů na úrovni jednotek $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ [37 - 39].

ICP se často používá také ve spojení s detekcí analytu metodou MS. Metoda ICP MS v sobě kombinuje výhody multielementární analýzy v širokém dynamickém rozsahu společně s vysokou citlivostí stanovení [40 - 43].

Při použití MIP je obzvláště vhodné zařazení kolekčního kroku, neboť MIP pracuje při nízkých výkonech (obvykle do 200 W) a hustota indukovaného plazmatu tedy není dostačující pro atomizaci kapalných vzorků. Stopy vodní páry a vodík uvolňovaný ze separátoru fází, během generování hydridů analytů, tak mohou negativně ovlivnit stabilitu plazmatu. Tento jev můžeme eliminovat využitím vhodné kolekční techniky (podrobněji bude diskutováno v kapitole 2.3.4).

2.2.6 Interference

Výhodou použití techniky generování hydridů je separace analytu od matrice vzorku a tím odstranění problémů spojených s případnými nežádoucími interferencemi způsobovanými právě matricí vzorku. I přes eliminaci těchto problémů může k nežádoucím interferencím docházet ve všech dalších fázích stanovení, t.j. ve fázi přípravy vzorku, generování hydridu a při jeho atomizaci (interference v plynné fázi).

2.2.6.1 Interference při přípravě vzorku

Interference při přípravě vzorku mohou být vyvolány ztrátami, kontaminací, nedokonalým převedením analytu na potřebné oxidační číslo a nedokonalým rozkladem vzorku. Správnou volbou přípravy vzorku lze tyto interference eliminovat [17].

2.2.6.2 Interference při generování

Interference při generování se projevují neúplným převedením analytu do plynné fáze. Zdrojem interferencí jsou heterogenní fáze přítomné ve vzorku, rozpuštěné organické látky a rozpuštěné anorganické látky. Nejčastěji vyskytujícími se interferenty jsou rozpuštěné

anorganické látky. Jedná se o ionty přechodných a vzácných kovů a dále silné oxidanty (např. oxidy dusíku, chlor, Cr (VI), V (V)).

Silné oxidanty ruší při stanovení antimonu, arsenu a selenu nežádoucí oxidací analytu na formu s nejvyšším oxidačním číslem, která se poté redukuje na hydrid pomaleji a s většími obtížemi (As, Sb) anebo se neredukuje vůbec (Se). Eliminace těchto interferencí lze dosáhnout např. pro oxidy dusíku vhodnou přípravou vzorků (kompletní odpaření kyseliny dusičné), přídavky vhodných redukčních činidel (např. hydroxylaminu, kyseliny mravenčí, sulfanylamidu, kyseliny sulfamové, formaldehydu, kyseliny askorbové - tu ovšem nelze použít pro Se). Chlor se odstraní probubláním vzorku inertním plynem. Další oxidanty lze eliminovat selektivní redukcí v závislosti na typu oxidantu a analytu.

Z iontů přechodných a vzácných kovů vznikají v průběhu generování redukované formy (sraženiny nebo koloidní roztoky prvků či příslušných boridů), které reagují s hydridy. V některých případech je mechanismem vzniku interferencí reakce hydridu s iontem interferentu. Potlačení interferencí přechodných a vzácných kovů lze dosáhnout separací interferentu ze vzorku před generováním, zředěním vzorku, metodou přídavků, pufovacím činidlem (Fe (III)), maskovacími činidly, snížením koncentrace tetrahydroboritanu, urychlením uvolnění hydridu z reakční směsi chemicky či instrumentálně. Tyto interference jsou nejméně výrazné při použití průtokových metod generování.

Jednotlivé přístupy k eliminaci interferencí tohoto druhu jsou podrobně diskutovány v publikaci Dědina a Tsaleva [17].

2.2.6.3 Interference při atomizaci

Mechanismus interferencí v plynné fázi nebyl doposud detailně prozkoumán. Tento typ interferencí mohou způsobovat těkavé látky unikající z reakční směsi či drobné kapičky rozprášené při reakci v generátoru hydridu. Nejčastěji však bývají způsobeny hydridy ostatních prvků, které mohou být generovány spolu s hydridem analytu. Hydridy interferentů pak mohou způsobovat nežádoucí reakce jak s volnými atomy analytu, tak i s volnými vodíkovými radikály. Rozsah vzájemných interferencí hydridotvorných prvků závisí v největší míře na typu použitého atomizátoru. K interferencím jsou nejnáchylnější externě vyhřívané QTA, nejméně náchylné jsou difúzní plameny.

Eliminace interferencí při atomizaci lze dosáhnout separací interferentu ještě před generováním, zředěním vzorku, metodou přídavků, snížením účinnosti generování interferujícího hydridu, zvýšením průtoku nosného plynu a především volbou vhodného atomizátoru [17].

Pokud budeme uvažovat o zavedení kolekčního kroku (záchytu hydridů) musíme uvažovat také interference, ke kterým může docházet právě v průběhu záchytu. Interference při atomizaci jsou poté závislé spíše na množství zachyceného interferentu, než na jeho původní koncentraci ve vzorku. Podrobněji byly doposud studovány pouze interference při „*in situ*“ kolekci v grafitových atomizátorech (bude rozebráno v kapitole 2.3.3).

2.3 Kolekce hydridů

Jednou z velkých výhod techniky generování hydridů je možnost kolekce (záchytu) hydridu analytu uvolněného z celého objemu vzorku. Tím lze velmi významně zvýšit citlivost stanovení ve srovnání s postupem přímé („*on-line*“) atomizace.

Zavedením kolekčního prvku se proces stanovení analytu rozdělí na dva kroky. Prvním krokem je generování a záchyt hydridu analytu. Po ukončení generování hydridu následuje krok druhý, ve kterém je zachycený analyt odpařen a atomizován. V prvním kroku, je plynná fáze, obsahující hydrid analytu, vedena ze separátoru fází ke kolekci. Záchyt probíhá po celou dobu generování a v kolekčním zařízení je tak zachytáván analyt vygenerovaný z celého objemu vzorku. Objem zpracovávaného vzorku je limitován pouze kolekční kapacitou povrchu zařízení, na které je hydrid analytu sorbován a schopností aparatury zvládnout příslušná množství vodní páry a aerosolu, které jsou transportovány spolu s hydridem ze separátorů fází. Po ukončení reakce vzorku s tetrahydroboritanem následuje krok druhý - uvolnění zachyceného analytu k atomizaci. Systém musí být optimalizován tak, aby byl analyt vhodnou volbou teploty co nejefektivněji zachytáván a v dalším kroku co nejefektivněji odpařen a atomizován.

Podle místa, kde dochází ke kolekci hydridu analytu, můžeme kolekční postupy rozdělit na dva základní typy:

- 1) Záchyt je uskutečňován na speciálních kolekčních zařízeních umístěných mimo atomizační prostor. Vzdálenost mezi takovýmto zařízením a atomizátorem (lépe řečeno prostorem umístěným v optické ose spektrometru, kde dochází k vlastní atomizaci) by měla být, s ohledem na maximální transportní účinnost odpařeného hydridu, co nejkratší. Výhodné je, pokud to velikost zařízení dovoluje, umístění např. v přívodní trubici křemenného atomizátoru.
- 2) U některých typů atomizátorů (GF, QTA), lze záchyt provádět přímo v atomizátoru - tedy přesněji řečeno, na povrchu té části atomizátoru, která je umístěna přímo v optické ose přístroje. Tento typ záchytu je označován za kolekci „*in situ*“. Je však omezený pouze pro uvedené typy atomizátorů.

2.3.1 Kolekce vymrazováním („*cryotrapping*“)

Kolekce vymrazováním není běžnou technikou v laboratorní praxi. Má význam především ve speciální analýze. K záchytu hydridu analytu se používá U-trubice ponořená v kapalném dusíku. Před ní se obvykle ještě předřazuje U-trubice ponořená do etanolové lázně o teplotě -15 °C, která slouží k odstranění spreje a vodní páry uvolněné ze separátoru fází. Příklad aparatury pro kolekci vymrazováním je uveden na obr. 7. Pro vlastní záchyt hydridu se obvykle používá malý sloupec sililované křemenné vaty, který se umístí do U-trubice ponořené v kapalném dusíku [44, 45]. Vodík a nosný plyn (je nutno použít plyn, který nekondenzuje při teplotě kapalného dusíku, obvykle helium) prochází, zatímco hydridy jsou zadrženy. Desorpce se dosáhne vyjmutím vymrazovací U-trubice a jejím ohřevem na laboratorní teplotu. Uvolněný hydrid se proudem nosného plynu transportuje do atomizátoru.

Nedávno bylo popsáno využití „*cryotrappingu*“ pro speciální analýzu sloučenin arsenu. V tomto případě se vlastně jedná o dvourozměrnou analýzu. Nejprve se využije selektivní generování trivalentních a pentavalentních forem s využitím L-cysteinu (viz kapitola 2.2.1). Druhým rozměrem je následná chromatografická separace jednotlivých substituovaných hydridů v U-trubici pro záchyt hydridu analytu. Jednotlivé specie se postupně uvolňují, v závislosti na jejich bodu varu. V kombinaci s vhodnou metodou detekce analytu (nejčastěji

se používá AAS, ICP AES a ICP MS) lze takto dosáhnout velice účinné separace a stanovení jednotlivých metabolických produktů arsenu, popsanych v kapitole 2.1.1, s velmi nízkým limitem detekce na úrovni desetin ng analytu absolutně [38, 46 - 50].

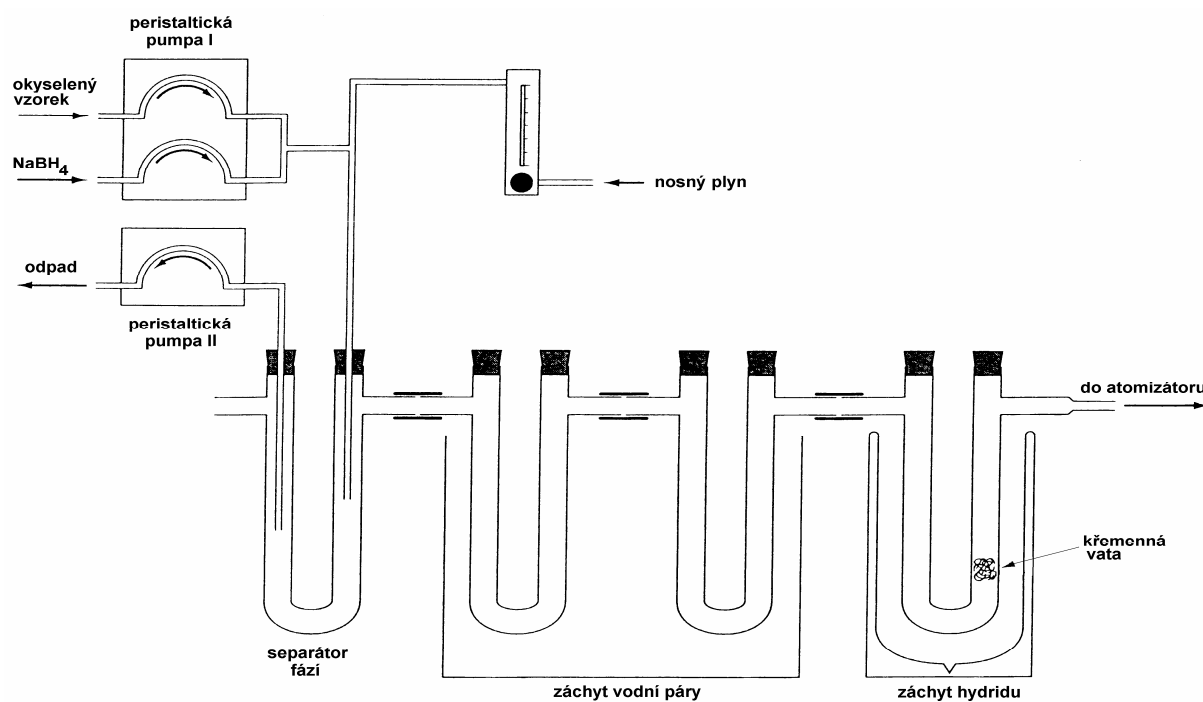
2.3.2 Kolekce na křemenném povrchu – křemenné pasti

První aplikaci této poměrně nové kolekční techniky popsala v roce 2002 Korkmaz a kol. [51]. Ve své práci zkoumala možnost kolekce plumbanu v tzv. křemenné pasti. Podstatou pasti byla křemenná trubička, napojená mezi výstup ze separátoru fází a přívodní rameno konvenčního elektrotermicky vyhřívaneého křemenného atomizátoru (EHQTA). Jako nosný plyn byla používána směs o složení 99 % Ar + 1 % O₂. Experimentálně bylo zjištěno, že optimální teplota pasti pro zachyt plumbanu je 500 °C a pro jeho následné odpaření do atomizátoru je potřeba past zahřát na 750 °C. Zároveň bylo pozorováno, že pro odpaření analytu je nutná přítomnost vodíku. V kombinaci s atomizací v EHQTA a detekcí metodou AAS bylo dosaženo limitu detekce Pb 19 ng.dm⁻³. Celková účinnost zachytu a odpaření plumbanu dosahovala však pouze 49 %. Tato nízká účinnost byla pravděpodobně způsobena faktem, že stopy molekulárního kyslíku, potřebného pro atomizaci hydridu v optické části EHQTA (viz. kapitola 2.2.5.3), jsou spotřebovávány reakcí s vodíkem již v prostoru pasti a analyt uvolňovaný při odpaření tak není atomizován v optické části EHQTA kde nejsou přítomny vodíkové radikály, ale pouze přímo v prostoru pasti (mimo optickou osu spektrometru), kde se vyskytuje dostatek vodíkových radikálů. Do optické osy spektrometru se tak dostává pouze část volných atomů. Z tohoto důvodu by také popsany systém pravděpodobně nefungoval pro většinu významných hydridotvorných prvků (As, Sb, Se, atd.) [52].

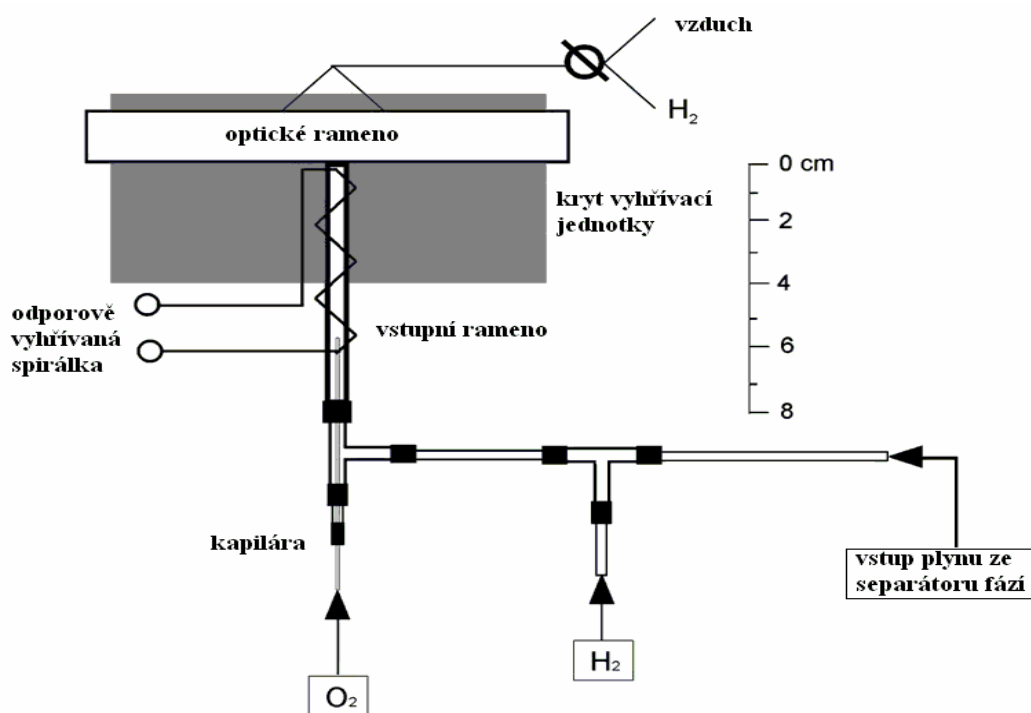
V navazující studii, popisující zachyt stibanu v křemenné pasti, tedy Korkmaz a kol. [53], nahradila konvenční EHQTA multiatomizátorem (viz kapitola 2.2.5.3). Jako nosný plyn byl používán argon, do kterého bylo možno pomocným ventilem podle potřeby přimíchávat vzduch a vodík. Stiban byl zachytáván při teplotě 650 °C. K odpaření zachyceného Sb bylo nutné past zahřát na 920 °C a současně přimíchávat vodík v nadbytku vůči kyslíku. Limit detekce byl 1,25 ng.dm⁻³. Účinnost procedury kolekce a odpaření byla však jen 65 %.

Výše uvedené práce inspirovaly k dalšímu výzkumu v oblasti zachytu hydridů na křemenném povrchu Kratzera a Dědinu [35, 36, 54, 55]. Ti předpokládají, že zachyt hydridu analytu není zřejmě dostatečně účinný v přítomnosti vodíku vznikajícího při generování hydridu analytu. Proto je nutné vodík po dobu generování a kolekce hydridu analytu spalovat v přebytku kyslíku, který je nutno do aparatury během této fáze přidávat.

Nejprve byla popsána jednoduchá a přitom velice účinná metoda „*in situ*“ zachytu stibanu přímo v konvenčním EHQTA [35]. Bylo zjištěno, že stiban je za uvedených podmínek zachytáván i za vysoké teploty - v rozmezí 800 - 1000 °C. Takováto teplota je dostačující i pro následné odpaření a atomizaci zachyceného Sb. Není tedy zapotřebí křemenná past. Jedinou změnou oproti běžnému laboratornímu uspořádání aparatury pro stanovení hydridotvorných prvků, bylo umístění přídavného ventilu před vstupní rameno EHQTA. Tímto ventilem bylo řízeno přidávání stechiometrického nadbytku kyslíku (vzhledem k vodíku) během generování a kolekce stibanu. Odpaření zachyceného Sb bylo poté dosaženo pouhým vypnutím přívodu přídávaneého kyslíku. Účinnost kolekce a odpaření dosahovala 100 % a limit detekce stanovení Sb byl 2,8 ng.dm⁻³.



Obr. 7 Generátor kombinovaný s kolekcí vymrazováním, převzato z publikace [19]



Obr. 8 Aparatura Kratzera a Dědiny [54, 55] pro záchyt hydridů v křemenné pasti

Podobný postup „*in situ*“ kolekce v EHQA, byl po drobné úpravě aparatury popsán také pro kolekci bismutanu [36]. V případě bismutanu bylo množství vodíku uvolňovaného z generátoru ($15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) nedostačující pro následné uvolnění zachyceného Bi. Proto byl přidavný ventil upraven tak, aby bylo možno podle potřeby přidávat buď kyslík (při záchytu), nebo vodík (při odpaření). Další podmínky byly stejné jako pro stiban. Účinnost kolekce a odpaření dosahovala opět 100 % a limit detekce Bi byl $3,9 \text{ ng} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Později se ukázalo, že postup „*in situ*“ kolekce v EHQA nelze použít pro stanovení těžavějších prvků As a Se. U těchto prvků byla teplota přesahující 800°C příliš vysoká pro jejich záchyt. Kratzer a Dědina [54, 55] tedy sestrojili aparaturu, jejíž schéma je uvedeno na obr. 8. Jedná se o multiatomizátor, jehož přívodní rameno bylo upraveno tak, aby sloužilo jako křemenná past pro záchyt hydridů analytu. Do přívodního ramene byla zavedena kapilára pro přívod kyslíku během záchytu analytu. Na konci kapiláry hořel po dobu kolekce vodíkovo - kyslíkový plamének, v němž byl spalován vodík vznikající při generování hydridu analytu. Nad plaménkem tak zůstávala cca 5 cm dlouhá část přívodního ramene, ve které by neměl být přítomen vodík. Tato část byla ovinuta odporově vyhřívanou spirálkou a sloužila jako křemenná past pro záchyt analytu. Autoři předpokládají, že analyt, přicházející ve formě hydridu, je v nadbytku kyslíku převáděn na oxid a v této formě je poté zachytáván v důsledku interakce s křemenným povrchem pasti. Pro následné odpaření byla past nejprve zahřána na teplotu potřebnou pro uvolnění zachyceného analytu a po ustálení teploty byl vypnut přívod kyslíku a dalším ventilem byl do aparatury naopak přidáván vodík. Současným vlivem vysoké teploty a nadbytku vodíku je zřejmě oslabena interakce oxidů analytu s křemenným povrchem a oxidy analytu jsou redukovány vodíkem, což vede k jejich odpaření do optické části multiatomizátoru. Za optimalizovaných podmínek pro jednotlivé hydridy [54, 55], bylo dosaženo účinnosti kolekce a odpaření 100 % pro Sb a Bi, 50 % pro As a 70 % pro Se.

2.3.3 „*In situ*“ kolekce v grafitových atomizátorech pro ET AAS

V uspořádání „*in situ*“ kolekce slouží komerční grafitový atomizátor (GF) nejprve pro kolekci hydridu analytu a následně i k jeho odpaření a atomizaci. Hydrid přiváděný z generátoru se zavádí do atomizátoru křemennou nebo skleněnou kapilárou s vhodným vnitřním průměrem (většinou do 1 mm). Kapilára se vsouvá do dávkovacího otvoru ve stěně atomizátoru. Hydrid analytu se zachytává obvykle při teplotách mezi 200 a 600°C . Po ukončení generování se kapilára vysune a zachycený analyt se v dalším kroku teplotního programu, za vysoké teploty, odpaří a atomizuje. Celý postup lze automatizovat využitím ramene běžného dávkovače jako držáku zaváděcí kapiláry.

Záchyt hydridu se může uskutečnit jak na vnitřním povrchu grafitové trubičky atomizátoru, tak na povrchu platformy. Povrch však musí být modifikován, protože na nemodifikovaném grafitovém povrchu je účinnost kolekce velmi nízká. Modifikace povrchu je buď jednorázová, nebo permanentní. K jednorázové modifikaci se využívají prvky skupiny platiny - Pd, Pt, Rh a další. Z nich se nejčastěji používá palladium, které se dávkuje do atomizátoru ve formě roztoku Pd(II) v množství mezi 1 a $100 \mu\text{g}$. Palladium se převede (obvykle zahříváním na teplotu kolem 1000°C) na elementární formu. Velkou nevýhodou jednorázové modifikace je, že k dávkování modifikátoru je zapotřebí dávkovač, který tak současně nelze využít jako držák přívodní kapiláry hydridu z generátoru. K permanentní modifikaci slouží nejčastěji iridium, které se dávkuje jednorázově do nového atomizátoru ve formě roztoku a podobně jako palladium se převádí na elementární formu v jednorázovém separátním pyrolytickém

roku před kolekcí. Tato permanentní modifikace povrchu je bez obnovy stálá během až několika stovek atomizačních cyklů.

Účinnost kolekce hydridu závisí na tvaru atomizátoru, modifikátoru povrchu, kolekční teplotě, průtoku nosného plynu, vnitřním průměru zaváděcí kapiláry a vzdálenosti konce zaváděcí kapiláry od povrchu atomizátoru. Je žádoucí, aby kolekce hydridu analytu byla co nejefektivnější, jinak dochází ke snížení citlivosti. Proto je nutná vzájemná optimalizace uvedených podmínek. Studium vlivu těchto podmínek na účinnost „*in situ*” kolekce hydridů Se, As a Sb v příčně vyhřívaném grafitovém atomizátoru, modifikovaném palladiem, se věnovali ve své práci Dočekal, a kol. [56]. K hodnocení účinnosti zachytu použili radioaktivní indikátory ^{75}Se , ^{76}As a ^{122}Sb . Zjistili, že optimální množství modifikátoru bylo 5 μg Pd a teplota zachytu v okolí 600 °C. Z autoradiografického snímku zjistili, že se analyt v trubici atomizátoru zachytává na poměrně malé plošce ve středu atomizátoru oproti dávkovacímu otvoru.

Jak prokázali Dočekal a Marek [57], „*in situ*” zachyt hydridu analytu může být prováděn také na komerčně vyráběných wolframových atomizátorech (WETA). Stejně jako u grafitového atomizátoru, musí se i při použití WETA povrch atomizátoru vhodně modifikovat a musí se optimalizovat podmínky pro dosažení co nejefektivnějšího zachytu hydridu analytu [57].

O problematice interferencí v plynné fázi při „*in situ*” kolekci v GF lze v odborné literatuře nalézt pouze velmi málo poznatků. Interference jsou závislé spíše na množství zachyceného interferentu, než na jeho původní koncentraci ve vzorku. Většina autorů publikuje odolnost vůči vzájemným interferencím až do přídavku v řádu jednotek až desítek μg interferentu [58 - 61]. Pro studium interferencí v plynné fázi je výhodné použít dvoukanálový systém, který umožňuje oddělené generování hydridu analytu a hydridu interferentu. Tím lze zajistit eliminaci interferencí, ke kterým by mohlo docházet v kapalně fázi, neboť hydridy se ve dvoukanálovém systému střetávají až v plynné fázi, těsně před vstupem do GF [60, 61]. Podle doposud popsanych poznatků jsou interference při kolekci způsobeny pravděpodobně vzájemným soutěžením analytu a interferentu jednak o aktivní místa na povrchu GF, kde se zachytávají, a jednak v plynné fázi, kde mohou soutěžit o vodíkové radikály [61]. Příznivý efekt má použití výše zmíněných modifikátorů povrchu, které zvyšují kolekční kapacitu povrchu a tím také odolnost vůči vzájemným interferencím [58 - 61], nebo přídavek kyslíku do plynné fáze vycházející ze separátoru fází, a to v podstechiometrickém množství vůči generovanému vodíku [61].

Metoda ET AAS s kolekcí hydridů „*in situ*” v grafitovém atomizátoru je vyspělou a propracovanou metodou, považovanou v současnosti za jednu z nejvhodnějších pro stanovení stopových a ultrastopových množství hydridotvorných prvků. Vyniká především vysokou citlivostí, eliminuje vliv kinetiky uvolnění hydridu ze separátoru fází a je velmi odolná vůči atomizačním interferencím. Ke generování hydridu analytu se používá nejčastěji kontinuální, nebo injekční způsob. Ve spojení s moderními přístroji lze celý proces stanovení plně automatizovat a v optimalizovaném uspořádání lze dosáhnout velice nízkých limitů detekce na úrovni desítek $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$ [56 - 67].

2.3.4 Elektrotermické vaporizátory pro ICP a MIP

Elektrotermické vaporizátory (ETV) se běžně používají pro vnášení pevných a kapalných vzorků do plazmatu [15, 68, 69]. Základem vaporizátoru je nejčastěji grafitová trubička, nebo kelímek, případně i modifikovaný komerční grafitový atomizátor (GF). Zařízení je umístěno

v křemenné trubici, kterou proudí nosný plyn (argon, nebo helium). Nosný plyn slouží jednak jako ochrana před oxidací vaporizátoru při jeho zahřívání a jednak k transportu par a aerosolu vzniklého po odpaření vzorku do plazmatu. ETV pracují na obdobném principu jako GF pro ET AAS a také odpaření vzorku probíhá podobným procesem jako při analýzách metodou ET AAS.

Proto se nedlouho po zavedení techniky „*in situ*“ kolekce hydridotvorných prvků v GF pro ET AAS začali používat i ke kolekci hydridů analytu také grafitové vaporizátory pro spojení s atomizací, excitací a popř. ionizací analytu v plazmatu vzácného plynu a detekci metodami AES, či MS [70 - 75]. Princip kolekce je tedy stejný jako u GF. V tomto uspořádání lze stanovovat více hydridotvorných prvků současně (multielementární analýza) s limitem detekce v rozmezí jednotek $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$ [70 - 75].

Velikou výhodou zavedení kolekčního kroku ve spojení s atomizací analytu v plazmatu vzácného plynu, je vedle zvýšení citlivosti analýzy také možnost oddělení procesu generování a kolekce hydridu analytu od procesu jeho následného odpaření, atomizace a stanovení. Neboť při „*on-line*“ módu atomizace hydridu analytu, se ze separátoru fází uvolňují a přímo do plazmatu transportují společně s hydridem analytu také vodík a aerosol vodní páry, složky plynné fáze, které negativně ovlivňují stabilitu především MIP a v krajním případě může MIP i zhášet.

2.3.5 Miniaturní kolekční zařízení

Technika „*in situ*“ kolekce hydridu analytu v grafitových (GF) komerčně vyráběných elektrotermických atomizátorech pro ET AAS se v současné době vyvinula v propracovanou a velice citlivou metodu pro stanovení stopových a ultrastopových množství hydridotvorných prvků. Tato technika má však omezení, neboť zařízení pro vyhřívání grafitových atomizátorů je samo o sobě poměrně robustní a navíc bývá většinou pevně zabudováno v přístroji pro ET AAS. Stejně tak masivní bývají i bloky elektrotermických vaporizátorů pro plazmové zdroje. Mobilita těchto zařízení je tak velmi omezena a tím je omezena i aplikace tohoto velice efektivního kolekčního přístupu na možnost použití pouze s uvedenými atomizátory.

Jak již bylo zmíněno v kapitole 2.3.3, pomocí radioizotopů se experimentálně zjistilo, že hydrid analytu se na vnitřním povrchu grafitového atomizátoru zachytává pouze na malé plošce oproti dávkovacímu otvoru, kterým je hydrid do atomizátoru zaváděn [56]. Tento poznatek vedl k návrhu konceptu miniaturního, jednoduchého a levného miniaturního kolekčního zařízení, které by se dalo snadno odporově vyhřívát a bylo by tak skutečně mobilním zařízením využitelným v kombinaci téměř se všemi způsoby atomizace a detekce analytu (difúzními plaménky, QTA, multiatomizátorem, plazmaty) pro různé spektroskopické metody stanovení hydridotvorných prvků (AAS, AFS, AES, MS).

Ke konstrukci miniaturního kolekčního zařízení je vhodné využít grafitu nebo těžkovitavěných kovů - např. molybden, niob či wolfram, většinou ve formě tenkých plíšků nebo tenkých drátků stočených do spirálky. Na jejich povrch se hydrid přivádí injekční kapilárou, podobně jako na povrch grafitového atomizátoru. Systém musí být optimalizován tak, aby byl analyt vhodnou volbou teploty a modifikace povrchu co nejefektivněji zachytáván a v dalším kroku co nejefektivněji odpařen a transportován do atomizačního prostoru - měl by být tedy umístěn co nejbližší prostoru, ve kterém se analyt atomizuje. Doposud bylo v literatuře popsáno pouze několik málo prototypů miniaturních kolekčních zařízení pro záchyt hydridů analytu, a to na bázi wolframové spirálky a tenké pásky molybdenové fólie.

2.3.5.1 Wolframová spirálka

Výzkumem použití miniaturního zařízení pro záchyt hydridů, které bylo zhotoveno z obyčejné wolframové spirálky, používané při výrobě „halogenových“ žárovek, se zabývali Barbosa, Sousa a kol. [76, 77] a nezávisle na nich také Cankur a kol. [78].

Barbosa a kol. [76] popsali „*in situ*“ záchyt selanu (SeH_2) na vyhřívané wolframové spirálce, modifikované rhodiem, umístěné ve skleněné cele v optické ose atomového absorpčního spektrometru. Wolframovou spirálku použili jako kolekční zařízení a zároveň i jako atomizátor. Zjistili, že selan je na modifikovaném povrchu spirálky (optimálně 300 $\mu\text{g Rh}$) zachytáván nejefektivněji při teplotě 400 °C. Pro následné odpaření a atomizaci zachyceného analytu bylo nutné zahřát spirálku na teplotu 2300 °C. Publikovali, že permanentní modifikace wolframového povrchu rhodiem zůstává stabilní po dobu nejméně 250 výpalů. S využitím metody AAS bylo dosaženo velice nízkého limitu detekce Se 50 $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$. Na tuto studii navázali Sousa, Barbosa a kol. další prací, věnovanou „*in situ*“ záchytu selanu a arsanu na stejném zařízení [77]. Spirálka byla modifikována 200 $\mu\text{g Rh}$ a optimální teplota záchytu byla 400 °C pro Se a 520 °C pro As. Bylo dosaženo limitu detekce 35 $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$ pro Se a 110 $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$ pro As.

Cankur a kol. [78] studovali záchyt bismutanu (BiH_3) na odporově vyhřívané wolframové spirálce, která byla umístěna v přívodním rameni konvenčního externě vyhřívaného QTA. Bismutan byl zachytáván na nemodifikovaném povrchu wolframu při teplotě 270 °C, poté odpařován při teplotě 1200 °C a vnášen proudem nosného plynu do QTA a detekován metodou AAS. V popsaném uspořádání bylo dosaženo limitu detekce Bi 2,7 $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$.

2.3.5.2 Molybdenový plíšek

Výzkumem účinnosti kolekce arsanu (AsH_3) a selanu (SeH_2) na povrchu molybdenového plíšku se zabýval Dočekal a kol. [79]. Efektivnost záchytu byla hodnocena na základě detekce analytů metodou AAS s atomizací v difúzním vodíkovém plaménku a pro selen také pomocí techniky radioizotopového značení (s využitím radionuklidu ^{75}Se). Hydridy byly generovány injekčním způsobem a molybdenový plíšek byl napájen pomocí speciálního regulátoru z autobaterie. Hodnocení vlivu teploty a modifikace povrchu na účinnost záchytu ukázalo, že optimální teplota pro záchyt hydridu jak na nemodifikovaném povrchu, tak modifikovaném (Pt, Ir, Rh) leží poměrně vysoko - v rozmezí mezi 1100 °C a 1200 °C. Modifikace povrchu měla příznivý vliv na tvar obdrženého signálu. Radiografická studie potvrdila, že i na molybdenu se převážné množství analytu zachytává na relativně malé plošce ve středu plíšku - oproti vyústění injekční kapiláry. Optimalizace podmínek odpaření zachyceného analytu ukázala, že oba sledované analyty jsou na povrch molybdenu vázány velice pevně. K dosažení úplného odpaření analytu a zároveň co nejvyšší transportní účinnosti bylo třeba zahřát povrch v co nejkratším pulsu na teplotu nad 2400 °C. V tomto uspořádání bylo dosaženo absolutního limitu detekce na úrovni 1 ng pro As a 1,3 ng pro Se.

3. CÍLE DIZERTAČNÍ PRÁCE

Cílem dizertační práce bylo zkoumat možnost využití prototypu miniaturního kolekčního zařízení, zhotoveného z tenkého pásku molybdenové fólie, pro zachyt hydridotvorných prvků. Ve spojení s detekcí odpařeného analytu metodou AAS s atomizací v miniaturním difúzním vodíkovém plaménku a metodou AES s atomizací v mikrovlnně indukovaném plazmatu studovat procesy probíhající během generování hydridů, zachytu a následného odpaření a transportu analytu do atomizátoru a na základě experimentálních výsledků optimalizovat podmínky pro stanovení vybraných prvků As, Se, Sb a Bi. Dále pokusit se objasnit mechanismus zachytu a vzájemných interferencí v plynné fázi, prověřit vliv typu a množství permanentního modifikátoru povrchu (Rh, Pt, Ir) a pomocí radioizotopů stanovit účinnost zachytu a topografii rozložení analytu v jednotlivých částech kolekčního zařízení. Cílem práce bylo též ověřit možnost využití miniaturního kolekčního zařízení pro analytickou praxi, konkrétně vyvinout a následně aplikovat metodu pro stanovení stopových množství Sb ve vzorcích vod.

4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

4.1 Chemikálie a vzorky

K přípravě roztoků byla používána ultračistá voda získaná pomocí přístroje Ultra CLEAR UV system (SG Barsbüttel, Hamburg, SRN).

Standardní roztoky (1 mg.ml^{-1}) arsenu, selenu, antimonu a bismutu byly připraveny rozpuštěním As_2O_3 , SeO_2 (Lachema, Brno, ČR), $\text{K}(\text{SbO})\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$, *p.a.*, (produkt č. 8092, Merck, Darmstadt, SRN) a Bi_2O_3 , *p.a.* (Lachema). Pracovní roztoky vzorků As a Sb byly předem upravovány redukčním roztokem 3% KI, *p.a.*, (Lachema) a 5% kyseliny askorbové, *p.a.*, (Merck). Roztoky modifikátorů o koncentraci 1 mg.ml^{-1} kovu byly připraveny z kyseliny hexachloroplatičité (Safina Vestec, Česká Republika), hexachloroiridičitanu amonného (produkt č. 77-0020, Strem Chemicals, Newburyport, USA) a z hexachlororhoditanu amonného, *Specpure*, (produkt č. 930, Johnson Matthey & Co. Ltd., Londýn, Velká Británie).

Pro generování hydridů byl každý den připravován čerstvý 0,5% roztok tetrahydroboritanu sodného rozpuštěním NaBH_4 , *p.a.*, (produkt č. 6371, Merck) v 0,4% roztoku hydroxidu sodného, *p.a.*, (Lachema). Dále byly roztoky vzorků pro generování upravovány přídatkem koncentrované HCl, *p.a.*, (Lachema) na výslednou koncentraci 1 mol.dm^{-3} . Vzorky pitné vody z brněnské vodovodní sítě a dále neslazených přírodních minerálních vod Mattoni, Magnesia, Korunní, Poděbradka a Hanácká kyselka, dostupných běžně ve spotřebitelské síti a balených v PET lahvích, sloužily jako typické reálné vzorky pro stanovení koncentrace antimonu. Pro ověření správnosti metody pro stanovení antimonu byl rovněž použit vzorek mezilaboratorních porovnávacích testů, připravený metrologickou laboratoří VŠCHT Praha.

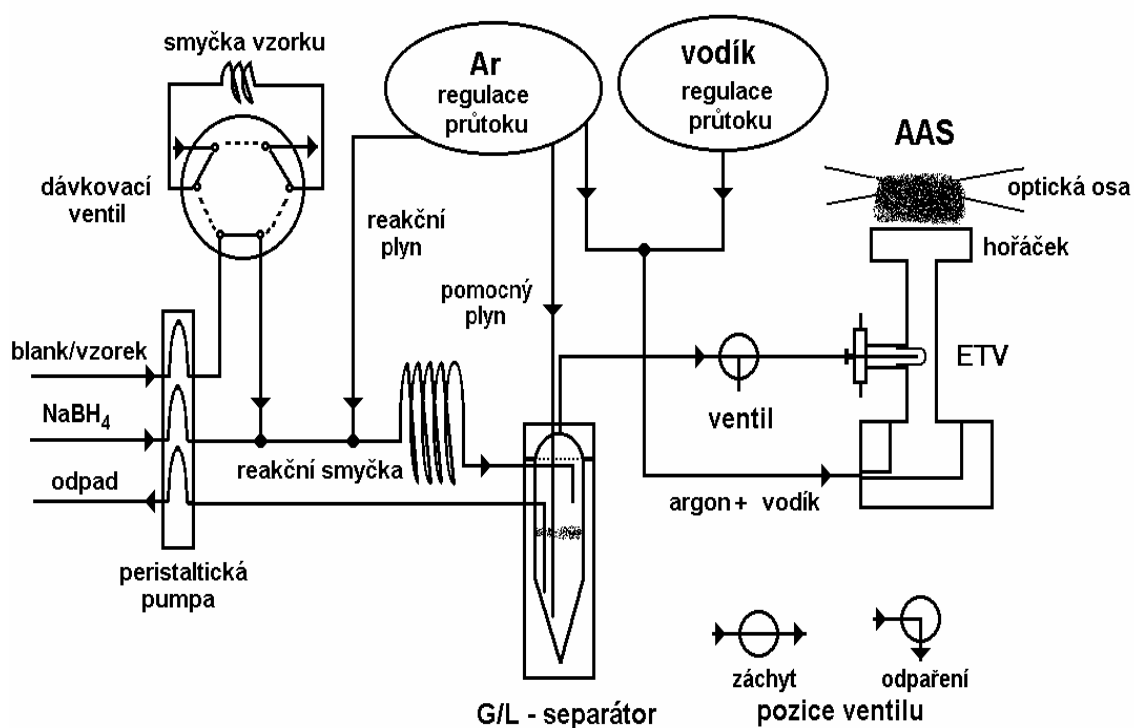
Pro radioizotopová měření bylo použito aktivní uhlí s velikostí částic 35-50 mesh (produkt č. 9631, Merck). Radioizotopy s vysokou specifickou aktivitou byly připraveny v laboratořích Ústavu jaderné fyziky Akademie věd ČR (AVČR) v.v.i. v Praze. Radionuklidy ^{73}As s poločasem rozpadu ($t = 80,3$ dne) a ^{74}As ($t = 17,78$ dne) byly získány ozařováním germania protony o energii 30 MeV v cyklotronu Ústavu jaderné fyziky AVČR, v.v.i. Radionuklid ^{125}Sb ($t = 2,76$ roku) byl získán ozařováním kovového cínu tepelnými neutrony v jaderném reaktoru procesem $^{124}\text{Sb}(n,\gamma) ^{125}\text{Sb}(\beta^-) ^{125}\text{Sb}$ a radionuklidy ^{205}Bi ($t = 15,31$ dne) a ^{206}Bi ($t = 6,24$ dne) byly získány bombardováním čistého olova (přirozeného izotopického složení) protony o energii 37 MeV v cyklotronu Ústavu jaderné fyziky AVČR, v.v.i., jadernými reakcemi $^{nat}\text{Pb}(p,xn)$.

Argon čistoty 4,6 (99,996 % v/v) (Linde Technoplyn, Brno, Česká Republika) sloužil jako plazmový plyn při měřeních metodou AES, dále jako nosný plyn při generování, separaci a transportu hydridu a též jako ředící plyn ve směsi s vodíkem čistoty 2,8 (99,8 % v/v) (Linde Technoplyn) pro podporu difúzního plaménku při měření metodou AAS a pro ochranu molybdenového plíšku při vyhřívání.

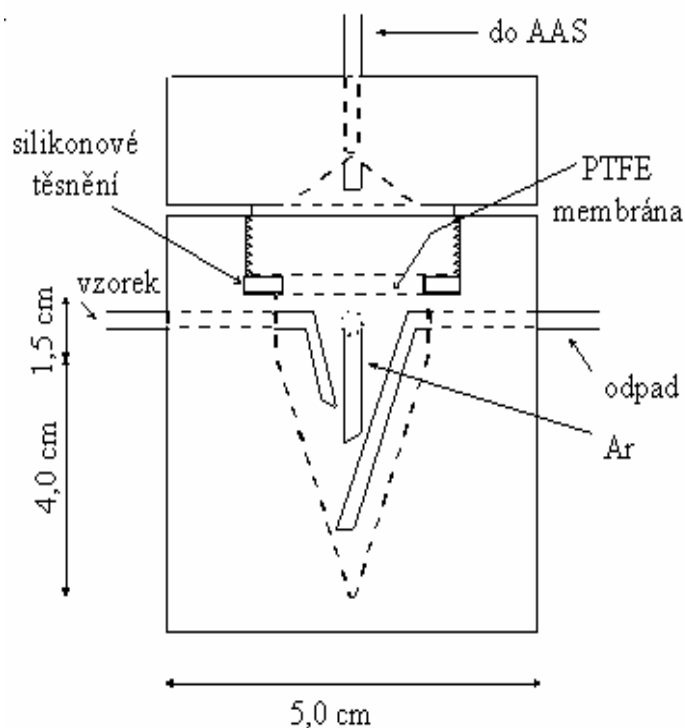
4.2 Přístroje a zařízení

4.2.1 Aparatura pro generování hydridů

Schéma aparatury pro generování hydridů je uvedeno na obr. 9. K dávkování redukčního roztoku tetrahydroboritanu sodného a roztoku vzorku v kyselině chlorovodíkové (1 mol.dm^{-3}) byla používána peristaltická pumpa (model 72624-71, Ismatec, Švýcarsko) osazená běžnými Tygonovými hadičkami. Průtok tetrahydroboritanu sodného byl nastaven na $1,1 \text{ ml.min}^{-1}$ a



Obr. 9 Schéma aparatury pro generování, záchyt, atomizaci a stanovení analytu metodou AAS



Obr. 10 Separátor fází

průtok kyseliny chlorovodíkové na $3,6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Aparaturu bylo možno využívat buď pro kontinuální dávkování vzorku, nebo pro injekční způsob dávkování vzorku do toku roztoku HCl ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$). Při injekčním způsobu byl do proudu roztoku HCl vnášen roztok vzorku pomocí šestikanálového dávkovacího ventilu Knauer (Berlín, Německo), vyrobeného z PEEK, s dávkovací smyčkou o objemu $100 \mu\text{l}$. Plynný hydrid analytu byl generován v reakční smyčce zhotovené z PTFE hadičky o délce 100 cm a vnitřním průměru $1,6 \text{ mm}$, v níž probíhala reakce kyselého roztoku vzorku ($1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl) s roztokem tetrahydroboritanu sodného. Vzniklý hydrid byl oddělován od kapalné fáze v separátoru fází s nuceným odsáváním kapalné fáze. Schéma separátoru fází je uvedeno na obr. 10. Argon byl přiváděn jednak do reagující směsi na vstupu do reakční smyčky s průtokem $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, a jednak do separátoru fází jako nosný plyn s průtokem $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Všechny spoje reakční soustavy byly vytvořeny z PTFE hadiček o vnitřním průměru $0,8 \text{ mm}$ a z polypropylenových T-kusů o vnitřním průměru $0,8 \text{ mm}$. Kónický separátor fází (viz. obr. 10) o celkovém vnitřním objemu 5 ml byl vyroben z polymethylmetakrylátu. Výstup plynné fáze ze separátoru byl opatřen PTFE-membránovým filtrem s velikostí pórů $0,45 \mu\text{m}$, typ TE 36 (Schleicher & Schuell, Dassel, SRN) pro zachycení drobných kapiček aerosolu unikajícího ze separátoru. Ve fázi záchytu hydridu byl otevřen ventil a plynná fáze byla ze separátoru vedena PTFE hadičkou o vnitřním průměru $0,8 \text{ mm}$ a injektována křemennou kapilárou s vnitřním průměrem $0,53 \text{ mm}$ na povrch molybdenového plíšku.

Pro experimenty zkoumající vzájemné interference byl použit dvoukanalový systém pro generování hydridů. Systém se skládal ze dvou identických, výše popsaných, jednotek pro oddělené generování hydridu analytu a interferentu. Proud plynné fáze z obou jednotek se setkávaly před vstupem do injekční kapiláry a následně byly vedeny současně na povrch molybdenového plíšku.

Průtok plynů přidávaných do jednotlivých částí aparatury ze zásobních tlakových lahví, byl regulován pomocí jehlových ventilů a měřen pomocí rotametrů Omega, model - 4AA-45C-41C-02C (USA).

4.2.2 Prototyp miniaturního kolekčního zařízení

Schéma prototypu zařízení pro elektrotermickou kolekci a následné odpaření hydridů analytu je uvedeno na obr. 11. Jeho základní částí byl 56 mm dlouhý, $2,15 \text{ mm}$ široký a $85 \mu\text{m}$ tenký pásek molybdenové fólie (Metallwerk Plansee, Reutte, Rakousko), ohnuté ve tvaru písmene U, která se běžně používá při výrobě halogenových žárovek jako spojovací materiál mezi železnými kontakty a wolframovou spirálkou. Plíšek byl upevněn mezi izolační váleček o průměru 6 mm vyrobený z nitridu boritého a dva chlazené mosazné kontakty, tak, že 9 mm ohnuté části pásku zůstávalo volných, tedy bez jakéhokoliv kontaktu s některým z materiálů. Pro napájení při zahřívání plíšku byl používán speciální pulzní zdroj s frekvenční modulací vyvinutý v elektronických dílnách Ústavu analytické chemie (UIACH) AVČR, v.v.i. v Brně. Zařízení bylo napájeno proudem z běžné autobaterie (12 V , 60 Ah). Příkon elektrického proudu z autobaterie byl řízen vysokovýkonovým tranzistorem MOS-FET (TMOSP 5934, Rutronik, SRN) ovládaným PC přes komunikační řídicí desku převodníku PCA 1226 od firmy Easy Control (Plzeň, Česká Republika) a speciálním programem vytvořeným ve Visual Basic, verze 3.

Otvorem vyvrtaným v ose izolačního válečku nitridu boritého byla vsunuta 8 cm dlouhá křemenná kapilára pro přívod hydridu analytu na povrch molybdenového pásku. Vzdálenost konce kapiláry od místa záchytu na molybdenovém plíšku byla nastavována pomocí

regulačního šroubu vyrobeného z PEEK, a to obvykle na vzdálenost 2 mm, pokud není uvedeno jinak.

Aktuální teplota centrální části molybdenového plíšku, kde byl zachytáván hydrid, byla měřena simultánně pomocí dvou optických pyrometrů od firmy Dr. Georg Maurer, Ltd. (Kohlberg, SRN). Pro rozmezí teplot od 250 °C do 1200 °C sloužil optický pyrometr Model KTR 1475 (spektrální oblast 1,45 - 1,7 μm) a pro rozmezí teplot od 1000 °C do 3000 °C poměrový pyrometr Model QKTR 1485 (spektrální oblast 850 a 1100 nm).

4.2.3 Instrumentace AAS

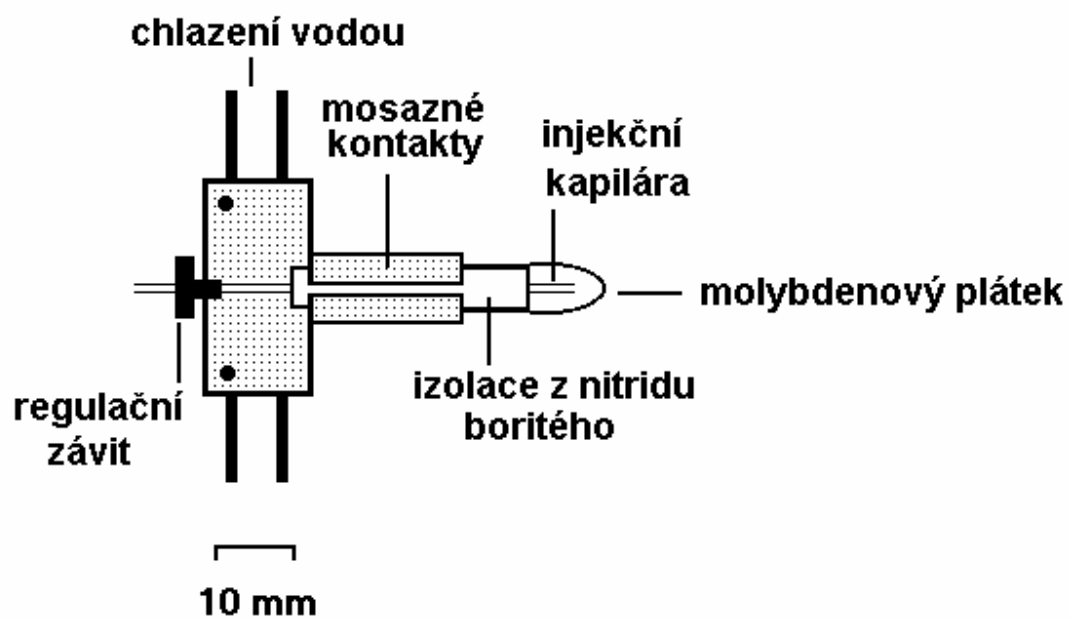
Měření probíhala na atomovém absorpčním spektrometru model 3110 Perkin-Elmer (Norwalk, USA) vybaveném deuteriovým korektorem pozadí nespecifické absorpce. Jako zdroj specifického záření byly používány výbojky Photron Super Lamps[®] (Photron, Victoria, Austrálie), za provozních podmínek doporučených výrobcem. Pokud není uvedeno jinak, byla absorbance měřena při vlnové délce 223,1 nm pro Bi a 217,6 nm pro Sb se spektrální šířkou štěrby 0,2 nm a při vlnové délce 193,7 nm pro As a 196,0 nm pro Se se spektrální šířkou štěrby 0,7 nm.

Jak je patrné ze schématu na obr. 9, zahnutá, volná část plíšku, která sloužila k zachytu hydridu analytu, byla umístěna v ose válcovité křemenné komůrky, trubici o vnitřním průměru 9,5 mm, vnějším průměru 12 mm a délce 94 mm. Horní část trubice byla opatřena horizontálním ramenem ve tvaru T o délce 35 mm, v níž byla na horní části podélně vybroušena štěrbina o délce 29 mm a šíři 2 mm. Ta sloužila jako štěrbina miniaturního hořáčku pro vodíkový difúzní plamének. Molybdenový plíšek byl situován 65 mm pod otvorem štěrby hořáčku. Pokud není uvedeno jinak, palivo v plaménku tvořila směs argonu a vodíku s průtokem 800 ml.min⁻¹ Ar a 215 ml.min⁻¹ H₂. Oxidovadlo, kyslík, se dostával do hořící směsi difúzí z okolního vzduchu. Použitá směs plynů sloužila zároveň také jako ochranná atmosféra molybdenového plíšku při jeho zahřívání během zachytu a během odpařování analytu. Pozice plaménku vůči optické ose spektrometru byla optimalizována tak, aby bylo dosaženo maximálních hodnot absorbance.

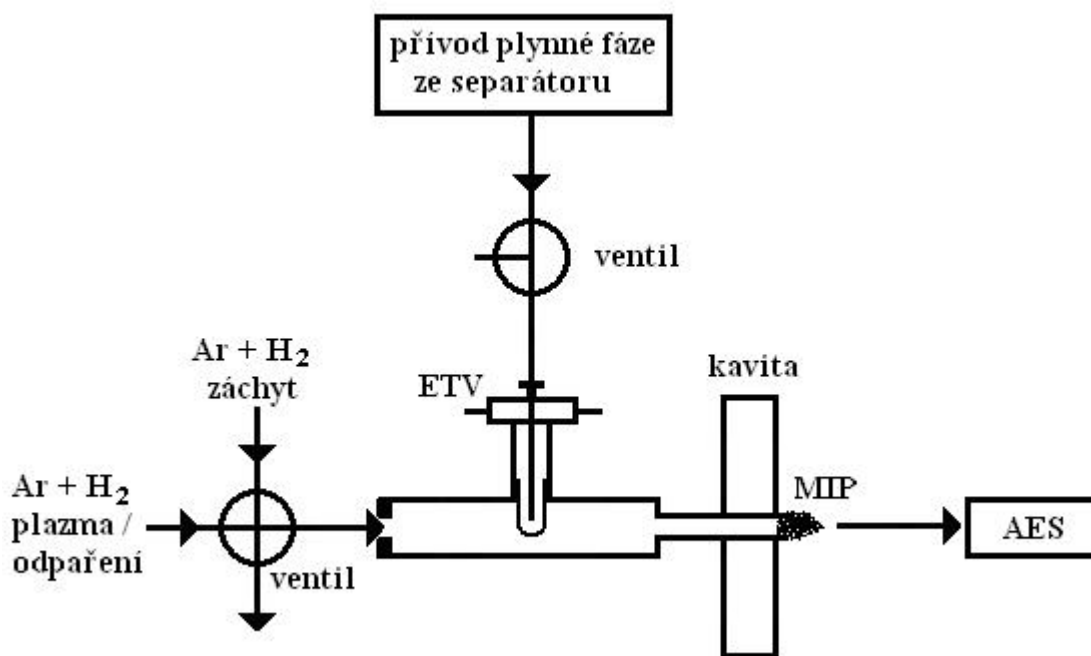
Srovnávací měření reálných vodných vzorků pro stanovení antimonu bylo provedeno na atomovém absorpčním spektrometru model 4110 Perkin-Elmer s elektrotermickou atomizací v příčně vyhřívané grafitové kyvetě (THGA) s platformou permanentně modifikovanou 50 μg Ir. Přístroj pracoval s kompenzací neselektivní absorpce na základě Zeemanova efektu. Jako zdroj specifického záření byla používána antimonová bezelektrodová výbojka Perkin Elmer napájená proudem 290 mA. Absorbance byla měřena při vlnové délce 217,6 nm a spektrální šířce štěrby 0,7 nm.

4.2.4 Instrumentace MIP AES

Pro měření metodou AES byl použit spektrograf PGS 2 (Carl – Zeiss Jena, Jena, SRN). Difrakční mřížka s 600 vrypy byla nastavena pro měření v 1. řádu spektra. Fyzická šířka vstupní štěrby byla nastavena na 20 μm a výška na 2 mm, což odpovídalo výšce 2 mm v zobrazovací rovině. Tomu nastavení odpovídalo rozlišení 0,36 nm na 1 mm. Výběr pozorovaného rozsahu vlnových délek bylo možno provádět natáčením mřížky monochromátoru. Ve fokální rovině spektrografu byl umístěn multikanálový detektor typ 1455 B (Princeton Applied Research, Tennessee, USA), s počtem 512 pixelů a šířkou jednoho pixelu 25 μm , spojený přes rozhraní model 1471A (Princeton Applied Research) s PC.



Obr. 11 Schéma prototypu zařízení pro elektrotermický záchyt a odpaření hydridů analytu zhotoveného z molybdenového plíšku



Obr. 12 Schéma aparatury pro záchyt, atomizaci a stanovení analytu metodou AES

K registraci a vyhodnocení snímaných spekter byl používán program OMA Vision - PDA (Princeton Applied Research). Spektra byla obvykle snímána sekvenčně s integrační dobou 0,06 sekundy a s celkovým počtem 30 čtení. Výběr vhodných emisních čar pro sledování jednotlivých prvků byl předmětem studia.

Mikrovlnné plazma bylo indukováno pomocí mikrovlnného generátoru Microtron 200 (Electro Medical Supplies, Londýn, Velká Británie), o výkonu 200 W a 2,45 GHz, s rezonanční kavitou Beenakkerova typu. Ke generátoru byl připojen doladovací člen s měřením odraženého výkonu EMS 3000 L (Electro Medical Supplies). Jako výbojová trubice sloužila křemenná trubička o vnějším průměru 6 mm, vnitřním průměru 2 mm a délce 4 cm vsunutá do rezonanční kavity. Schéma zapojení je uvedeno na obr. 12. Vstupní otvor výbojové trubice byl spojen s křemennou trubicí tvaru písmene T, o vnitřním průměru 9,5 mm, vnějším průměru 12 mm a délce horizontálního ramene 60 mm, která sloužila jako komůrka pro miniaturní kolekční zařízení. Kolekční zařízení bylo vsunuto bočním ramenem do trubice tak, aby se volná, ohnutá část molybdenového plíšku nacházela v ose horizontálního ramene. Vzdálenost mezi molybdenovým plíškem a výstupním otvorem výbojové trubice (místem výboje plazmatu) činila 70 mm. Před vstupem do horizontálního ramene trubice byl umístěn ventil, který sloužil k přepínání směsi argonu s vodíkem, o průtoku a složení vhodném pro záchyt analytu, na směs o průtoku a složení vhodném pro generování plazmatu a současné odpaření analytu (plazmový plyn). Pokud není uvedeno jinak, složení směsi při záchytu analytu bylo nastaveno na $800 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ Ar}$ a $215 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2$. Optimální složení plazmového plynu bylo předmětem studia.

4.2.5 Instrumentace pro radioizotopová měření

Pomocí radioizotopů byly z vstupní aktivity vzorku a zachycené frakce stanoveny dílčí účinnosti procesu generování, transportu a záchytu hydridu analytu na miniaturním kolekčním zařízení. Nejprve byla sledována účinnost procesu generování a transportu hydridu analytu do kolekčního zařízení. Aktivita vybraných radioizotopů byla měřena na gama čítači Minaxi Auto-Gamma 5000 series (Canberra Comp., Meriden, CT, USA) se studnovým („well-type“) NaI(Tl) detektorem. Energie byla snímána v rozsahu 70 až 1800 keV a čas měření byl nastaven na maximální hodnotu 300 sekund. Při experimentech prováděných za účelem stanovení účinnosti generování a transportu hydridu analytu byla plynná fáze, obsahující hydrid analytu, vedena ze separátoru fází do pasti naplněné aktivním uhlím. S ohledem na rozměry studnového detektoru gama čítače Minaxi byla past tvořena polypropylenovou hadičkou délky 4 cm, s vnitřním průměrem 1,5 cm, jejíž vnitřek byl naplněn aktivním uhlím a konce zatěsněny a upraveny tak, aby mohly být napojeny na PTFE hadičky vedoucí ze separátoru fází.

Jelikož rozměr studny gama čítače neumožňoval vložení celého kolekčního zařízení, byl pro stanovení účinnosti záchytu použit gama spektrometr Canberra (Canberra Comp.) s HPGe detektorem (relativní účinnost 20 %, FWHM 1,8 keV). Jednotlivé radioizotopy byly měřeny na následujících energetických kanálech: ^{74}As (596 keV, doba integrace 1000 s), ^{125}Sb (428 keV, doba integrace 1000 s), ^{206}Bi (803,05 keV, 72,8 keV a 74,97 keV, doba integrace 200 s) a ^{205}Bi (703,3 keV, doba integrace 200 s).

Pro zjištění prostorového rozložení zachyceného analytu na povrchu plíšku a křemenného hořáčku byla použita metoda autoradiografie. Pro zobrazení byly použity speciální desky pokryté fosforeskující látkou (Fuji Film, Japonsko) o velikosti 20 x 25 cm. Deska byla exponována společně s těsně přiloženými díly kolekčního zařízení po dobu 30 minut.

Deska byla poté proměřena laserovým scannerem BAS 5000 (Fuji), který snímal sekundární záření z desky vyvolané přítomnou radioaktivitou zachycenou na přiložených dílech, a to s digitálním rozlišením 8 bitů na pixel a s velikostí pixelu 200 x 200 μm . Digitální snímky byly vyhodnoceny pomocí grafického programu AIDA 2.11 (Raytest Isotopenmessgeraete, SRN).

4.2.6 Elektronová mikroskopie

K posouzení vlivu modifikátorů byla v laboratoři elektronové mikroskopie na Ústavu fyziky materiálu AVČR, v.v.i. v Brně zkoumána mikrostruktura povrchu použitých (cca 200 výpalů) nemodifikovaných i modifikovaných molybdenových plíšků. Pro analýzu povrchu byl použit skenovací elektronový mikroskop („*scanning electron microscope*“, SEM) JEOL 6460 (Jeol, Tokio, Japonsko) vybavený energiově disperzním analyzátozem emitovaného roentgenova (rtg) záření („*Energy Dispersive Spectrometry*“, EDS) Inca Energy (Oxford Instruments, Abingdon, Velká Británie) a systémem pro analýzu difrakce zpětně odražených elektronů („*Electron Backscatter Diffraction*“, EBSD) Inca Crystal (Oxford Instruments).

4.2.7 Termodynamické výpočty

Za účelem odhadu a posouzení potenciálních vzájemných interferenčních efektů zkoumaných hydridotvorných prvků byly provedeny termodynamické výpočty s využitím počítačového programu Chemeq[®]. Program Chemeq[®] byl vytvořen na Vysoké škole chemicko-technologické (VŠCHT) v Praze pro výpočet rovnovážného složení chemicky reagujících mnohasložkových heterogenních systémů. Pracuje na předpokladu konvergence reakčního systému k minimální hodnotě Gibbsovy volné energie (ΔG_{min}).

Zadávané plynné složky, potencionálně vstupující za daných podmínek do systému, pro které jsou známa termodynamická data, byly: O_2 , O, H_2 , H, Ar, N_2 , H_2O , $\text{Sb}_{n=1-4}$, SbH_3 , SbO , Sb_4O_6 , $\text{Bi}_{n=1-4}$, BiH_3 , BiO , Bi_2O , Bi_2O_3 , Bi_3O_4 , Bi_4O_6 , $\text{As}_{n=1-4}$, AsH_3 , AsH_2 , AsH , AsO , As_4O_6 , $\text{Se}_{n=1-8}$, SeO , SeO_2 , SeH_2 , SeH a vzájemné sloučeniny analyt – interferent: SbSe , AsSe , Sb_2As_2 , SbAs_3 , AsSb_3 a BiSe . Bohužel, nemohly být provedeny výpočty pro systémy Bi - As a Bi - Sb, neboť zatím nebyla v literatuře popsána termodynamická data pro tyto systémy. Dále byly zadávány následující hodnoty základních složek reakčního systému: $6,2 \cdot 10^{-3}$ mol Ar, $1,1 \cdot 10^{-3}$ mol H_2 a $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol O_2 - hodnota odvozená od nalezené hodnoty $0,03 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, která udává vstup stopových množství kyslíku do aparatury během reakce [27]. Pro analyty bylo zadáváno specifické množství: $3 \cdot 10^{-10}$ mol As (25 ng), $3 \cdot 10^{-10}$ mol Se (25 ng), $8 \cdot 10^{-11}$ mol Sb (10 ng) a $2 \cdot 10^{-11}$ mol Bi (5 ng) a pro interferenty proměnlivá množství podle měřených kombinací: 0, 10, 30, 100, 300, 1 000, 3 000, 10 000 a 30 000 ng.

4.3 Pracovní postup

4.3.1 Měření s kontinuálním způsobem generování

Kontinuální způsob generování sloužil k optimalizaci některých parametrů systému, tj. spektrometru AAS, nastavení pozice hořáčku v optické ose spektrometru, průtoku paliva, spektrografu AES, atd., které bylo třeba nastavit pro experimenty se záchytem hydridu analytu.

Před začátkem měření byly ze standardních roztoků o koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{ml}^{-1}$ analytu připraveny pracovní roztoky analytu v rozmezí koncentrací 0,25 - $1,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ a pomocí

regulátorů plynů byly nastaveny průtoky argonu a vodíku na hodnoty uvedené v kapitole 4.2. Po zahájení generování byl jedním kanálem peristaltické pumpy čerpán kyselý roztok vzorku a druhým kanálem 0,5 % roztok tetrahydroboritanu. Plyná fáze obsahující hydrid analytu byla vedena proudem nosného plynu ze separátoru fází přímo bez zachytávání („on-line“) do difúzního vodíkového plaménku, nebo do plazmatu. Čtení spektrometru AAS bylo spouštěno manuálně, čas čtení byl nastaven na 2 sekundy a měřil se časový průměr hodnot absorbance. V případě metody AES se sledovala kontinuálně intenzita na jednotlivých kanálech (pixelech) s integrační dobou 0,06 sekundy.

4.3.2 Měření s injekčním způsobem generování

Tento způsob generování byl užíván při experimentech se zachytem hydridu analytu na molybdenovém plíšku.

Ze standardních roztoků o koncentraci 1 mg.ml^{-1} analytu byly každý den připravovány čerstvé pracovní roztoky v 1 mol.l^{-1} HCl, a to v rozmezí koncentrací 0,05 - $1,0 \text{ mg.l}^{-1}$ analytu. Před začátkem generování byly nastaveny průtoky argonu a vodíku na hodnoty uvedené v kapitole 4.2. Při generování byl jedním kanálem peristaltické pumpy čerpán 0,5 % roztok tetrahydroboritanu a druhým kanálem roztok 1 mol.l^{-1} HCl.

Teplota plíšku a časový průběh měření *metodou* AAS byl ovládán pomocí programu, který je uveden v tabulce I. Během prvního kroku programu bylo dosaženo požadované teploty povrchu plíšku. Ve druhém kroku byl do proudu roztoku 1 mol.l^{-1} HCl nadávkován pomocí injekčního ventilu roztok vzorku, přívodní ventil plyné fáze ze separátoru byl otevřen a generovaný hydrid analytu byl v proudu nosného plynu veden injekční kapilárou k povrchu molybdenového plíšku vyhřátého na zvolenou teplotu. V následujícím kroku byl přívodní ventil plyné fáze opět uzavřen a zahřívání plíšku bylo přerušeno. V dalším kroku bylo spuštěno čtení spektrometru a poté následovalo ohřátí plíšku na vysokou teplotu, nad 2200°C , potřebnou k odpaření analytu, a to v co nejkratším pulsu. Měřený signál s dobou čtení 1 sekunda byl zaznamenáván včetně výšky signálu (absorbance) a jeho plošného obsahu (integrovaná absorbance).

Teplotní program pro měření se stanovením analytu *metodou* AES je uveden v tabulce II. Rozdíl oproti výše popsanému postupu pro měření se stanovením metodou AAS je v prodloužení kroku č. 3 na 60 sekund. Během této doby se uzavřel přívodní ventil plyné fáze ze separátoru, současně se přepnul ventil pro změnu složení směsi argonu a vodíku na polohu pro složení vhodné pro plazmový plyn a iniciovalo se plazma pomocí jiskry z Teslova indukčního generátoru. Dále byl zkrácen krok č. 4, ve kterém se spouští čtení detektoru, na 0,1 sekundy, neboť spektrograf pro AES neprovádí nulování přístroje před periodou čtení.

V řadě experimentů byl povrch molybdenového plíšku modifikován platinou, iridiem, nebo rhodiem. Potřebné množství modifikátoru bylo nanášeno na vnitřní stranu plíšku v místě jeho ohybu manuálním, opakovaným dávkováním alikvotů $10 \mu\text{l}$ roztoku a pomalým vysoušením. Nakonec byl odparek modifikátoru redukován v atmosféře argonu a vodíku při postupném zahřívání plíšku až na teplotu 1200°C .

Tabulka I Teplotní program pro záchyt a odpaření analytu pro stanovení metodou AAS

krok	teplota (°C)	Délka trvání (s)	komentář
1	variabilní (20 – 1400)	10	stabilizace teploty pásku
2	variabilní (20 – 1400)	40	dávkování vzorku pro generování, otevření přívodního ventilu plynné fáze ze separátoru, záchyt hydridu analytu
3	20	5	uzavření přívodního ventilu plynné fáze
4	20	4	spuštění čtení spektrometru (BOC = 2 s)*
5	2200 – 2400	0,4	odpaření analytu, atomizace
6	20	10	ochlazení plíšku

* BOC - nulování přístroje před periodou čtení (*base line offset correction*)

Tabulka II Teplotní program pro záchyt a odpaření analytu, upravený pro stanovení metodou AES

krok	teplota (°C)	Délka trvání (s)	komentář
1	variabilní (20 - 1400)	10	stabilizace teploty pásku, přepnutí ventilu směsi Ar + H ₂ na složení vhodné pro záchyt analytu
2	variabilní (20 - 1400)	40	dávkování vzorku pro generování, otevření přívodního ventilu plynné fáze ze separátoru, záchyt hydridu analytu
3	20	60	uzavření přívodního ventilu plynné fáze ze separátoru, přepnutí ventilu směsi Ar + H ₂ na složení vhodné pro plazmový plyn, iniciace plazmatu
4	20	0,1	spuštění čtení detektoru
5	2200 - 2400	0,4	odpaření analytu, atomizace, excitace
6	20	10	ochlazení plíšku

4.3.3 Měření s radioizotopy

V zásobních roztocích radioizotopů, izolovaných z ozářených materiálů, byla nejprve metodou ETAAS stanovena koncentrace analytů: $35 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$ As, $0,2 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$ Sb a méně než $15 \text{ pg} \cdot \mu\text{l}^{-1}$ Bi (limit detekce metody). K těmto téměř beznosičovým roztokům bylo přidáváno malé množství neaktivního nosiče analytu tak, aby bylo dosaženo potřebné koncentrace analytu v pracovních roztocích. Ze zásobních roztoků byly pak do vialek připravovány pracovní roztoky jednotlivých analytů následovně:

roztok As: $500 \mu\text{l}$ roztoku HCl o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ + $20 \mu\text{l}$ redukčního roztoku 3% KI a 5% kyseliny askorbové + $1 \mu\text{l}$ aktivního roztoku ^{73}As a ^{74}As .

roztok Sb: $400 \mu\text{l}$ roztoku HCl o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ + $20 \mu\text{l}$ redukčního roztoku 3% KI a 5% kyseliny askorbové + $100 \mu\text{l}$ roztoku Sb o koncentraci $0,1 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$ + $1 \mu\text{l}$ aktivního roztoku ^{125}Sb .

roztok Bi: $400 \mu\text{l}$ roztoku HCl o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ + $100 \mu\text{l}$ roztoku Bi o koncentraci $0,05 \text{ ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$ + $1 \mu\text{l}$ aktivního roztoku ^{205}Bi a ^{206}Bi .

Pro měření za účelem stanovení účinnosti generování a transportu hydridu analytu byla vialka s pracovním roztokem vložena nejprve do gama čítače Minaxi a byla změřena aktivita připraveného roztoku. Pro odečtení pozadí byla měřena také aktivita prázdné pasti s aktivním uhlím. Poté byl injekčním způsobem dávkování vzorku generován hydrid analytu z celého objemu vialky. Plynná fáze, obsahující hydrid analytu, byla vedena ze separátoru do pasti s aktivním uhlím. Po ukončení generování se past se zachyceným analytem odpojila a vložila do gama čítače, kde se změřila její aktivita. Nakonec se pomocí gama čítače změřila také zbytková aktivita prázdné vialky po spotřebování roztoku vzorku. Z příslušných výsledků měření se pak vypočetla účinnost generování a transportu hydridu analytu.

U experimentů prováděných za účelem stanovení účinnosti zachytu analytu na molybdenovém plíšku se kolekční zařízení, čisté po předchozím výpalu, vložilo do gama spektrometru Canberra a byla měřena jeho zbytková aktivita, o kterou se koriguje následující měření. Poté se do gama spektrometru vložila vialka s pracovním roztokem obsahujícím radioizotop. Po ukončení měření aktivity roztoku bylo kolekční zařízení zapojeno zpět do aparatury a injekčním způsobem dávkování vzorku byl generován hydrid analytu z celého objemu vialky, přičemž plynná fáze ze separátoru byla vedena běžným způsobem ke kolekci na vyhřívaný povrch molybdenového plíšku. Po ukončení generování a zachytu hydridu analytu bylo kolekční zařízení opět vyjmuto a reprodukovatelně umístěno zpět do gama spektrometru pro měření aktivity zachyceného analytu. Na závěr se změřila aktivita prázdné vialky po odsátí roztoku a současně se kolekční zařízení nainstalovalo zpět do aparatury a provedl se výpal obvyklým způsobem. Z příslušných výsledků měření se pak vypočetla po korekci na účinnost generování a transportu i účinnost zachytu analytu.

4.3.4 Analýza reálných vzorků za účelem stanovení množství antimonu

Reálné vodné vzorky byly po odebrání upraveny přidavkem koncentrované kyseliny chlorovodíkové na výslednou koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl a analyzovány způsobem popsáným v kapitole 4.3.2. Analyt potencionálně přítomný ve vzorku ve formě s oxidačním číslem (+V) byl dále redukován na formu s oxidačním číslem (+III) postupem, kdy k části okyseleného vzorku o objemu 20 ml byl přidán 1 ml roztoku 3% KI v 5% kyselině askorbové. Směs byla ekvilibrována po dobu dvou hodin za laboratorní teploty a poté byla stanovena koncentrace analytu v alikvotu vzorku.

Při analýze reálných vodných vzorků bylo do proudu 1 mol.l^{-1} HCl vnášeno obvykle až 5 ml vzorku. Fáze záchytu vzorku pak byla prodloužena na dobu dostačující pro záchyt analytu generovaného z celého objemu vzorku, obvykle na 140 sekund.

Pro srovnávací měření byly též vzorky zahřívány s kyselinou chlorovodíkovou v mikrovlnném mineralizátoru UniClever Plazmatronika (Wroclaw, Polsko). Do teflonového kelímku (o objemu 150 ml) bylo nadávkováno 30 ml vzorku a posléze koncentrovaná HCl tak, že její výsledná koncentrace byla 1 mol.l^{-1} . Po uzavření kelímku teflonovým víčkem a ocelového pláště autoklávu byl vzorek zahříván po dobu 20 minut při teplotě 180°C (maximální tlak 4,5 MPa, minimální tlak 4,2 MPa, výkon 100 %). Po zchladnutí byly vzorky analyzovány obdobně jako vzorky neupravené.

5. VÝSLEDKY A DISKUSE

5.1 Měření se stanovením analytu metodou AAS

5.1.1 Optimalizace parametrů detekčního systému

Cílem experimentů bylo nalézt optimální nastavení pozice miniaturního vodíkového plaménku vůči optické ose spektrometru, dále průtoku a složení spalované směsi argon-vodík, a též zvolit adekvátní šíři spektrálního rozsahu pro měření absorpance. Optimalizační měření probíhala při kontinuálním způsobu generování hydridu analytu s kontinuálním vedením plynné fáze ze separátoru přímo „on-line“ do atomizátoru (bez záchyty).

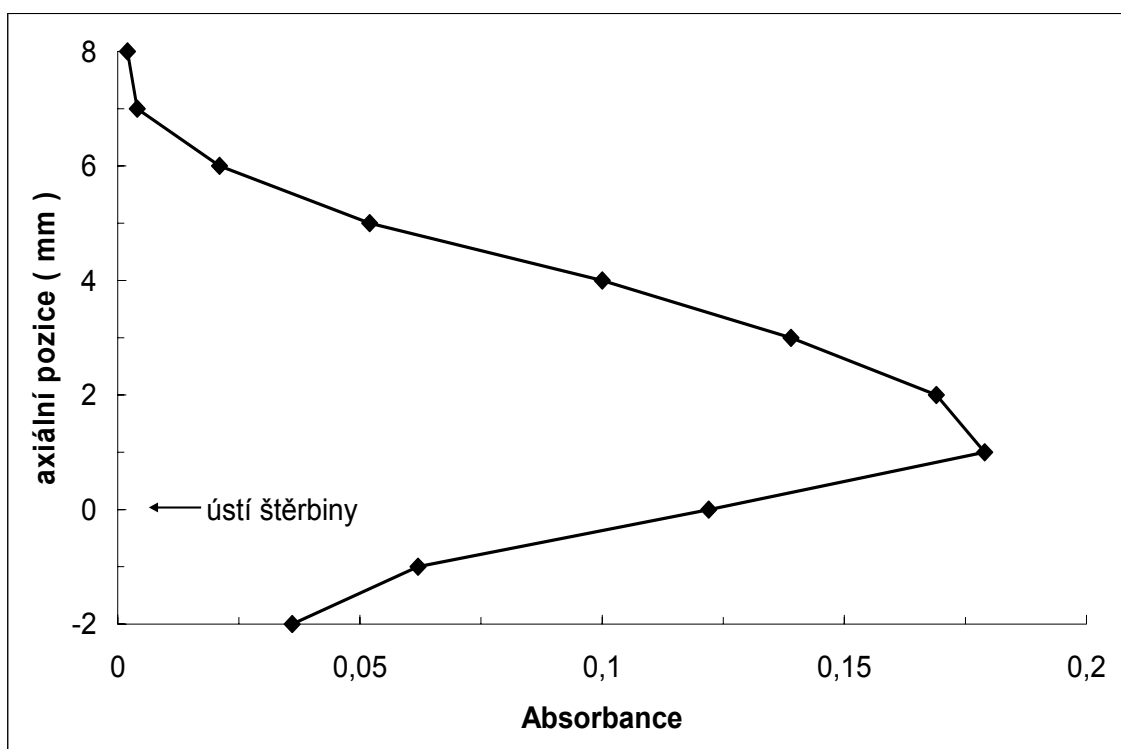
5.1.1.1 Profil rozložení volných atomů analytu v miniaturním difúzním plaménku

Měrný paprsek má v měřicím prostoru použitého spektrometru PE 3110 přibližně tvar čtyřboké bipyramidy, který odpovídá zobrazení výboje zdroje specifického záření pomocným optickým systémem na vstupní štěrbinu monochromátoru. Uprostřed měřicího prostoru se nachází obdélníkovité ohnisko paprsku s rozměry 1 mm v příčném vodorovném směru (kolmo na optickou osu) a 3 mm na výšku. Směrem od ohniska se paprsek mírně rozšiřuje tak, že na obou okrajích štěrbinu hořáčku (vzdálených - 15 mm a + 15 mm od ohniska) je výška obrazu 4 mm a šíře obrazu 1,2 mm.

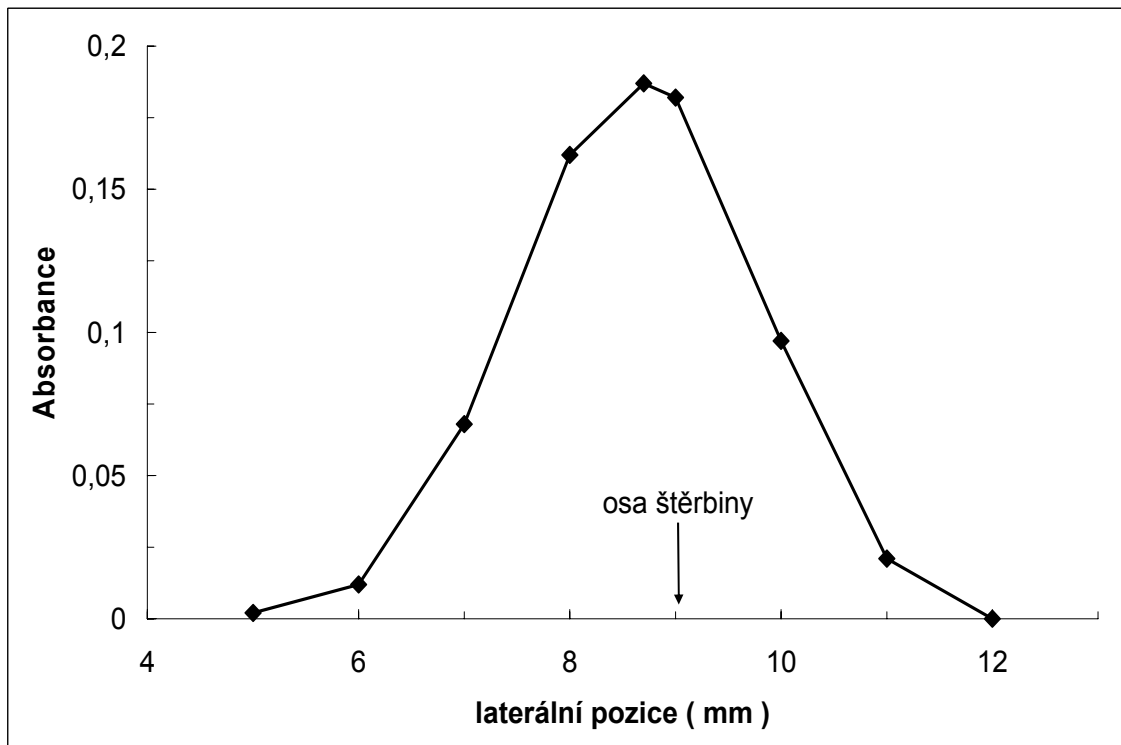
Cílem optimalizace pozice plamene bylo nalézt takovou pozici hořáčku, při níž se umístí do optické osy ta zóna plamene, kde se vyskytuje nejvyšší hustota měřených volných atomů analytu. Podobně při optimalizaci průtoku a složení spalovací směsi se hledají podmínky, kdy je právě v plameni dosaženo nejvyšší hustoty volných atomů analytu ve shora specifikovaném využitelném objemovém elementu měrného paprsku. Vyšší průtoky směsi mohou negativně ovlivnit dobu setrvání atomů analytu v optické ose a tím i snižovat citlivost stanovení. Na druhé straně nižší průtoky, popř. nižší koncentrace vodíku ve směsi vodíku s argonem, zase mohou způsobit, že zóna hoření v difúzním plaménku se natolik zmenší, že nevyplňuje celý prostor měrného paprsku, což se opět projeví sníženou citlivostí stanovení. Optimalizačním kritériem je tedy dosažení maximálního absorbančního signálu.

Při měření vlivu pozice hořáčku vůči optické ose spektrometru byl měněn parametr axiální a laterální pozice plamene. Při měření axiálního profilu byla laterální pozice plamene vůči optické ose spektrometru nastavena stabilně na hodnotu + 9 mm v poloze, kdy se štěrbinu hořáčku nacházela v optické ose. Parametr axiální pozice byl měněn od hodnoty 0 mm (pozice, kde je optická osa spektrometru na úrovni hrany hořáčku) po hodnotu - 2 mm v záporném směru posouvání, kdy se optická osa spektrometru dostává pod plamen a po hodnotu + 8 mm v kladném směru posouvání, kdy se optická osa spektrometru dostává nad plamen. Při měření laterálního profilu byla axiální pozice plamene vůči optické ose spektrometru nastavena stabilně na hodnotu + 1 mm a parametr laterální pozice byl měněn od hodnoty 0 mm (pozice, v níž je plamen s hořáčkem plně vysunut před optickou osu spektrometru) po hodnotu + 16 mm (pozice v níž je plamen s hořáčkem plně zasunut za optickou osu spektrometru)

Axiální a laterální profil plamene byl obdobný pro všechny čtyři zkoumané analyty (As, Se, Sb a Bi). Jako vzorový je na obr. 13 a 14 zobrazen profil získaný při měření Sb. Z grafů je patrné, že optimální nastavení pozice hořáčku vůči optické ose spektrometru je + 1 mm v axiální pozici a + 9 mm v laterální pozici.



Obr. 13 Axiální profil plamene (měření s roztokem o koncentraci $0,25 \text{ mg.l}^{-1}$ Sb, průtoky plynů 800 ml.min^{-1} Ar, 215 ml.min^{-1} H_2 , laterální pozice +9 mm)

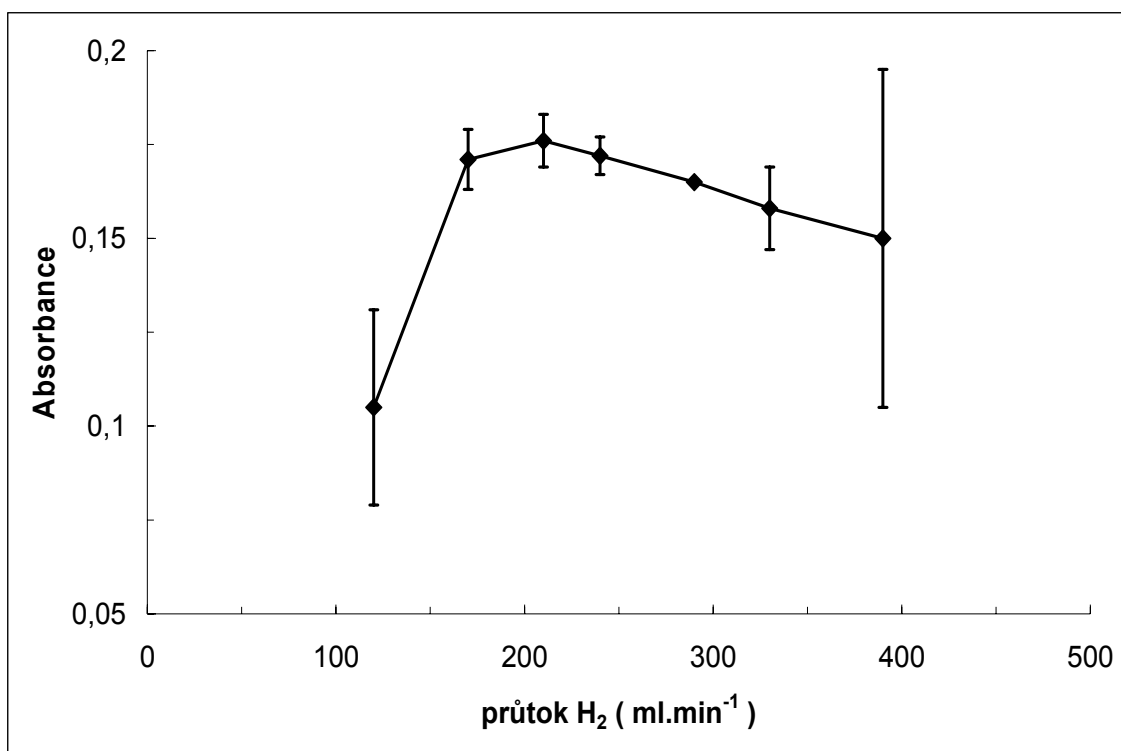


Obr. 14 Laterální profil plamene (měření s roztokem o koncentraci $0,25 \text{ mg.l}^{-1}$ Sb, průtoky plynů 800 ml.min^{-1} Ar, 215 ml.min^{-1} H_2 , axiální pozice +1 mm)

Tak se nejvyšší hustota volných atomů analytu nalézá přibližně v objemovém elementu 1 - 4 mm přímo nad štěrbinou hořáčku (2x29 mm) při průtoku směsi $800 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Ar a $215 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ H_2 . Toto nastavení bylo používáno v dalších experimentech.

5.1.1.2 Vliv průtoku vodíku přidávaného pro podporu difúzního plaménku

Během série experimentů byl sledován vliv množství vodíku přidávaného do aparatury pro podporu difúzního plaménku. Průtok H_2 byl regulován v rozmezí od $120 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ po $390 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Při nižších průtocích plamének zhasínal. Výsledky měření byly pro jednotlivé analyty obdobné. Na obr. 15 je uveden vzorový výsledek získaný při stanovení antimonu. Maximální odezva absorbance byla pro všechny čtyři sledované analyty pozorována v širokém rozmezí průtoků 170 až $240 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ H_2 . Se vzrůstajícím průtokem H_2 signál mírně klesal, což bylo patrně vyvoláno zkrácením doby setrvání volných atomů analytu v optické ose, či posunem obláčku atomů analytu k vyšším pozorovacím výškám. Za optimální byl v dalších experimentech zvolen průtok $215 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ H_2 .



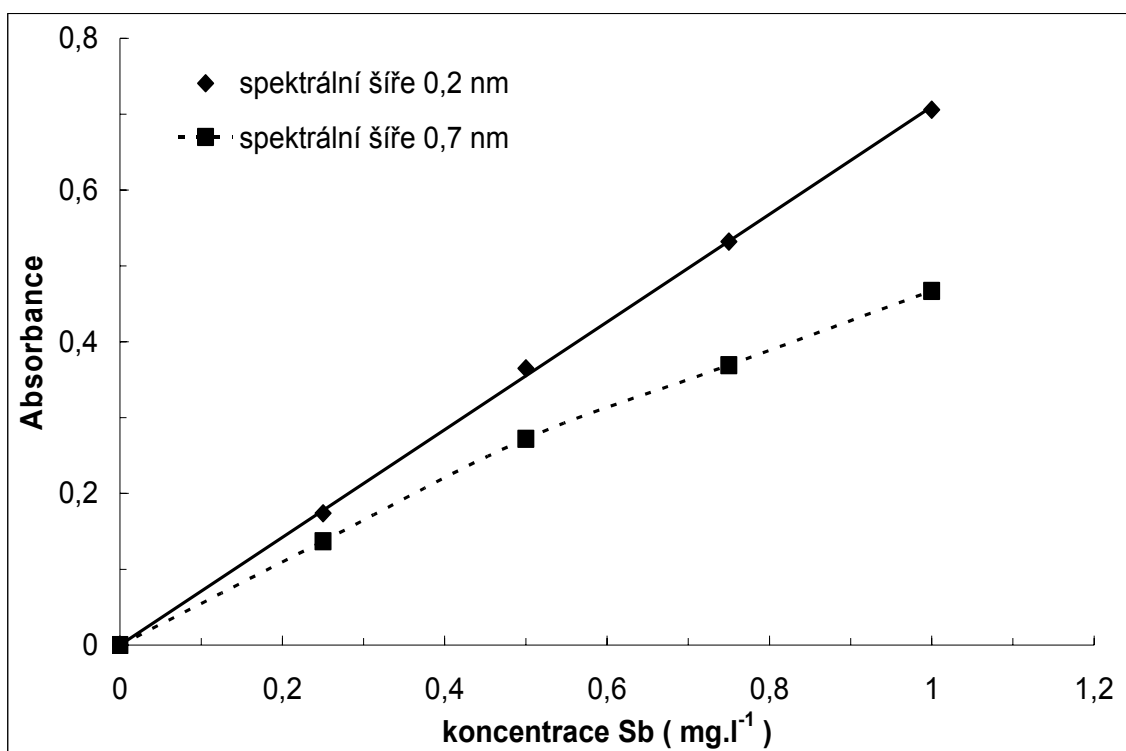
Obr. 15 Vliv množství vodíku přidávaného pro podporu difúzního plaménku, (měření s roztokem o koncentraci $0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ Sb, průtok Ar $800 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$)

5.1.1.3 Optimalizace nastavení šířky vstupní štěrby monochromátoru spektrometru

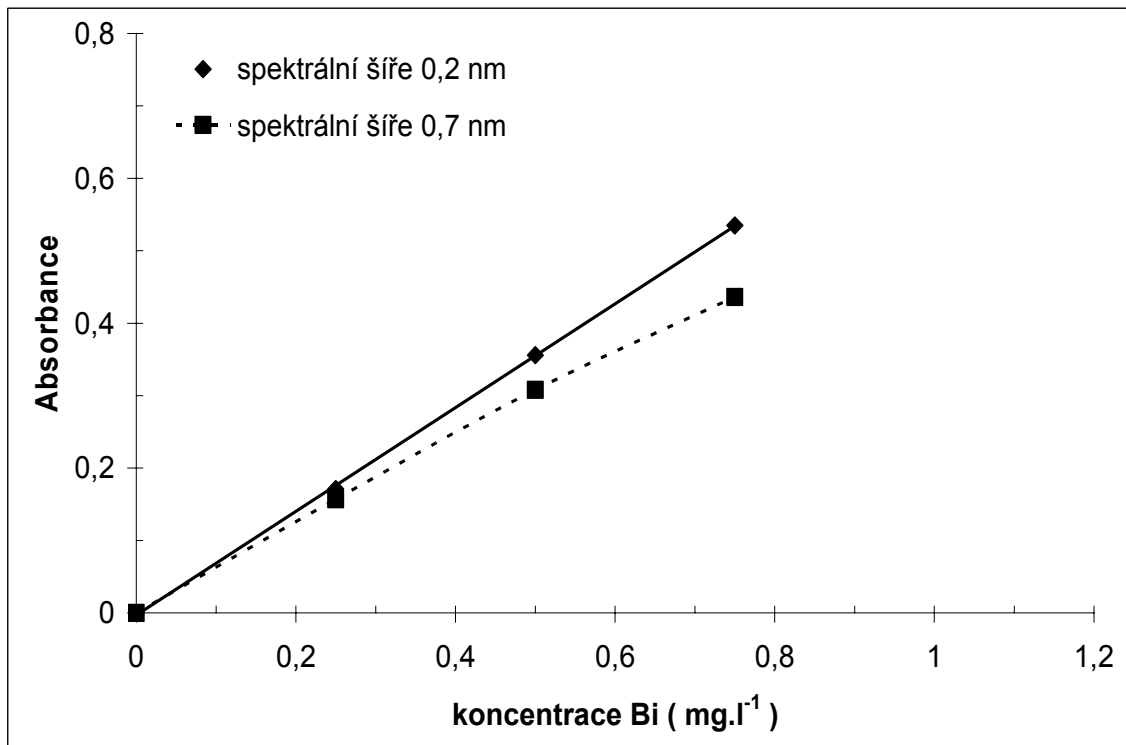
Na spektrometru je možné volit dvě šíře štěrby o spektrálním pásmu 0,2 nebo 0,7 nm. Volbou šířky štěrby lze ovlivnit pro dané experimentální uspořádání míru šumu signálu, která se obrazí v hodnotě instrumentálního detekčního limitu, a spektrální charakteristiku záření použitého pro měření, která se projeví v překryvu absorpčního profilu volných atomů v atomizátoru s emisním profilem zářících atomů ve zdroji, a tím i v linearitě kalibrační závislosti. Za optimální je považováno to nastavení, které zaručuje linearitu v širokém rozsahu absorbancí při akceptovatelném šumu signálu. Při kolekci analytu pak případná odchylka od linearity jasně indikuje změnu v účinnosti zachytu analytu související s rostoucím množstvím analytu, jako např. saturaci aktivního povrchu či ovlivnění procesů v plynné fázi hrajících důležitou roli při zachytu.

Pro zjištění optimálního nastavení šířky vstupní štěrby monochromátoru spektrometru, byly měřeny kalibrační křivky roztoků Sb a Bi v 1 mol.l⁻¹ HCl v koncentračním rozmezí 0,25-1,0 mg.l⁻¹ při obou dostupných spektrálních šířkách štěrby 0,7 nm a 0,2 nm.

Výsledky měření jsou shrnuty v grafech na obr. 16 a 17. V případě Sb (obr. 16) je při nastavení spektrální šířky štěrby na 0,2 nm kalibrační křivka lineární v širokém rozmezí hodnot absorbancí, zatímco při 0,7 nm se kalibrační křivka stáčí již při relativně nízkých hodnotách absorbancí. U Bi je situace obdobná (obr. 17), avšak s tím rozdílem, že v tomto případě je, a to i při nastavení šířky štěrby na 0,2 nm, kalibrační křivka lineární pouze do hodnot koncentrací 0,75 mg.l⁻¹ Bi. Antimon a bismut tedy vykazují odlišné chování od arsenu a selenu, u nichž doporučuje Dočekal a kol. [79] nastavení spektrální šířky štěrby na 0,7 nm. Další měření Sb a Bi byla tedy uskutečněna s užším spektrálním pásmem 0,2 nm a pro měření As a Se bylo nastaveno doporučené širší spektrální pásmo 0,7 nm [79]. Šum základní linie nepřesahoval hodnoty $\pm 0,001$ absorbance, což vyhovovalo požadavkům na přesnost stanovení.



Obr. 16 Vliv šířky vstupní štěrby monochromátoru spektrometru na tvar kalibračních křivek Sb na analytické čáře 217,6 nm (průtoky plynů 800 ml.min⁻¹ Ar, 215 ml.min⁻¹ H₂)



Obr. 17 Vliv šířky vstupní štěrby monochromátoru spektrometru na tvar kalibračních křivek Bi na analytické čáře 223,1 nm (průtoky plynů 800 ml.min⁻¹ Ar, 215 ml.min⁻¹ H₂)

5.1.2 Studium záchytu těkavých hydridů As, Se, Sb a Bi na povrchu molybdenového plíšku

V sérii experimentů byl zkoumán vliv teploty plíšku, průtoku nosného plynu, vzdálenosti injekční kapiláry od povrchu plíšku, objemu analyzovaného roztoku vzorku a vliv přidavku kyslíku na záchyt vybraných hydridotvorných prvků na povrchu molybdenového plíšku. Dále byla zjišťována kolekční kapacita povrchu měřením sorpčních izoterem a optimální teplota vypaření analytu do difúzního plaménku. Měření probíhala s injekčním způsobem generování hydridu analytu.

5.1.2.1 Vliv teploty povrchu plíšku na míru záchytu analytu

V průběhu experimentů byla sledována odezva (absorbanční signál) analytu zachyceného na nemodifikovaném povrchu molybdenového plíšku v závislosti na teplotě jeho povrchu během záchytu analytu. Teplota povrchu při záchytu byla řízena podle teplotního programu v rozmezí od 250 °C do 1500 °C. Zachycený analyt byl v následujícím kroku odpařen při teplotě 2400 °C.

Teplotní závislosti jsou uvedeny v grafu na obr. 18. Jednotlivé výsledky jsou zatíženy chybou vyjádřenou jako standardní odchylka 0,010 absorbančních jednotek pro výšku signálu. V případě arsanu a selanu byl pozorován vysokoteplotní záchyt, popsán Dočekalem a kol. [79]. Uvedené analyty, As a Se jsou efektivně zachytávány až za poměrně vysokých teplot - nad 1000 °C, optimálně v okolí 1100 °C.

Antimon a bismut vykazují rozdílné chování oproti As a Se. Jak je patrné z obr. 18, optimální teplota pro záchyt stibanu se nachází v úzkém teplotním rozmezí v okolí 660 - 750 °C. Typický záznam přechodového signálu Sb při záchytu v teplotním optimu je uveden na obr. 19 A. Se zvyšováním teploty nad 750 °C se snižuje účinnost kolekce Sb. Nejprve můžeme pozorovat postupné štěpení a rozšiřování signálu při záchytu v teplotním rozmezí 760 - 1000 °C (obr. 19 B). Štěpení signálu ukazuje na to, že se antimon zachytával i na jiném místě pásu než ve střední nejteplejší části. Se zvyšující se teplotou centrální části pásu se zóna záchytu posouvala díky podélnému teplotnímu gradientu dále od středu pásu, což vedlo k odpařování analytu z více míst pásu a tedy ke štěpení signálu. Zároveň se také začíná později objevovat druhý, menší signál, který by mohl ukazovat na silnější interakci mezi molybdenovým povrchem a Sb za vyšších teplot (viz obr. 19 B). Při teplotě záchytu nad 1000 °C je účinnost záchytu nízká a zároveň, jak je patrné z obr. 19 C, lze pozorovat pouze již zmíněný vysokoteplotní typ interakce.

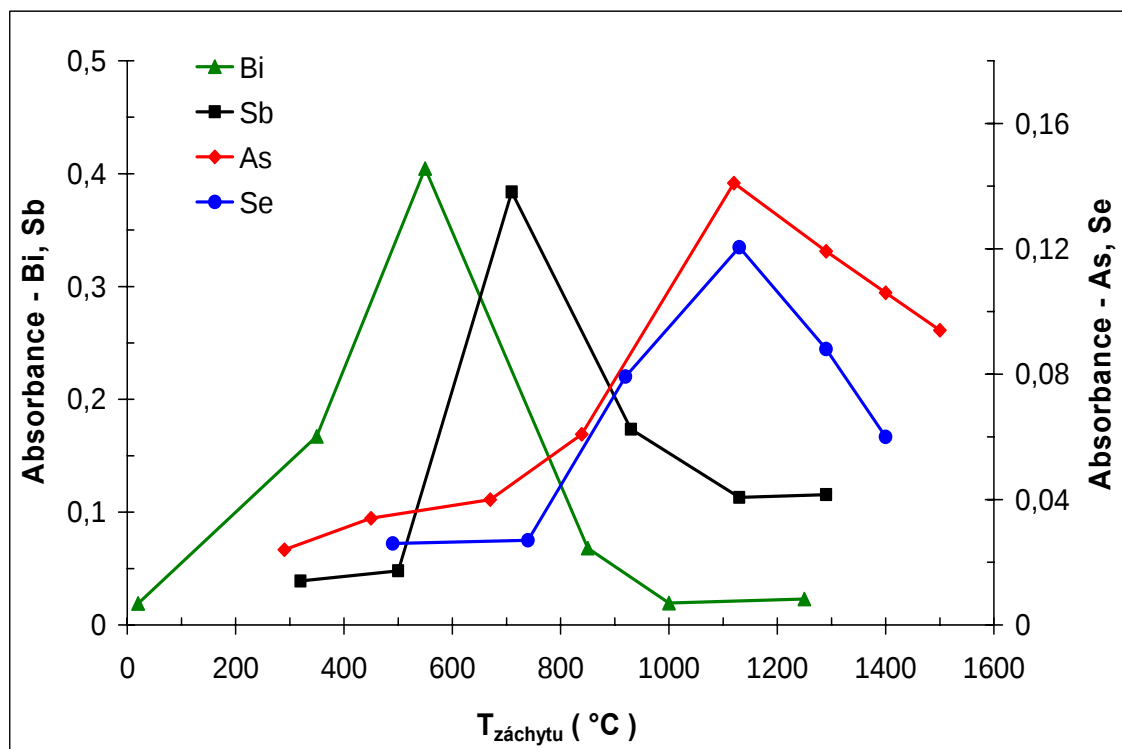
Bismut je efektivně zachytáván jen za nižších teplot, optimálně v intervalu 530 až 640 °C. Se vzrůstající teplotou se míra záchytu velmi výrazně snižuje a při teplotě nad 800 °C se Bi prakticky nezachytává. Srovnání tvarů přechodových signálů a míry kolekce Bi v jednotlivých teplotních rozmezích je uvedeno na obr. 19 D, E, F. Ukazuje na slabší formu interakce mezi nemodifikovaným molybdenovým povrchem a Bi, což vyplývá z krátké doby objevení signálu analytu a relativně nízké teploty potřebné k odpaření zachyceného analytu - viz. kapitola 5.1.2.2.

5.1.2.2 Optimalizace teploty potřebné pro odpaření zachyceného analytu

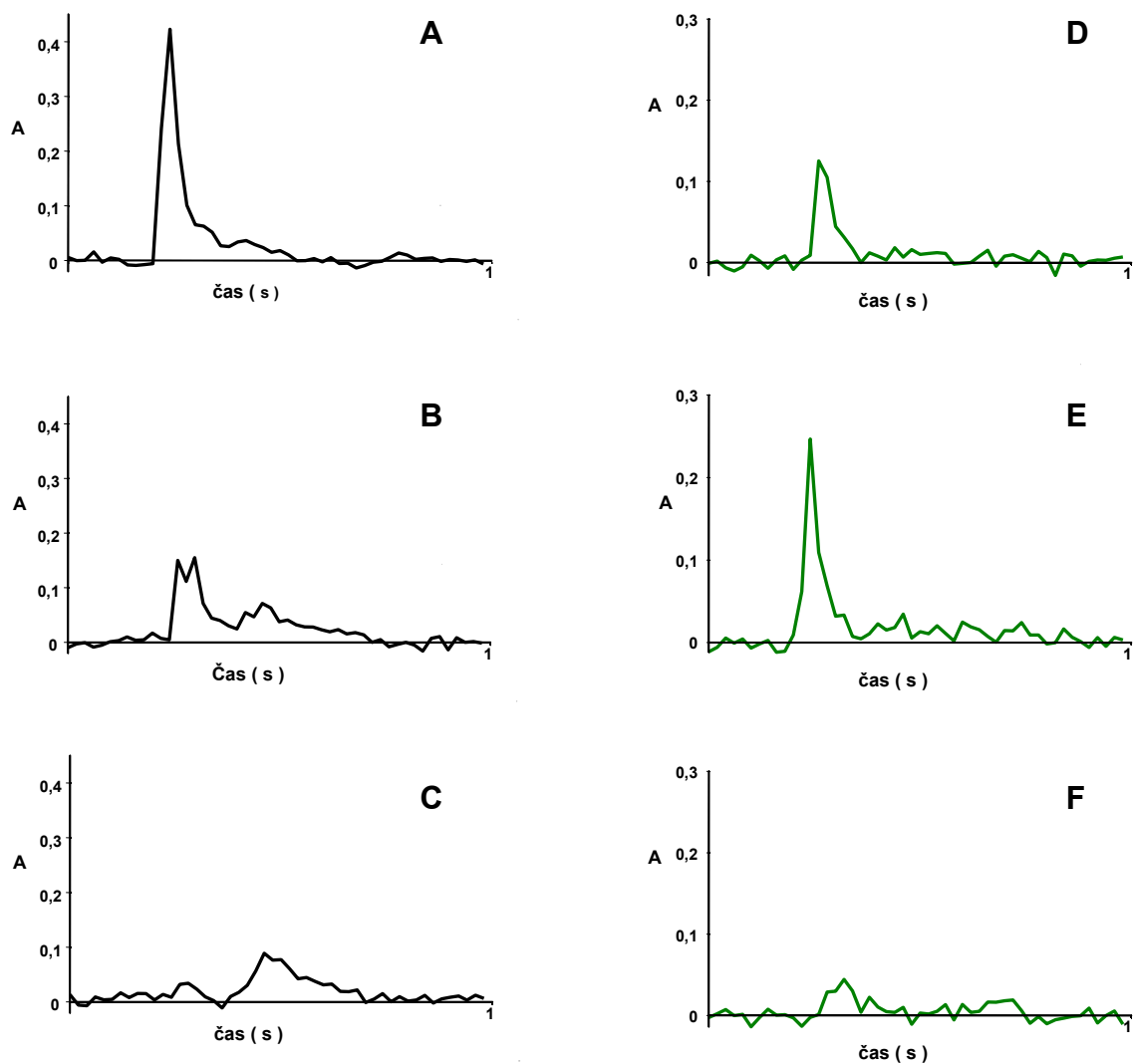
Ke kompletnímu odpaření analytu zachyceného na povrchu molybdenového plíšku je třeba zahřát plíšek na dostatečně vysokou teplotu, a to v co nejkratším časovém intervalu, aby bylo dosaženo také co nejvyšší transportní účinnosti analytu do atomizátoru. Prodlužování vysokoteplotního pulzu totiž vedlo k nežádoucímu rozmývání signálu analytu (chvostování),

patrně v důsledku interakce horkých par s povrchem křemenné trubice vypařovací komůrky. V sérii pokusů bylo nejprve provedeno měření se záchytem a následným odpařením analytu při teplotě nastavené v rozmezí od 1400 do 2400 °C. Po ukončení tohoto měření následoval vždy výpal povrchu molybdenového plíšku při teplotě 2400 °C se stanovením množství analytu, který nebyl odpařen v předcházejícím kroku za nižší teploty. Záznam nárůstu teploty během odpaření je uveden na obr. 20.

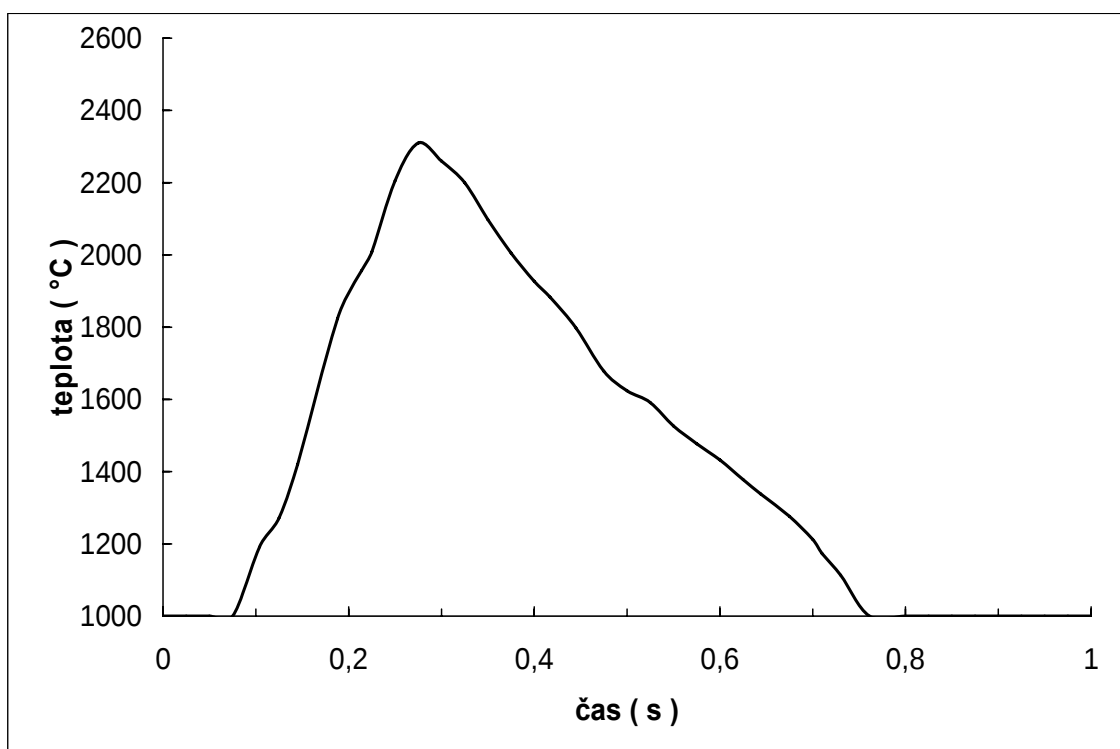
Výsledky experimentů potvrdily závěry popsané v předchozí kapitole 5.1.2.1. K nejsilnější interakci mezi molybdenovým povrchem a analytem dochází při záchytu As a Se. Pro jejich kompletní odpaření musí být plíšek zahřát na teplotu 2400 °C. Podobně jako As a Se se chová také Sb, který je na povrchu plíšku vázán také poměrně pevně. Jeho kompletní odpaření je dosaženo při teplotách nad 2200 °C. Rozdílné chování vykazuje bismut, k jehož kompletnímu odpaření dostačuje již teplota 1300 C, což potvrzuje slabší míru interakce. Odlišná situace nastává po použití modifikátorů povrchu (Rh, Pt, Ir), kdy se mění povaha interakce a Bi se váže na modifikátor silněji. Pro kompletní odpaření zachyceného Bi na modifikovaném povrchu musí být plíšek zahřát také na vysokou teplotu 2300 °C - podrobněji je to popsáno v kapitole 5.1.4.3.



Obr. 18 Odezva zachyceného analytu v závislosti na teplotě povrchu molybdenového plíšku během kolekce (nástřik 100 μl vzorku obsahujícího 10 ng As, 10 ng Se, 10 ng Sb a 5 ng Bi, průtoky plynů 800 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ Ar a 215 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ H_2 , výpal při teplotě 2400 °C, bez modifikátorů povrchu)



Obr. 19 Typické tvary přechodových signálů Sb (10 ng) (A, B, C) a Bi (5 ng) (D, E, F) po záchytu na nemodifikovaném molybdenovém povrchu za podmínek specifikovaných v obr. 18 pro teploty: Sb při 700 °C (A), 920 °C (B) a 1100 °C (C), Bi při 380 °C (D), 560 °C (E) a 830 °C (F)



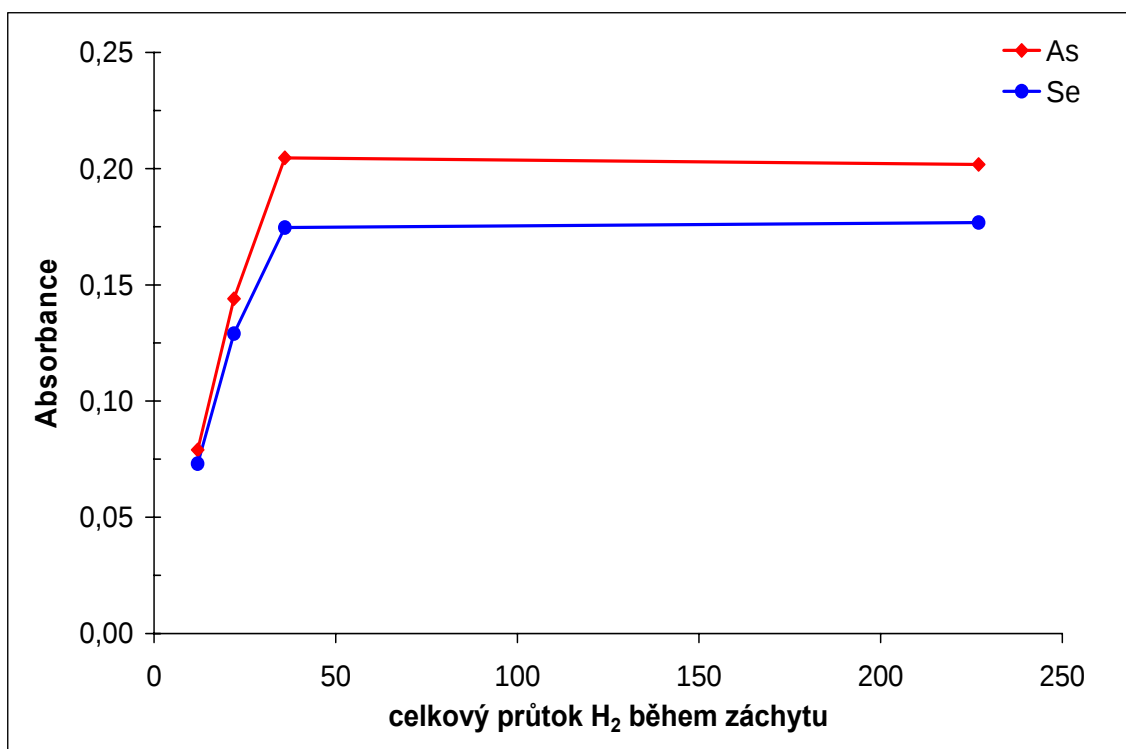
Obr. 20 Časový průběh teploty molybdenového pásku během vypařovacího pulzu

5.1.2.3 *Vliv přítomnosti vodíku v ochranné atmosféře molybdenového plíšku na zachyt hydridu analytu*

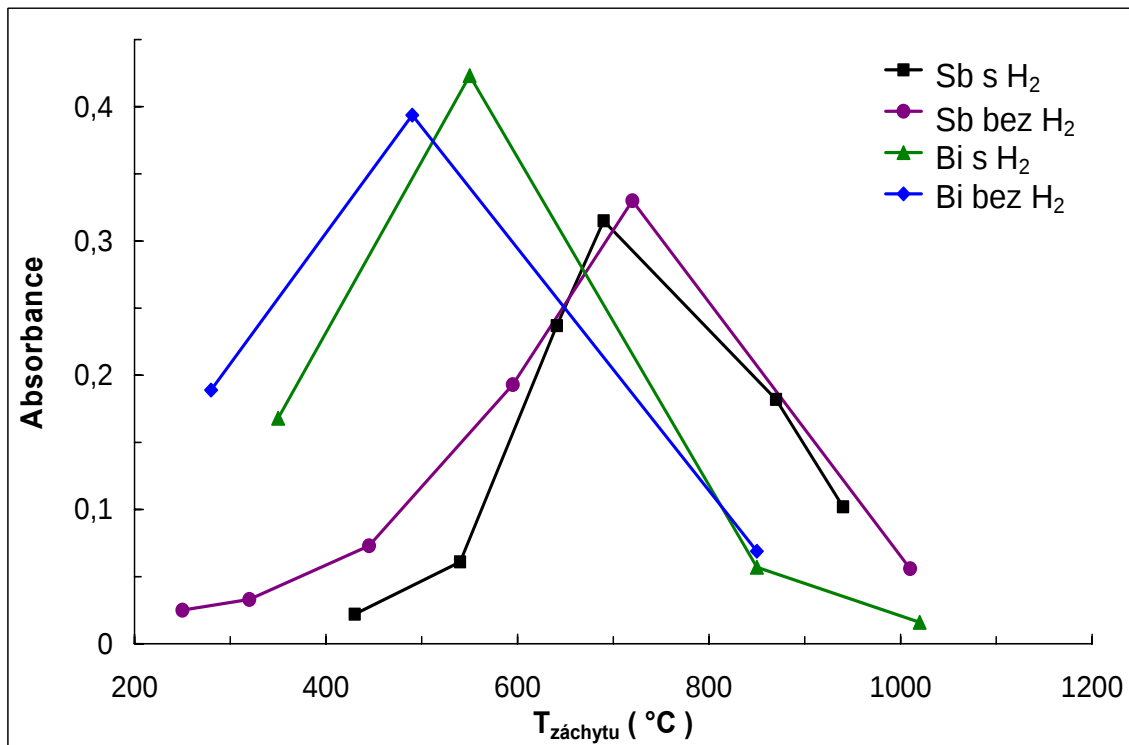
V kapitole 5.1.2.1 bylo ukázáno, že nemodifikovaný povrch molybdenu je schopen výrazně zachytávat hydridy vybraných analytů As, Se, Sb a Bi. Protože součástí plynné fáze odcházející ze separátoru jsou vedle hydridu analytu a vodíku vznikajícího rozkladem tetrahydroboritanu (asi $12 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) také stopy kyslíku a vodní pára, složky které atakují molybden i za relativně nízkých teplot, může být aktivita povrchu ovlivněna povrchovou oxidací molybdenové fólie. Vodík přítomný v ochranné atmosféře pak může působit při regeneraci a aktivaci povrchu. Proto byl zkoumán zachyt v argonové atmosféře ($800 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ Ar}$) bez a s přidavkem vodíku ($0 - 215 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2$). Výsledky jsou uvedeny na obr. 21 a 22. V grafech jsou uvedeny výšky signálu zachyceného analytu s chybou vyjádřenou jako standardní odchylka 0,010 absorbančních jednotek.

Závislosti míry zachytu arsanu a selanu za optimální teploty 1130°C na celkovém průtoku vodíku jsou uvedeny na obr. 21. Za vysokých teplot, potřebných k účinné kolekci As a Se, je množství vodíku generovaného rozkladem tetrahydroboritanu ($12 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) nedostačující a bez dalšího přidavku H_2 do ochranné atmosféry je molybdenový povrch oxidací deaktivován. Pro zamezení oxidace je nutný přidavek vodíku o průtoku alespoň $24 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2$, aby celkový průtok činil nejméně $36 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2$.

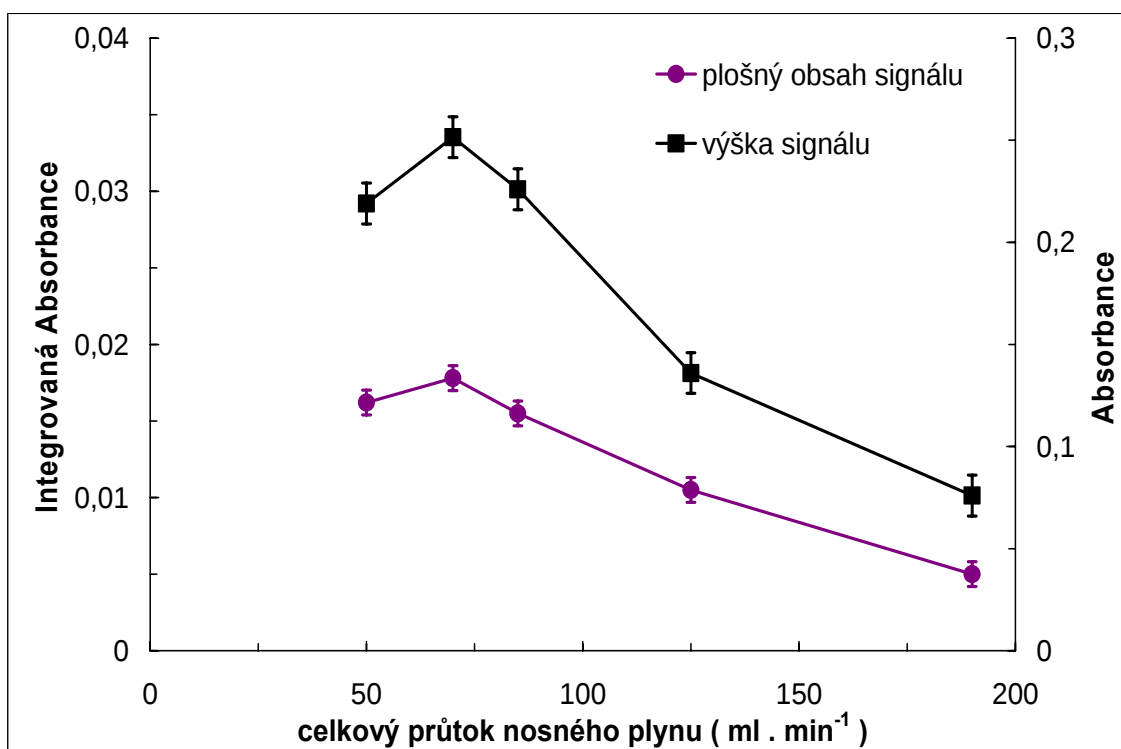
Teplotní závislosti zachytu Bi a Sb pro ochrannou atmosféru bez a s přidavkem H_2 jsou uvedeny na obr. 22. Přítomnost či nepřítomnost vodíku přidávaného do ochranné atmosféry během zachytu nemá žádný vliv na účinnost kolekce Bi či Sb. Průtok $12 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} \text{ H}_2$ generovaného rozkladem tetrahydroboritanu je dostačující a také optimální teplota povrchu plíšku pro zachyt zůstává stejná.



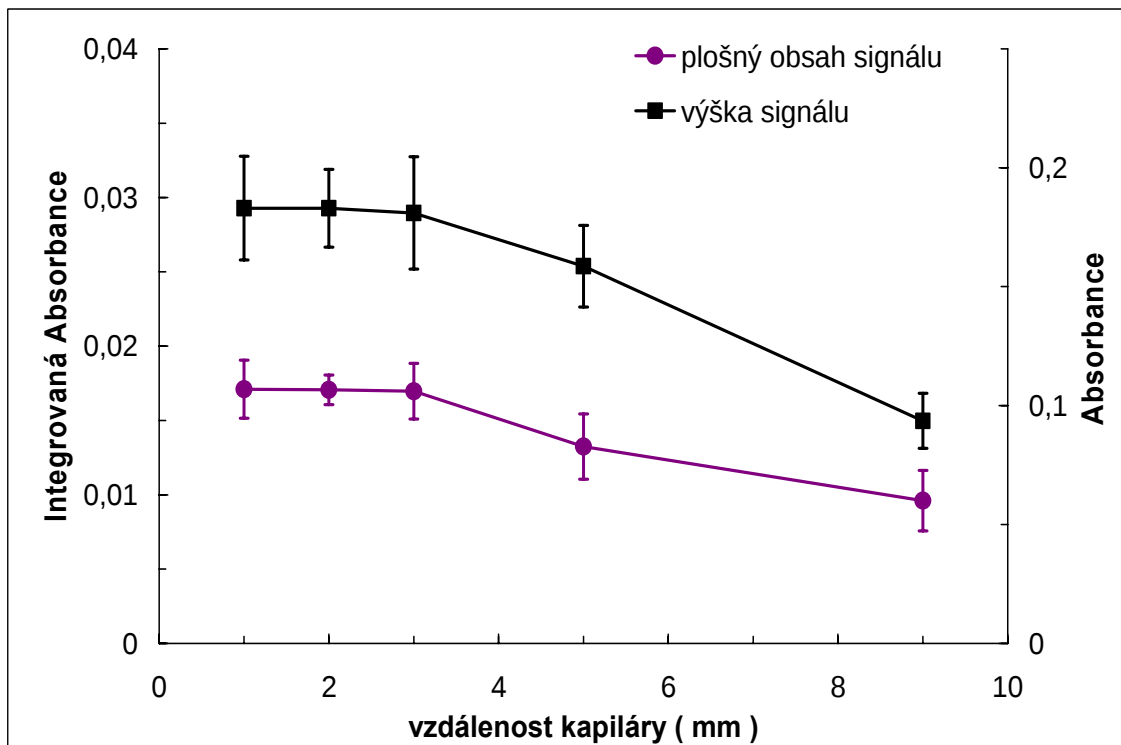
Obr. 21 Vliv průtoku vodíku na záchyt As a Se při 1130 °C
(nástřik 100 μ l vzorku o koncentraci 0,15 mg.l⁻¹, průtok Ar 800 ml.min⁻¹)



Obr. 22 Vliv přítomnosti vodíku v ochranné atmosféře plíšku na záchyt Bi a Sb
(nástřik 100 μ l vzorku o koncentraci 0,06 mg.l⁻¹, průtok Ar 800 ml.min⁻¹)



Obr. 23 Vliv průtoku nosného plynu na signál zachyceného stibanu
(nástřik 100 μ l vzorku o koncentraci 0,05 mg.l^{-1} Sb, vzdálenost injekční kapiláry 2 mm)



Obr. 24 Vliv vzdálenosti ústí přívodní kapiláry na záchyt stibanu
(nástřik 100 μ l vzorku o koncentraci 0,05 mg.l^{-1} Sb, průtok nosného plynu 60 ml.min^{-1} Ar)

5.1.2.4 Vliv průtoku nosného plynu na záchyt hydridu analytu

Průtok nosného plynu, složeného převážně z argonu a z malé části také z vodíku generovaného rozkladem tetrahydroboritanu (asi $12 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) a též vodní páry, může ovlivnit míru záchytu hydridu analytu tím, že ovlivňuje kontakt injektovaného plynu obsahujícího analyt s povrchem molybdenového plíšku. Může tak být ovlivněna doba setrvání analytu v místě záchytu, aerodynamika proudění v místě záchytu (turbulence versus linearita proudění), atd.

Argon byl do aparatury pro generování hydridů přiváděn ve dvou místech (viz obr. 9), jednak jako reakční plyn na začátek reakční smyčky a jednak jako přídavný nosný plyn do separátoru fází. Minimální průtok do reakční smyčky byl $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a do separátoru $5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Nezávislá měření potvrdila, že změna průtoku Ar do reakční smyčky v rozsahu od 40 do $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a do separátoru v rozsahu od 5 do $50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ neovlivňuje účinnost generování. Závislost účinnosti záchytu na celkovém průtoku nosného plynu, měřeném na výstupu ze separátoru fází, byla u všech čtyř pozorovaných analytů totožná. Nejlepších výsledků bylo dosaženo při celkovém průtoku $70 - 85 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, při nastavení průtoku reakčního plynu na $45 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Ar, který zabezpečuje ještě plynulý průchod reagující směsi reakční smyčkou, a přídavného nosného plynu na $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Ar. Jako vzor je na obr. 23 uveden graf získaný při experimentech se záchytem stibanu.

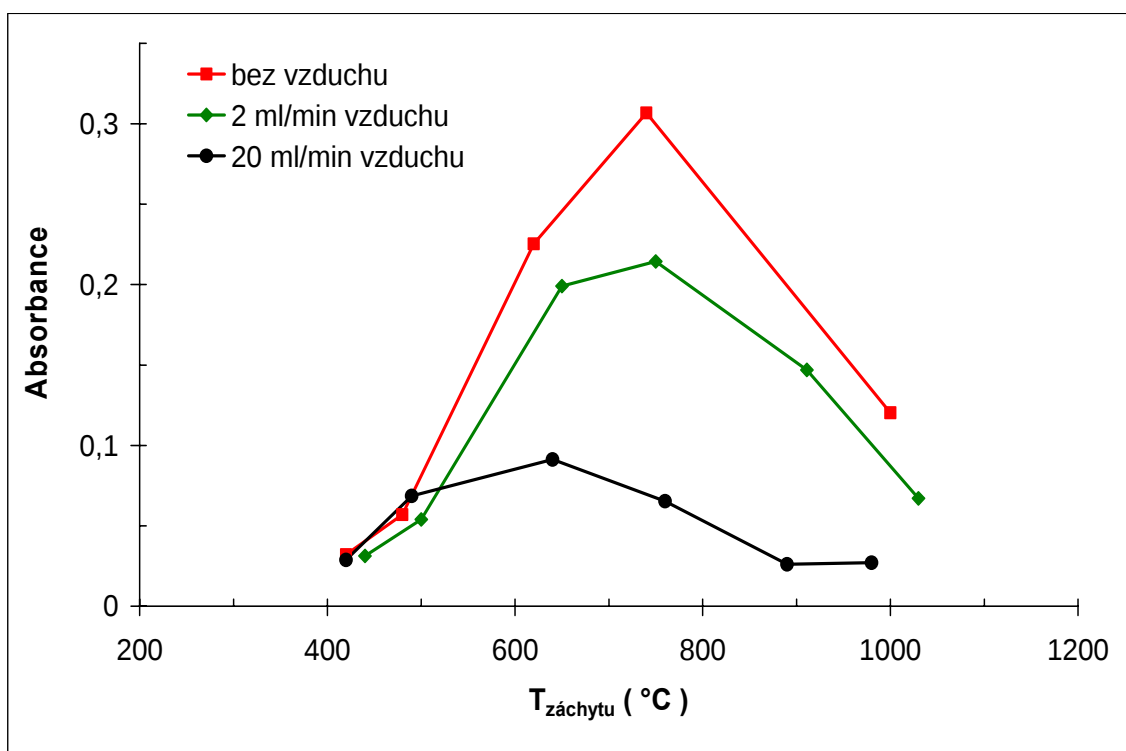
5.1.2.5 Vliv vzdálenosti ústí přívodní kapiláry od povrchu plíšku

Vzdálenost ústí přívodní kapiláry, kterou byl hydrid analytu během záchytu přiváděn na povrch molybdenového plíšku, byla nastavována pomocí regulačního šroubu (viz obr. 11) v rozmezí 1 - 9 mm a byl sledován vliv vzdálenosti na míru záchytu. V případě všech čtyř analytů byla pozorována stejná závislost. Jako vzorová je v grafu na obr. 24 uvedena závislost pozorovaná při záchytu stibanu. Z výsledků je patrné, že optimální vzdálenost kapiláry od povrchu plíšku je 1 až 3 mm. S rostoucí vzdáleností účinnost záchytu klesá. Proto bylo ústí kapiláry nastavováno do vzdálenosti 2 mm od povrchu plíšku. S ohledem na výsledky uvedené v předchozí kapitole 5.1.2.4 je možné předpokládat, že aerodynamika proudění mezi ústím injekční kapiláry a povrchem molybdenového plíšku ovlivňuje podstatně míru záchytu analytu.

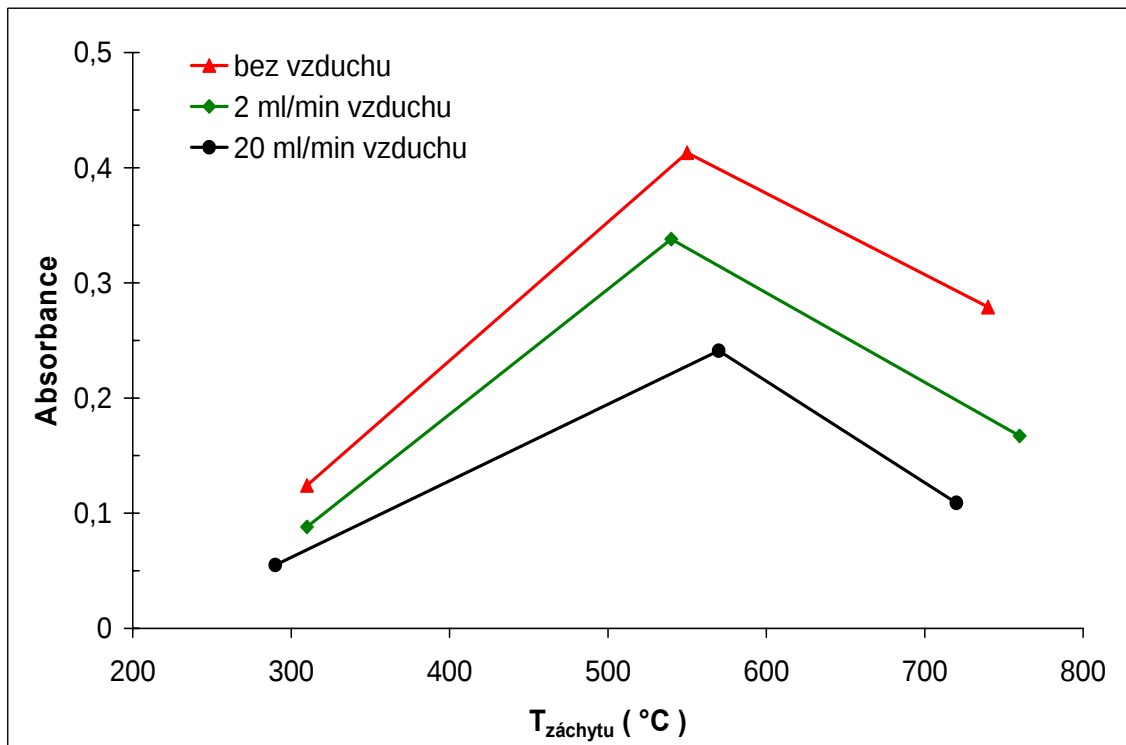
5.1.2.6 Vliv přídavku kyslíku do nosného plynu

Podle nejnovějších poznatků [61] hraje kyslík, který se dostává ve stopovém množství do aparatury z okolní atmosféry, významnou roli při mechanismu „*in situ*“ záchytu hydridu analytu v grafitovém atomizátoru. Navíc byl pozorován příznivý vliv přídavku kyslíku do plynné fáze vycházející ze separátoru fází, v podstechiometrickém množství vůči generovanému vodíku, na potlačení nežádoucích vzájemných interferenčních efektů hydridotvorných prvků. Proto byl v řadě experimentů studován vliv přídavku kyslíku do plynné fáze, přimíchávaného ve formě vzduchu do proudu argonu na vstupu do separátoru fází, na záchyt hydridu analytu na povrchu molybdenového plíšku. S ohledem na množství vodíku generovaného rozkladem tetrahydroboritanu ($12 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) byl studován přídavek vzduchu o průtoku 2 a $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

V případě arsanu a selanu, k jejichž účinnému záchytu dochází za vysokých teplot v okolí 1100°C , měl již přídavek $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ vzduchu nežádoucí efekt. Povrch plíšku byl značně korodován, až byl následně zcela oxidován. Během vysokoteplotního záchytu As, či Se tedy není vhodné přimíchávat vzduch do plynné fáze vycházející ze separátoru.



Obr. 25 Vliv přidavku vzduchu na záchyt stibanu
(nástřík 100 μl vzorku o koncentraci 0,1 mg.l^{-1} Sb, složení ochranné atmosféry:
800 ml.min^{-1} Ar a 215 ml.min^{-1} H_2 , průtok Ar v nosném plynu 60 ml.min^{-1})



Obr. 26 Vliv přidavku vzduchu na záchyt bismutanu
(nástřík 100 μl vzorku o koncentraci 0,05 mg.l^{-1} Bi, složení ochranné atmosféry:
800 ml.min^{-1} Ar a 215 ml.min^{-1} H_2 , průtok Ar v nosném plynu 60 ml.min^{-1})

Výsledky experimentů se záchytem stibanu, zatížené chybou vyjádřenou jako standardní odchylka 0,014 absorbančních jednotek pro výšku signálu, jsou uvedeny v grafu na obr. 25. Jak je patrné, se zvyšujícím se množstvím přídavku vzduchu se snižuje účinnost kolekce Sb. Navíc, při průtoku vzduchu $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a při teplotách vyšších než cca 600°C je zároveň možno pozorovat nežádoucí oxidaci molybdenového povrchu.

Na obr. 26 jsou uvedeny výsledky (zatížené chybou vyjádřenou jako standardní odchylka 0,018 absorbančních jednotek pro výšku signálu) měření se záchytem bismutanu. Stejně jako v případě Sb má přídavek vzduchu nežádoucí vliv také na míru záchytu Bi. Za nižších teplot (550°C) potřebných k záchytu Bi je míra oxidace povrchu pravděpodobně nižší než v případě Sb, a tím je nižší také míra potlačení účinnosti záchytu hydridu analytu. Přesto, stejně jako pro záchyt As, Se a Sb, není ani v případě Bi žádoucí přidávat vzduch do plynné fáze.

5.1.2.7 Kalibrační křivky - izotermie záchytu

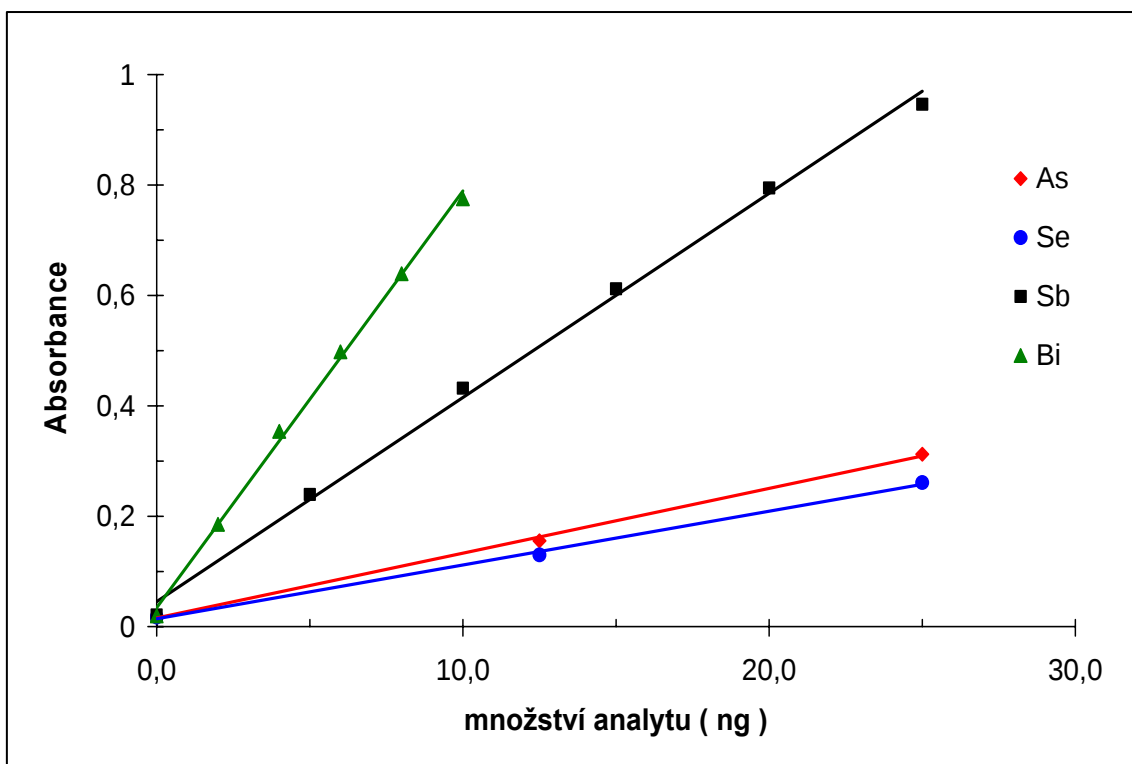
Kalibrační křivka, zjištěná při určité teplotě záchytu, představuje zároveň i kolekční izotermu. Ta může poskytnout informaci o kapacitě povrchu molybdenového plíšku, který je k dispozici pro záchyt hydridu analytu.

Kalibrační křivky jednotlivých analytů byly proměřovány při optimálních teplotách záchytu. Výsledky (výška signálu zachyceného analytu s chybou vyjádřenou jako standardní odchylka 0,010 absorbančních jednotek) jsou uvedeny v grafu na obr. 27. Experimenty se záchytem arsanu a selanu potvrdily výsledky publikované Dočekalem a kol. [79], totiž, že kolekční kapacita povrchu pro záchyt As a Se je vysoká a přesahuje hodnotu potřebnou pro analytické použití. Kolekční izotermie As a Se byly lineární až do 100 ng dávkovaného analytu.

Jak bylo ukázáno v kapitole 5.1.1.3, při použití spektroskopického uspořádání byla při kontinuálním způsobu generování hydridu analytu a „on-line“ atomizaci dosažena linearita kalibrační závislosti Sb až do hodnot $0,8$ absorbančních jednotek. Při experimentech se záchytem Sb byla tato hodnota překročena již při nástřiku 25 ng Sb (viz. obr. 27). Proto nelze s určitostí rozhodnout, zda zakřivení kalibrační křivky, pozorované při nástřiku Sb v množství vyšším než 25 ng , bylo způsobeno použitým spektroskopickým vybavením, nebo zda-li došlo k zakřivení důsledkem vyčerpání kapacity povrchu pro kolekci Sb. Nicméně linearita kalibrační křivky do množství 25 ng Sb prokazuje poměrně vysokou kapacitu molybdenového povrchu pro záchyt Sb, která je plně dostačující pro analytické využití.

V případě Bi byla kalibrační křivka lineární do 10 ng Bi (viz. obr. 27). To je množství plně dostačující pro analytické využití. Zakřivení kalibrační závislosti pro vyšší zatížení (neuvedeno v obrázku) bylo vyvoláno použitým spektroskopickým uspořádáním AAS, jak prokázaly následné experimenty s detekcí analytu metodou AES (viz kapitola 5.2.4), kdy byla pozorována linearita kalibrační křivky až do množství 25 ng Bi a potvrdila se tak vysoká kolekční kapacita molybdenového povrchu také pro záchyt Bi.

Při tomto měření byly z kalibračních závislostí odhadnuty absolutní meze detekce, absolutní meze stanovitelnosti a charakteristická množství použité metody stanovení. Mez detekce byla zjištěna jako trojnásobek hodnoty směrodatné odchylky fluktuace deseti pokusů slepého stanovení (3σ kritérium) a mez stanovitelnosti jako desetinásobek této hodnoty (10σ kritérium). Charakteristické množství udává množství analytu, které vyvolá absorbanci $0,0044$. Výsledky jsou shrnuty v tabulce III. Z uvedených hodnot je patrné, že i přes využití velmi jednoduché instrumentální techniky, je možné dosáhnout nízkých hodnot mezí detekce stanovení vybraných analytů, plně dostačujících pro potřeby stopové analýzy.



Obr. 27 Kalibrační křivky - izotermy záchytu (nástřik 100 μ l vzorku, záchyt při teplotě 560 $^{\circ}$ C pro Bi, 720 $^{\circ}$ C pro Sb a 1100 $^{\circ}$ C pro As a Se)

Tabulka III Charakteristika metody AAS

Analyt	mez detekce [*] (ng)	mez stanovitelnosti ^{**} (ng)	charakteristické množství (ng)
As	1,1	3,7	0,6
Se	1,3	4,3	0,7
Sb	0,3	1,0	0,1
Bi	0,2	0,7	0,06

* 3 σ kritérium

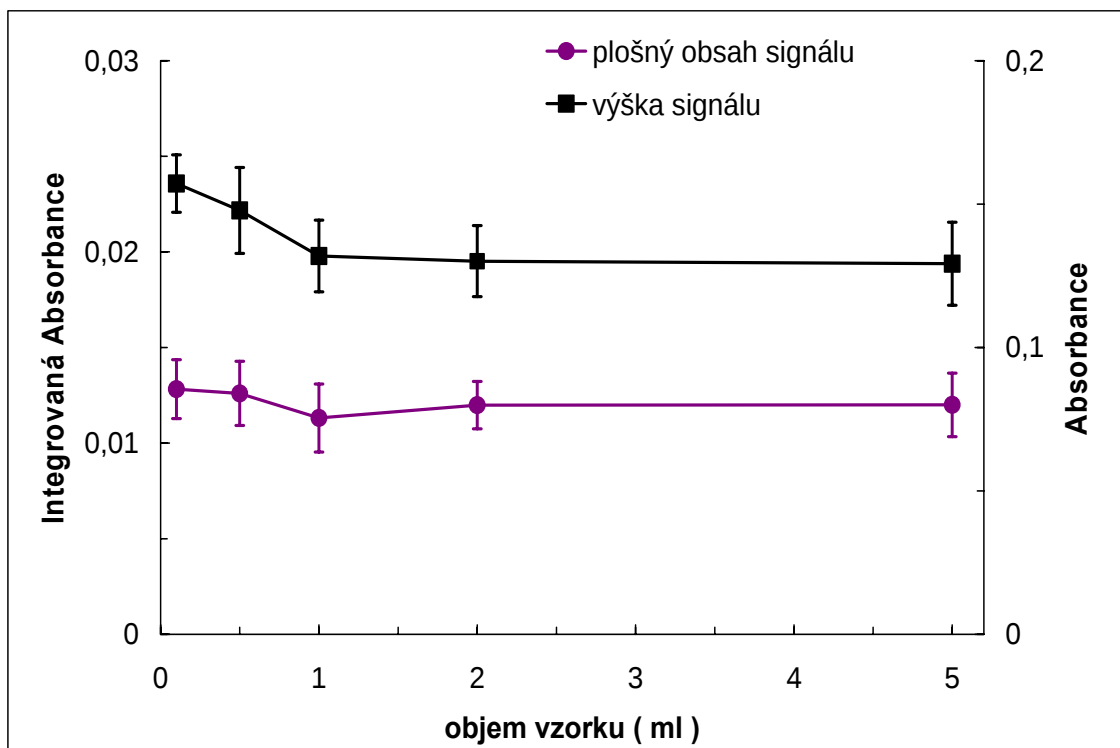
** 10 σ kritérium

5.1.2.8 Vliv objemu roztoku vzorku

Plynný hydrid analytu může být generován a zachycen teoreticky z libovolného objemu vzorku. Pro analytické užití je to limitováno pouze množstvím vzorku, dobou kolekce a úrovní slepého pokusu. Důležitým předpokladem možnosti využití kolekce s generováním z většího objemu vzorku je, že zvyšující se objem vzorku neovlivní jak účinnost generování, tak účinnost záchytu, tedy že nedojde k významnému poklesu pozorovaného signálu analytu.

Během série experimentů byly analyzovány vzorky o objemu 0,1 až 5 ml, obsahující ve všech případech stejné množství analytu, tj. 25 ng v případě As a Se a 5 ng v případě Sb a Bi. Aby byl analyt při generování kvantitativně převeden do formy hydridu, musela být s rostoucím objemem vzorku úměrně prodloužena doba generování a záchytu, při nástríku 5 ml vzorku až na 140 sekund.

V případě všech čtyř analytů bylo pozorováno stejné chování. Jako vzorový výsledek je na obr. 28 uveden graf, který ukazuje závislost míry záchytu stibanu na objemu vzorku, který byl použit při generování. S rostoucím objemem vzorku mírně klesá výška signálu zachyceného analytu. Proto je při stanovení vybraného analytu s vyhodnocováním signálu z jeho výšky nutné vždy kalibrovat roztoky standardů o stejném objemu jako mají roztoky vzorku, nebo použít vyhodnocení z plošného obsahu signálu analytu (integrované absorbance).



Obr. 28 Vliv objemu vzorku na obdržený signál analytu (vzorky s obsahem 5 ng Sb)

5.1.2.9 Shrnutí a diskuze výsledků experimentů se zachytem na nemodifikovaném povrchu molybdenového plíšku

V sérii experimentů se zachytem hydridů vybraných modelových prvků (As, Se, Sb a Bi) bylo ukázáno, že nemodifikovaný, tenký pásek molybdenové fólie je vhodný pro účinnou kolekci sledovaných analytů.

Při optimalizaci teploty zachytu As a Se byl pozorován vysokoteplotní mechanismus zachytu (optimálně v okolí 1100 °C), což potvrdilo závěry, které popsali ve své práci Dočekal a kol. [79], že As a Se při kolekci poměrně silně interagují s povrchem plíšku. To se potvrdilo také při optimalizaci teploty potřebné pro následné rychlé a kvantitativní odpaření zachyceného analytu, kdy bylo zjištěno, že pro kompletní odpaření zachyceného As a Se musí být plíšek zahřát na vysokou teplotu 2400 °C. Chování Sb bylo poněkud odlišné. Optimální teplota zachytu Sb se nachází v teplotním intervalu v okolí 700 °C a pro následné kompletní uvolnění zachyceného Sb musí být plíšek zahřát nad 2200 °C. Proto lze usuzovat, že při zachytu Sb v okolí 700 °C není interakce povrchu se zachytávanou formou Sb zřejmě tak silná, jako u As a Se. Zároveň byl pozorován také vysokoteplotní typ kolekce Sb při teplotách nad 1000 °C, který byl však méně účinný než nízkoteplotní typ. Výrazně rozdílné chování oproti As, Se a Sb bylo pozorováno při experimentech se zachytem bismutanu. Výsledky ukázaly, že Bi je zachytáván při nižších teplotách, optimálně v intervalu 530 až 640 °C a při teplotě nad 800 °C se Bi již prakticky vůbec nezachytává. Navíc pro následné kompletní uvolnění zachyceného Bi stačí nízká teplota nad 1300 °C.

Z předchozího je zřejmé, že Sb je za nižších teplot silně vázán k povrchu molybdenu jiným typem interakce než As a Se. Naproti tomu Bi je vázán velmi slabě na povrchu molybdenu, a tím se velmi výrazně odlišuje od ostatních sledovaných prvků.

Z výše uvedeného lze usuzovat, že mechanismus zachytu těkavých hydridů na povrchu molybdenového plíšku je pro různé analyty rozdílný. Doplnující experimenty ukázaly, že během vysokoteplotního zachytu (1100 °C pro As a Se) je nutné přidávat vodík do ochranné atmosféry molybdenového plíšku. Množství vodíku vznikající rozkladem tetrahydroboritanu (12 ml.min⁻¹) bylo nedostačující a vodík musel být přimícháván do ochranné argonové směsi v množství o průtoku nejméně 24 ml.min⁻¹ H₂. Bez přídavku vodíku nebyl molybdenový povrch dostatečně aktivní, a to pravděpodobně vlivem koroze jeho povrchu stopami kyslíku a vodní páry za vysokých teplot. Z uvedeného vyplývá, že přítomnost vodíku v ochranné atmosféře plíšku hraje důležitou roli při aktivaci molybdenového povrchu pro zachyt As a Se a že s rostoucí teplotou roste také nárok na jeho celkový průtok. Pro nízkoteplotní zachyt Bi a Sb nehrálo přimíchávání vodíku do ochranné argonové směsi roli.

Kalibrační křivky (kolekční izotermy) ukazují, že kapacita povrchu pro zachyt hydridů vybraných prvků je poměrně vysoká a u všech čtyř sledovaných prvků je dostačující pro analytické využití. Hodnoty absolutních mezí detekce, odhadnuté z kalibračních závislostí, ukazují, že i při použití poměrně jednoduché instrumentální techniky, lze díky zavedení kolekce hydridu analytu vyhovět požadavkům pro stopová stanovení uvedených prvků. To bylo potvrzeno také následnými experimenty, během kterých bylo prokázáno, že hydrid analytu může být generován a zachycen i z velkého objemu vzorku.

5.1.3 Studium vzájemných interferencí

Potenciální vzájemné interference současně generovaných hydridotvorných prvků mohou negativně ovlivnit přesnost a správnost metody stanovení analytu. Zatímco mechanismus vzájemných interferenčních efektů v kapalně fázi byl podrobně studován a byly popsány postupy k jejich eliminaci, k tématu vzájemného působení hydridotvorných prvků v plynné fázi lze nalézt v odborné literatuře pouze velmi málo informací. Nedávno publikovali Furdíková a Dočekal [61] studii zaměřenou na téma vzájemných interferencí hydridotvorných prvků při „*in situ*“ kolekci v grafitovém atomizátoru (GF) pro ET AAS. Na základě výsledků provedených experimentů došli k závěru, že jsou interference při kolekci způsobeny pravděpodobně vzájemným soutěžením analytu a interferentu jednak o aktivní místa na povrchu GF, kde se zachytávají, a jednak v plynné fázi, kde mohou soutěžit o vodíkové radikály.

Pro studium vzájemných interferencí studovaných prvků při zachytu na nemodifikovaném povrchu molybdenového plíšku byl použit dvoukanálový systém [61], který umožňuje oddělené generování hydridu analytu a hydridu interferentu. Tím byla zajištěna eliminace interferencí, ke kterým by mohlo docházet v kapalně fázi, neboť hydridy se ve dvoukanálovém systému střetávají až v plynné fázi, těsně před vstupem do přírodní kapiláry. Do jednoho kanálu byl do proudu HCl vnášen analyt v množství 25 ng v případě As a Se, 10 ng v případě Sb a 5 ng v případě Bi a do druhého, separátního kanálu byl vnášen interferent v množství 0 - 30 µg v případě As, Se a Sb. V případě Bi mohlo být vnášeno maximálně 300 ng Bi, neboť při vyšší dávce se již tvořila sraženina Bi. Před zahájením měření se zachytem analytu byly provedeny experimenty v kontinuálním režimu generování hydridů, při němž byla plynná fáze vedena přímo („*on-line*“) k atomizaci do miniaturního difúzního plaménku (MDF). Výsledky potvrdily, že MDF je dostatečně robustní a odolný vůči interferencím ve studovaném rozmezí kombinací analyt - interferent a veškeré interferenční efekty pozorované v následných experimentech se zachytem tak mohou být přisuzovány vzájemnému ovlivnění v plynné fázi při zachytu.

Pro odhad a posouzení potenciálních vzájemných interferenčních efektů zkoumaných hydridotvorných prvků byly provedeny termodynamické výpočty s využitím počítačového programu Chemeq[®] za podmínek specifikovaných v kapitole 4.2.7. Výsledky výpočtů byly zpracovány do grafů, které zobrazují předpokládané zastoupení jednotlivých potenciálně přítomných forem analytu a interferentu v zadávaných kombinacích a za daných teplotních podmínek.

Závislosti relativní absorpance analytu (pozorovaná hodnota absorpance vztažená k hodnotě absorpance obdržené při zachytu bez interferentu) na množství interferentu jsou uvedeny graficky v následujících kapitolách. Přerušované čáry v grafech znázorňují toleranční interval, odpovídající konvenčně hodnotě relativní odchylky stanovení 10 %. V rámci tohoto intervalu nebyla odchylka signálu od původní hodnoty považována za významnou a tedy i interference za statisticky prokázanou.

5.1.3.1 Interference při zachytu As

Výsledky interferenčních experimentů jsou shrnuty v obr. 29. Předpokládané zastoupení potenciálně přítomných specií As v závislosti na teplotě zachytu, pokud je generován pouze arsan, jsou uvedeny v grafu na obr. 30. Ten ukazuje, že při optimální teplotě zachytu pro As, v okolí 1100 °C, převládá specie AsO (g) (takřka 90 %) společně s As (g) a As₂ (g) (obojí cca

5 %). Na základě termodynamických výpočtů můžeme tedy předpokládat, že formou As, která je zachytávána na molybdenovém povrchu, je pravděpodobně AsO (g).

Z obr. 29 je patrné, že selen jako interferent, snižuje velmi mírně účinnost kolekce As až při nejvyšším dávkovaném množství 30 μg Se. Výsledky termodynamických výpočtů ukazují, že v situaci, kdy je v plynné fázi přítomen As v množství 25 ng společně s 30 μg Se, zůstává převládající formou AsO (g) a současně se objevuje i diatomická specie AsSe (g), se zastoupením několika procent (viz. obr. 31). Lze se tedy domnívat, že popsany interferenční efekt je způsoben ztrátami As v důsledku tvorby této diatomické specie, která není zachytávána na povrchu molybdenového plíšku a uniká v plynné fázi z jeho prostoru. Zároveň by bylo možné také očekávat mírnou interferenci speciemi Se₂ (g) při obsazování aktivního povrchu molybdenu.

V případě generování antimonu jako interferentu byl pozorován významný pokles signálu As, pokud bylo množství Sb vyšší než 1 μg (viz. obr. 29). Termodynamické výpočty ukázaly, že zastoupení specií As se v přítomnosti Sb neliší od zastoupení uvedeného na obr. 30 a že při teplotě kolem 1100 °C současně převládá Sb ve formě SbO (g), jak ukazuje obr. 32. Zachytávané formy analytu AsO (g) a interferentu SbO (g) zřejmě soutěží o aktivní místa na molybdenovém povrchu, což se projevuje poklesem pozorovaného signálu As v závislosti na rostoucím množství Sb.

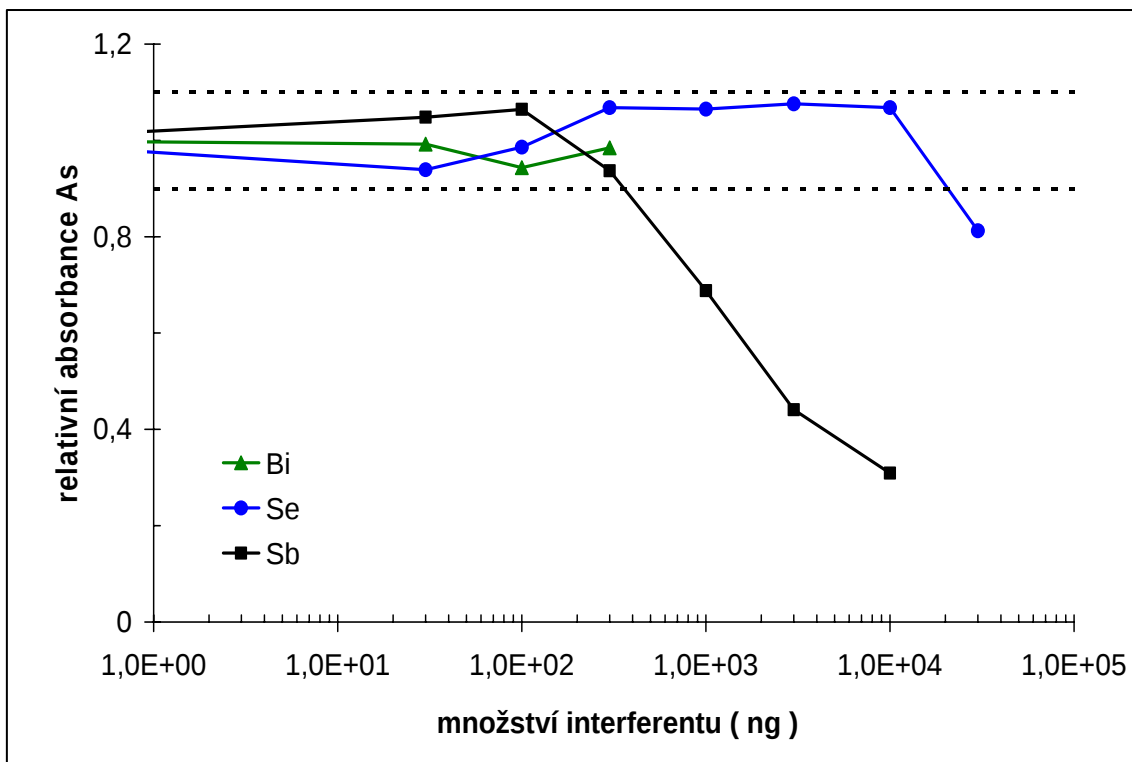
Pro systém As (analyt) - Bi (interferent) nebyl ve sledovaném rozsahu množství dávkovaného Bi pozorován žádný vliv na záchyt a stanovení As.

5.1.3.2 Interference při záchytu Se

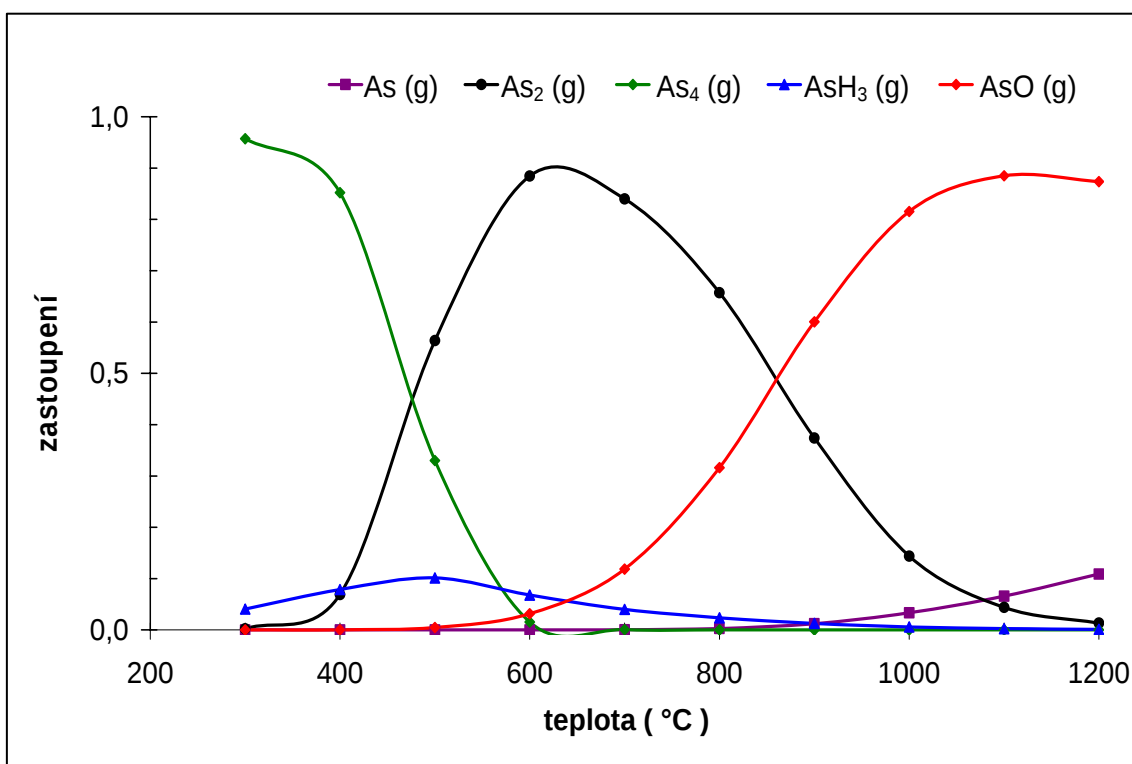
Vliv interferentů na záchyt Se je uveden na obr. 33. As i Sb působí negativně již od množství vyššího než 100 ng. Bismut nemá žádný vliv na záchyt Se. Na základě termodynamických výpočtů, jejichž výsledky jsou uvedeny na obr. 34, lze usoudit, že při teplotě záchytu kolem 1100 °C převládá v plynné fázi specie H₂Se (g) se zastoupením zhruba 85 %. Ta je také doprovázena specií HSe (g) se zastoupením okolo 10 %.

Termodynamické výpočty dále ukázaly, že zastoupení jednotlivých forem Se se v přítomnosti As jako interferentu nemění. Z grafu zastoupení jednotlivých forem As v závislosti na vstupujícím množství As, který je uveden na obr. 35, lze vyvodit, že s rostoucím množstvím As klesá zastoupení specie AsO (g) na úkor zastoupení specie As₂ (g). Nicméně i přes klesající zastoupení roste se zvyšující se dávkou As absolutní množství specie AsO (g), jak je dokumentováno modrou čarou v grafu na obr. 35. Proto lze předpokládat, že pozorovanou interferenci mohou způsobovat obě uvedené specie, a to konkurenčním obsazováním aktivního povrchu molybdenového plíšku.

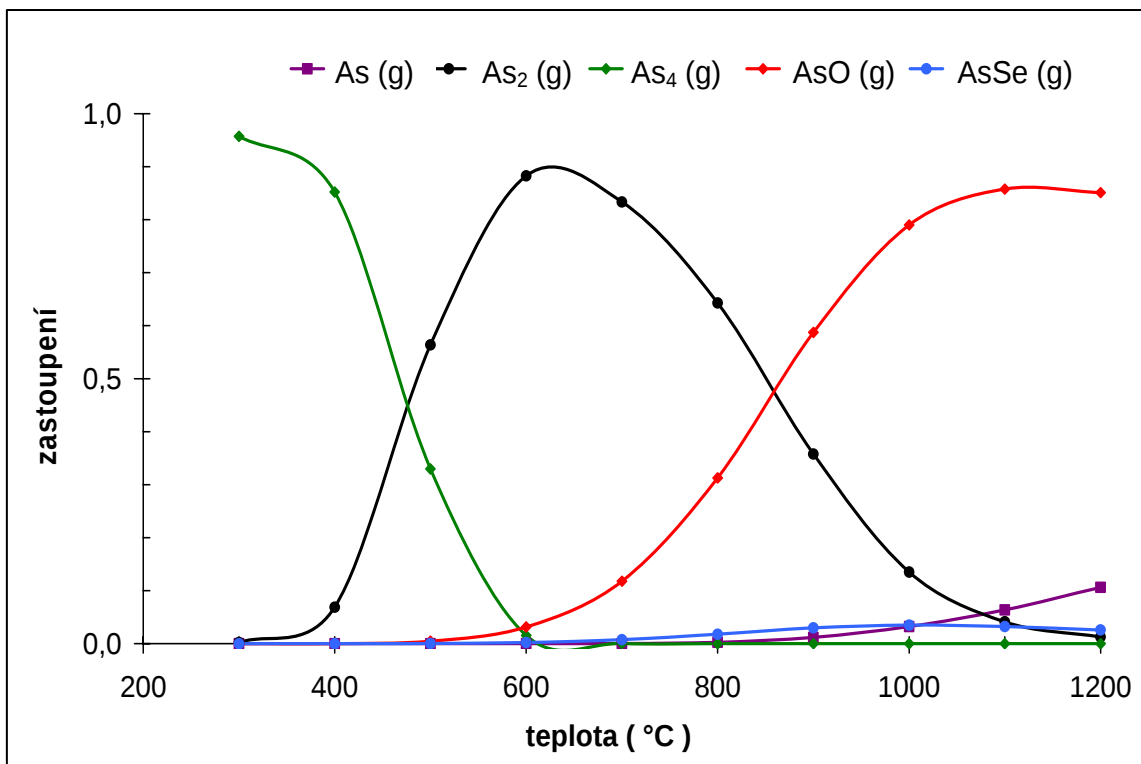
V přítomnosti Sb se zastoupení jednotlivých forem Se také nemění. Současně se distribuce forem Sb v systému Se - Sb v závislosti na množství Sb také nemění. Odpovídá údajům v grafu na obr. 32. Díky vysoké afinitě Sb vůči kyslíku je tedy shodná se systémem As - Sb. Proto při teplotě záchytu v okolí 1100 °C převládá komponenta SbO (g), která pravděpodobně vstupuje do konkurenčních reakcí s aktivními centry molybdenového povrchu a tím snižuje účinnost kolekce Se při množství Sb vyšším než 100 ng.



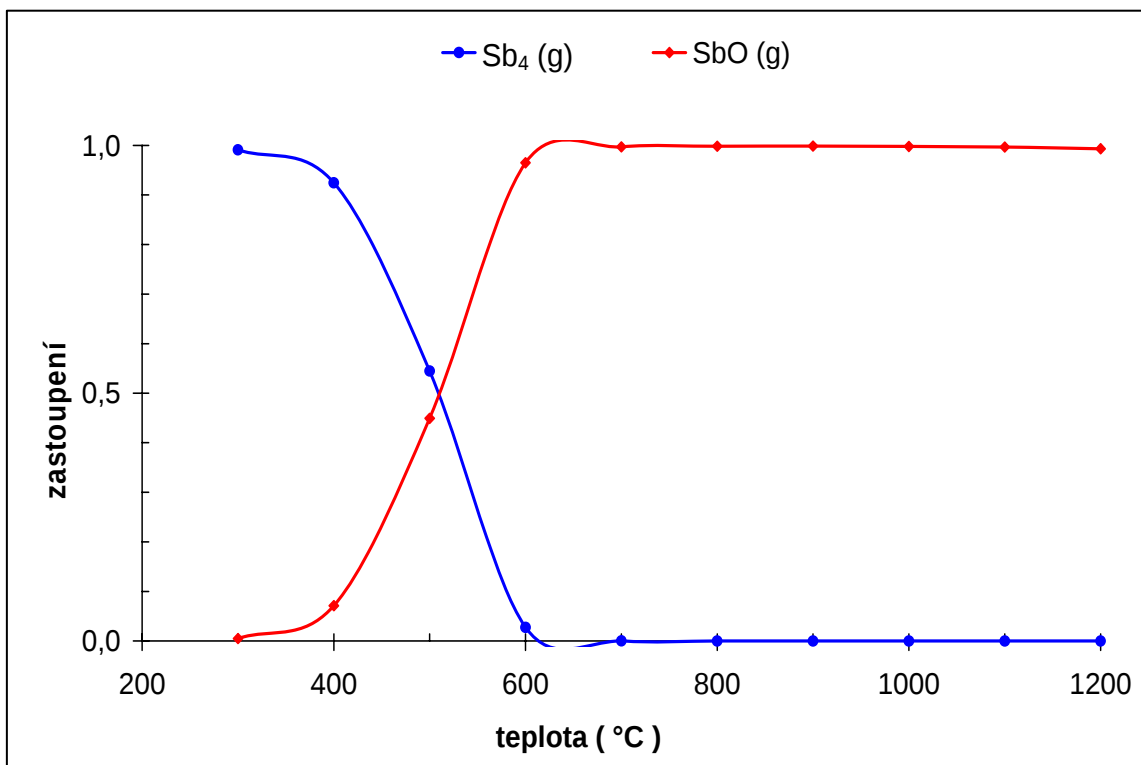
Obr. 29 Vliv množství Se, Sb a Bi na záchyt 25 ng As při teplotě 1140 °C
(průtok Ar 800 ml.min⁻¹, H₂ 215 ml.min⁻¹)



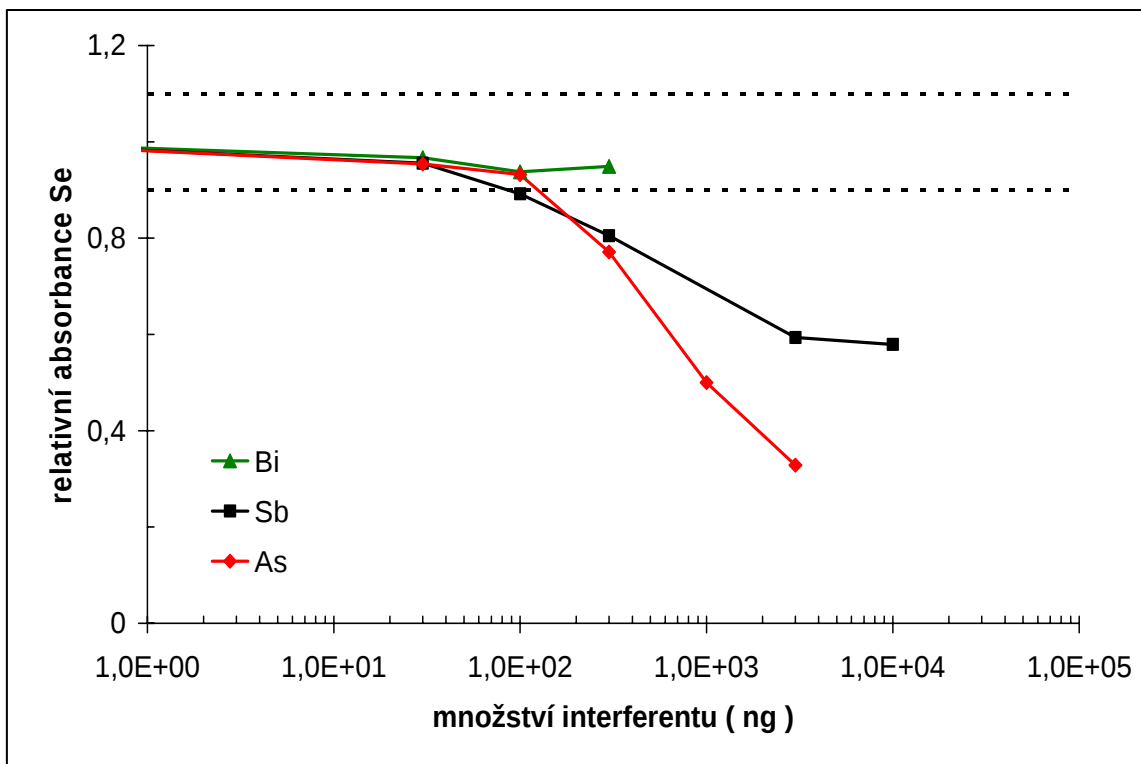
Obr. 30 Vypočtené zastoupení jednotlivých forem As v závislosti na teplotě pro 25 ng As



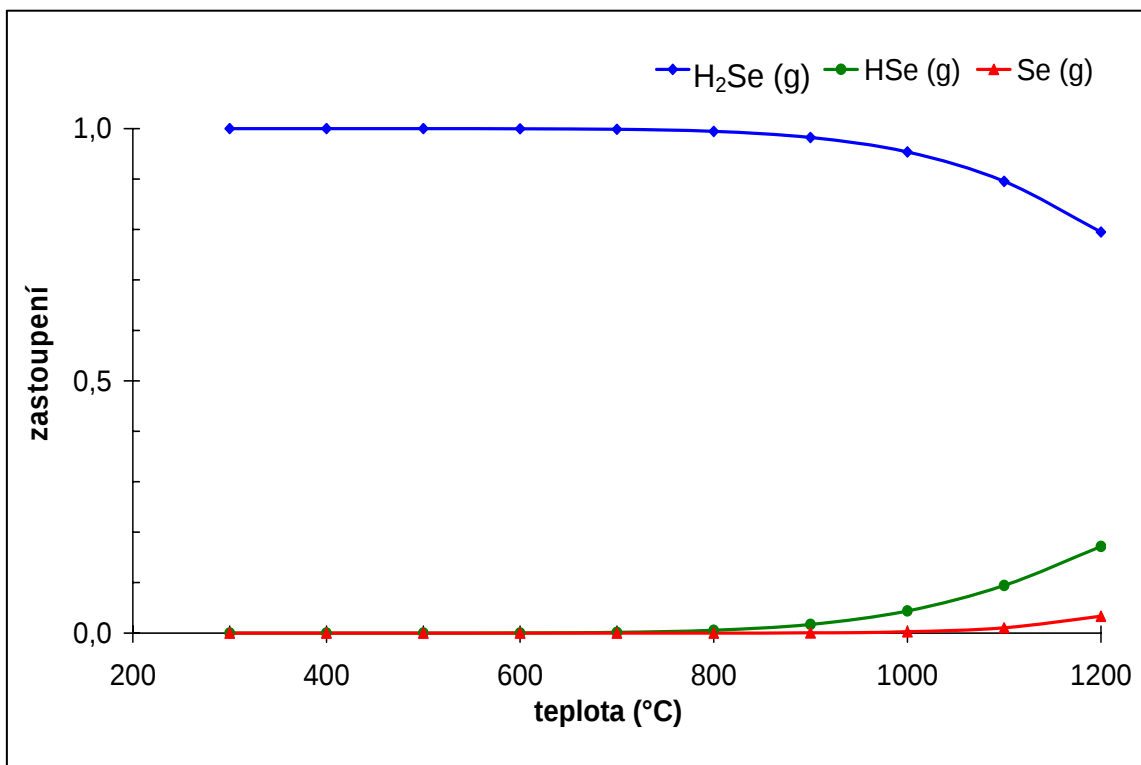
Obr. 31 Vypočtené zastoupení jednotlivých forem As pro 25 ng As a 30 µg Se v závislosti na teplotě



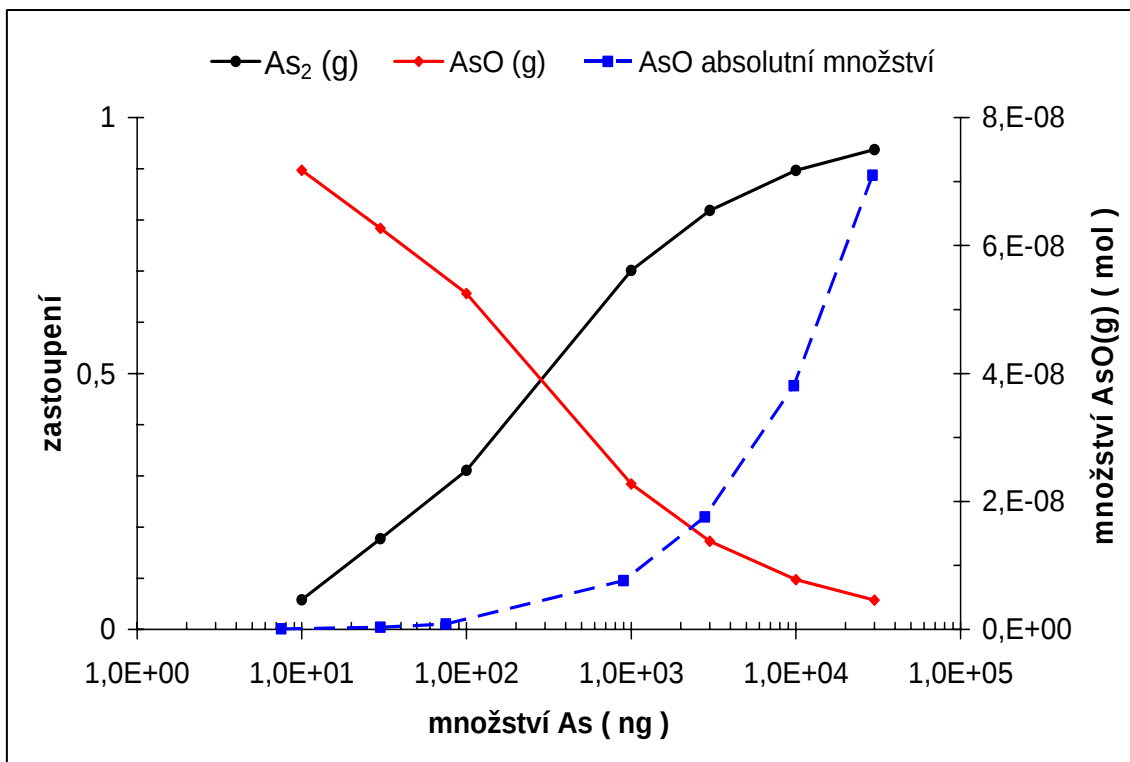
Obr. 32 Vypočtené zastoupení jednotlivých forem Sb pro 25 ng As a 10 µg Sb v závislosti na teplotě



Obr. 33 Vliv As, Sb a Bi na záchyt 25 ng Se při teplotě 1120 °C
(průtok Ar 800 ml.min⁻¹, H₂ 215 ml.min⁻¹)



Obr. 34 Vypočtené zastoupení jednotlivých forem Se v závislosti na teplotě pro 25 ng Se

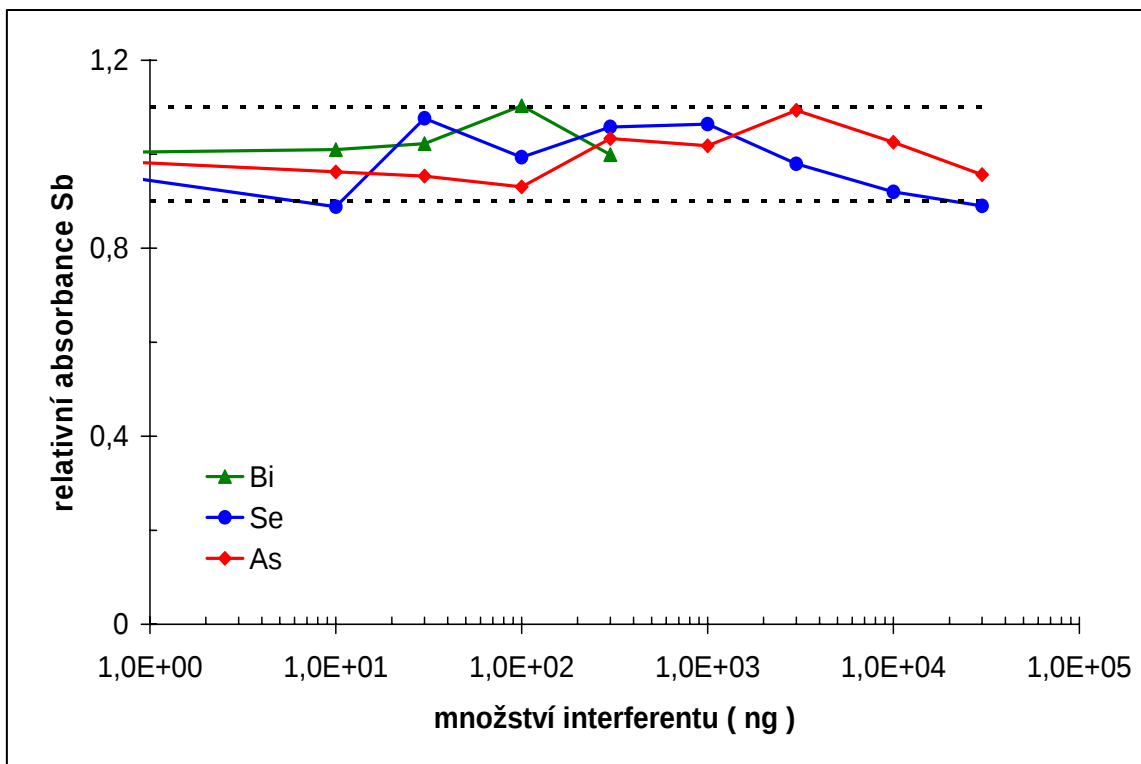


Obr. 35 Vypočtené zastoupení jednotlivých forem As a absolutní množství formy AsO (g) v systému Se (analyt) - As (interferent) v závislosti na množství As (záchyt při teplotě 1120 °C)

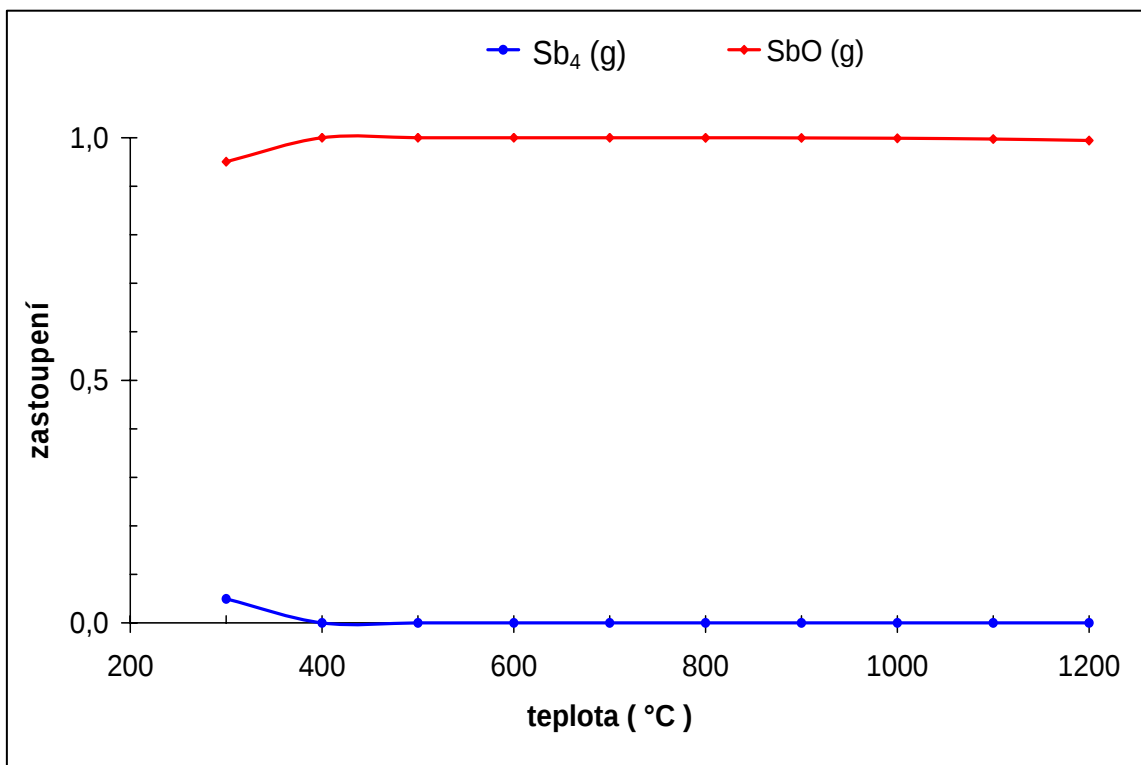
5.1.3.3 Interference při záchytu Sb

Antimon jako analyt není ovlivňován současnou přítomností As, Se ani Bi v plynné fázi v celém rozsahu pozorovaných množství, jak dokumentuje obr. 36. Podle termodynamických výpočtů, jejichž výsledky jsou shrnuty v grafu na obr. 37, vykazuje Sb velmi silnou afinitu ke kyslíku a prakticky v celém teplotním rozmezí proto převládá specie SbO (g), a to jak v případě záchytu samostatného Sb, tak i za přítomnosti interferentů. Tato specie se zřejmě silně sorbuje na molybdenový povrch.

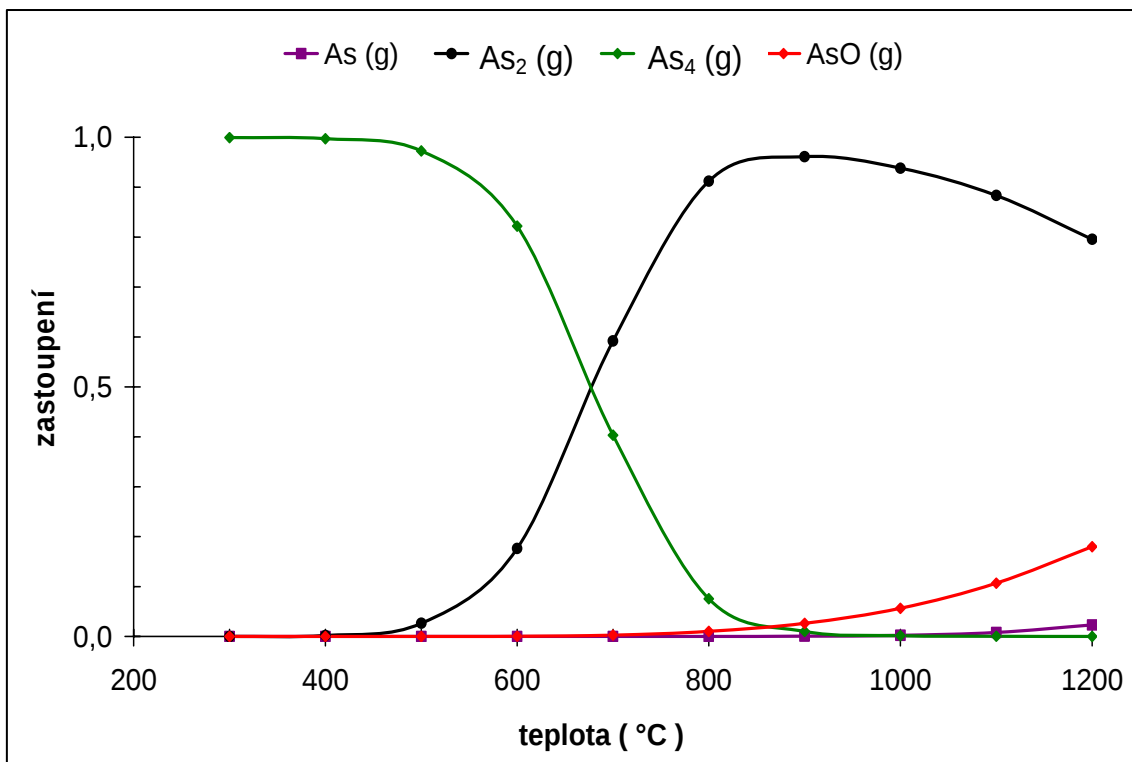
Údaje v obr. 38 naznačují, že v přítomnosti As se netvoří žádné diatomické specie AsSb a že je zároveň zastoupení potenciální interferující specie AsO (g) v tomto systému při záchytu v okolí teploty 700 °C prakticky nulové. Navíc zůstává neměnné v závislosti na rostoucím množství As. Rovněž zastoupení jednotlivých specií Se v systému Sb - Se zůstává neměnné v závislosti na množství Se. Ani v tomto případě nelze proto očekávat přítomnost žádné specie Se, která by mohla vyvolávat interference (viz. obr. 39). Potřebná termodynamická data pro systém Sb - Bi nejsou bohužel v literatuře dostupná. Nicméně lze v analogii odůvodněně předpokládat, že ani v tomto případě interference nenastane, protože specie Bi (g) a Bi₂ (g) se při teplotě kolem 700 °C nezachytávají.



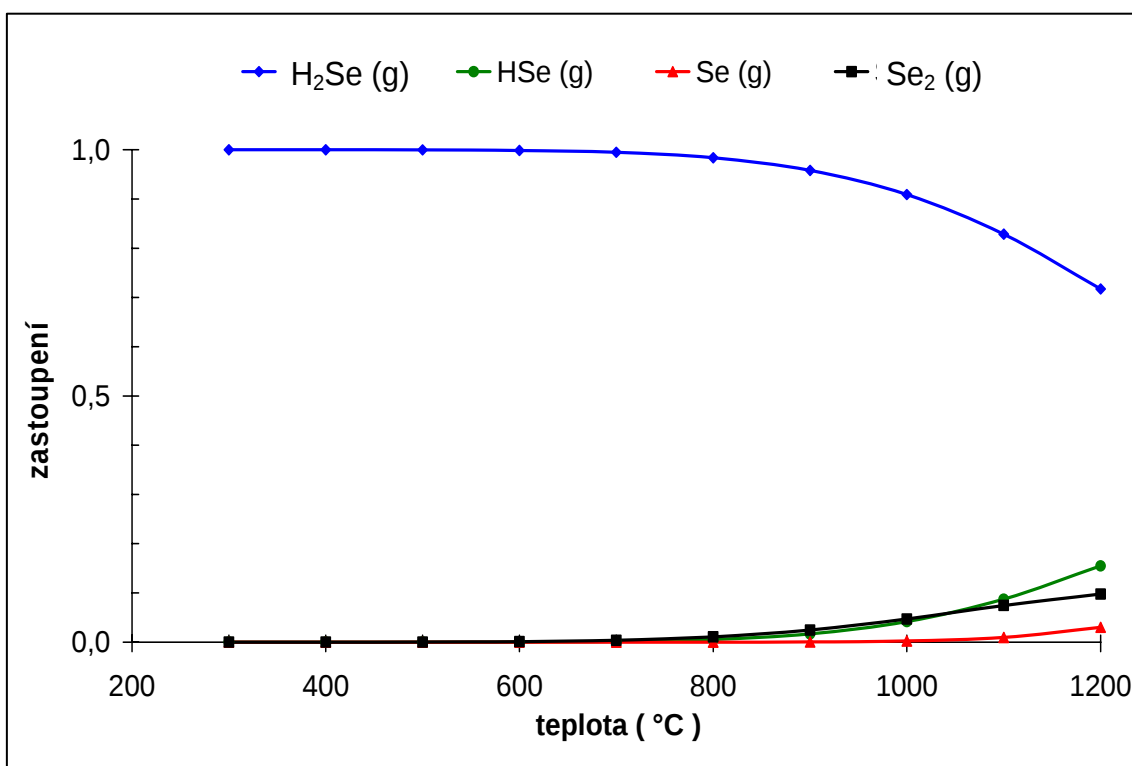
Obr. 36 Vliv As, Se a Bi na záchyt 10 ng Sb při teplotě 720 °C
(průtok Ar 800 ml.min⁻¹, H₂ 215 ml.min⁻¹)



Obr. 37 Vypočtené zastoupení jednotlivých forem Sb v závislosti na teplotě pro 10 ng Sb



Obr. 38 Vypočtené zastoupení jednotlivých forem As pro 10 ng Sb a 30 µg As v závislosti na teplotě



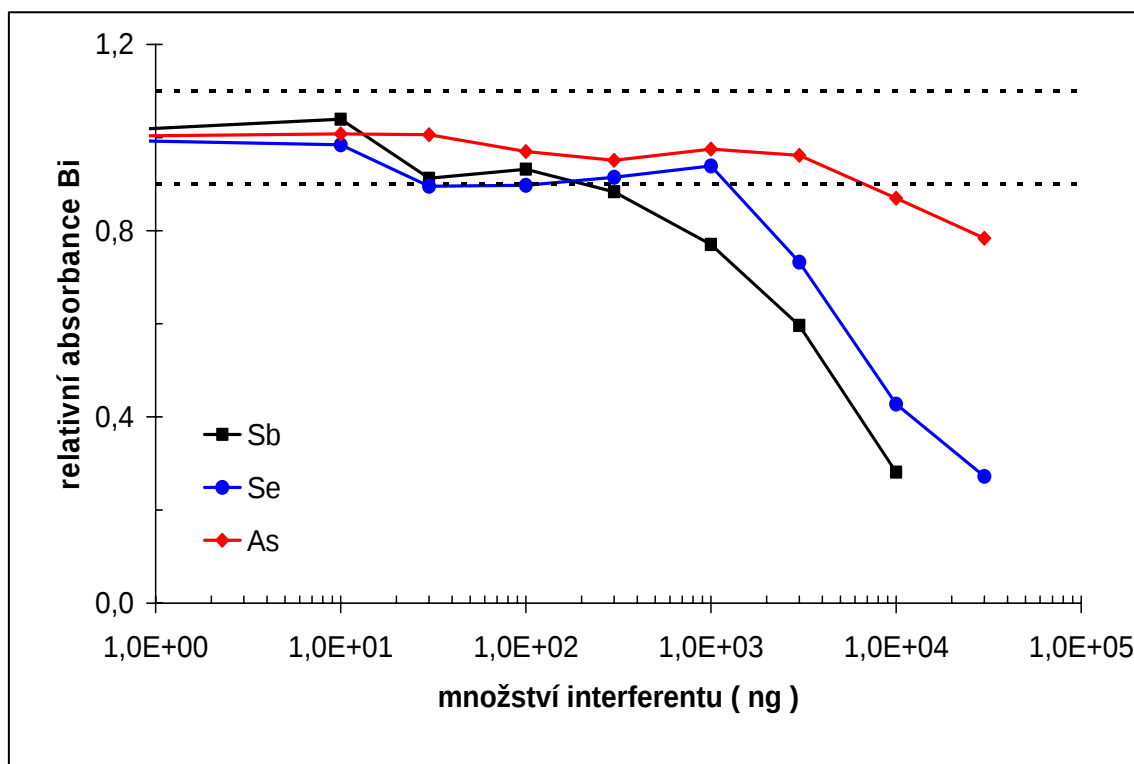
Obr. 39 Vypočtené zastoupení jednotlivých forem Se pro 10 ng Sb a 30 µg Se v závislosti na teplotě

5.1.3.4 Interference při záchytu Bi

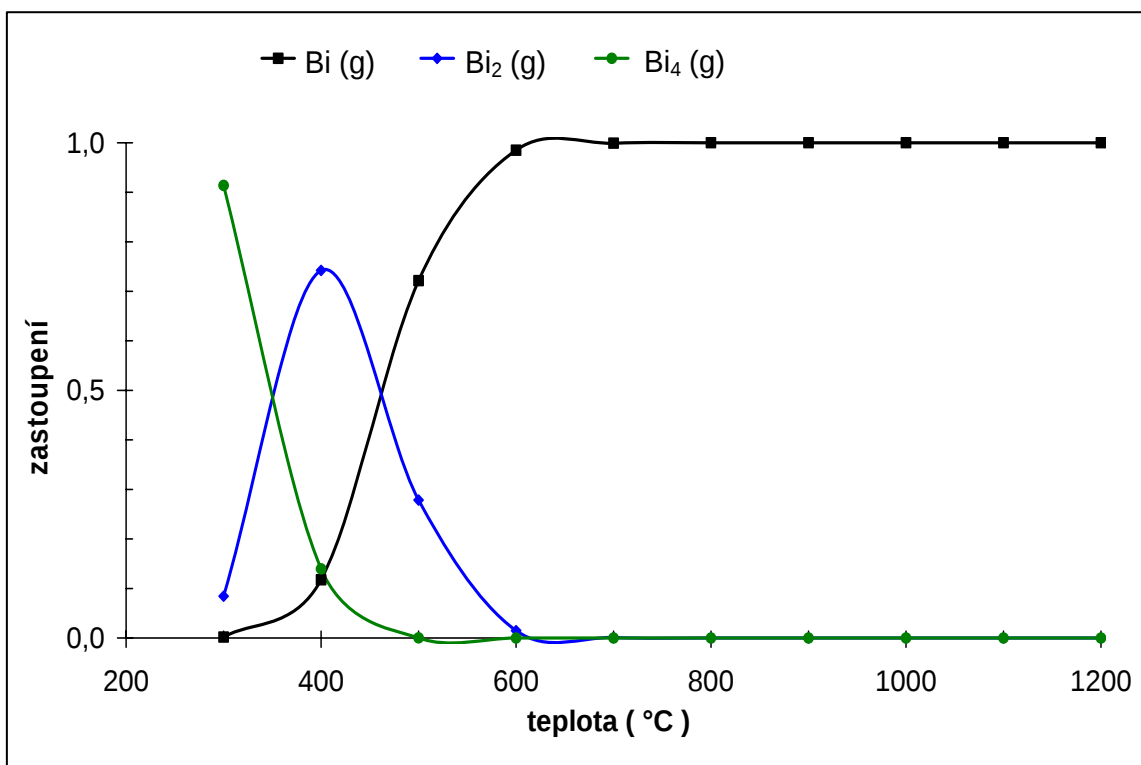
Výsledky experimentů se záchytem Bi jsou shrnuty v grafu na obr. 40, který dokumentuje, že negativní interferenční efekt byl pozorován v případě všech tří interferentů. Podle termodynamických výpočtů graf na obr. 41 ukazuje, že při teplotě 550 °C převládají specíe Bi (g) a Bi₂ (g), které jsou pravděpodobně také zachytávány na povrchu molybdenového plíšku.

Jak je dokumentováno na obr. 42, termodynamické výpočty v případě systému Bi - Se ukázaly, že se vzrůstajícím množstvím Se výrazně narůstá množství diatomické specíe BiSe (g), která pravděpodobně není zachytávána, uniká od povrchu molybdenu a tím dochází ke ztrátám analytu Bi.

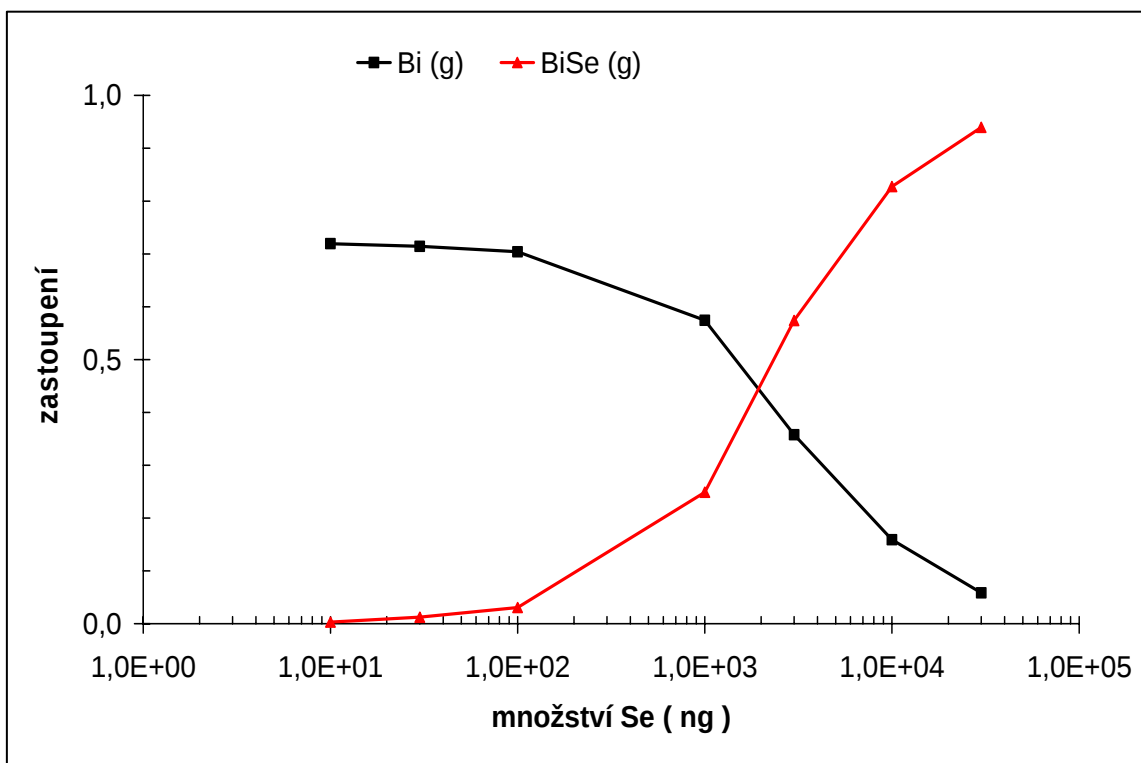
Data pro termodynamické výpočty v systémech Bi - As a Bi - Sb nejsou bohužel v literatuře dostupná. Lze tedy pouze spekulovat, zda jsou interference pozorované při množství As vyšším než 3 µg vyvolány tvorbou diatomických specií BiAs nebo zda se uplatňuje konkurenční reakce arsanu s vodíkovými radikály a následně reakce produktů As₂ (g), či AsO (g) s aktivními centry molybdenového povrchu. Podobně lze spekulovat pro systém Bi - Sb, zda je interferenční efekt, pozorovaný při množství Sb vyšším než 300 ng, vyvoláván konkurenční reakcí specíe SbO (g) s aktivními centry povrchu, nebo tvorbou diatomické specíe BiSb.



Obr. 40 Vliv As, Se a Sb na záchyt 5 ng Bi při teplotě 550 °C
(průtok Ar 800 ml.min⁻¹, H₂ 215 ml.min⁻¹)



Obr. 41 Vypočtené zastoupení jednotlivých forem Bi v závislosti na teplotě pro 5 ng Bi



Obr. 42 Vypočtené zastoupení jednotlivých forem Bi v systému Bi analyt - Se interferent v závislosti na množství Se, při teplotě zachytu 550 °C

5.1.3.5 Shrnutí a diskuze výsledků

Furdíková a Dočekal na základě výsledků studie vzájemných interferencí hydridotvorných prvků při „*in situ*“ záchytu v grafitovém atomizátoru (GF) pro ET AAS [61] dospěli k závěru, že záchyt na povrchu GF, modifikovaném iridiem, probíhá podle dvou mechanismů, závislých na teplotě. Prvním je vysokoteplotní mechanismus při teplotách kolekce nad 600 °C, založený na interakci hydridu analytu s vodíkovými radikály, které jsou produkovány samovolně (bez katalýzy) v dostatečném množství, rychlou reakcí vodíku se stopovým kyslíkem (chemicky generovaný vodík a stopový kyslík jsou součástmi plynné fáze vstupující do GF společně s hydridem analytu). Tato reakce probíhá v plynné fázi v těsné blízkosti modifikovaného povrchu platformy GF a produkt reakce je následně zachytáván. Druhý, nízkoteplotní mechanismus, se uplatňuje při teplotách kolekce pod 600 °C a podílí se na něm iridium jako katalyzátor. Vodík tak reaguje za katalýzy kovového Ir s kyslíkem, přičemž vznikají vodíkové radikály. Těkavé hydridy analytu následně reagují se vzniklými vodíkovými radikály na modifikovaném povrchu GF za vzniku meziproduktů rozkladu hydridů, které jsou následně vázány na povrch GF chemisorpcí [61]. Na základě publikovaných poznatků, výsledků provedených experimentů a termodynamických výpočtů se lze domnívat, že mechanismus záchytu na molybdenovém povrchu probíhá zřejmě také podle popsaných mechanismů. Nízkoteplotní mechanismus, za katalýzy Mo, byl pozorován v případě záchytu Bi při teplotách v okolí 550 °C a Sb při teplotách v okolí 700 °C a vysokoteplotní, samovolně probíhající mechanismus v případě záchytu As, Se a Sb za teplot v okolí 1100 °C.

Počet produkováných vodíkových radikálů je samozřejmě omezený a při vyšší koncentraci přítomného interferujícího prvku tak soutěží hydridy analytu a interferentu o přítomné vodíkové radikály. To může způsobit, že hydrid analytu nezreaguje zcela za vzniku specií analytu zachytitelných na molybdenovém povrchu a uniká pryč z prostoru plíšku. Omezený je samozřejmě také počet aktivních center na povrchu molybdenového plíšku, kde jsou produkty reakce s vodíkovými radikály následně zachytávány. Proto vzniklé specie také soutěží o tato aktivní centra. Pokud má vzniklá specie interferentu vyšší afinitu k aktivním centrům než forma analytu nebo je ve výrazném přebytku, snižuje se kolekční kapacita povrchu pro analyt obsazením aktivních center speciemi interferentu. Mimo to se lze v některých případech také domnívat, že mechanismem vzájemného interferenčního působení může být ztráta analytu vyvolaná tvorbou diatomických specií analytu a interferentu, které se nevážou na molybdenový povrch.

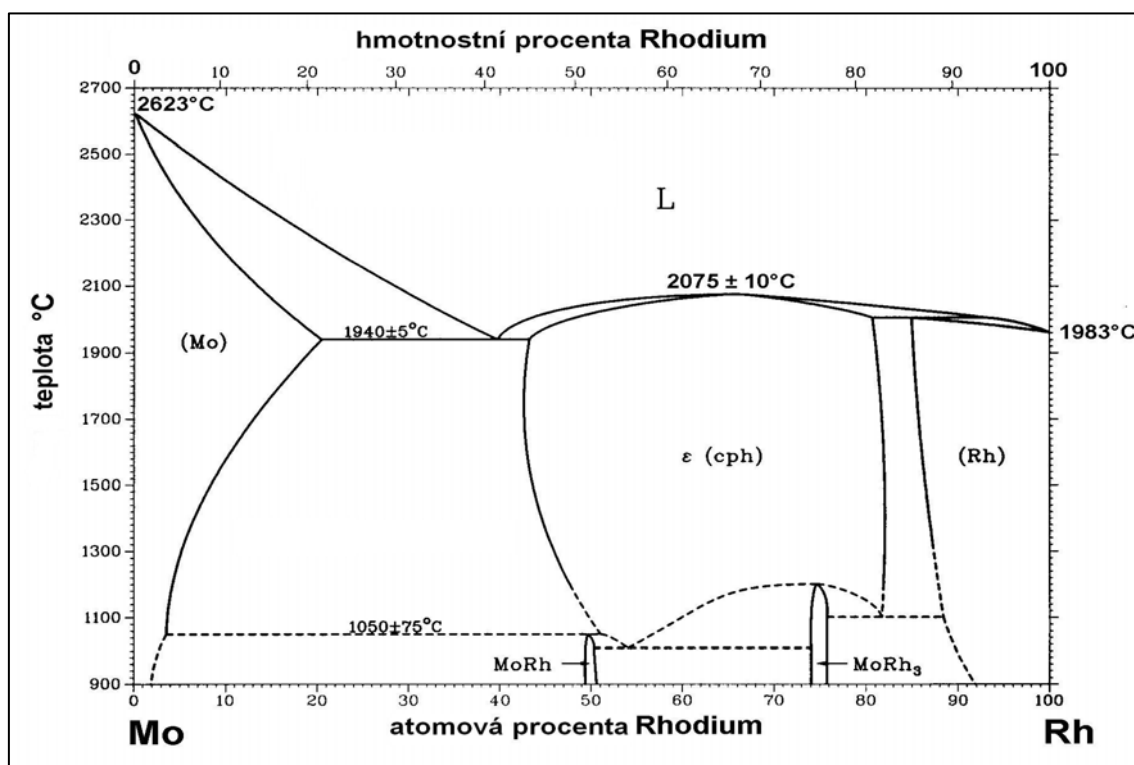
Sb vykazuje velmi silnou afinitu ke kyslíku přítomnému ve stopovém množství v plynné fázi a váže se s ním na monooxidickou formu SbO (g). Ta převládá podle výpočtů prakticky v celém rozmezí teplot 400 až 1200 °C. Přitom zjevně vykazuje silnou sorpční schopnost na molybdenový povrch. Proto má Sb mezi ostatními studovanými prvky výlučné postavení jednak jako silný interferent, jednak jako robustní, málo ovlivnitelný analyt.

Furdíková a Dočekal [61] pozorovali, že přídavek kyslíku do plynné fáze vycházející ze separátoru fází, v podstechiometrickém množství vůči generovanému vodíku, má příznivý vliv na potlačení nežádoucích vzájemných interferenčních efektů hydridotvorných prvků při „*in situ*“ záchytu v grafitovém atomizátoru. Při záchytu na molybdenovém plíšku nelze bohužel kyslík do plynné fáze přimíchávat, jak bylo popsáno v kapitole 5.1.2.6. Přídavek kyslíku (ve formě vzduchu) způsobuje na rozdíl od grafitu výraznou oxidační korozi povrchu molybdenového plíšku a tím i jeho deaktivaci pro záchyt analytů.

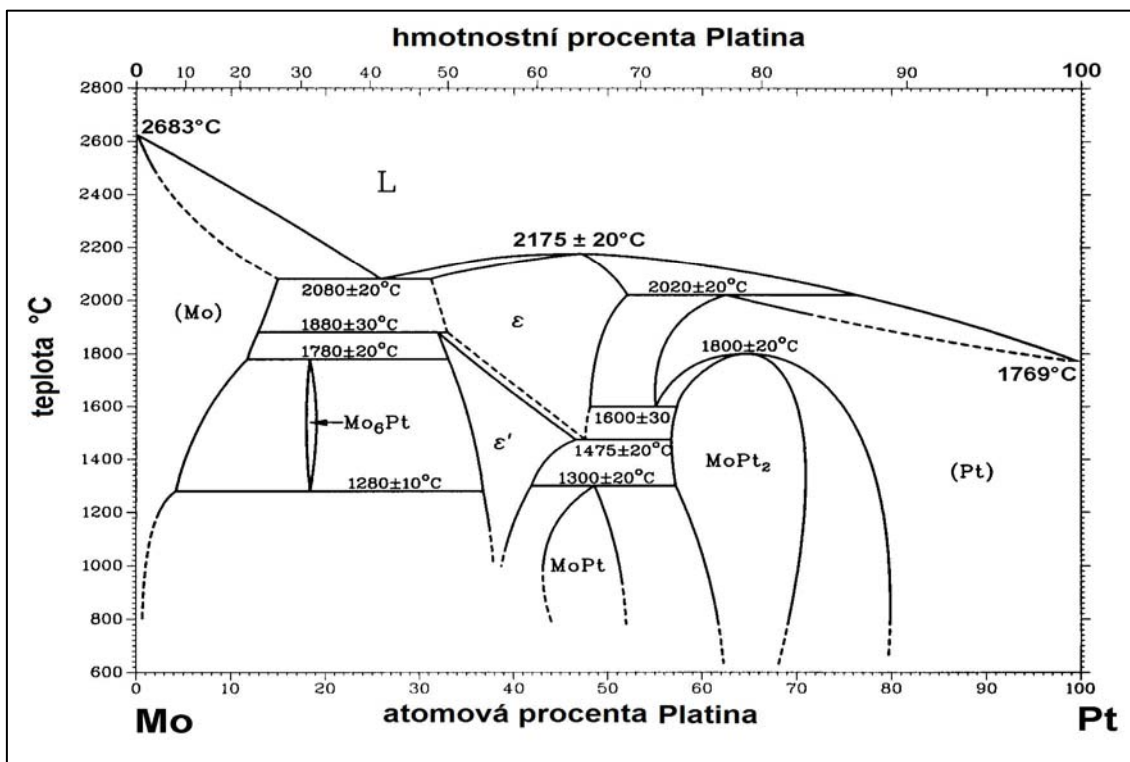
5.1.4 Vliv modifikace povrchu molybdenového plíšku na záchyt hydridů As, Se, Sb a Bi

Modifikace povrchu, na němž se analyt zachytává, může zvýšit účinnost kolekce hydridotvorných prvků, jak bylo například ukázáno při použití kovů skupiny platiny u grafitových [56], či wolframových [57] atomizátorů pro ET AAS. Permanentní modifikace, tj. bez nutného obnovování aktivní vrstvičky, je z praktických důvodů velmi výhodná. Jako permanentní modifikátory molybdenového povrchu mohou sloužit Rh, Pt, Ir, a to díky tvorbě tepelně stabilizovaných intermetalických fází [80], jak je ukázáno ve fázových diagramech uvedených na obr. 43 pro binární soustavu Mo - Rh, obr. 44 pro soustavu Mo - Pt a obr. 45 pro soustavu Mo - Ir.

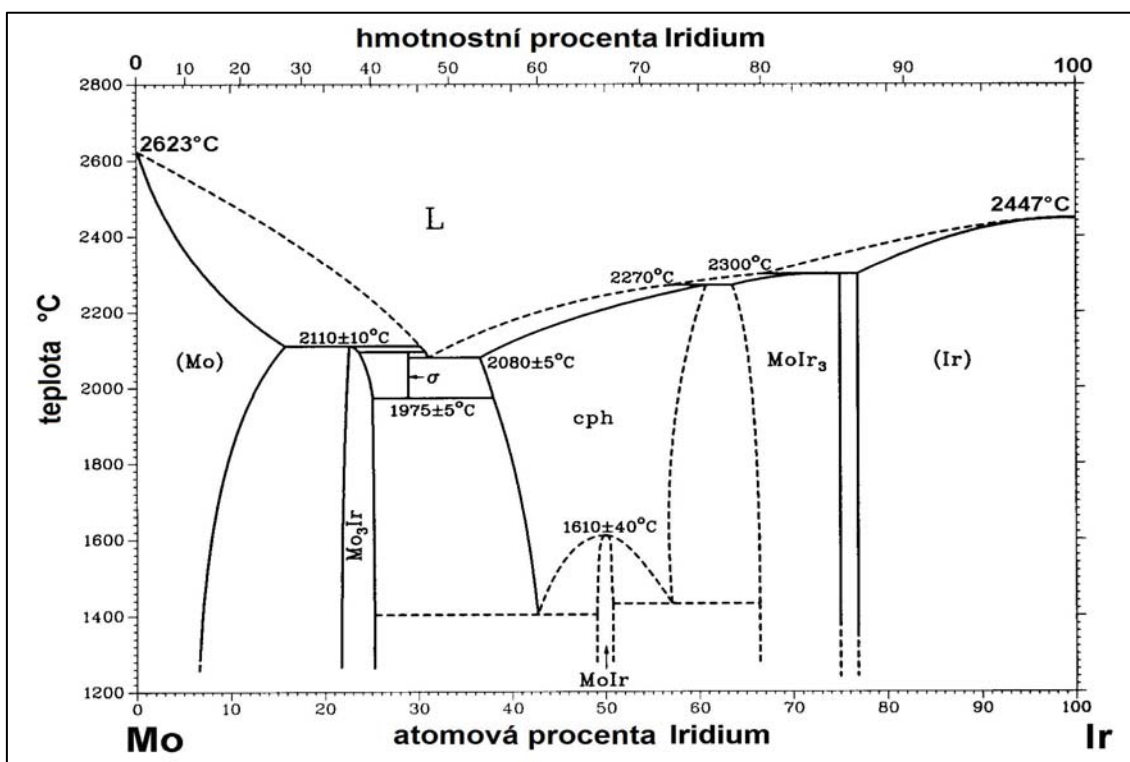
Během experimentů byl sledován vliv typu (Rh, Pt, Ir) a množství modifikátoru naneseného na povrch molybdenového plíšku na záchyt hydridů vybraných analytů - As, Se, Sb a Bi. Množství modifikátoru povrchu se pohybovalo v rozmezí 0 až 100 μg v případě Rh a 0 až 200 μg v případě Pt a Ir, přičemž bylo postupně zvyšováno v krocích 0, 10, 30, 100 a 200 μg . Pro jednotlivá množství pak byly proměřovány teplotní závislosti záchytu, signálu zachyceného analytu. Pro každý z modifikátorů byl vždy použit nový molybdenový pásek.



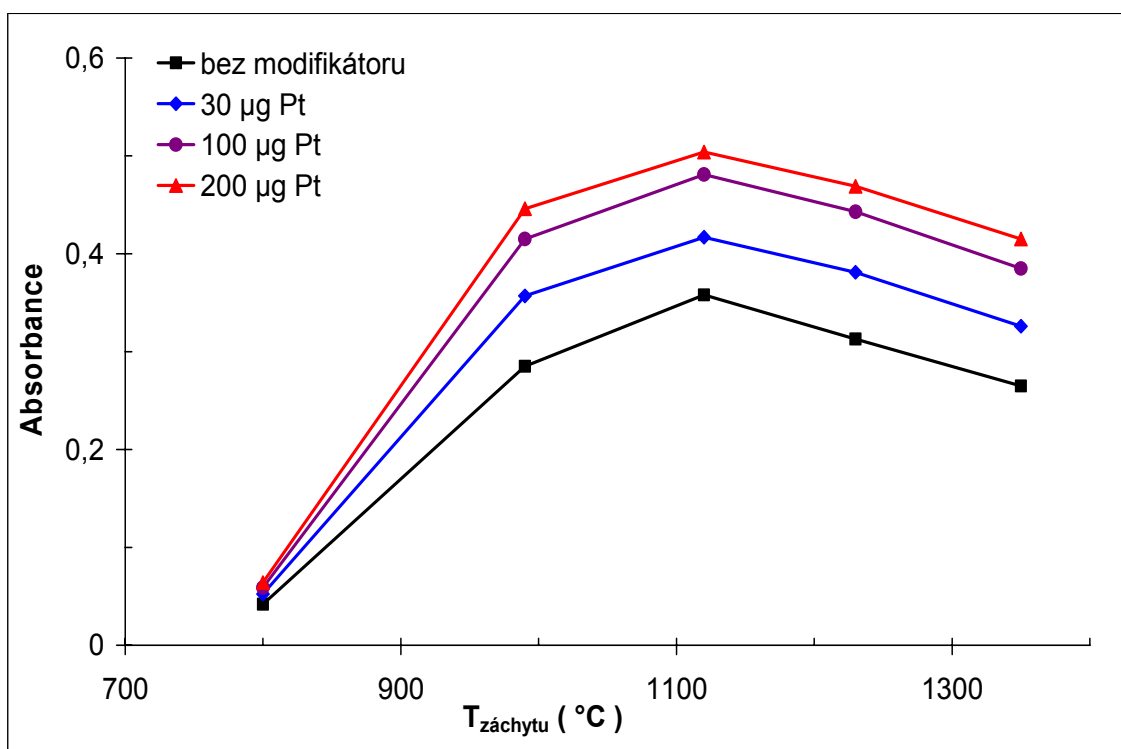
Obr. 43 Fázový diagram soustavy Mo – Rh, převzato z [80].



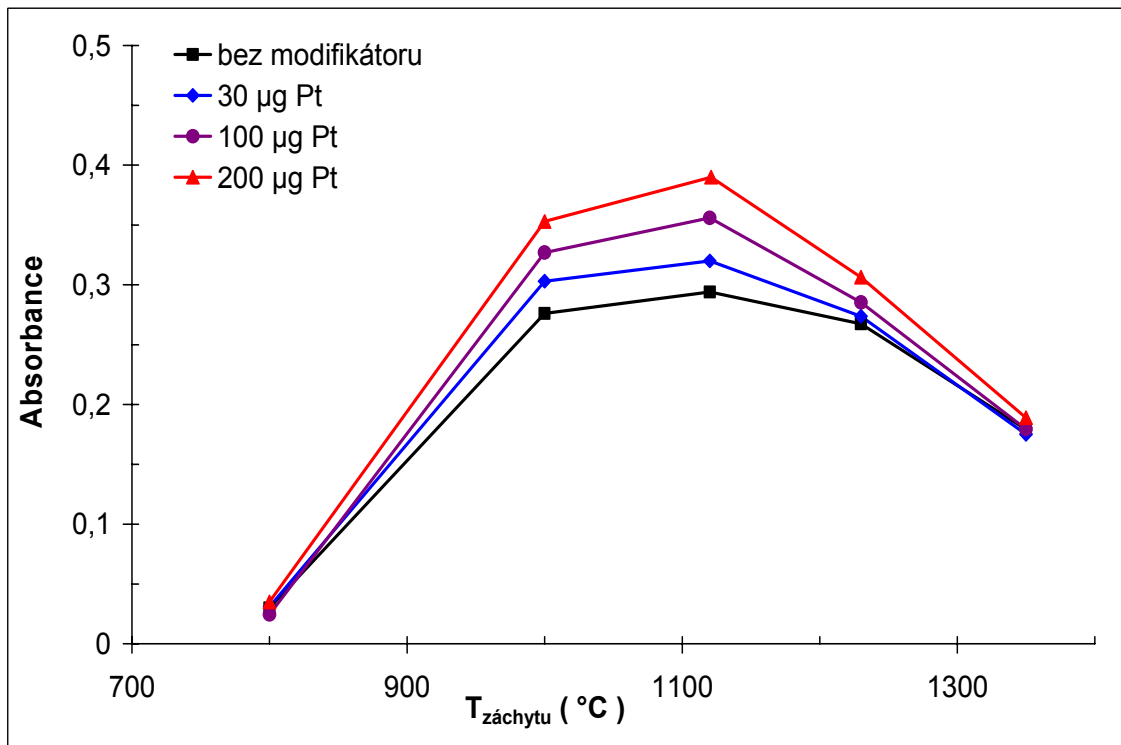
Obr. 44 Fázový diagram soustavy Mo – Pt, převzato z [80].



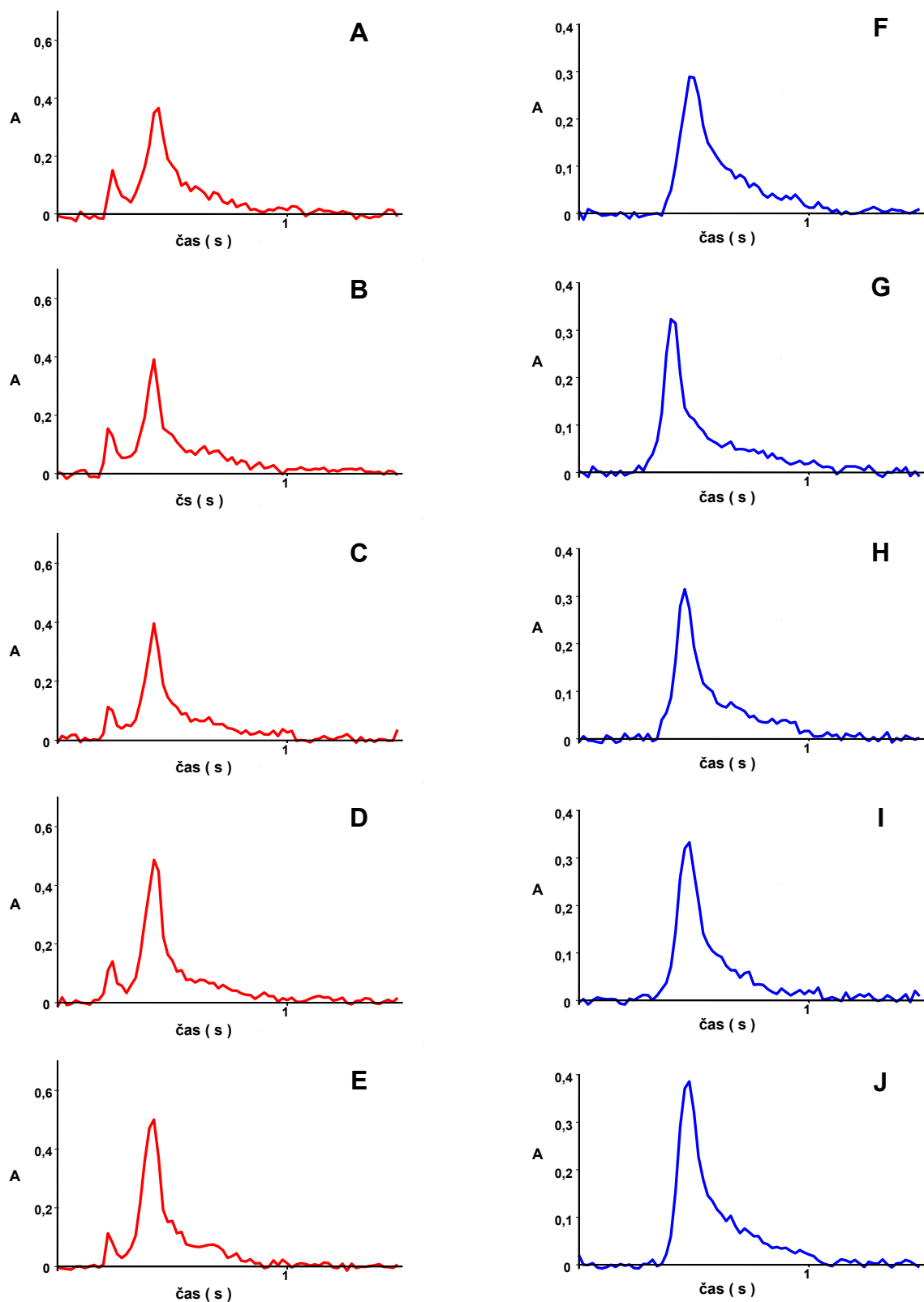
Obr. 45 Fázový diagram soustavy Mo – Ir, převzato z [80].



Obr. 46 Vliv modifikace povrchu Pt (obdobné chování též pro Rh a Ir) na záchyt As (nástřik 100 μl vzorku o koncentraci $0,25 \text{ mg.l}^{-1}$ As, průtok Ar 800 ml.min^{-1} , H_2 215 ml.min^{-1})



Obr. 47 Vliv modifikace povrchu Pt (obdobné chování též pro Rh a Ir) na záchyt Se (nástřik 100 μl vzorku o koncentraci $0,25 \text{ mg.l}^{-1}$ Se, průtok Ar 800 ml.min^{-1} , H_2 215 ml.min^{-1})



Obr. 48 Tvary signálů As (A, B, C, D, E) a Se (F, G, H, I, J) po záchytu za teploty 1120 °C v závislosti na množství modifikátoru - platiny: bez modifikátoru (A, F), 10 µg Pt (B, G), 30 µg Pt (C, H), 100 µg Pt (D, I) a 200 µg Pt (E, J)

5.1.4.1 Vliv modifikace na záchyt arsanu a selanu

Při záchytu arsanu i selanu bylo pozorováno obdobné chování všech tří modifikátorů. Pro ilustraci vlivu modifikace povrchu molybdenového plíšku na záchyt As (obr. 46) a Se (obr. 47), byly vybrány grafy získané při měřeních s modifikací povrchu platinou. Na obou grafech jsou uvedeny závislosti odezvy absorbančního signálu (výšky píku) na teplotě záchytu, pro jednotlivá množství modifikátoru (platiny). Výsledky jsou zatíženy chybou vyjádřenou jako standardní odchylka 0,017 absorbančních jednotek.

Modifikace molybdenového povrchu má pozitivní vliv na záchyt As. Jak vyplývá v grafu na obr. 46, s rostoucím množstvím modifikátoru narůstal absorbanční signál As. Zároveň se také rozšiřoval interval teplotního optima pro záchyt As. Při modifikaci 200 μg Pt byl As efektivně zachytáván v poměrně širokém rozmezí teplot 1000 až 1250 $^{\circ}\text{C}$. Modifikací povrchu se tak pravděpodobně zvyšuje počet aktivních center, na kterých se As zachytává. Pozitivní vliv modifikace je ilustrován také na obr. 48 A až E, kde jsou uvedeny průběhy a tvary pozorovaných signálů As pro jednotlivá množství platiny při záchytu za optimální teploty 1120 $^{\circ}\text{C}$. Je v něm znázorněno, jak se postupně, po jednotlivých krocích, zvyšuje signál As se vzrůstajícím množstvím modifikátoru.

Vliv modifikace na záchyt Se je znázorněn jednak v grafu na obr. 47 a zároveň také na obr. 48 F až J, kde jsou zobrazeny tvary pozorovaných signálů Se pro různá množství platiny. Jak je patrné, také u Se byl pozorován pozitivní vliv modifikace povrchu molybdenového plíšku, který se projevuje zvýšením výšky signálu se zvyšujícím se množstvím modifikátoru. Efekt je méně výrazný než u As, nicméně i v případě Se modifikace povrchu pravděpodobně zvyšuje počet aktivních center a tím i kapacitu povrchu pro kolekci Se.

5.1.4.2 Vliv modifikace na záchyt stibanu

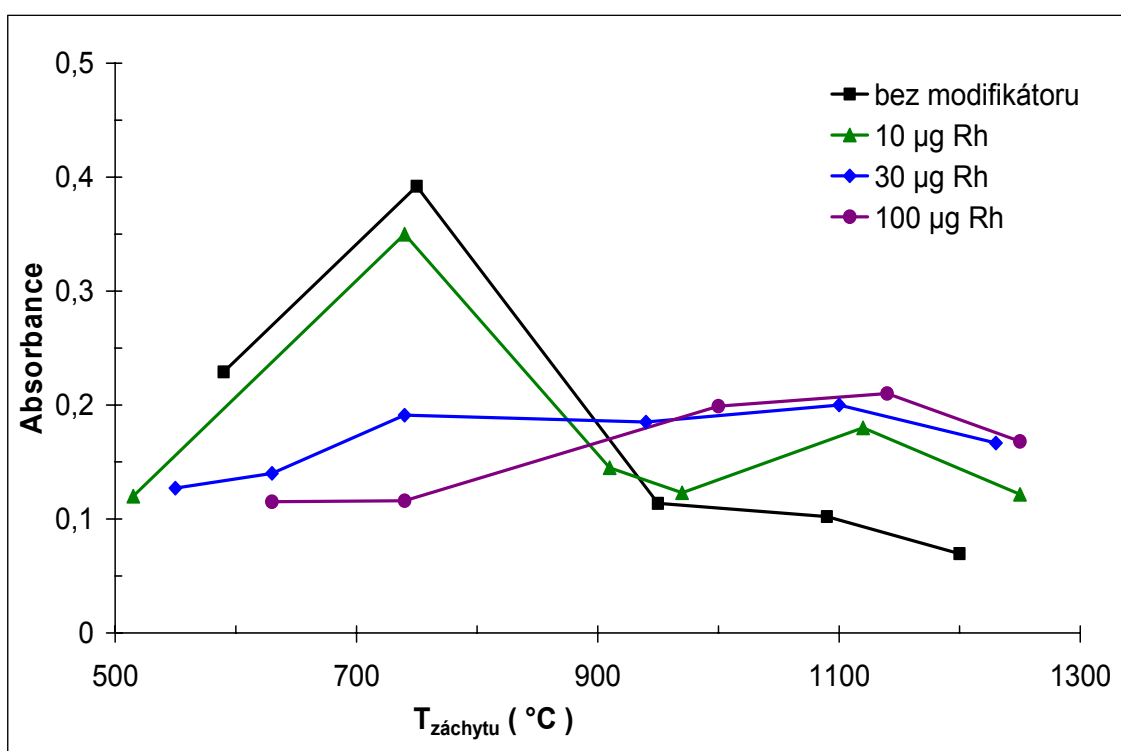
Výsledky měření se záchytem stibanu jsou shrnuty v grafech pro modifikaci povrchu rhodiem na obr. 49, platinou na obr. 50 a iridiem na obr. 51. Jednotlivé výsledky jsou zatíženy chybou vyjádřenou jako standardní odchylka 0,014 absorbančních jednotek. Současně je na obrázcích 52, 53 a 54 uvedeno srovnání tvarů signálů, které byly pozorovány při použití různého typu a množství modifikátoru, při teplotě záchytu v okolí 730 $^{\circ}\text{C}$ a 1100 $^{\circ}\text{C}$.

Graf na obr. 49 ukazuje, jak se úměrně s rostoucím množstvím rhodia posouvá teplotní optimum pro záchyt k vyšším teplotám. Při porovnání tvaru signálů, uvedených na obr. 52 A - D, je patrný postupný pokles výšky za současného štěpení signálu, který byl pozorován v závislosti na zvyšujícím se množstvím rhodia při záchytu v okolí teplot 730 $^{\circ}\text{C}$. Modifikující rhodium patrně snižuje počet aktivních center na původním čistém povrchu molybdenu, na kterých se Sb zachytává při nižších teplotách (kolem 700 $^{\circ}\text{C}$). Na druhou stranu se současně s rostoucím množstvím rhodia zvyšuje kolekční kapacita povrchu při vysokoteplotním záchytu, nad 1000 $^{\circ}\text{C}$. To je dokumentováno postupným nárůstem signálů vyobrazených na obr. 52 E - H, které byly získány při experimentech se záchytem Sb při teplotách v okolí 1100 $^{\circ}\text{C}$.

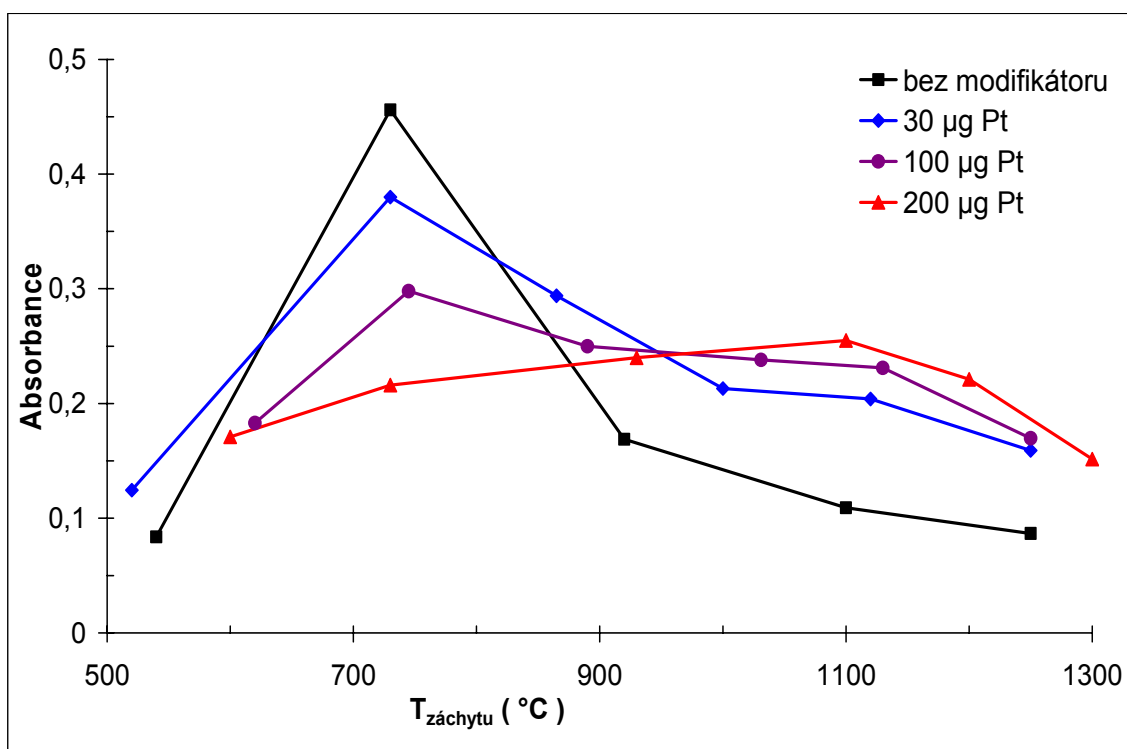
Působení platiny, dokumentované na obrázcích 50 a 53 bylo obdobné jako při použití rhodia. Také v tomto případě byl úměrně s rostoucím množstvím platiny pozorován postupný pokles a štěpení signálu Sb za nižších teplot záchytu v okolí 700 $^{\circ}\text{C}$ (obr. 53 A - E), za současného nárůstu signálu při vysokoteplotním záchytu (1100 $^{\circ}\text{C}$ - viz obr. 53 F - J).

V případě modifikace povrchu iridiem bylo při záchytu za nižších teplot v okolí 700 $^{\circ}\text{C}$ pozorováno rozdílné chování oproti Rh a Pt. Jak ukazuje graf na obr. 51 a tvary signálů

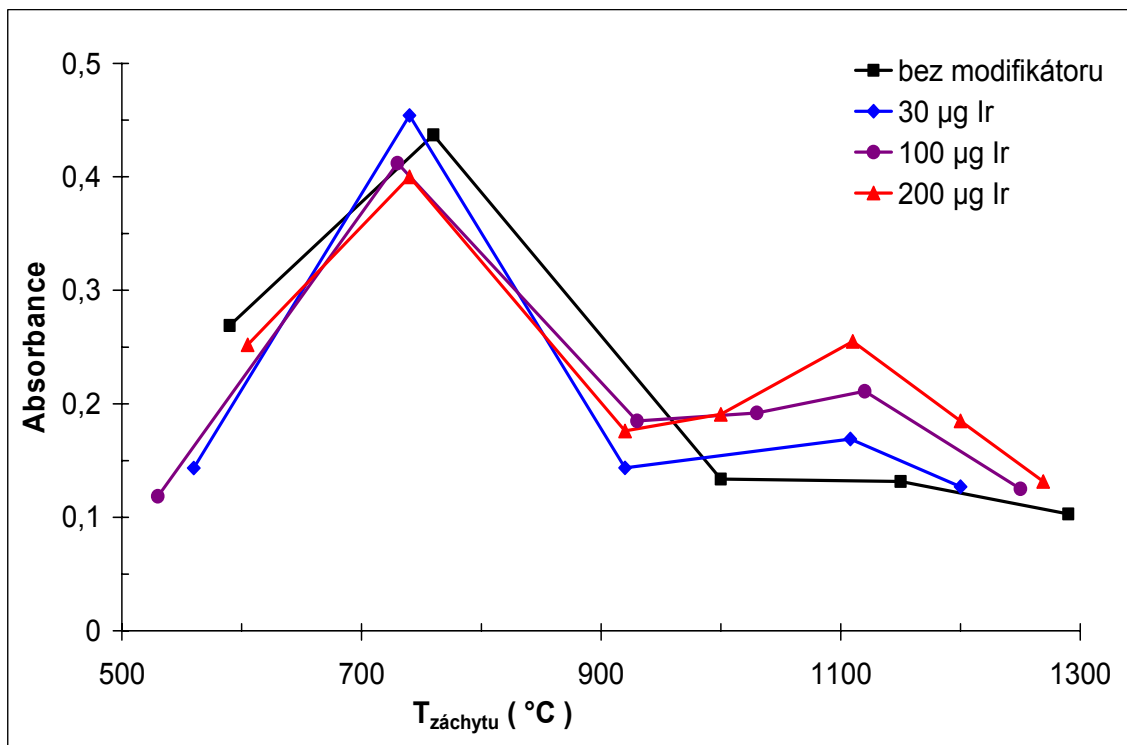
uvedených na obr. 54 A - E, modifikace povrchu molybdenového plíšku nemá žádný, nebo jen velmi malý, vliv na záchyt Sb při teplotě v okolí 700 °C. Při použití iridia tak pravděpodobně nejsou deaktivována zmiňovaná aktivní centra povrchu. Navíc se, stejně jako v případě Rh a Pt, také při použití Ir zvyšuje kolekční kapacita povrchu pro vysokoteplotní záchyt antimonu. Se zvyšující se dávkou modifikujícího Ir tak nebyl pozorován pokles signálu Sb zachytávaného za nižších teplot (viz obr. 54 A - E) a současně byl pozorován nárůst signálu Sb po vysokoteplotním záchytu Sb (viz obr. 54 F - J), stejně jako v případě Rh a Pt. Rozdílné chování modifikátorů může být vysvětleno různými, teplotně podmíněnými interakcemi modifikátoru s molybdenem, jak ukazují obr. 43 - 45.



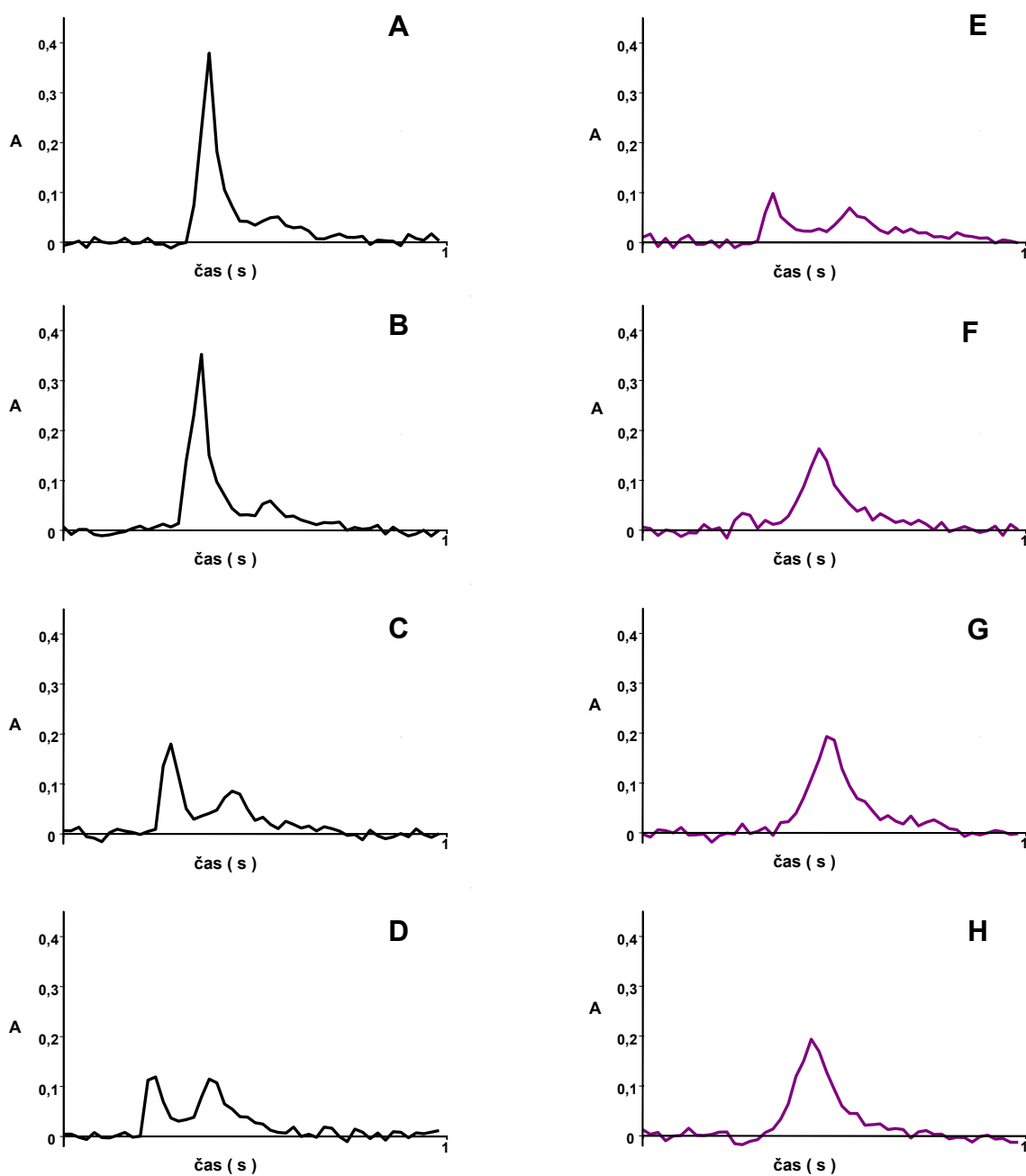
Obr. 49 Vliv modifikace povrchu rhodiem na záchyt Sb
(nástřík 100 µl vzorku o koncentraci 0,1 mg.l⁻¹ Sb, průtok Ar 800 ml.min⁻¹, H₂ 215 ml.min⁻¹)



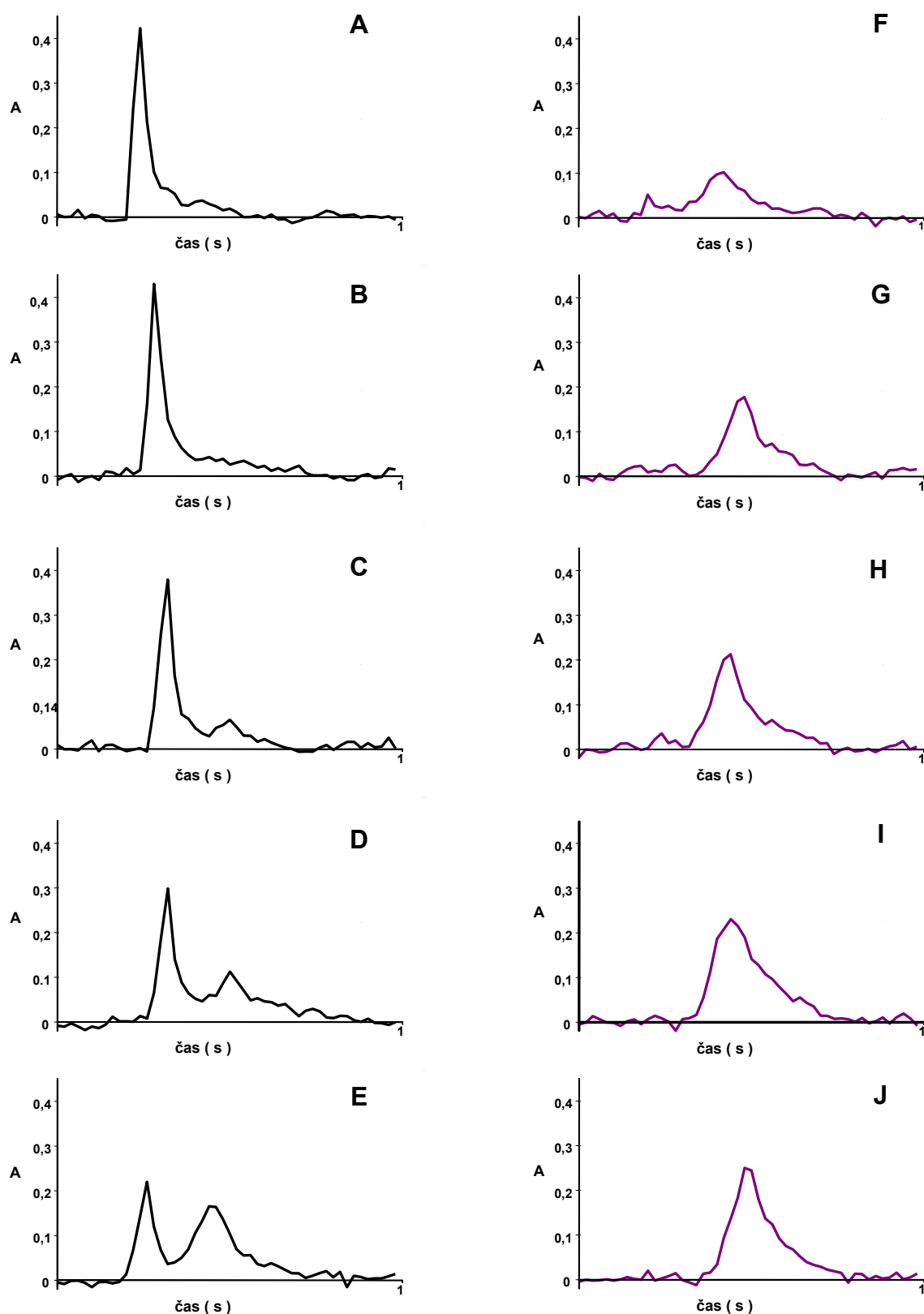
Obr. 50 Vliv modifikace povrchu platinou na záchyt Sb
(nástřik 100 μl vzorku o koncentraci $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ Sb, průtok Ar 800 ml.min^{-1} , H_2 215 ml.min^{-1})



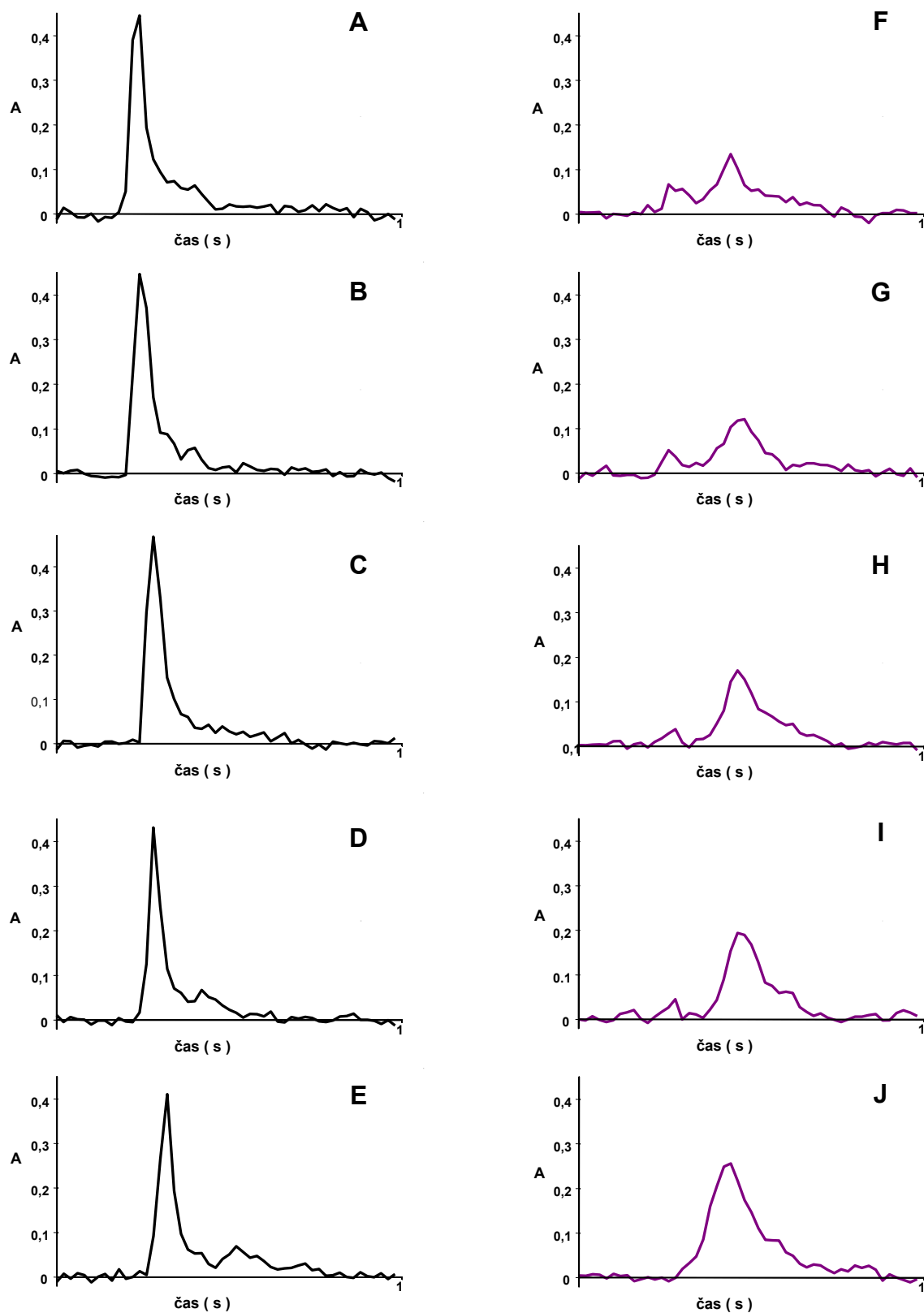
Obr. 51 Vliv modifikace povrchu iridiem na záchyt Sb
(nástřik 100 μl vzorku o koncentraci $0,1 \text{ mg.l}^{-1}$ Sb, průtok Ar 800 ml.min^{-1} , H_2 215 ml.min^{-1})



Obr. 52 Tvary signálů Sb při teplotě záchytu v okolí 730 °C (A, B, C, D) a v okolí 1100 °C (E, F, G, H) v závislosti na množství modifikátoru - rhodia: bez modifikátoru (A, E), 10 µg Rh (B, F), 30 µg Rh (C, G) a 100 µg Rh (D, H)



Obr. 53 Tvary signálů Sb při teplotě záchytu v okolí 730 °C (A, B, C, D, E) a v okolí 1100 °C (F, G, H, I, J) v závislosti na množství modifikátoru - platiny: bez modifikátoru (A, F), 10 μg Pt (B, G), 30 μg Pt (C, H), 100 μg Pt (D, I) a 200 μg Pt (E, J)

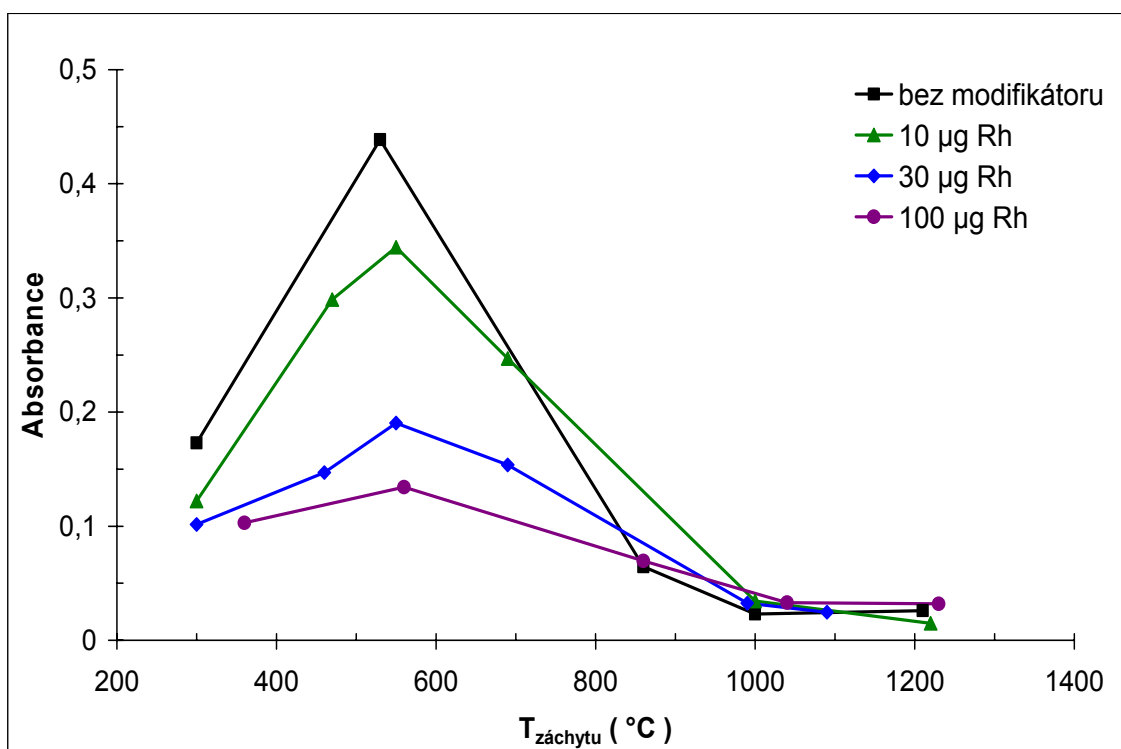


Obr. 54 Tvary signálů Sb při teplotě záchytu v okolí 730 °C (A, B, C, D, E)
a v okolí 1100 °C (F, G, H, I, J) v závislosti na množství modifikátoru - iridia:
bez modifikátoru (A, F), 10 µg Ir (B, G), 30 µg Ir (C, H), 100 µg Ir (D, I) a 200 µg Ir (E, J)

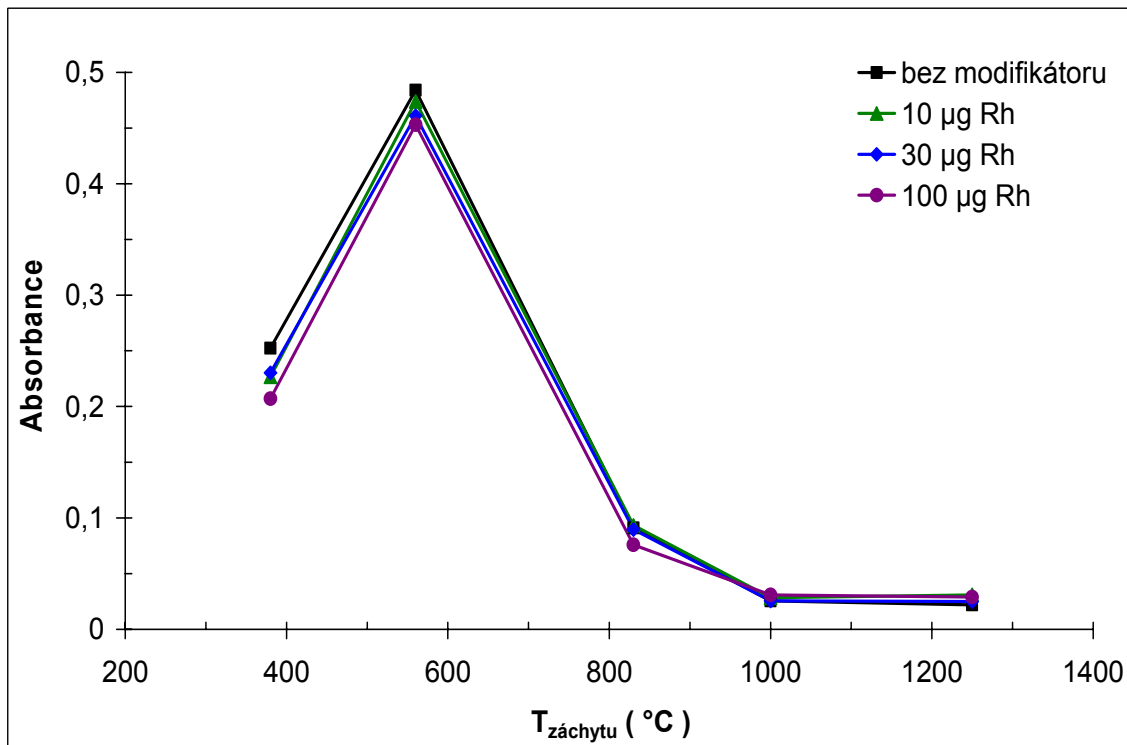
5.1.4.3 Vliv modifikace na zachyt bismutanu

Během experimentů zkoumajících vliv modifikace povrchu molybdenového plíšku na kolekci Bi byla nejprve provedena měření, při kterých byl zachycený Bi odpařován při teplotě 1300 °C, dostačující ke kompletnímu odpaření Bi z nemodifikovaného povrchu. Následně byl pokus zopakován s tím rozdílem, že zachycený Bi byl odpařen při vysoké teplotě 2300 °C. Všechny tři zvolené modifikátory vykazovaly za těchto podmínek velmi podobné účinky. Jako ilustrační byly vybrány výsledky experimentů s modifikací povrchu rhodiem, které jsou shrnuty v grafu na obr. 55 pro odpaření za nízké a na obr. 56 za vysoké teploty. Výsledky jsou zatíženy chybou vyjádřenou jako standardní odchylka 0,016 absorbančních jednotek. Současně jsou na obr. 57 porovnány tvary signálů Bi pozorovaných v závislosti na množství Rh při nízké (A, B,C) a vysoké (D, E, F) teplotě odpaření.

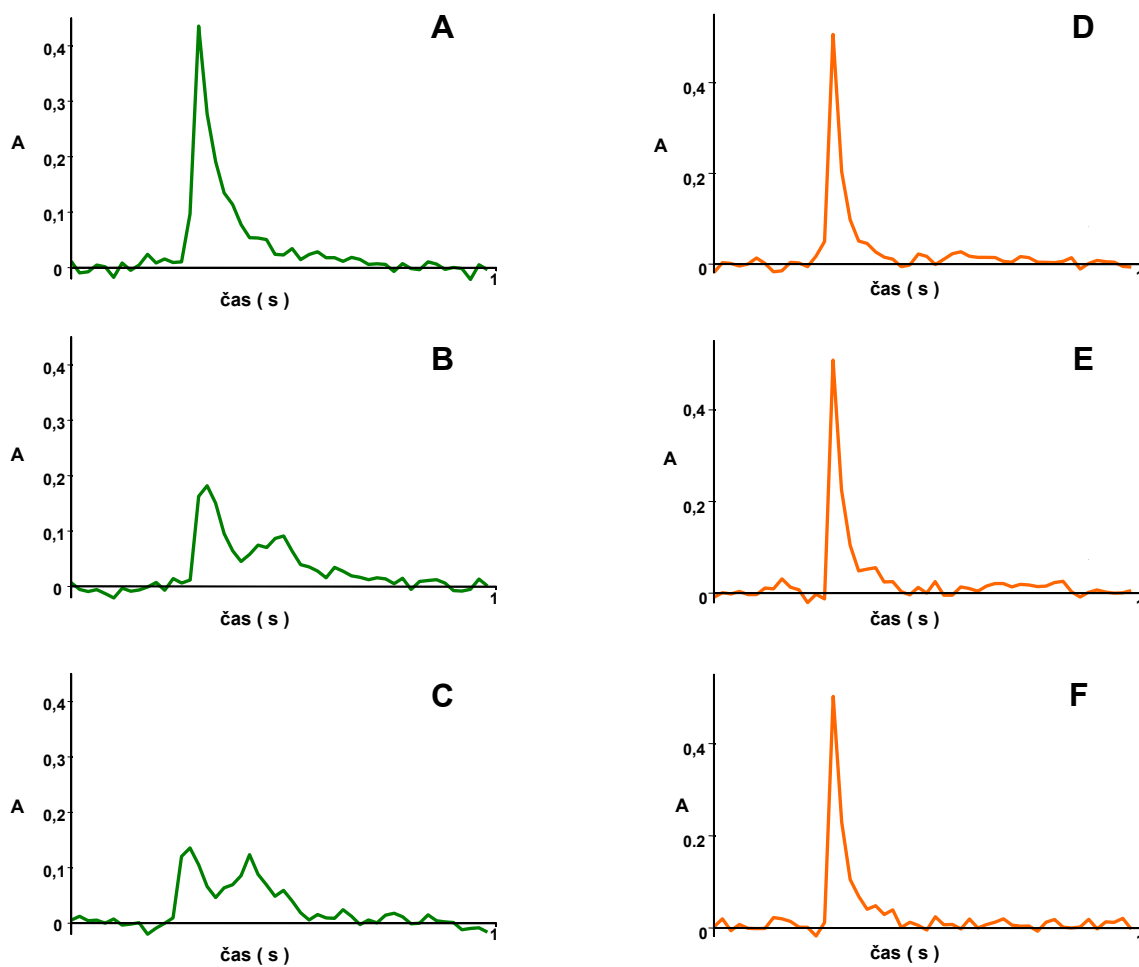
Průběh grafů na obr. 55 a 56 a tvary signálů uvedených na obr. 57 ukazují že se zvyšujícím se množstvím modifikátoru byl bismut na povrchu plíšku vázán silněji a teplota 1300 °C byla již nedostačující pro kompletní odpaření zachyceného Bi. Proto musel být plíšek zahřát na vysokou teplotu 2300 °C. Po modifikaci povrchu se tak pravděpodobně mění typ interakce mezi povrchem plíšku a zachytávanou formou Bi, přičemž schopnost povrchu vázat Bi zůstává zachována.



Obr. 55 Vliv modifikace povrchu Rh (obdobné chování též pro Pt a Ir) na záchyt Bi, odpaření zachyceného Bi při nízké teplotě 1300 °C, (nástřík 100 μl vzorku o koncentraci 0,05 mg.l^{-1} Bi, průtok Ar 800 ml.min^{-1} , H_2 215 ml.min^{-1})



Obr. 56 Vliv modifikace povrchu Rh (obdobné chování též pro Pt a Ir) na záchyt Bi, odpaření zachyceného Bi při vysoké teplotě 2300 °C, (nástřík 100 μl vzorku o koncentraci 0,05 mg.l^{-1} Bi, průtok Ar 800 ml.min^{-1} , H_2 215 ml.min^{-1})



Obr. 57 Srovnání signálů Bi pozorovaných při odpaření za nízké (1300 °C – A, B, C) a vysoké (2300 °C – D, E, F) teploty v závislosti na množství modifikátoru – rhodia: bez modifikátoru (A, D), 30 µg Rh (B, E) a 100 µg Rh (C, F)

5.1.4.4 Studium struktury molybdenového povrchu pomocí elektronové mikroskopie

Při modifikaci povrchu se mohou tvořit binární stechiometrické a nestechiometrické intermetalické fáze Mo - modifikátor. Obecně lze intermetalické fáze (intermetalika) označit jako slitiny kovů, které se svojí strukturou a vlastnostmi liší od jednotlivých složek. Intermetalika mají specificky uspořádanou krystalovou strukturu, v níž jsou atomy jednoho prvku obklopeny atomy jiných prvků a kterou určuje právě síla a charakter vazeb mezi atomy těchto prvků. Od krystalové struktury se pak odvíjejí fyzikálně - chemické vlastnosti slitiny [80]. Krystalová struktura binární slitiny, vzniklé při modifikaci povrchu, tak může ovlivnit mimo jiné také účinnost záchytu hydridu analytu na povrchu této slitiny.

Pro posouzení vlivu modifikátorů na účinnost záchytu byla zkoumána mikrostruktura povrchu nemodifikovaného a modifikovaného (Rh, Pt, Ir) molybdenového plíšku pomocí skenovacího elektronového mikroskopu (SEM), vybaveného energiově disperzním analyzátozem rtg. záření (EDS - „*energy dispersive spectroscopy*“) a systémem pro analýzu difrakce zpětně odražených elektronů (EBSD - „*electron backscattered diffraction*“). Systém EDS je schopen poskytnout informaci o chemickém složení preparátu v analyzovaném bodě na základě specifické emise rtg. záření. Technika EBSD umožňuje určit typ mříže krystalu kovu a její orientaci ve specifikovaném místě preparátu a její případné změny.

EBSD systém skenuje vybranou oblast preparátu, přičemž sbírá informace o tvaru, struktuře, orientaci a případných defektech krystalové mříže v jednotlivých bodech (pixelech). Pixely se stejnou orientací krystalové mříže se sdružují do tzv. zrn [81]. Orientace krystalové mříže se při použití EBSD definuje pomocí trojice Eulerových uhlů, vyjadřujících rotace kolem různých souřadných os [81]. Z hlediska materiálového inženýrství se vyjadřuje krystalová orientace pomocí notace rovina - směr. Ta je zavedena pro popis přednostní orientace a spočívá v udání Millerových indexů krystalové roviny rovnoběžné s povrchem vzorku a indexů rovnoběžného směru s významnou osou externího (makroskopického) souřadného systému nebo významným směrem [81]. Vztah zvoleného směru v souřadném systému vzorku k významným směřům dané krystalové soustavy znázorňuje inverzní pólový obrazec. Tento vztah se zakresluje do základního stereografického trojúhelníka. Pokud přiřadíme různým částem plochy základního stereografického trojúhelníka, vycházejícím z vrcholů a středů stran, vhodně zvolené kontrastní barvy, jak znázorňuje obr. 58, pak lze každému bodu analyzované oblasti přisoudit takovou barvu, která odpovídá poloze průmětu sledovaného makroskopického směru v inverzním pólovém obraze. Provedením tohoto barevného kódování u všech analyzovaných bodů vzniká dvourozměrná *mapa inverzního pólového obrazce*, též nazývaná jako *mapa krystalové orientace*.

Výsledky analýz povrchů jednotlivých plíšků jsou graficky zpracovány na obr. 59, jak pro nemodifikovaný povrch, tak i pro modifikované povrchy (Ir, Pt, Rh – seřazeno podle vlivu na krystalovou strukturu povrchu). Mapy struktury povrchu zobrazují velikost, tvar a uspořádání jednotlivých zrn a barevně kódované mapy krystalové orientace pro normálový směr [81], zobrazují krystalovou strukturu povrchu plíšku. Barevné kódování odpovídá klíči uvedenému na obr. 58.

V případě nemodifikovaného plíšku byla na molybdenovém povrchu pozorována dobře viditelná, mírně tepelně naleptaná zrna s převládající orientací krystalů 111 a 001.

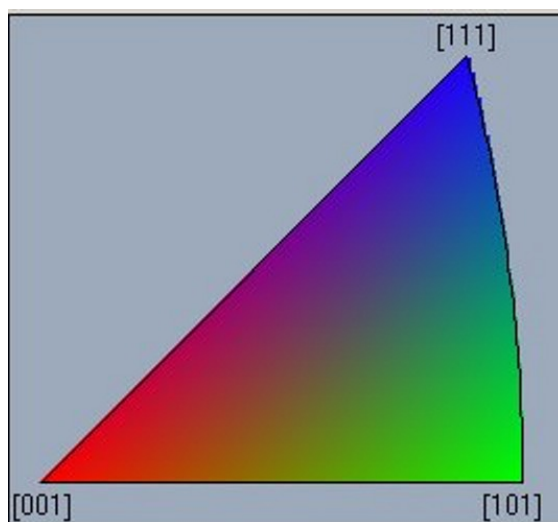
Po modifikaci 200 µg iridia vzniká pravděpodobně na povrchu velmi tenká vrstva Ir, kopírující strukturu krystalů Mo a mající tloušťku několik atomů. Na EBSD mapách jsou totiž stále viditelná zrna Mo původní struktury povrchu. Vedle toho EDS analýzy udávaly homogenně po povrchu rozdělený obsah Ir 2 až 3 atomových %, což svědčí spolu

s aplikovaným množstvím modifikátoru o tom, že vrstva Ir je velmi tenká. Na mapě krystalové orientace na obr. 59 lze vidět, že orientace krystalů na povrchu plíšku zůstává zachována jako u nemodifikovaného molybdenového plíšku.

Po modifikaci povrchu 200 μg platiny lze pozorovat, že se na některých zrnech Mo tvoří hladká vrstva Pt a na jiných vrstva zvrásněná. EDS analýzy udávaly hodnoty obsahu Pt zhruba stejné na obou těchto vrstvách, asi 5 až 10 atomových % Pt, jak dokumentuje obr. 60. Na zrnech s původní orientací 111 neukazují EBSD snímky žádnou orientaci krystalů, z čehož lze vyvozovat, že v těchto místech vzniká masivnější amorfni „sklovitá“ neorientovaná struktura. Na mapě krystalové orientace, uvedené na obr. 59, jsou tyto amorfni části zrn vyznačeny černou barvou.

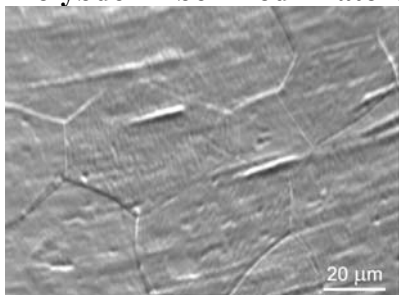
Po modifikaci povrchu 100 μg rhodia jsou na některých místech pozorována zrna s jemnou strukturou na povrchu. Jak ukazuje obr. 61, EDS analýzy takového povrchu udávaly vysoký obsah Rh v rozmezí 8 až 18 atomových %. Na hranicích některých zrn a na jehlicovitých útvarech byl zjištěn obsah Rh přes 30 atomových %. Stejně jako v případě Pt, neukazují EBSD snímky na některých zrnech žádnou orientaci krystalů (černě zobrazená zrna na mapě krystalové orientace uvedená na obr. 59), která svědčí o vzniku masivnější neorientované struktury.

Z popisu morfologie nemodifikovaných a modifikovaných povrchů vyplývá, že Pt a Rh nejsou tak homogenně rozloženy po povrchu molybdenového plíšku jako Ir, což je v souladu s termickým chováním popisovaných binárních systémů (viz. obr. 43 - 45). V případě méně žáruvzdorných modifikátorů Pt a zvláště Rh lze očekávat dokonce tvorbu binárních stechiometrických fází v některých kritických místech povrchu.

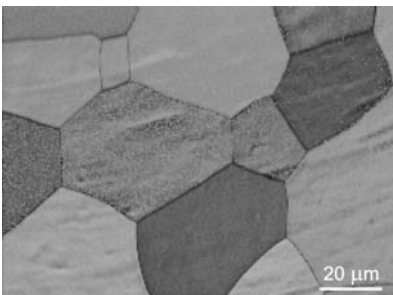


Obr. 58 Základní stereografický trojúhelník s barevným klíčem k EBSD mapám krystalové orientace s údaji o Millerových indexech krystalových rovin

Molybden – bez modifikátoru



SEM obraz

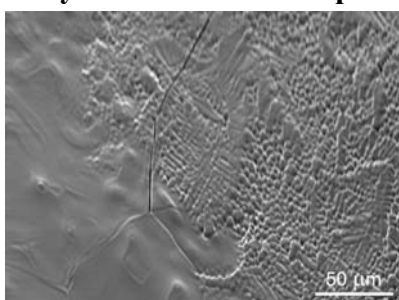


mapa struktury povrchu

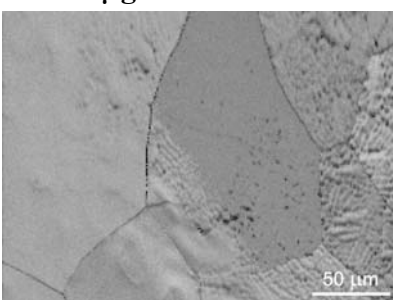


mapa krystalové orientace (ND)

Molybden – modifikace povrchu 200 μg Iridia



SEM obraz

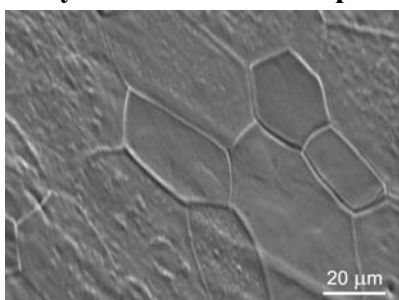


mapa struktury povrchu

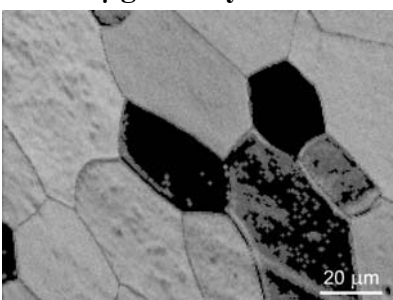


mapa krystalové orientace (ND)

Molybden – modifikace povrchu 200 μg Platiny



SEM obraz

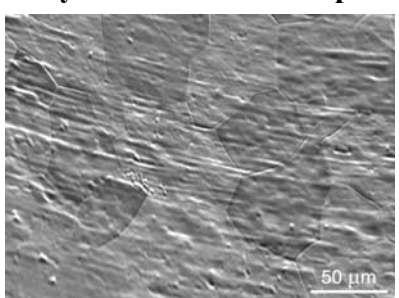


mapa struktury povrchu

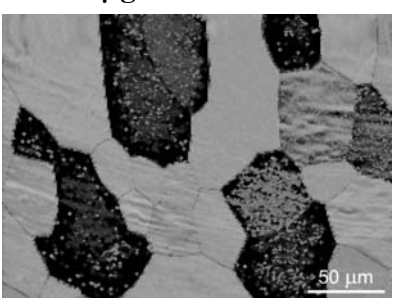


mapa krystalové orientace (ND)

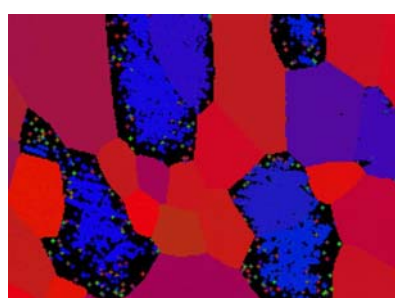
Molybden – modifikace povrchu 100 μg Rhodia



SEM obraz

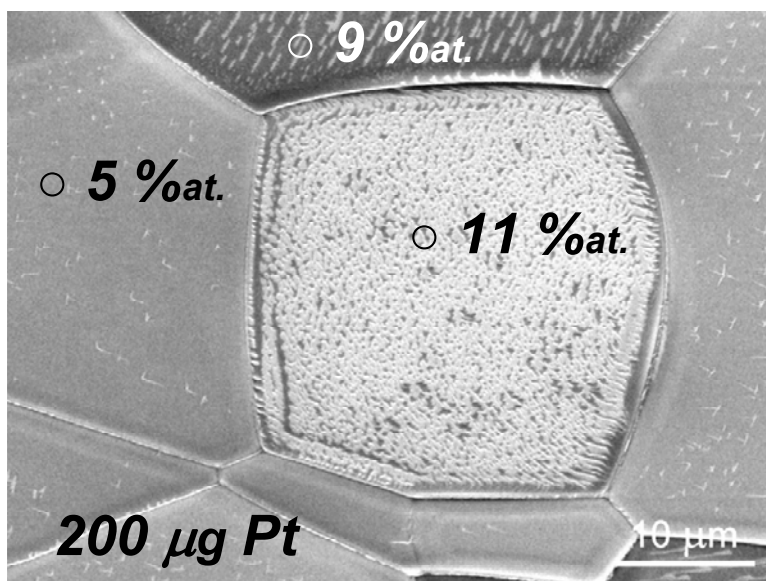


mapa struktury povrchu

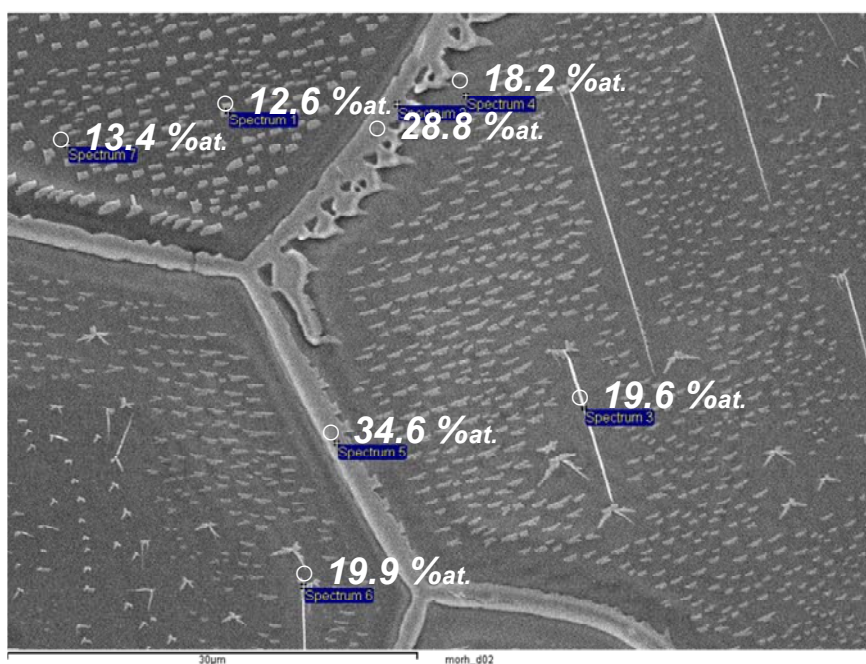


mapa krystalové orientace (ND)

Obr. 59 Grafické zpracování výsledků analýzy mikrostruktury povrchu molybdenového plíšku pomocí EBSD techniky



Obr. 60 Grafické zpracování výsledků EDS analýzy povrchu plíšku modifikovaného 200 $\mu\text{g Pt}$ s vyznačeným obsahem Pt v atomových %



Obr. 61 Grafické zpracování výsledků EDS analýzy povrchu plíšku modifikovaného 100 $\mu\text{g Rh}$ s vyznačeným obsahem Rh v atomových %

5.1.4.5 Shrnutí a diskuze výsledků vlivu modifikátorů povrchu

Použití kovů skupiny platiny k permanentní modifikaci povrchu grafitových či wolframových atomizátorů pro ET AAS má pozitivní vliv na účinnost zachytu hydridů na jejich povrchu [56, 57]. Díky schopnosti tvorby tepelně stabilizovaných intermetalických fází mohou jako permanentní modifikátory v případě molybdenového plíšku sloužit rhodium, platina a iridium. Provedené kolekční experimenty, doplněné pozorováním povrchu pomocí elektronového mikroskopu, potvrdily, že po úpravě povrchu modifikátory (přibližně ekvimolárními množstvími 100 µg Rh a 200 µg Pt a Ir) vznikají na povrchu molybdenového plíšku tenké vrstvy s různým obsahem modifikátoru a zároveň že se tím mění chemická aktivita a struktura povrchu. V důsledku změny chemické aktivity povrchu je vazba analytu na modifikátor mnohem silnější než vazba na nemodifikovaný molybdenový povrch, přičemž síla interakce se zvyšuje úměrně s dávkou modifikátoru. To bylo nejlépe demonstrováno v případě Bi, kdy je pro kvantitativní odpaření Bi zachyceného na modifikovaném povrchu nutno zahřát plíšek na teplotu 2300 °C, přičemž pro odpaření z nemodifikovaného povrchu dostačuje teplota 1300 °C.

Použití modifikátorů povrchu má pozitivní vliv při vysokoteplotním zachytu As, Se a Sb. Díky silnější interakci analytu s modifikovaným povrchem jsou analyty na něm pevněji vázány za teplot nad 1000 °C, s rostoucím množstvím použitého modifikátoru se zlepšuje profil pozorovaného přechodového absorbančního signálu a současně roste jeho velikost, výška a částečně i integrovaná absorbance.

Pozorování mikrostruktury povrchu významně pomohlo objasnit chování Sb při nízkoteplotním zachytu za teplot v okolí 700 °C, který je účinný pouze na nemodifikovaném molybdenovém povrchu, nebo na povrchu modifikovaném iridiem, kdy je Ir homogenně rozloženo po povrchu plíšku, přičemž tvoří pouze velmi slabou vrstvičku. Naopak modifikace povrchu rhodiem, nebo platinou způsobuje výrazný pokles účinnosti nízkoteplotního zachytu, neboť rozložení méně žáruvzdorných modifikátorů Rh a Pt po povrchu není tak homogenní. EBSD snímky ukazují, že struktura modifikovaného povrchu zrn molybdenu s původní orientací 111 se ztrácí (viz obr. 59). Z toho lze vyvozovat, že v těchto místech vzniká patrně masivnější amorfni „sklovitá“ struktura, která nezachytává Sb při nízkoteplotním zachytu. Z uvedeného vyplývá, že Sb velmi pravděpodobně specificky reaguje při nízkoteplotním zachytu s nemodifikovaným molybdenovým povrchem právě na takto orientovaných zrnech Mo, které pak ztrácejí v důsledku modifikace Rh, či Pt svou aktivitu.

5.1.5 Stanovení účinnosti generování, transportu a zachytu hydridu analytu a studium rozložení analytu v prostoru kolekčního zařízení s využitím radioizotopů

Metoda využívající radioizotopů je nejpřesnějším a nejspolehlivějším způsobem stanovení účinnosti kolekce hydridotvorných prvků. Současně lze pomocí autoradiografických snímků zjistit prostorové rozložení zachyceného analytu na povrchu molybdenového plíšku.

Podíl množství zachyceného analytu vůči celkovému množství analytu přítomného ve vzorku vyjadřuje celkovou účinnost procesu generování a zachytu hydridu analytu β_0 , která se definuje jako součin účinností dílčích procesů generování a transportu $\beta_{gen.}$ a zachytu β_{zachyt} hydridu analytu:

$$\beta_0 = \beta_{gen.} \cdot \beta_{zachyt}$$

S využitím radioizotopů $^{73,74}\text{As}$, ^{125}Sb a $^{205,206}\text{Bi}$ byla podle postupu uvedeného v kapitole 4.3.3 porovnáním vstupní aktivity vzorku a zachycené frakce stanovena nejprve $\beta_{gen.}$ a poté β_0 . Následně byla podle výše uvedené rovnice vypočtena účinnost zachytu (β_{zachyt}) arsanu, stibanu a bismutanu na povrchu molybdenového plíšku. Výsledky jsou shrnuty v tabulce IV. Hodnoty β_{zachyt} odpovídají kolekci na nemodifikovaném molybdenovém plíšku a na plíšku modifikovaném 200 μg Ir v případě As, Sb a Bi a 200 μg Rh v případě Se. Pro srovnání byly výsledky odpovídající generování a zachytu selanu převzaty z publikace [79].

Autoradiografické snímky, uvedené na obr. 62, ukazují, že stejně jako v případě „*in situ*“ zachytu těžkých hydridů analytu v grafitovém atomizátoru pro ET AAS [56], je i při kolekci na zkoumaném prototypu, využívajícím tenký pásek molybdenové fólie, analyt zachycen pouze na malé ploše v centrální části plíšku naproti vyústění přívodní kapiláry (viz obr. 62 A a B). Obr. 62 C dokumentuje, že analyt není zachytáván pouze na povrchu molybdenového pásku, ale částečně také na povrchu křemenné komůrky v níž bylo kolekční zařízení umístěno (viz. obr. 9).

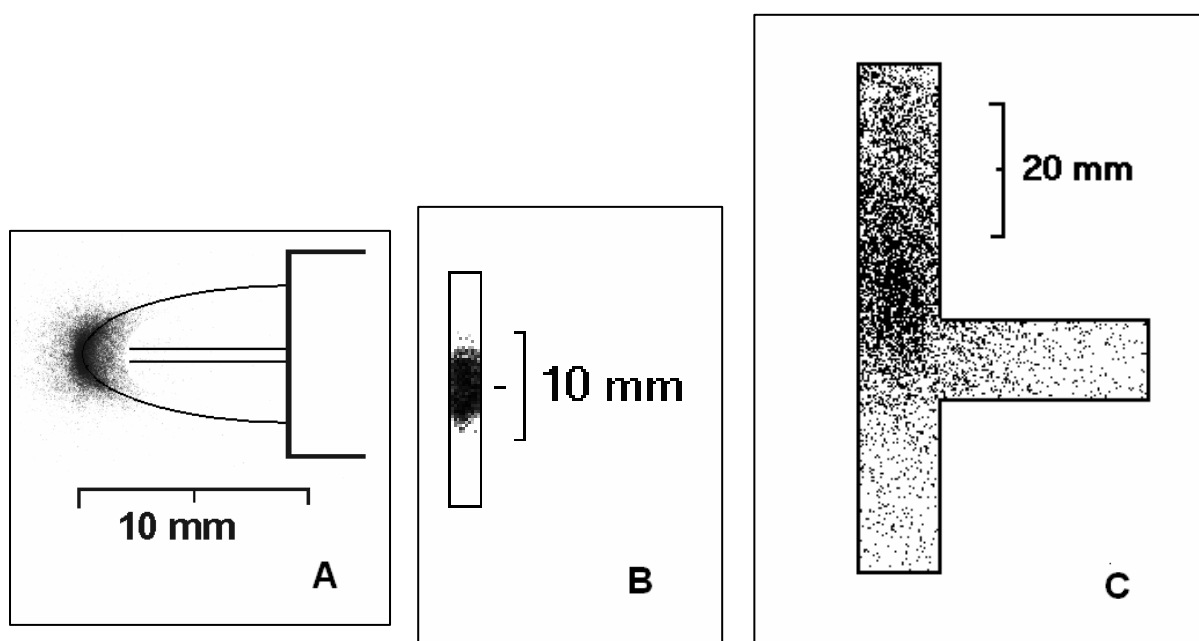
Výsledky radioizotopových měření ukázaly, že účinnost zachytu arsanu, selanu a stibanu na povrchu molybdenového plíšku je zhruba poloviční ve srovnání s účinností zjištěnou při „*in situ*“ zachytu As, Se a Sb na povrchu modifikované platformy (10 μg Pd) příčně vyhřívaného grafitového atomizátoru (THGA) pro ET AAS [56]. To může být částečně dáno konstrukcí prototypu zkoumaného kolekčního zařízení. V porovnání s THGA je molybdenový pásek otevřeným systémem (viz obr. 11). Proto část produktů rozkladu hydridu nepřichází do kontaktu s povrchem molybdenového plíšku a uniká v proudu nosného plynu ke křemennému povrchu komůrky, kde se může zachytávat, jak prokazují autoradiografické snímky (obrázky 62 C).

Zjištěná účinnost zachytu zkoumaných hydridů analytu na povrchu molybdenového plíšku je nicméně plně dostačující pro analytické využití kolekčního zařízení.

Tabulka IV Účinnost generování, transportu a zachytu hydridů As, Se, Sb a Bi na povrchu molybdenového plíšku (průměrná hodnota $\pm$ směrodatná odchylka, $n = 5$)

Analyt	množství analytu (ng)	účinnost generování a transportu ($\beta_{gen.}$) (%)	účinnost zachytu (β_{zachyt}) (%)	teplota zachytu ($^{\circ}\text{C}$)
As	35	$86,4 \pm 2,2$	$43,5 \pm 4,2$	1140
Se *	25 *	$59,2 \pm 3,1$ *	$30,6 \pm 4,8$ *	1200 *
Sb	10	$96,8 \pm 3,1$	$39,4 \pm 3,7$	730
Bi	5	$70,7 \pm 3,4$	$59,3 \pm 5,0$	550

* převzato z [79]



Obr. 62 Autoradiografické snímky se zachycenými radioizotopy $^{73,74}\text{As}$ při teplotě 1140 $^{\circ}\text{C}$:
A - kolečkové zařízení, B - rozvinutý plíšek, C - křemenná komůrka

5.1.6 Použití metody pro stanovení antimonu

Popisovaná metoda využívající zkoumaný prototyp kolekčního zařízení na bázi tenkého plíšku molybdenové fólie byla prakticky testována na stanovení antimonu ve vodných vzorcích jednak vody pitné z běžného vodovodního řádu, a jednak konzumních vod minerálních. Spolehlivost byla ověřována na certifikovaném vzorku mezilaboratorních porovnávacích testů.

5.1.6.1 Doporučený postup stanovení Sb

Doporučený postup stanovení antimonu ve vodných vzorcích se vztahuje na použitou aparaturu a optimalizovaná nastavení průtoků činidel a plynů specifikovaná v kapitolách 4.2.1, 4.2.2 a 4.2.3 (obr. 9).

Vodné vzorky se po odebrání okyselí kyselinou chlorovodíkovou tak, aby její výsledná koncentrace byla 1 mol.l^{-1} . Ke 20 ml okyseleného vzorku se přidá 1 ml roztoku 3% KI v 5% kyselině askorbové a nechá se dvě hodiny ekvilibrovat při laboratorní teplotě. Vzhledem k úrovni slepého pokusu stanovení a k celkové době analýzy je možné generovat stihán ze vzorku o objemu až 5 ml. Při dávkování většího objemu vzorku se úměrně prodlouží doba pro generování a záchyt stibanu, při 5 ml vzorku až na 140 sekund. Povrch molybdenového plíšku se zahřívá po dobu záchytu na teplotu 660-750 °C. Vzdálenost ústí přívodní kapiláry hydridu od povrchu plíšku se nastaví na 2 mm. Pro odpaření zachyceného antimonu se povrch plíšku zahřeje v krátkém pulzu (0,4 s) nad 2200 °C. Na začátku každé série experimentů se nejprve odečte hodnota absorbance slepého stanovení analýzou stejného množství roztoku 1 mol.l^{-1} HCl (upraveného přidavkem roztoku KI a kyseliny askorbové) jako vzorku. Poté se přikročí k měření roztoků vzorků. Při stanovení koncentrace antimonu ve vzorcích se kalibruje metodou přidavku standardu.

5.1.6.2 Charakteristika metody stanovení Sb

Mez detekce vyvinuté metody byla zjištěna jako trojnásobek hodnoty směrodatné odchylky fluktuace deseti pokusů slepého stanovení (3σ kritérium), mez stanovitelnosti jako desetinásobek této hodnoty (10σ kritérium). Dále bylo z kalibračních závislostí odečteno tzv. charakteristické množství analytu, tj. takové množství analytu, které vyvolává absorbanci 0,0044.

Při analýze vzorku o objemu 0,1 ml činila průměrná hodnota absorbance slepého pokusu stanovení ($\pm$ směrodatná odchylka) $0,022 \pm 0,0037$. Absolutní mez detekce tak dosáhla hodnoty 0,3 ng Sb a absolutní mez stanovitelnosti 1,0 ng Sb. Charakteristické množství činilo 0,11 ng Sb / 0,0044 A při vyhodnocování z výšky signálu.

Při dávkování 5 ml vzorku byla nalezena hodnota absorbance slepého pokusu stanovení (průměr $\pm$ s.d.) $0,083 \pm 0,0035$. Od této hodnoty byla pak odvozena relativní mez detekce $0,086 \mu\text{g.l}^{-1}$ Sb a relativní mez stanovitelnosti $0,29 \mu\text{g.l}^{-1}$ Sb. Charakteristické množství v tomto případě činilo v souladu s mírně sníženou citlivostí v závislosti na objemu vzorku 0,18 ng Sb / 0,0044 A.

Při stanovení koncentrace antimonu v 5 ml vzorku dosahovala opakovatelnost (tentýž den, tentýž pracovník) stanovení 3,6 %.

5.1.6.3 Analýza certifikovaného vzorku mezilaboratorních porovnávacích testů

Správnost metody stanovení antimonu byla ověřena stanovením koncentrace Sb ve vzorku mezilaboratorních porovnávacích testů získaném od Metrologické laboratoře VŠCHT Praha. Výsledek zjištěný analýzou vzorku vyvinutou metodou při deseti opakováních ($n = 10$) je uveden v tabulce V. Správnost výsledku byla testována pomocí Studentova t – testu pro hladinu významnosti $\alpha = 0,05$ ($t = 0,35$, $t_{k.} = 2,262$). Rozdíl mezi stanovenou koncentrací a certifikovanou hodnotou není na zvolené hladině významnosti statisticky významný. Výsledky stanovení Sb vypracovanou metodou nejsou tedy zatíženy systematickou chybou. Metoda poskytuje spolehlivé výsledky.

Tabulka V: Výsledky stanovení koncentrace Sb v certifikovaném vzorku mezilaboratorních porovnávacích testů

	$mg.l^{-1}$
certifikovaná koncentrace Sb ve vzorku	$10,0 \pm 0,01^*$
stanovená koncentrace Sb ve vzorku	$9,97 \pm 0,075^*$

* průměrná hodnota $\pm$ kombinovaná nejistota ($k = 1$)

5.1.6.4 Analýza reálných vzorků

Vyvinutá metoda byla použita ke stanovení koncentrace antimonu ve vzorku pitné vody z brněnské vodovodní sítě a ve vzorcích balených (PET lahve) přírodních minerálních vod, syčených oxidem uhličitým, běžně dostupných ve spotřebitelské síti. Vzorky byly ihned po odebrání okyseleny přidavkem koncentrované kyseliny chlorovodíkové na výslednou koncentraci 1 mol.l^{-1} HCl. Část vzorku byla dále upravena přidavkem roztoku 3% KI a 5% kyseliny askorbové pro redukci antimonu přítomného ve vzorku na formu vhodnou pro generování stibanu Sb(+III), podle postupu popsaného v kapitole 4.3.4. Dále byly analyzovány vzorky upravené zahříváním v mikrovlnném mineralizátoru (podle procedury zmíněné v kapitole 4.3.4). Mikrovlnný rozklad byl proveden za účelem případného rozložení a stanovení formy Sb za běžných podmínek nerozpustné v matrici vzorku. Pro dávkování 5 ml vzorku bylo dosaženo meze detekce (3σ kritérium) $0,086 \mu\text{g.l}^{-1}$ Sb a meze stanovitelnosti (10σ kritérium) $0,29 \mu\text{g.l}^{-1}$ Sb.

Výsledky stanovení koncentrace antimonu ve vzorcích jsou uvedeny v tabulce VI. Antimon byl ve vzorcích přítomen převážně ve formě s vyšším oxidačním číslem, jak ukazuje srovnání výsledků analýz bez a s použitím redukčního činidla. Srovnání směrnice kalibračních křivek - charakteristických množství ukazuje, že matrice vzorku minerálek ovlivňovala výšku obdrženého signálu, proto byla použita kalibrace metodou přidavku standardu. Zahřívání vzorků v mikrovlnném mineralizátoru nemělo žádný vliv na získané výsledky. Obsah Sb se pro zahřívání vzorků shodoval s obsahem v nezahříváních vzorcích, jejichž hodnoty jsou uvedeny v tabulce VI. Z uvedeného vyplývá, že vzorky neobsahovaly žádnou formu Sb, která by nebyla rozpustná v matrici vzorku. Koncentrace antimonu byla ve všech vzorcích nižší než nejvyšší mezní hodnota (NMH) koncentrace Sb v pitné vodě $5 \mu\text{g.l}^{-1}$, určená vyhláškou Ministerstva Zdravotnictví ČR 252 / 2004 Sb [1].

Pro srovnání byla koncentrace antimonu ve vzorcích stanovena též metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ET AAS) analytu v grafitovém atomizátoru. Avšak analyzováno mohlo být maximálně 40 µl vzorku. Tomu odpovídala mez detekce (3σ kritérium) $0,26\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Sb a mez stanovitelnosti (10σ kritérium) $0,86\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ Sb. Interference vyvolané matricí minerálky nedovolily analyzovat větší množství vzorku. Přítomné hlavní složky matrice vzorku (patrně sírany [82]) vyvolaly i při malé úrovni nespecifického signálu značnou atomizační interferenci projevující se výrazným kolísáním úrovně signálu (zašumění signálu), jak je ukázáno na obr. 63, která nedovolovala správně vyhodnotit velikost signálu, a to zvláště při nižších obsazích analytu. Zvyšováním dávkovaného objemu vzorku nad 40 µl se interference ještě více prohloubila. Srovnání s hydridovou technikou ukazuje, jak může být stanovení antimonu metodou ET AAS komplikované i pro tak relativně jednoduché vzorky minerálních vod. Technika generování hydridů díky separaci a zkoncentrování analytu umožňuje dosažení nižších hodnot meze detekce i s výrazně jednodušší instrumentací.

Shodnost výsledků obdržených při analýze minerální vody Mattoni byla testována pomocí Studentova t testu na hladině významnosti $\alpha = 0,05$ ($t = 1,91$, $t_k = 2,447$). Protože $t < t_k$, byla tedy přijata nulová hypotéza, že rozdíl obou průměrů nebyl statisticky významný a že může být vysvětlen náhodnými chybami obou stanovení.

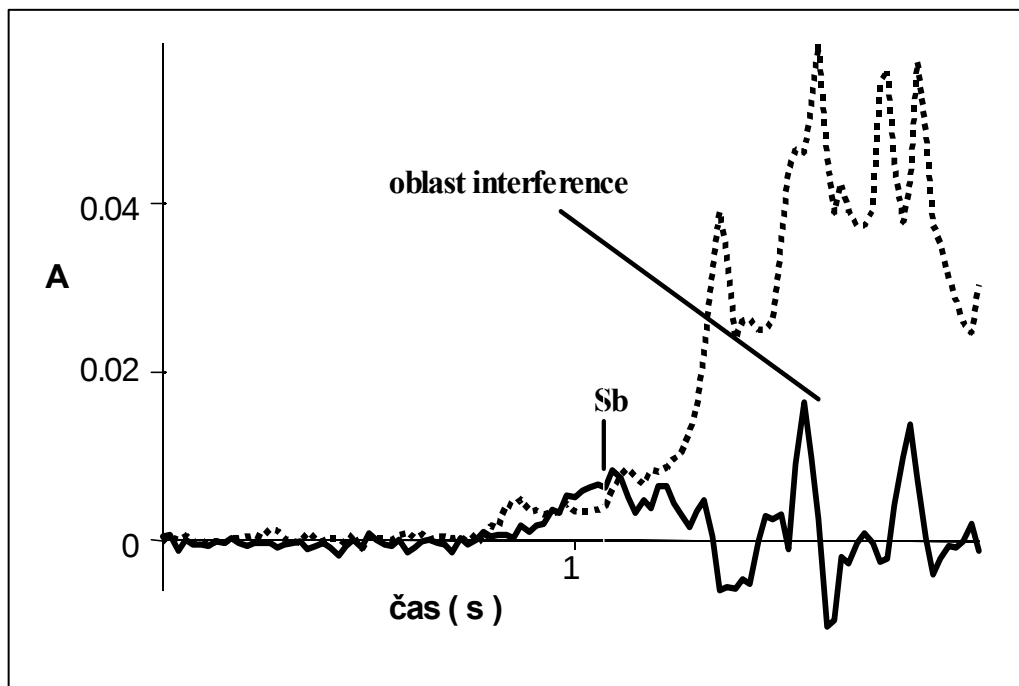
Tabulka VI: Výsledky stanovení koncentrace Sb v reálných vzorcích, (n = 4), průměr $\pm$ expandovaná nejistota (k = 2)

Vzorek	FI HG AAS se záchytem stibanu			koncentrace Sb stanovená srovnávacím měřením ET AAS
	<i>koncentrace Sb stanovená bez přídavku KI</i> ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	<i>koncentrace Sb stanovená s přídavkem KI</i> ($\mu\text{g.l}^{-1}$)	<i>charakteristické množství Sb §</i> (ng)	
pitná voda (Brno)	< 0,086 *	< 0,086 *	0,14	< 0,26 **
Martini	< 0,086 *	$1,22 \pm 0,18$	0,18	$0,99 \pm 0,16$
Magnesia	< 0,086 *	< 0,086 *	0,18	< 0,26 **
Korunní	< 0,086 *	$0,28 \pm 0,12$	0,18	< 0,26 **
Poděbradka	< 0,086 *	$0,31 \pm 0,085$	0,20	< 0,26 **
Hanácká kyselka	< 0,086 *	< 0,086 *	0,19	< 0,26 **

* $0,086\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ - mez detekce

** $0,26\text{ }\mu\text{g.l}^{-1}$ - mez detekce

§ charakteristické množství - výška signálu - ng Sb / 0,0044 A, pro roztok 1 mol.l^{-1} HCl je charakteristické množství 0,14 ng Sb



Obr 63 Signál zaznamenaný při stanovení Sb metodou ET AAS v grafitovém atomizátoru (THGA) přístroje Perkin-Elmer model 4110 ZL (viz kapitola 4.2.3)
(40 μ l vzorku minerální vody Mattoni, plná čára - specifický signál, tečkovaná čára - nespecifická absorpce)

5.2 Měření se stanovením analytu metodou AES

Cílem experimentů bylo ověřit možnost spojení prototypu kolekčního zařízení s atomizací a excitací analytu v argonovém mikrovlnně indukovaném plazmatu (MIP) a detekcí metodou AES, která umožňuje současné stanovení více prvků (multielementární analýzu). Úkolem bylo vybrat vhodné emisní čáry pro detekci vybraných prvků As, Se, Sb a Bi, optimalizovat složení plazmového plynu, nalézt meze detekce a meze stanovitelnosti metody pro jednotlivé analyty a případně, s ohledem na možnosti použitého spektrografu a detektoru, otestovat současné stanovení vybraných prvků.

Experimenty byly prováděny za optimalizovaných nastavení průtoků činidel a plynů specifikovaných v kapitolách 4.2.1, 4.2.2 a 4.2.4, postupem popsáním v kapitolách 4.3.1 a 4.3.2. Pokud není uvedeno jinak, byl používán nemodifikovaný molybdenový plíšek a záchyt hydridu byl prováděn za optimálních teplot pro jednotlivé analyty: 1100 °C pro As a Se, 720 °C pro Sb a 550 °C pro Bi.

Vzhledem k pracovnímu výkonu používaného generátoru MIP (140 W) bylo možné do plazmového plynu, sloužícího zároveň také jako ochranná atmosféra molybdenového plíšku během odpaření zachyceného analytu, přimíchávat vodík v množství o maximálním průtoku 15 ml.min⁻¹. Vyšší průtok negativně ovlivňoval stabilitu plazmatu a způsoboval jeho zhášení.

5.2.1 Stanovení As

Výběr emisních čar vhodných pro stanovení As byl proveden s kontinuálním způsobem generování a „on-line“ vnášením hydridu analytu do plazmatu postupem specifikovaným v kapitole 4.3.1. Při nastavení mřížky monochromátoru na pozici pro sledování vlnové délky 193,7 nm na detektoru, odpovídající rezonanční čáře As I 193,759 nm, byly pozorovány vysoké hodnoty pozadí. Rezonanční čáru tedy nebylo možné použít pro stanovení As. Po proměření dalších čar byly nakonec vybrány dvě emisní čáry, s vlnovou délkou As I 228,812 nm a As I 234,984 nm, které vykazovaly dostatečný odstup signálu od pozadí.

Optimalizace složení plazmového plynu

Úkolem experimentů bylo optimalizovat průtok argonu, přimíchávaného k 15 ml.min⁻¹ vodíku tak, aby byla zabezpečena ochrana molybdenového plíšku při zahřátí na vysokou teplotu (2400 °C), aplikovanou pro odpaření zachyceného analytu, a zároveň aby bylo plazma stabilní a zabezpečovalo optimální excitační podmínky.

V průběhu série pokusů bylo zjištěno, že minimální průtok Ar, při kterém ještě není negativně ovlivněna stabilita plazmatu odpovídá 700 ml.min⁻¹. S ohledem na to byly prováděny pokusy se směsí plazmového plynu o následujících složeních: 700 ml.min⁻¹ Ar + 15 ml.min⁻¹ H₂, 800 ml.min⁻¹ Ar + 15 ml.min⁻¹ H₂ a 950 ml.min⁻¹ Ar + 15 ml.min⁻¹ H₂. Tvary signálů As v závislosti na složení plazmového plynu, jsou uvedeny na obr. 64 pro pozorování na emisní čáře As I 228,812 nm a na obr. 65 pro emisní čáru As I 234,984 nm, přičemž při měření na této emisní čáře byl při průtoku 700 ml.min⁻¹ Ar pozorován vysoký šum pozadí. Proto byly proměřeny signály na této čáře pouze s průtoky 800 a 950 ml.min⁻¹ Ar. Z uvedených tvarů a intenzit signálů vyplývá, že optimální složení plazmového plynu odpovídá průtokům 800 ml.min⁻¹ Ar + 15 ml.min⁻¹ H₂.

Pro ilustraci je na obr. 66 vyobrazen typický záznam emisního spektra As pozorovaného s použitým spektroskopickým vybavením (viz. kapitola 4.2.4) na emisní čáře As I 228,812 nm.

Kalibrační křivky As

Za účelem posouzení citlivosti a odhadu hodnot absolutní meze detekce, odpovídající trojnásobku hodnoty směrodatné odchylky fluktuace deseti pokusů slepého stanovení (3σ kritérium), a meze stanovitelnosti, odpovídající desetinásobku této hodnoty (10σ kritérium), metody stanovení As byly proměřeny kalibrační závislosti na obou emisních čarách. Kalibrační závislosti jsou vyobrazeny v grafu na obr. 67. Pro ilustraci je uvedeno také srovnání tvarů signálů As pozorovaných na emisní čáře As I 228,812 nm (obr. 68) a As I 234,984 nm (obr. 69).

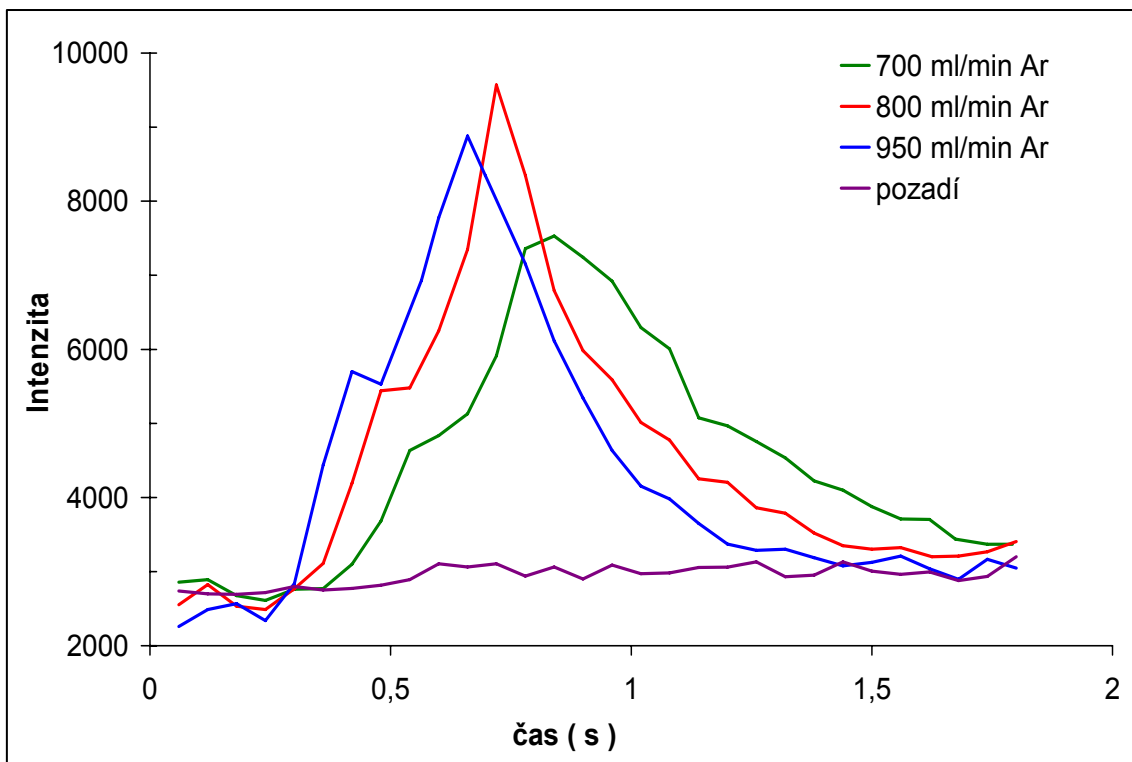
Kalibrační křivky měly v obou případech lineární průběh až do nástřiku nejvyššího testovaného množství 100 ng As. Stanovení při vlnové délce 228,812 nm je citlivější, čemuž odpovídají také zjištěné hodnoty absolutní meze detekce 1,8 ng As a absolutní meze stanovitelnosti 6,1 ng As. Na méně citlivé emisní čáře 234,984 nm odpovídá absolutní mez detekce hodnotě 2,7 ng As a absolutní mez stanovitelnosti hodnotě 9,1 ng As. Obě emisní čáry tak mohou být využity pro stanovení As.

5.2.2 Stanovení Se

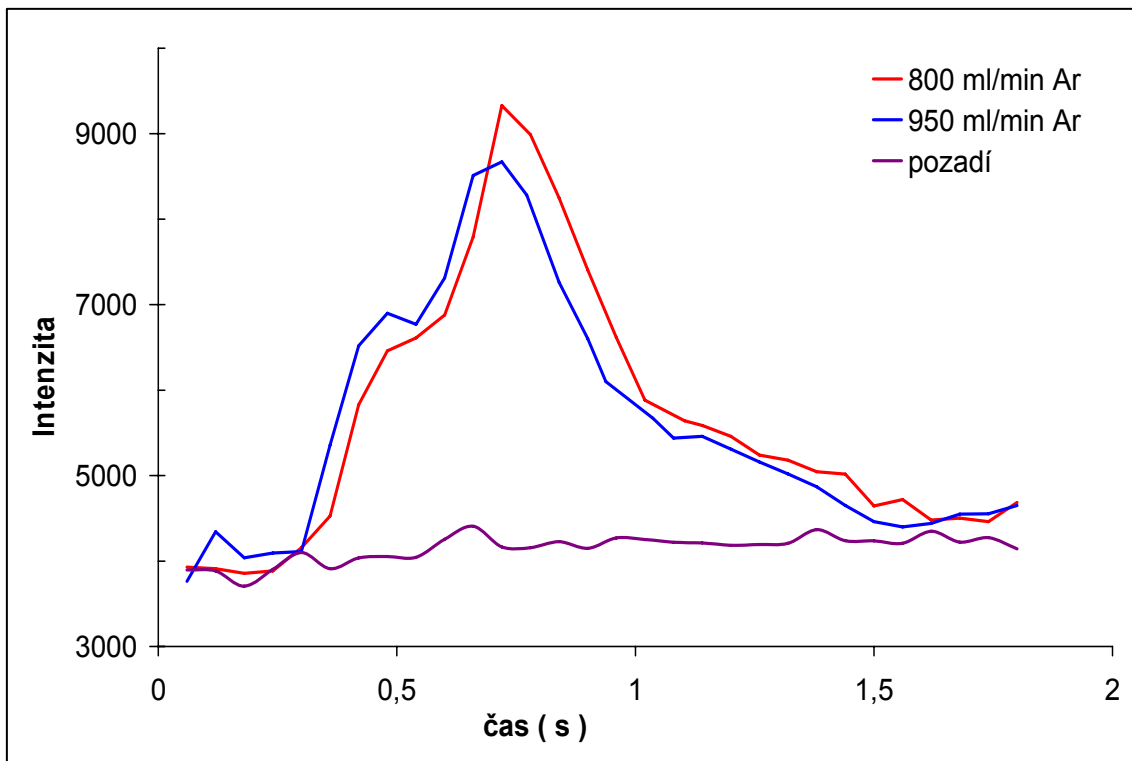
Selen je za daných podmínek plazmatu a s použitým spektroskopickým vybavením možné stanovit pouze na jediné emisní čáře Se I 203,985 nm. Ostatní emisní čáry, včetně rezonanční čáry (Se I 196,090 nm) vykazovaly vysoké hodnoty pozadí a nedostatečnou citlivost.

Složení plazmového plynu bylo možné optimalizovat pouze v rozsahu průtoků Ar 800 a 950 ml.min⁻¹, neboť při průtoku 700 ml.min⁻¹ Ar byly pozorovány vysoké hodnoty pozadí. Vliv průtoku Ar je demonstrován na obr. 70 a 71 srovnáním pozorovaných signálů. Vidíme, že při průtoku 800 ml.min⁻¹ měl signál optimálnější tvar. Při vyšším průtoku 950 ml.min⁻¹ ještě navíc narůstalo pozadí, čímž se zhoršoval poměr signálu vůči pozadí. Pro stanovení Se je tedy vhodné, stejně jako u As, nastavit složení plazmového plynu na průtok 800 ml.min⁻¹ Ar + 15 ml.min⁻¹ H₂.

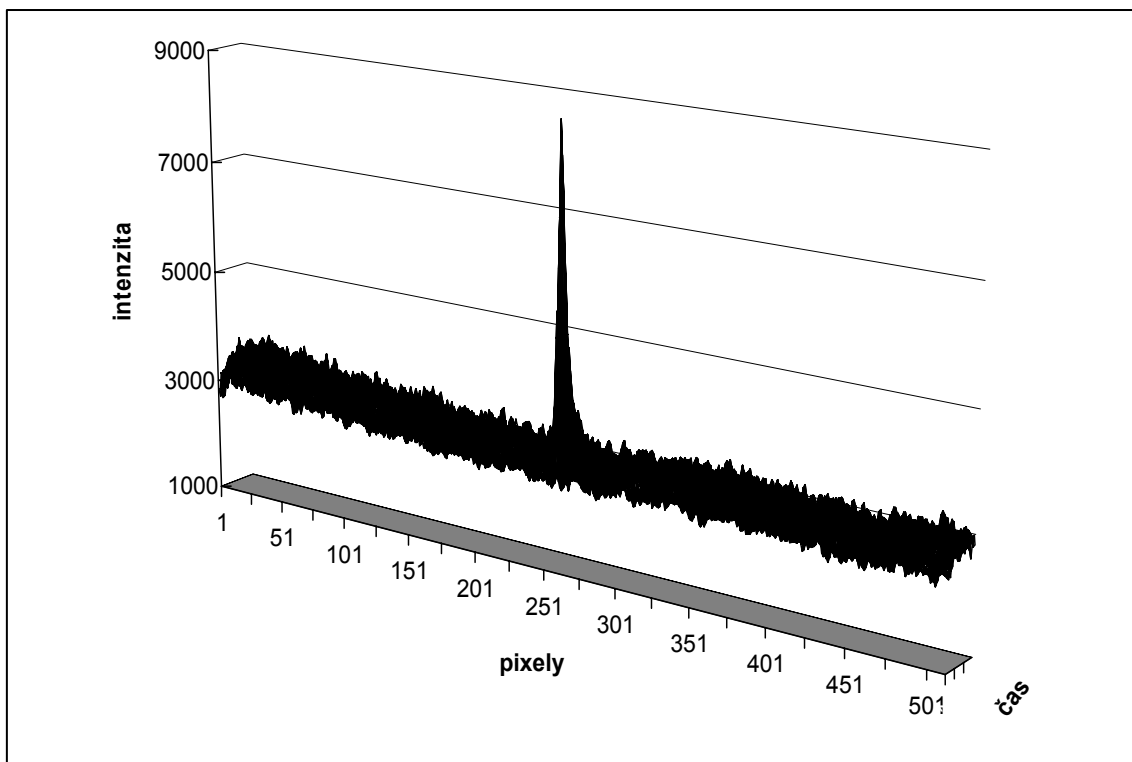
Kalibrační křivka Se je zobrazena v grafu na obr. 72. Křivka má lineární průběh až do testovaného nástřiku 200 ng Se, což potvrzuje vysokou kolekční kapacitu povrchu molybdenového plíšku pro zachyt Se. Zároveň je ale patrné, že citlivost stanovení Se metodou AES byla s použitým vybavením výrazně nižší, než při stanovení metodou AAS popisovaném v kapitole 5.1. Tomu odpovídají hodnoty absolutní meze detekce (3σ kritérium) 19 ng Se a absolutní meze stanovitelnosti (10σ kritérium) 64 ng Se.



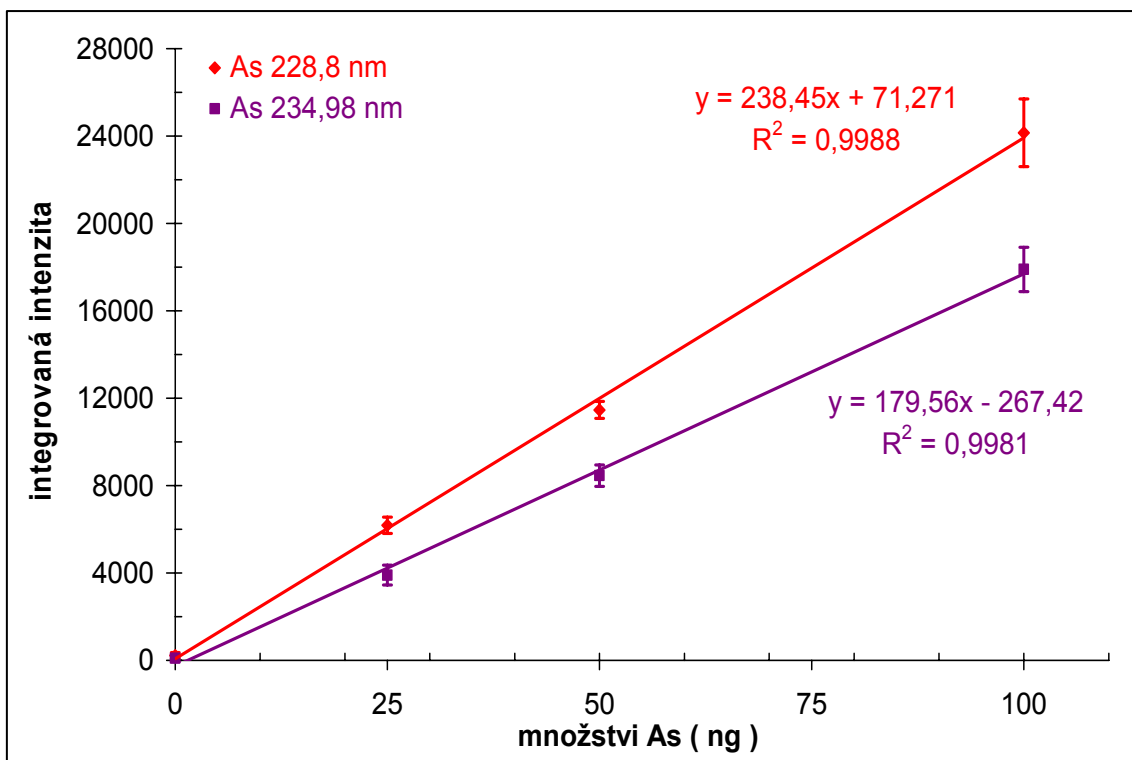
Obr. 64 Vliv složení plazmového plynu na signál As pozorovaný na emisní čáře As I 228,812 nm (průtok H_2 15 ml.min⁻¹, nástřik 100 μl vzorku o koncentraci 0,7 mg.l⁻¹ As, výkon generátoru MIP 140 W, doba integrace 0,06 s, počet čtení 30)



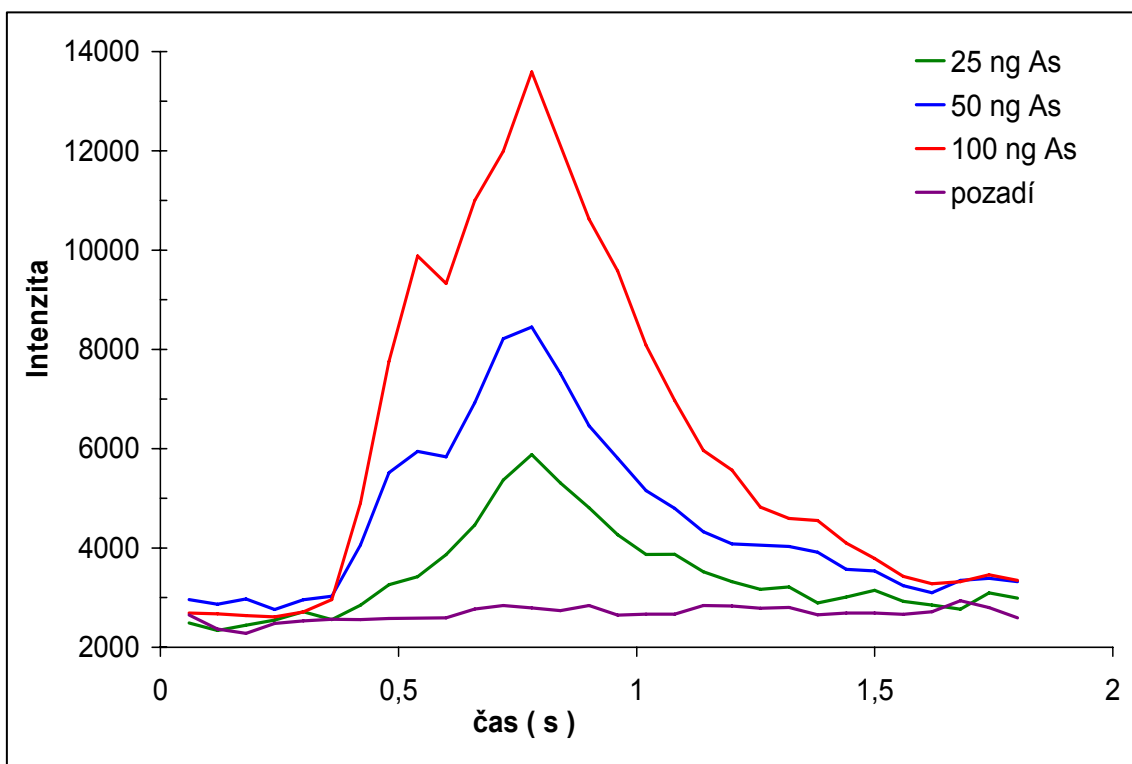
Obr. 65 Vliv složení plazmového plynu na signál As pozorovaný na emisní čáře As I 234,984 nm (průtok H_2 15 ml.min⁻¹, nástřik 100 μl vzorku o koncentraci 0,7 mg.l⁻¹ As, výkon generátoru MIP 140 W, doba integrace 0,06 s, počet čtení 30)



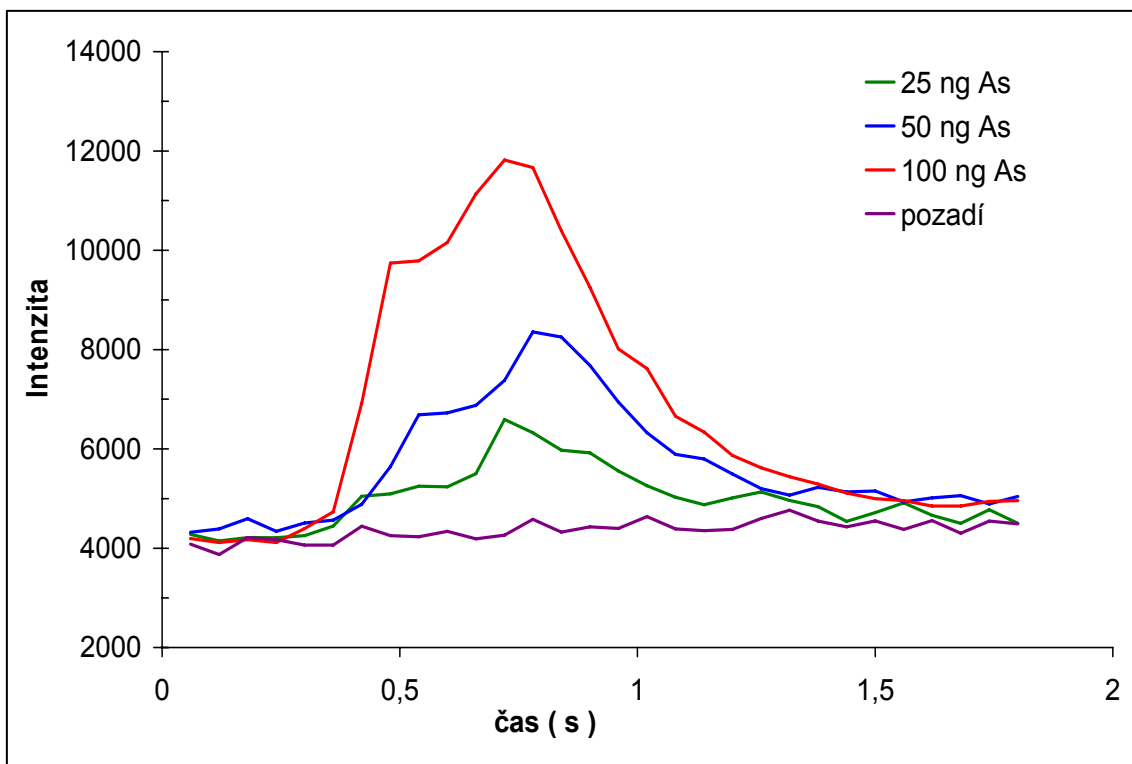
Obr. 66 Typický záznam emisního spektra As, centrální pixel č. 250 odpovídá vlnové délce 228,812 nm (nástřik 100 μl vzorku o koncentraci 0,5 mg.l^{-1} As, průtok Ar 800 ml.min^{-1} a H_2 15 ml.min^{-1} , výkon generátoru MIP 140 W, doba integrace 0,06 s, počet čtení 30, spektrální rozlišení 9 pm/pixel)



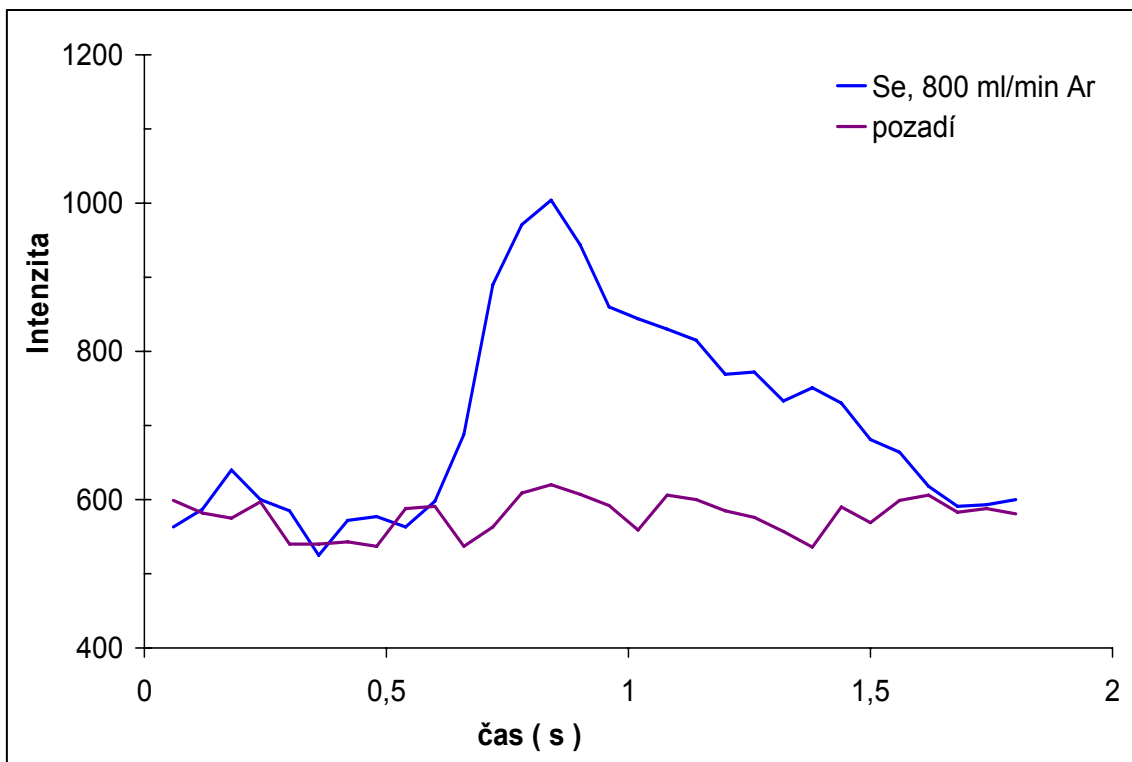
Obr. 67 Kalibrační křivky - kolekční izotermie As (nástřik 100 μl vzorku, Další podmínky viz. obr. 66)



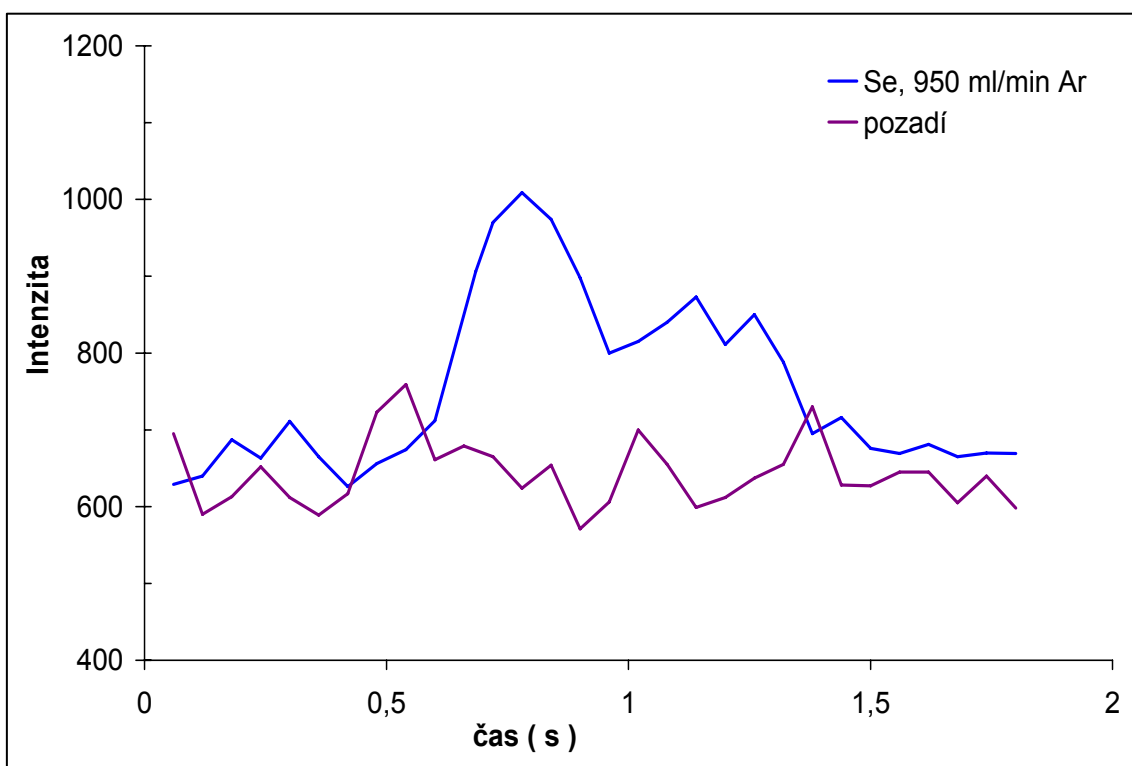
Obr. 68 Srovnání signálů pozorovaných na emisní čáře As I 228,812 nm v závislosti na množství As (nástřik 100 μl vzorku, průtok Ar 800 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a H_2 15 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$, výkon generátoru MIP 140 W, doba integrace 0,06 s, počet čtení 30)



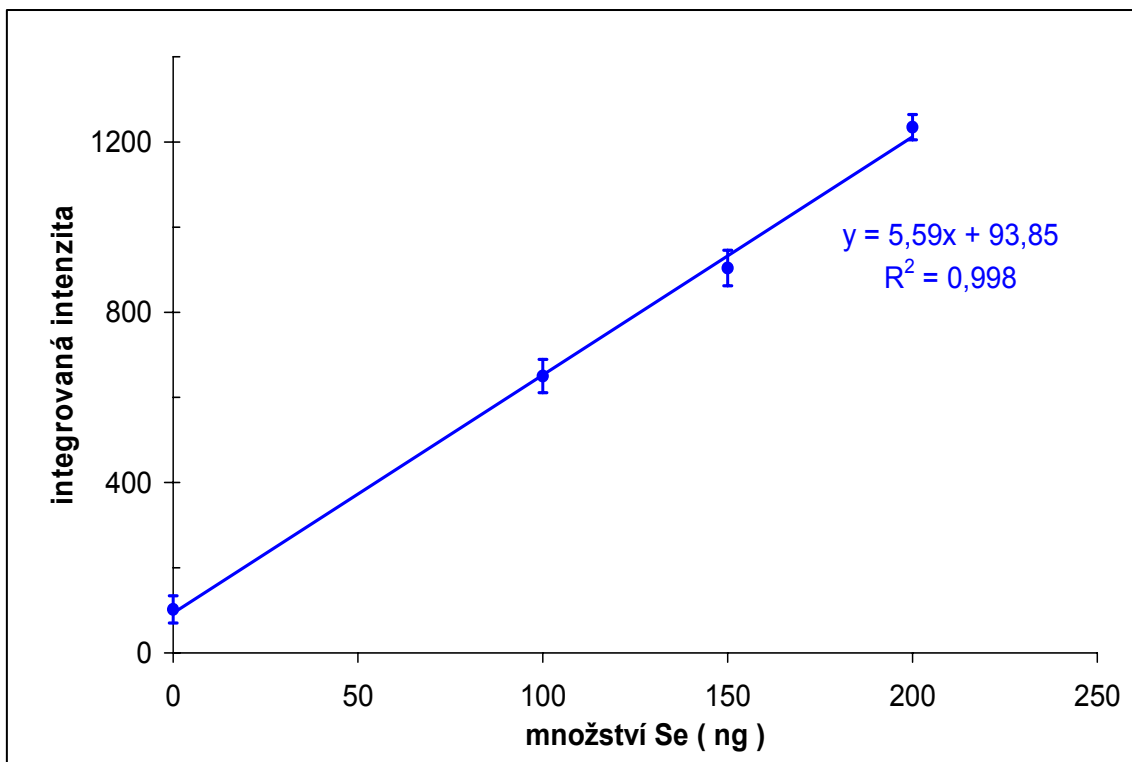
Obr. 69 Srovnání signálů pozorovaných na emisní čáře As I 234,984 nm v závislosti na množství As (nástřik 100 μl vzorku, podmínky viz. obr. 68)



Obr. 70 Tvar signálu Se pozorovaného při složení plazmového plynu 800 ml.min⁻¹ Ar + 15 ml.min⁻¹ H₂ (emisní čára Se I 203,985 nm, nástřik 100 μl vzorku o koncentraci 1,5 mg.l⁻¹ Se, výkon generátoru MIP 140 W, doba integrace 0,06 s, počet čtení 30)



Obr. 71 Tvar signálu Se pozorovaného při složení plazmového plynu 950 ml.min⁻¹ Ar + 15 ml.min⁻¹ H₂ (emisní čára Se I 203,985 nm, další podmínky viz.obr. 70)



Obr. 72 Kalibrační křivka - kolekční izoterma Se naměřená na emisní čáře Se I 203,985 nm (nástřik 100 μ l vzorku, průtok Ar 800 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a H_2 15 $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, výkon generátoru MIP 140 W, doba integrace 0,06 s, počet čtení 30)

5.2.3 Stanovení Sb

Pro stanovení antimonu byla vybrána emisní čára o vlnové délce Sb I 231,147 nm, která jako jediná z testovaných čar vykazovala dostatečný odstup signálu od pozadí.

Srovnání signálů pozorovaných v závislosti na průtoku argonu v plazmovém plynu je uvedeno na obr. 73. Nejlepších výsledků bylo dosaženo, stejně jako pro ostatní zkoumané analyty, při průtoku $800 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Ar, přimíchaného do konstantního proudu $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ H₂.

V grafu na obr. 74 je uvedena kalibrační křivka Sb, která, stejně jako při stanovení metodou AAS (viz. kapitola 5.1.2.7), vykazuje lineární průběh až do 25 ng dávkovaného množství Sb. Odhadnuté absolutní hodnoty meze detekce (3σ kritérium) 1,1 ng Sb a meze stanovitelnosti (10σ kritérium) 3,5 ng Sb dokumentují, že stanovení Sb popisovanou metodou je dostatečně citlivé a může být využito i pro stanovení stopových množství Sb.

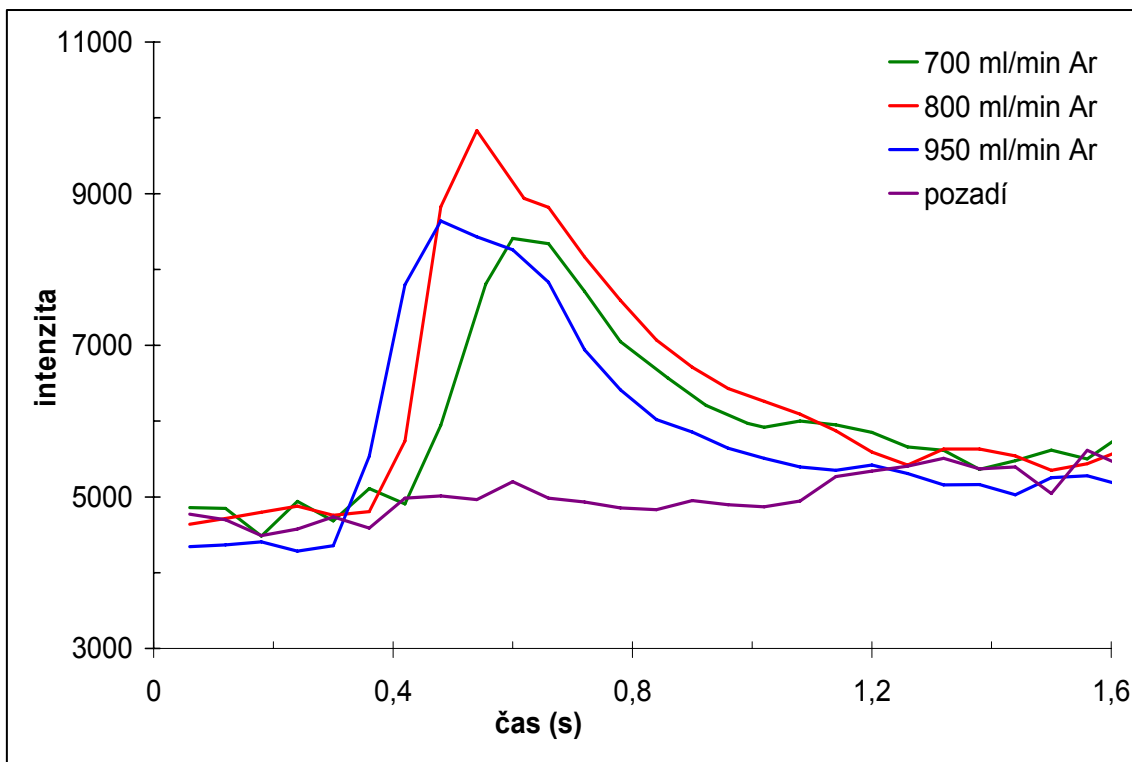
5.2.4 Stanovení Bi

Při výběru emisních čar, vhodných pro stanovení bismutu, se jako nejvhodnější ukázala rezonanční čára Bi I 223,061 nm.

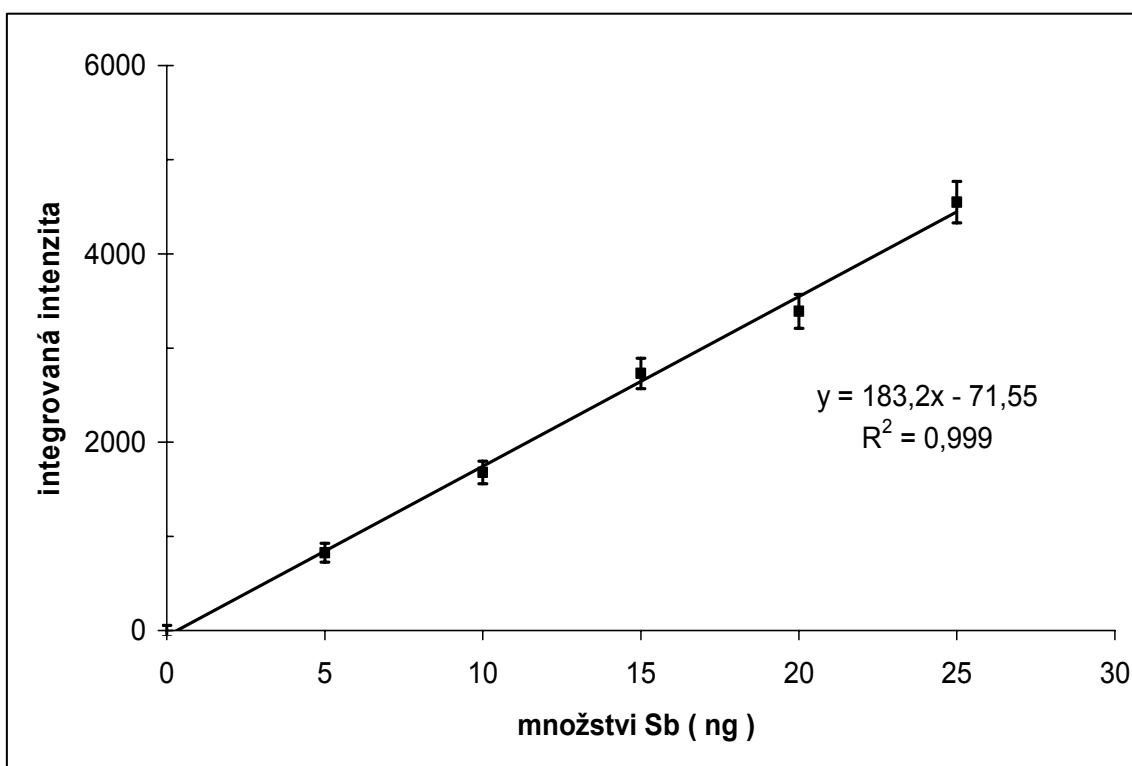
Optimalizace průtoku argonu v plazmovém plynu ukázala, že stejně jako při stanovení As, Se a Sb, je i při stanovení Bi vhodné používat směs o složení $800 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ Ar + $15 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ H₂, jak dokumentuje srovnání signálů uvedených na obr. 75.

Při měření kalibrační závislosti, která je vyobrazena v grafu na obr. 76, byl pozorován lineární průběh až do nástřiku nejvyššího testovaného množství 25 ng Bi. To dokazuje, že kolekční kapacita povrchu molybdenového plíšku pro záchyt Bi je poměrně vysoká a zároveň, že zakřivení kalibrační křivky, pozorované při nástřiku množství Bi vyšším než 10 ng při stanovení metodou AAS (viz. kapitola 5.1.2.7), bylo způsobeno použitým spektroskopickým vybavením, nikoliv nízkou kolekční kapacitou molybdenového plíšku.

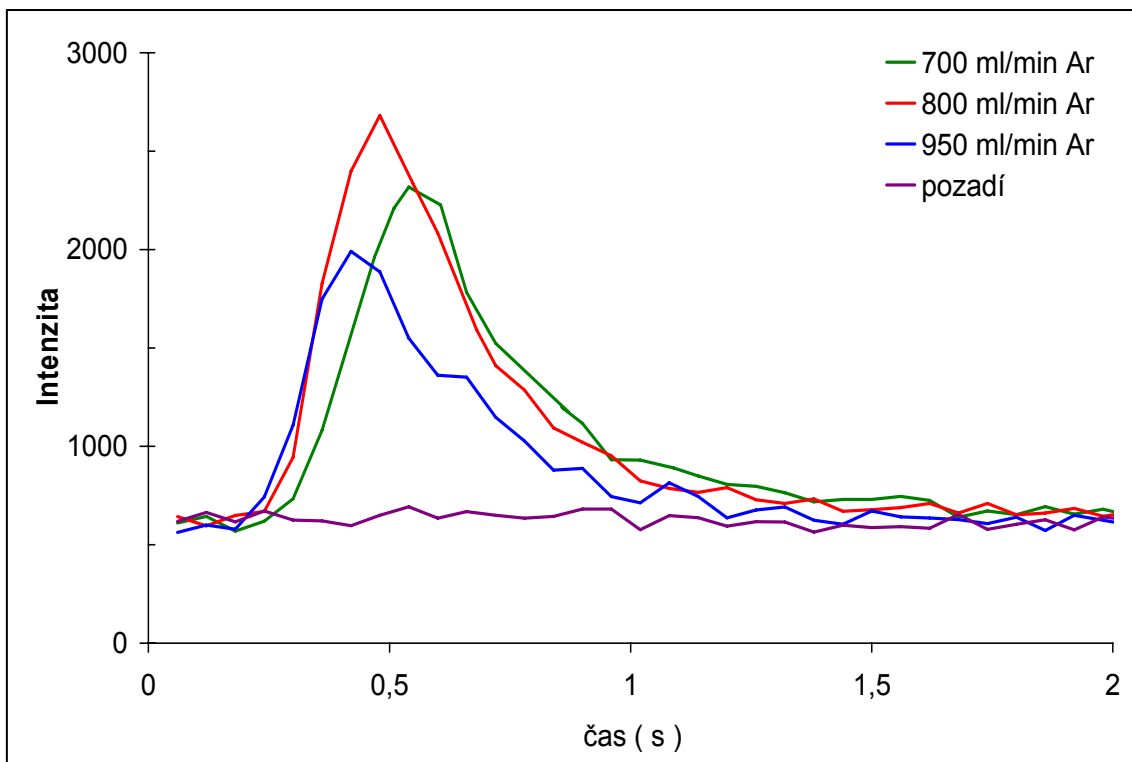
Citlivost stanovení Bi metodou AES je v uvedeném uspořádání poměrně vysoká, jak dokazují hodnoty absolutní meze detekce (3σ kritérium) 0,67 ng Bi a absolutní meze stanovitelnosti (10σ kritérium) 2,2 ng Bi.



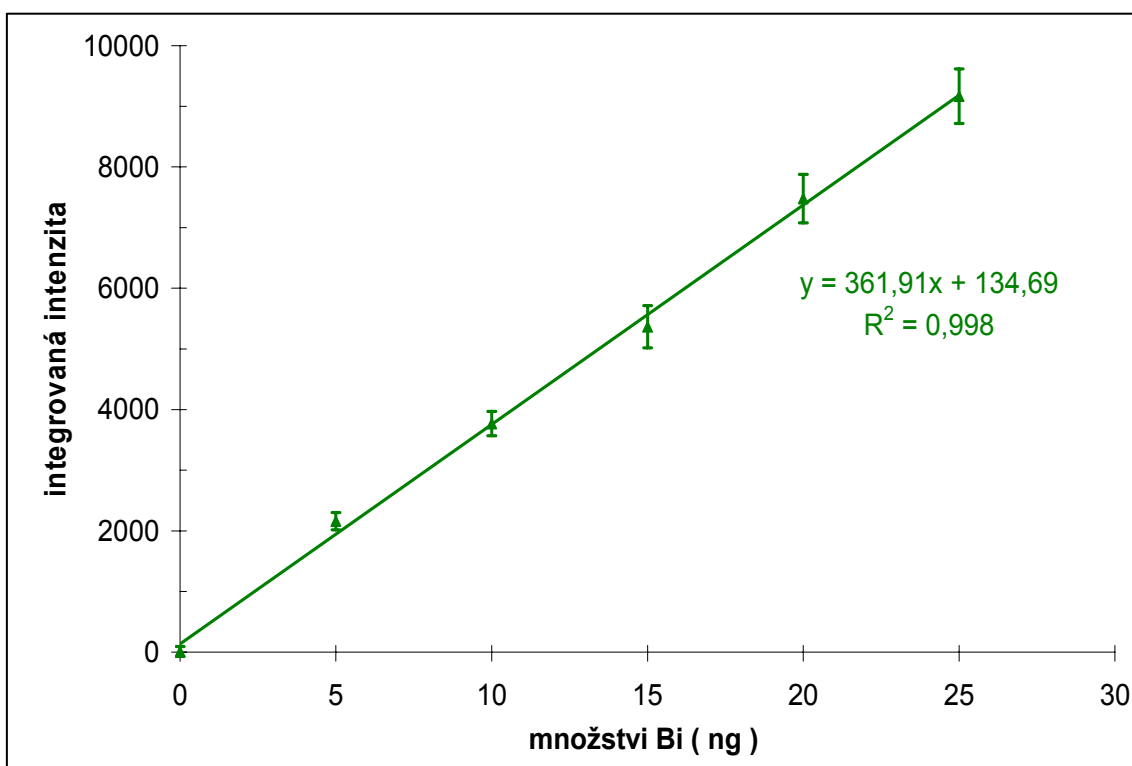
Obr. 73 Vliv složení plazmového plynu na signál Sb pozorovaný na emisní čáře Sb I 231,147 nm (průtok H_2 15 ml.min⁻¹, nástřik 100 μl vzorku o koncentraci 0,25 mg.l⁻¹ Sb, výkon generátoru MIP 140 W, doba integrace 0,06 s, počet čtení 30)



Obr. 74 Kalibrační křivka - kolekční izoterma Sb naměřená na emisní čáře Sb I 231,147 nm (nástřik 100 μl vzorku, průtok Ar 800 ml.min⁻¹ a H_2 15 ml.min⁻¹, výkon generátoru MIP 140 W, doba integrace 0,06 s, počet čtení 30)



Obr. 75 Vliv složení plazmového plynu na signál Bi pozorovaný na emisní čáře Bi I 223,061 nm (průtok H_2 15 ml.min⁻¹, nástřik 100 μl vzorku o koncentraci 0,1 mg.l⁻¹ Bi, výkon generátoru MIP 140 W, doba integrace 0,06 s, počet čtení 40)

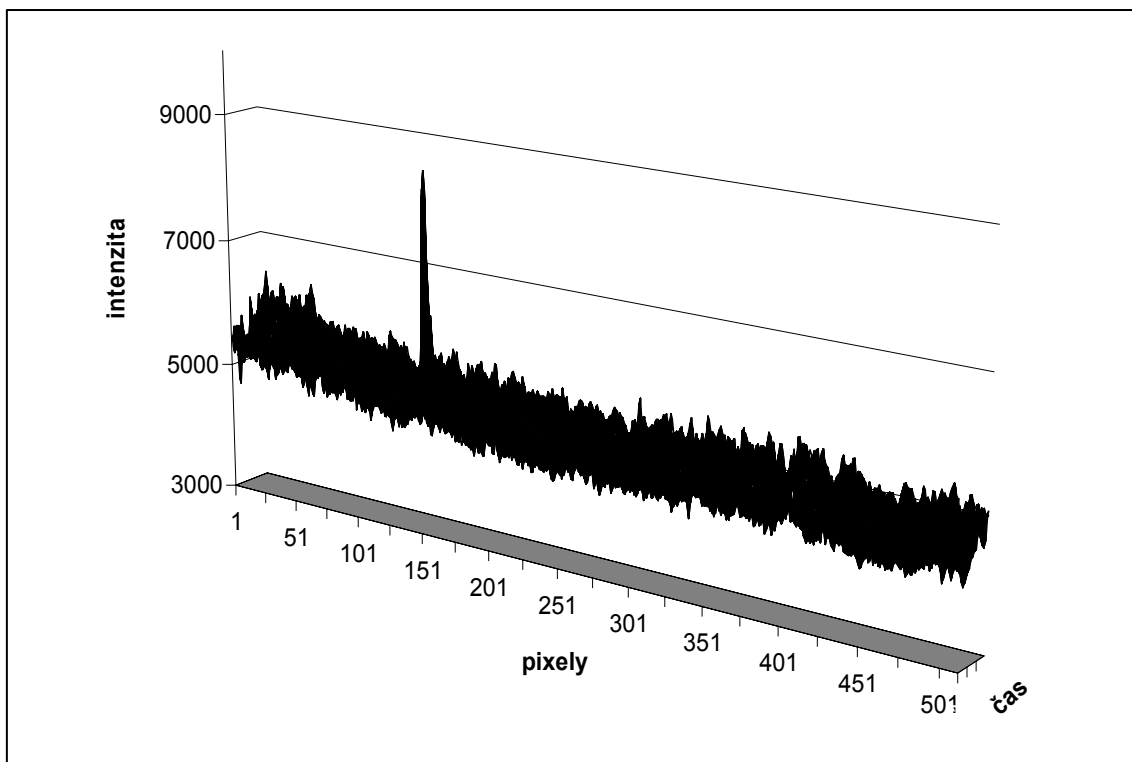


Obr. 76 Kalibrační křivka - kolekční izoterma Bi naměřená na emisní čáře Bi I 223,061 nm (nástřik 100 μl vzorku, průtok Ar 800 ml.min⁻¹ a H_2 15 ml.min⁻¹, výkon generátoru MIP 140 W, doba integrace 0,06 s, počet čtení 30)

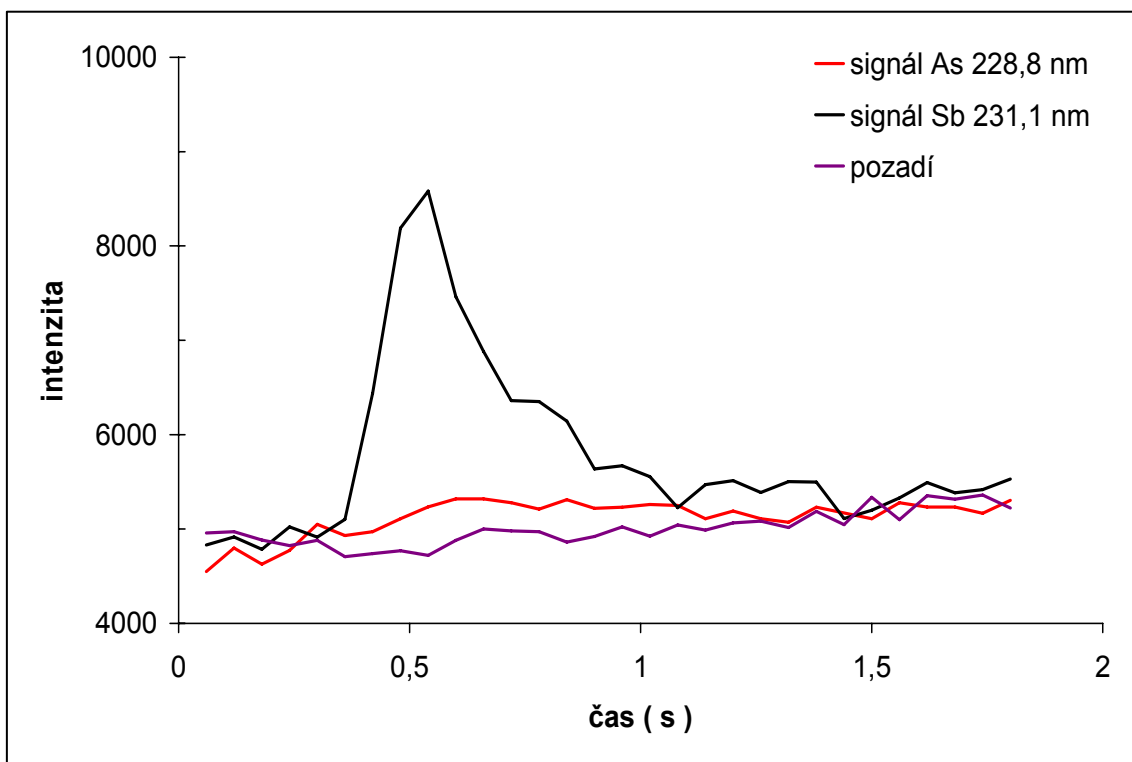
5.2.5 Současné stanovení As a Sb

Při použitém spektroskopickém vybavení a nastavení optického systému (viz. kapitola 4.2.4) bylo možné na detektoru současně zobrazit interval odpovídající oblasti vlnových délek v rozsahu 4,6 nm. S ohledem na uvedené mohla být experimentálně ověřena pouze možnost současného stanovení As a Sb, neboť jedině v případě těchto analytů rozdíl vzdáleností použitelných emisních čar (As I 228,812 nm a Sb I 231,147 nm) splňuje daný parametr.

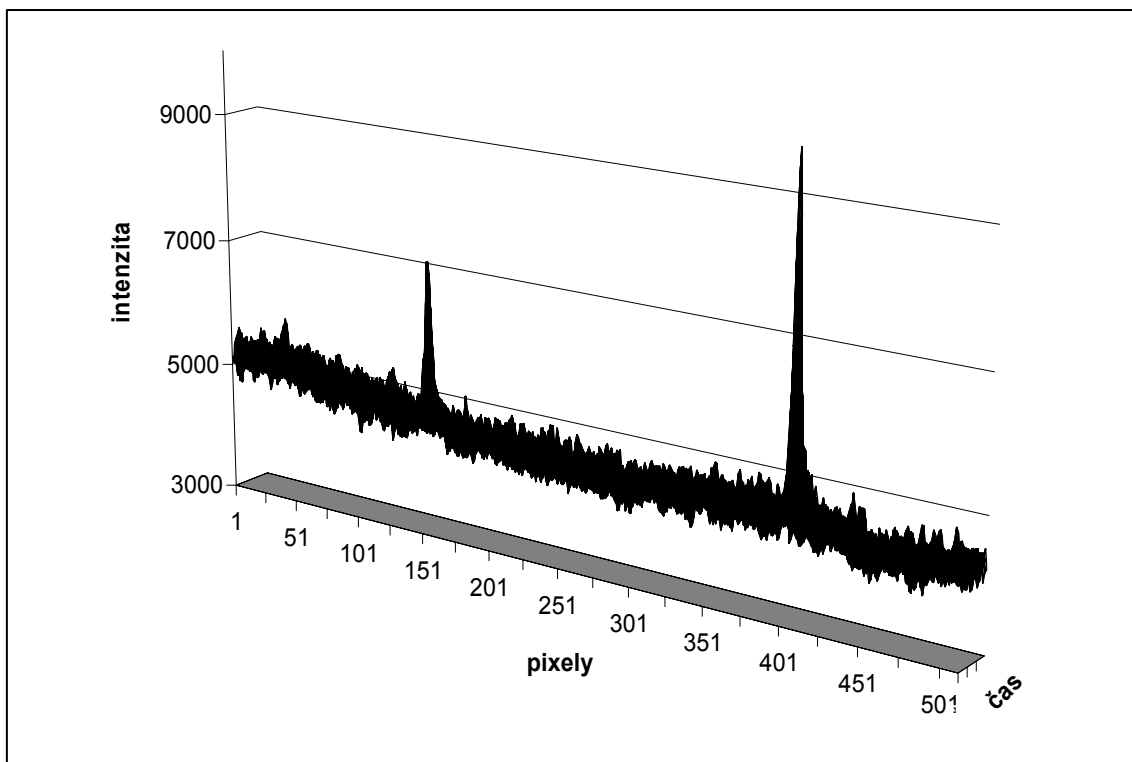
Emisní spektrum zaznamenané po zachytu arsanu a stibanu při teplotě 720 °C (optimální teplota pro zachyt Sb) na povrchu plíšku modifikovaném iridiem je uvedeno na obr. 77 a na obr. 78 jsou zobrazeny průběhy signálů pozorované na vybraných pixelech detektoru, odpovídajících jednotlivým emisním čarám. Ve spektru je vidět, že za uvedené teploty se zachytává pouze Sb. Současně stanovit As a Sb je tedy možné pouze po vysokoteplotním zachytu v okolí 1100 °C. Za této teploty jsou efektivně zachytávány oba analyty a po jejich následném odpaření lze ve spektru pozorovat a zpracovávat současně emisní signál As i Sb, jak ukazuje emisní spektrum na obr. 79 a průběhy signálů uvedené na obr. 80.



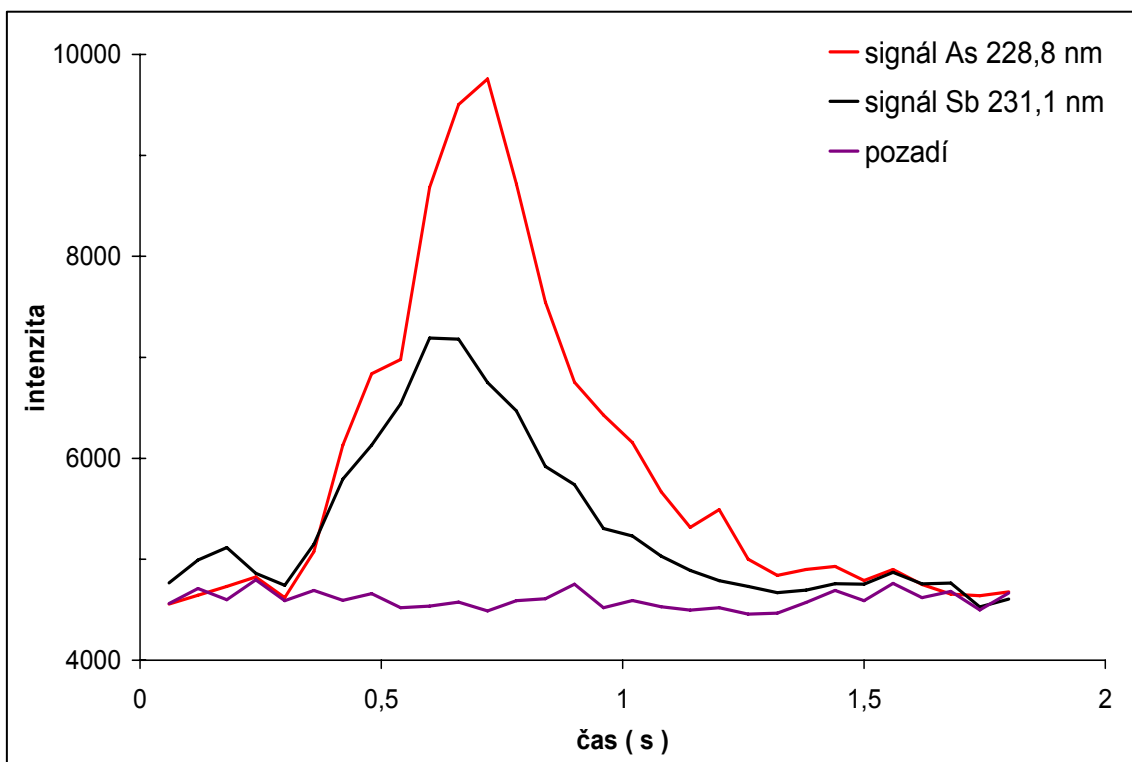
Obr. 77 Emisní spektrum As a Sb, záchyt při teplotě 720 °C, pixel č. 150 odpovídá emisní čáře Sb I 231,147 nm a pixel č. 404 emisní čáře As I 228,812 nm (nástrík 100 μ l vzorku o koncentraci 0,5 mg.l⁻¹ As a 0,25 mg.l⁻¹ Sb, povrch plíšku modifikován 200 μ g Ir, výkon generátoru MIP 140 W, doba integrace 0,06 s, počet čtení 30)



Obr. 78 Průběh signálu As a Sb na vybraných emisních čarách, záchyt při teplotě 720 °C (podmínky viz. obr. 77, průběh pozadí je shodný pro obě analytické čáry)



Obr. 79 Emisní spektrum As a Sb, záchyt při teplotě 1120 °C, pixel č. 150 odpovídá emisní čáře Sb I 231,147 nm a pixel č. 404 emisní čáře As I 228,812 nm (nástrík 100 μ l vzorku o koncentraci 0,5 mg.l⁻¹ As a 0,25 mg.l⁻¹ Sb, povrch plíšku modifikován 200 μ g Ir, výkon generátoru MIP 140 W, doba integrace 0,06 s, počet čtení 30)



Obr. 80 Průběh signálu As a Sb na vybraných emisních čarách, záchyt při teplotě 1120 °C (podmínky viz. obr. 79, průběh pozadí je shodný pro obě analytické čáry)

5.2.6 Shrnutí a diskuze výsledků dosažených při stanovení analytů metodou AES

Výsledky experimentů potvrdily, že testovaný prototyp kolekčního zařízení může být používán také ve spojení s atomizací a excitací analytů v MIP a detekcí metodou AES. Zavedením kolekční techniky se výrazně zvýšila citlivost stanovení sledovaných analytů v porovnání s „on-line“ způsobem generování, vnášení, atomizace a detekce. Při stanovení As, Sb a Bi bylo dosaženo poměrně vysoké citlivosti a nízkých hodnot absolutní mezí detekce a mezí stanovitelnosti dostačujících pro potřeby stopové analýzy, jak dokumentuje tabulka VII. Velkou předností metody AES je možnost multielementární analýzy, která byla demonstrována současným stanovením As a Sb. Při zařazení kolekce se navíc oddělí proces generování hydridů od procesu atomizace a excitace analytu v MIP, což působí pozitivně na stabilitu MIP, neboť při „on-line“ módu vnášení bylo MIP nestabilní, zřejmě působením kyslíku a vodní páry, složek plynné fáze vedené ze separátoru přímo do MIP.

Tabulka VII Charakteristika stanovení analytů metodou AES s atomizací a excitací analytu v MIP

analyt	mez detekce * (ng)	mez stanovitelnosti ** (ng)	vlnová délka emisní čáry (nm)
As	1,8	6,1	228,812
Se	19	64	203,985
Sb	1,1	3,5	231,147
Bi	0,7	2,2	223,061

* 3 σ kritérium

** 10 σ kritérium

6. ZÁVĚR

Hlavním cílem dizertační práce bylo pomocí vybraných modelových prvků As, Se, Sb a Bi prokázat, že miniaturní kolekčního zařízení, zhotovené z tenkého pásu molybdenové fólie, je vhodné pro záchyt hydridotvorných prvků. Dále studovat a pokusit se objasnit procesy probíhající během záchytu a odpaření analytu a na základě výsledků optimalizovat podmínky pro stanovení uvedených prvků.

Při optimalizaci teploty pro záchyt analytu na nemodifikovaném povrchu molybdenového plíšku bylo pozorováno, že As a Se jsou efektivně zachytávány až za vysokých teplot, optimálně v okolí 1100 °C, poměrně silnou interakcí. To se potvrdilo také při optimalizaci teploty potřebné pro následné rychlé a kvantitativní odpaření zachyceného analytu do atomizátoru, kdy bylo zjištěno, že pro kompletní odpaření zachyceného As a Se musí být plíšek zahřát na vysokou teplotu 2400 °C. Chování Sb bylo poněkud odlišné. Optimální teplota pro záchyt Sb se nachází v teplotním intervalu v okolí 700 °C a pro následné kompletní uvolnění zachyceného Sb musí být plíšek zahřát nad 2200 °C. Zároveň bylo pozorováno, že Sb je zachytáván i při teplotách nad 1000 °C, avšak s menší účinností. Výrazně rozdílné chování oproti As, Se a Sb bylo pozorováno při experimentech se záchytem Bi. Výsledky ukázaly, že Bi je zachytáván při nižších teplotách, optimálně v intervalu 530 až 640 °C a při teplotě nad 800 °C se Bi již prakticky vůbec nezachytává. Navíc pro následné kompletní uvolnění zachyceného Bi stačí nízká teplota nad 1300 °C. Doplnující experimenty ukázaly, že během vysokoteplotního záchytu (1100 °C pro As a Se) je nutné přidávat vodík do ochranné atmosféry molybdenového plíšku tak, aby celkový průtok činil nejméně 36 ml.min⁻¹ H₂. Pro nízkoteplotní záchyt Bi a Sb nehrálo přimíchávání vodíku do ochranné argonové směsi roli. Optimální průtok nosného plynu (Ar) je 70-85 ml.min⁻¹ a optimální vzdálenost ústí injekční kapiláry 2 mm od povrchu plíšku. Kalibrační křivky (kolekční izotermie) ukázaly, že kapacita molybdenového povrchu pro záchyt hydridů vybraných prvků je poměrně vysoká a u všech čtyř sledovaných prvků je dostačující pro analytické využití. Zároveň bylo prokázáno, že i přes použití velmi jednoduché instrumentace je díky využití techniky generování hydridů s následným záchytem analytu na miniaturním kolekčním zařízení, možné dosáhnout nízkých hodnot mezí detekce zkoumaných prvků, plně dostačujících pro potřeby stopové analýzy. Následně bylo prokázáno, že hydrid analytu může být generován a zachycen i z velkého objemu vzorku.

Na základě dosažených výsledků, termodynamických výpočtů a doposud publikovaných poznatků se lze domnívat, že záchyt na molybdenovém povrchu probíhá podle dvou mechanismů, závislých na teplotě, obdobně jako „*in situ*“ záchyt v grafitovém atomizátoru pro ET AAS [61]. Prvním je vysokoteplotní mechanismus pozorovaný v případě záchytu As, Se a Sb za teplot v okolí 1100 °C, založený na interakci hydridu analytu s vodíkovými radikály, které jsou produkovány samovolně (bez katalýzy) v dostatečném množství, a to rychlou reakcí vodíku se stopami kyslíku. Tato reakce probíhá v plynné fázi v těsné blízkosti povrchu molybdenového plíšku a produkty reakce jsou následně zachytávány. Podle termodynamických výpočtů jsou pravděpodobně zachytávány produkty reakce při teplotě 1100 °C specíe AsO (g), As (g) a As₂ (g) v případě záchytu As, specíe H₂Se (g) a HSe (g) v případě záchytu Se a SbO (g) v případě záchytu Sb. Druhý, nízkoteplotní mechanismus, byl pozorován v případě záchytu Bi při teplotách v okolí 550 °C a Sb při teplotách v okolí 700 °C. Podílí se na něm molybden jako katalyzátor. Vodík reaguje na povrchu Mo s kyslíkem, přičemž vznikají vodíkové radikály. Těkavé hydridy analytu následně reagují se vzniklými vodíkovými radikály na povrchu molybdenového plíšku za vzniku meziproduktů

rozkladu hydridů, které jsou poté vázány na povrch plíšku chemisorpcí. Podle výpočtů jsou při zachytu Bi rozkladem při teplotě 550 °C produkovány specie Bi (g) a Bi₂ (g) a při zachytu Sb při teplotě 700 °C, stejně jako v případě vysokoteplotního zachytu, specie SbO (g), která převládá v celém rozmezí teplot 400 až 1200 °C a zřejmě silně interaguje s molybdenovým povrchem.

V souladu s uvedenou hypotézou o mechanismu zachytu můžeme předpokládat, že vzájemné interference v plynné fázi, pozorované v některých kombinacích analyt - interferent, mohly být vyvolány jednak soutěžením hydridu analytu a interferentu o vodíkové radikály potřebné k rozkladu hydridů, a jednak i následným soutěžením vazebných specií (produktů rozkladu hydridů) analytu a interferentu o aktivní centra molybdenového povrchu schopná tyto specie vázat. Mimo to se lze v některých případech také domnívat, že mechanismem vzájemného interferenčního působení mohla být ztráta analytu vyvolaná tvorbou diatomických specií analytu a interferentu, které se nevážou na molybdenový povrch. Také bylo potvrzeno výlučné postavení Sb mezi ostatními studovanými prvky, jednak jako robustního, málo ovlivnitelného analytu, a jednak jako silného interferentu.

Experimenty s použitím permanentních modifikátorů povrchu molybdenového plíšku (Rh, Pt, Ir), doplněné následným pozorováním povrchu pomocí elektronového mikroskopu, potvrdily, že po úpravě povrchu modifikátory vznikají na povrchu molybdenového plíšku tenké vrstvy s různým obsahem modifikátoru a zároveň že se tím mění chemická aktivita a struktura povrchu. V důsledku změny chemické aktivity povrchu je vazba analytu na modifikátor mnohem silnější než vazba na nemodifikovaný molybdenový povrch, přičemž síla interakce se zvyšuje úměrně s dávkou modifikátoru. To bylo nejlépe demonstrováno v případě Bi, kdy je pro kvantitativní odpaření Bi zachyceného na modifikovaném povrchu nutno zahřát plíšek na teplotu 2300 °C, přičemž pro odpaření z nemodifikovaného plíšku dostačuje teplota 1300 °C. Díky silnější interakci analytu s modifikovaným povrchem má použití modifikátorů pozitivní vliv při vysokoteplotním zachytu As, Se a Sb za teplot nad 1000 °C. S rostoucím množstvím použitého modifikátoru se zlepšuje profil pozorovaného přechodového absorbančního signálu a současně roste jeho velikost, výška a částečně i integrovaná absorbance. Oproti tomu, nízkoteplotní zachyt Sb je účinný pouze na nemodifikovaném molybdenovém povrchu, nebo na povrchu modifikovaném iridiem, kdy je Ir homogenně rozloženo po povrchu plíšku, přičemž tvoří pouze velmi slabou vrstvičku. Naopak modifikace povrchu méně žáruvzdornými modifikátory Pt a Rh způsobuje výrazný pokles účinnosti nízkoteplotního zachytu Sb, patrně v důsledku méně homogenního rozložení modifikátorů po povrchu. Na některých místech přitom vzniká masivnější amorfni „sklovitá“ struktura, která zřejmě nezachytává Sb při nízkoteplotním zachytu. Pro zachyt zkoumaných prvků je tedy optimální použít buď nemodifikovaný molybdenový plíšek, anebo povrch plíšku modifikovat iridiem.

Účinnost zachytu jednotlivých analytů, stanovená pomocí radioizotopů odpovídá hodnotám zhruba 44 % v případě zachytu As, 31 % v případě Se, 40 % v případě Sb a 60 % v případě Bi. Uvedené hodnoty jsou plně dostačující pro analytické využití kolekčního zařízení. Autoradiografické snímky ukázaly, že stejně jako v případě „*in situ*“ zachytu těžkých hydridů analytu v grafitovém atomizátoru pro ET AAS [56], je i při kolekci na zkoumaném prototypu, využívajícím tenký pásek molybdenové fólie, analyt zachycen pouze na malé ploše v centrální části plíšku proti vyústění přívodní kapiláry. Zároveň bylo

pozorováno, že analyt není zachytáván pouze na povrchu molybdenového pásku, ale částečně také na povrchu křemenné komůrky, v níž bylo kolekční zařízení umístěno.

Na základě výsledků provedených experimentů byla vyvinuta metoda pro stanovení stopových množství Sb ve vzorcích vod. Její podstatou je separace Sb ze vzorku technikou generování hydridů s následnou kolekcí a zkoncentrováním generovaného stibanu na testovaném miniaturním kolekčním zařízení. V konečné fázi je zachycený analyt odpařen k atomizaci a detekci v difúzním vodíkovém plaménku. Díky separaci a zkoncentrování analytu ze vzorku lze dosáhnout vysoké citlivosti i s takto poměrně jednoduchou instrumentální technikou. Absolutní hodnota meze detekce (3σ kritérium) stanovení antimonu touto metodou činí 0,3 ng Sb. Pro dávkování 5 ml vzorku tak relativní mez detekce Sb činí 0,086 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Metoda byla s úspěchem použita při analýze reálných vzorků pitné vody a přírodních minerálních vod. Metoda poskytuje spolehlivé výsledky, jak bylo ověřeno analýzou certifikovaného vzorku.

Ve spojení s atomizací a excitací analytu v mikrovlnně indukovaném plazmatu a detekcí metodou AES bylo prokázáno, že testované kolekční zařízení může být využito nejen v kombinaci s velmi jednoduchou atomizací analytu v difúzním vodíkovém plaménku, ale i pro jiné způsoby atomizace. Také v tomto uspořádání bylo dosaženo poměrně vysoké citlivosti stanovení As, Sb a Bi, dostačující pro potřeby stopové analýzy. Zároveň byla prokázána možnost současného stanovení As a Sb po zachytu na plíšku modifikovaném iridiem, při teplotě 1100 °C.

Výsledky dizertační práce prokazují, že miniaturní kolekční zařízení zhotovené z tenkého pásku molybdenové fólie je vhodné pro zachyt hydridotvorných prvků. Jedná se o jednoduché, mobilní zařízení, které může být do budoucna s úspěchem využito v kombinaci téměř se všemi způsoby atomizace a detekce analytu (difúzními plaménky, křemennými atomizátory, multiatomizátorem, plazmaty) pro různé spektroskopické metody stanovení hydridotvorných prvků (AAS, AFS, AES, MS).

6. SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] Vyhláška Ministerstva Zdravotnictví ČR 252/2004 Sb.
- [2] *Toxicological Profile for Arsenic* [online]. 2005 , posl. revize 1.9.2010 [cit. 2011-01-12]. Dostupný z WWW: < <http://www.atsdr.cdc.gov/toxprofiles/tp.asp?id=22&tid=3>>.
- [3] M. F. Hughes: Arsenic toxicity and potential mechanisms of action, *Toxicology Letters*, **133** (2002) 1 – 16.
- [4] *U.S. EPA Integrated Risk Information System : Arsenic, inorganic (CASRN 7440-38-2)* [online]. 1988 , posl. revize 11.1.2011 [cit. 2011-01-12]. Dostupný z WWW: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0278.htm>>.
- [5] T. Gebel: Confounding variables in the environmental toxicology of arsenic, *Toxicology*, **144** (2000) 155-162.
- [6] M. Filella, N. Belzile, Yu-Wei Chen: Antimony in the environment, *Earth Science Reviews*, **57** (2002) 125 – 176.
- [7] T. Gebel: Arsenic and antimony: comparative approach on mechanistic toxicology, *Chemico-Biological Interactions*, **107** (1997) 131–144.
- [8] V. Bencko, M. Cikrt, J. Lener: *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*, Grada Publishing, s.r.o. (1995).
- [9] M. Matrká, V. Rusek: *Průmyslová toxikologie*, Univerzita Pardubice (1994).
- [10] *U.S. EPA Integrated Risk Information System : Antimony (CASRN 7440-36-0)* [online]. 1987, posl. revize 11.1.2011 [cit. 2011-01-12]. Dostupný z WWW: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0006.htm>>.
- [11] *Toxicological Profile for Selenium* [online]. 2003 , posl. revize 1.9.2010 [cit. 2011-01-12]. Dostupný z WWW: < <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tf.asp?id=152&tid=28>>.
- [12] Ujang.Tinggi: Essentiality and toxicity of selenium and its status in Australia: a review, *Toxicology Letters*, **137** (2003) 103-110.
- [13] *U.S. EPA Integrated Risk Information System : Selenium and Compounds (CASRN 7782-49-2)* [online]. 1991 , posl. revize 11.1.2011 [cit. 2011-01-12]. Dostupný z WWW: <<http://www.epa.gov/iris/subst/0472.htm>>.
- [14] Sano Y, et al.: Oral toxicity of bismuth in rat: Single and 28-day repeated administration studies, *Journal of occupational health*, **47** (2005) 293–298.
- [15] R. Lobinski, Z. Marczenko: *Spectrochemical trace analysis for metals and metalloids*, Elsevier (1996).
- [16] W. Holak: Gas - sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrometry, *Anal. Chem.*, **41** (1969) 1712-1713.
- [17] J. Dědina, D. L. Tsalev: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley & Sons, Inc., Chichester (1995).
- [18] A. D'Ulivo: Mechanism of generation of volatile species by aqueous boranes Towards the clarification of most controversial aspects, *Spectrochim. Acta Part B*, **65** (2010) 360-375.
- [19] B. Dočekal a kol.: *Atomová absorpční spektrometrie*, 2 Theta (2003).
- [20] F. Laborda, E. Bolea, M.T. Baranguan, J.R. Castillo: Hydride Generation in Analytical Chemistry and Nascent Hydrogen: When is it going over? , *Spectrochim. Acta Part B*, **57** (2002) 797-802.
- [21] E. Denkhaus, A. Golloch, X. M. Guo, B.: Electrolytic Hydride Generation (EC-HG) - a Sample Introduction System With Some Special Features, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16** (2001) 870-878.

- [22] E. Denkhaus, F. Beck, P. Bueschler, R. Gerhard, A. Golloch: Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium, and tin – mechanistic aspects and figures of merit, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **370** (2001) 735-743.
- [23] J. Šíma, P. Rychlovský, J. Dědina: The efficiency of the electrochemical generation of volatile hydrides studied by radiometry and atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **59** (2004) 125-133.
- [24] V. Červený, P. Rychlovský, J. Hraníček, J. Šíma: Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod, *Chem. Listy*, **103** (2009) 652-660.
- [25] J. Dědina, A. D'Ulivo, L. Lampugnani, T. Matoušek, R. Zamboni: Selenium hydride atomization, fate of free atoms and spectroscopic temperature in miniature diffusion flame atomizer studied by atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **53** (1998) 1777-1790.
- [26] A. D'Ulivo, J. Dědina: Interferences in hydride atomization studied by atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **51** (1996) 481-498.
- [27] A. D'Ulivo, J. Dědina, L. Lampugnani and A. Selecká: Mechanism of atomization interference by oxygen at trace level in miniature flame hydride atomizers, *Spectrochim. Acta Part B*, **60** (2005) 1270-1279.
- [28] F. El-Hadri, A. Morales-Rubio, M. de la Guardia: Atomic fluorescence spectrometric determination of trace amounts of arsenic and antimony in drinking water by continuous hydride generation, *Talanta*, **52** (2000) 653–662.
- [29] Zhong-xi Li and Yue-an Guo: Simultaneous determination of trace arsenic, antimony, bismuth and selenium in biological samples by hydride generation-four-channel atomic fluorescence spectrometry, *Talanta*, **65** (2005) 1318–1325.
- [30] J. B. García, M. Krachler, B. Chen and W. Shotyk: Improved determination of selenium in plant and peat samples using hydride generation-atomic fluorescence spectrometry (HG-AFS), *Analytica Chimica Acta*, **534** (2005) 255-261.
- [31] T. Matoušek, J. Dědina: Fate of free selenium atoms in externally heated quartz tube atomisers for hydride generation atomic absorption spectrometry and their reatomization at tube ends studied by means of the determination of longitudinal free atom distribution, *Spectrochim. Acta Part B*, **55** (2000) 545-557.
- [32] T. Matoušek, M. Johansson, J. Dědina, W. Frech: Spatially resolved absorption measurements of antimony atom formation and dissipation in quartz tube atomisers following hydride generation, *Spectrochim. Acta Part B*, **54** (1999) 631-643.
- [33] T. Matoušek, J. Dědina, A. Selecká: Multiple microflame quartz tube atomiser - further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **57** (2002) 451-462.
- [34] É. M. de M. Flores, A. M. Nunes, V. L. Dressler, J. Dědina.: Multiple microflame quartz tube atomizer: Study and minimization of interference in quartz tube atomizers in hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **64** (2009) 173–178.
- [35] J. Kratzer, J. Dědina: In situ trapping of stibine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **60** (2005) 859-864.

- [36] J. Kratzer, J. Dědina: In situ trapping of bismuthine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **21** (2006) 208-210.
- [37] A. Morrow, G. Wiltshire, A. Hursthouse: An improved method for the simultaneous determination of Sb, As, Bi, Ge, Se, and Te by hydride generation ICP-AES: Application to environmental samples, *Atomic Spectroscopy*, **18** (1997) 23-28.
- [38] C. Dietz, Y. Madrid, C. Camara and P. Quevauviller: Simultaneous determination of As, Hg, Se and Sb by hydride generation-microwave induced plasma atomic emission spectrometry after preconcentration in a cryogenic trap, *J. Anal. At. Spectrom.*, **14** (1999) 1349-1355.
- [39] H. Narasaki, J. Y. Cao: Determination of arsenic and selenium in river water by hydride generation ICP-AES, *Atomic Spectroscopy*, **17** (1996) 77-82.
- [40] Ch. Chen, S. Jiang: Determination of As, Sb Bi and Hg in water samples by flow-injection inductively coupled plasma mass spectrometry with an in-situ nebulizer/hydride generator, *Spectrochim. Acta Part B*, **51** (1996) 1813-1821.
- [41] L. Abrankó, Z. Stefánka. P. Fodor: Possibilities and limits of the simultaneous determination of As, Bi, Ge, Sb, Se, and Sn by flow injection-hydride generation-inductively coupled plasma-time-of-flight mass spectrometry (FI-HG-ICP-TOFMS), *Analytica Chimica Acta*, **493** (2003) 13-21.
- [42] N. H. Bings, Z. Stefánka, S. R. Mallada: Flow injection electrochemical hydride generation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry for the simultaneous determination of hydride forming elements and its application to the analysis of fresh water samples, *Analytica Chimica Acta*, **479** (2003) 203-214.
- [43] A. S. Ribeiro, M. A. Vieira, A. J. Curtius: Determination of hydride forming elements (As, Sb, Se, Sn) and Hg in environmental reference materials as acid slurries by on-line hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **59** (2004) 243-253.
- [44] G. A. Cutter: Determination of selenium speciation in biogenic particles and sediments, *Anal. Chem.*, **57** (1985) 2951-2955.
- [45] P. W. Balls: Atomic absorption spectrometric/hydride generation determination of tributyltin and dibutyltin in sea water at the nanogram per litre level, *Analytica Chimica Acta*, **197** (1987) 309-313.
- [46] A. G. Howard and C. Salou: Cysteine enhancement of the cryogenic trap hydride AAS determination of dissolved arsenic species, *Analytica Chimica Acta*, **333** (1996) 89-96.
- [47] A. G. Howard and C. Salou: Arsenic speciation by cryogenic trap hydride generation atomic absorption spectroscopy: performance enhancement by pre-derivatization, *J. Anal. At. Spectrom.*, **13** (1998) 683-686.
- [48] M. J. Ellwood, W. A. Maher: An automated hydride generation-cryogenic trapping-ICP-MS system for measuring inorganic and methylated Ge, Sb and As species in marine and fresh waters, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** (2002) 197-203.
- [49] T.-M. Hsiung and J.M. Wang: Cryogenic trapping with a packed cold finger trap for the determination and speciation of arsenic by flow injection/hydride generation/atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19** (2004) 923-928.
- [50] T. Matoušek, et al.: Oxidation state specific generation of arsines from methylated arsenicals based on L-cysteine treatment in buffered media for speciation analysis by hydride generation-automatic cryotrapping-gas chromatography-atomic absorption spectrometry with the multiatomizer, *Spectrochim. Acta Part B*, **63** (2008) 396-406.

- [51] D. Korkmaz, N. Ertas and O. Y. Ataman: A novel silica trap for lead determination by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B.*, **57** (2002) 571-580.
- [52] J. Dědina: Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer, *Spectrochim. Acta Part B.*, **62** (2007) 846-872.
- [53] D. Korkmaz, J. Dědina and O. Y. Ataman: Stibine preconcentration in a quartz trap with subsequent atomization in the quartz multiatomizer for atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19** (2004) 255-259.
- [54] J. Kratzer, J. Dědina: Arsine and selenium hydride trapping in a novel quartz device for atomic absorption spectrometry, *Anal. Bioanal. Chem.*, **388** (2007) 793–800.
- [55] J. Kratzer, J. Dědina: Stibine and bismuthine trapping in quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry - Method optimization and analytical applications, *Spectrochim. Acta Part B*, **63** (2008) 843–849.
- [56] B. Dočekal, J. Dědina, V. Krivan: Radiotracer investigation of hydride trapping efficiency within a graphite furnace, *Spectrochim. Acta Part B*, **52** (1997) 787-794.
- [57] B. Dočekal, P. Marek: Investigation of in situ trapping of selenium and arsenic hydrides within a tungsten tube atomiser, *J. Anal. At. Spectrom.*, **16** (2001) 831-837.
- [58] R. E. Sturgeon, S. N. Willie, S. S. Berman: Hydride generation-graphite furnace atomic absorption spectrometry: new prospects, *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **323** (1986) 788-792.
- [59] Y. An, S.N. Willie, R.E. Sturgeon: Flow-injection hydride generation determination of arsenic with in situ concentration in a graphite-furnace, *Spectrochim. Acta Part B*, **47** (1992) 1403-1410.
- [60] V. Korunová, J. Dědina, T. Matoušek, M. Vobecký: Interferences with Se hydride trapping in graphite furnace – Radiotracer and atomic absorption investigation, *3rd European Furnace Symposium*, 14-18 June, 1998, Prague, Czech republic.
- [61] Z. Furdíková, B. Dočekal: Trapping interference effects of arsenic, antimony and bismuth hydrides in collection of selenium hydride within iridium-modified transversally-heated graphite tube atomizer, *Spectrochim. Acta Part B*, **64** (2009) 323-328.
- [62] H. Matusiewicz and R. E. Sturgeon: Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace, *Spectrochim. Acta Part B*, **51** (1996) 377-397.
- [63] M. Elsayed, E. Bjorn, W. Frech: Optimisation of operating parameters for simultaneous multi-element determination of antimony, arsenic, bismuth and selenium by hydride generation, graphite atomiser sequestration atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **15** (2000) 697-703.
- [64] M. A. Vieira, B. Welz, A. J. Curtius: Determination of arsenic in sediments, coal and fly ash slurries after ultrasonic treatment by hydride generation atomic absorption spectrometry and trapping in an iridium-treated graphite tube, *Spectrochim. Acta Part B*, **57** (2002) 2057-2067.
- [65] J. Šíma, P. Rychlovský: Electrochemical selenium hydride generation with in situ trapping in graphite tube atomizers, *Spectrochim. Acta Part B*, **58** (2003) 919-930.
- [66] P. Niedzielski, M. Siepak: Determination of Sb(III) and Sb(V) in water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry with in-situ trapping in a graphite tube, *Analytical Letters*, **36** (2003) 971-986.

- [67] Z. Ajtony, N. Szoboszlai, Z. Bella, et al.: Determination of total selenium content in cereals and bakery products by flow injection hydride generation graphite furnace atomic absorption spectrometry applying in-situ trapping on iridium-treated graphite platforms, *Microchim. Acta*, **150** (2005) 1-8.
- [68] M. C. Wende, J. A. C. Broekaert: Direct solid sampling electrothermal vaporization of alumina for analysis by inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **57** (2002) 1897-1904.
- [69] T. Kántor, S. Maestre, M. T. C. de Loos-Vollebregt: Studies on transport phenomena in electrothermal vaporization sample introduction applied to inductively coupled plasma for optical emission and mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **60** (2005) 1323-1333.
- [70] I. Marawi, J. Wang, J. A. Caruso: Graphite furnace hydride preconcentration and subsequent detection by inductively coupled plasma mass spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, **291** (1994) 127-136.
- [71] R. E. Sturgeon and D. C. Grégoire: Electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometric detection of As, Sb, Se, Bi and Sn following preconcentration by *in situ* collection of their hydrides, *Spectrochim. Acta Part B*, **49** (1994) 1335-1345.
- [72] H. T. Uggerund and W. Lund: Use of Palladium and Iridium as Modifiers in the Determination of Arsenic and Antimony by Electrothermal Vaporization Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, Following In Situ Trapping of the Hydrides, *J. Anal. At. Spectrom.*, **12** (1997) 1169-1174.
- [73] J. P. Matousek, R. Javetz, K. J. Powell, H. Louie: Mechanistic studies on the trapping and desorption of volatile hydrides and mercury for their determination by electrothermal vaporization-inductively-coupled plasma mass spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, **57** (2002) 147-155.
- [74] H. Matusiewicz and M. Kopras: Simultaneous determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se) and Hg in biological and environmental reference materials by electrothermal vaporization-microwave induced plasma-optical emission spectrometry with their *in situ* trapping in a graphite furnace, *J. Anal. At. Spectrom.*, **18** (2003) 1415-1425.
- [75] M. A. Vieira, T. D. Saint-Pierre, B. Welz and A. J. Curtius: Determination of As, Hg, Se and Sn in sediment slurries by CVG-ETV-ICP-MS with trapping in an Ir treated graphite tube and calibration against aqueous standards, *J. Anal. At. Spectrom.*, **19** (2004) 297-300.
- [76] F. Barbosa, S. de Souza, F. J. Krug: In situ trapping of selenium hydride in rhodium-coated tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** (2002) 382-388.
- [77] S. S. de Souza, D. Santos Jr., F.J. Krug, F. Barbosa Jr.: Exploiting in situ hydride trapping in tungsten coil atomizer for Se and As determination in biological and water samples, *Talanta*, **73** (2007) 451-457.
- [78] O. Cankur, N. Ertas, O. Y. Ataman: Determination of bismuth using on-line preconcentration by trapping on resistively heated W coil and hydride generation atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.*, **17** (2002) 603-609.

- [79] B. Dočekal, S. Gucer, A. Selecká: Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices. Part 1. Investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a molybdenum foil strip, *Spectrochim. Acta Part B*, **59** (2004) 487-495.
- [80] T. B. Massalski: *Binary Alloy Phase Diagrams*, American Society of Metals, OH, USA, 1986, (ISBN 0-87170-562-1)
- [81] Man, O.: Aplikace metody difrakce zpětně odražených elektronů v materiálovém inženýrství. Dizertační práce. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta strojního inženýrství, 2010. 129 s. Vedoucí dizertační práce prof. Ing. Jiří Švejcar, CSc.
- [82] B. Welz, G. Schlemmer, J. R. Mudakavi: Palladium nitrate–magnesium nitrate modifier for electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 5. Performance for the determination of 21 elements, *J. Anal. At. Spectrom.*, **7** (1992) 1257-1271.

8. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK A SYMBOLŮ

AAS	atomová absorpční spektrometrie
AES	atomová emisní spektrometrie
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
CF	kontinuální průtok
ČR	Česká Republika
EDS	energiově disperzní analyzátor rentgenového záření
EH QTA	odporově vyhřívaný křemenný atomizátor
EBS	difrakce zpětně odražených elektronů
ET AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
ETV	elektrotermický vaporizátor
FI	průtoková injekční analýza
GF	grafitový atomizátor
HG	technika generování hydridů
ICP	indukčně vázané plazma
LC ₅₀	střední smrtná koncentrace
LD ₅₀	střední smrtná dávka
LOAEL	nejnižší denní dávka při chronické expozici spojená s nepříznivým účinkem
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
MDF	miniaturní difúzní plamének
MIP	mikrovlnně indukované plazma
MS	hmotnostní spektrometrie
NMH	nejvyšší mezní hodnota
p.a.	stupeň čistoty chemikálií „ <i>pro analysi</i> “
PEEK	polyether-etherketon
PET	polyethylenglykoltetrefalát
PTFE	polytetrafluorethylen (teflon)
QTA	křemenný atomizátor
RfC	referenční koncentrace
RfD	referenční dávka
SEM	skenovací elektronový mikroskop
SRN	Německá Spolková Republika
THGA	příčně vyhřívaný grafitový atomizátor
U.S. EPA	Úřad pro ochranu životního prostředí Spojených Států Amerických
USA	Spojené Státy Americké
UV	ultrafialové spektrum záření
VIS	viditelné spektrum záření
VŠCHT	Vysoká škola Chemicko-technologická
WETA	elektrotermický wolframový atomizátor

9. PŘÍLOHY

9.1 Přehled aktivit vykonaných v průběhu doktorského studia

- **Příprava a složení zkoušek z předmětů:**
 - Chemie životního prostředí
 - Vzorkování
 - Moderní analytické metody
 - Odborná angličtina
- **Pedagogické působení na fakultě:**
 - výuka předmětů: Praktikum z analytické chemie I a II
- **Řešené granty a projekty:**
 - Řešitel - *FRVŠ 1054/2006*: Zavedení hydridové techniky do praktických cvičení ze stopové a ultrastopové analýzy anorganických kontaminantů.
 - Spolupracovník – *GAČR 203/06/1441*: Miniaturní kolekční zařízení pro metody atomové spektroskopie (hlavní řešitel: Doc. RNDr. Bohumil Dočekal, CSc.)
- **Ocenění:**
 - *XVIIIth Slovak Spectroscopic Conference 2006*, Spišská Nová Ves, Slovensko – ocenění za nejlepší studentskou přednášku
- **Ostatní aktivity:**
 - Absolvování kurzu s názvem: *Základy vědecké práce v Akademii věd České republiky*, ve dnech 18.-22.4. 2005 na Ústavu analytické chemie Akademie věd České Republiky v Brně.

9.2 Přehled publikační činnosti:

- **Publikace v odborném tisku:**

- P. Krejčí, B. Dočekal, Z. Hrušovská: Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices. Part 3. Investigation of collection of antimony and bismuth on a molybdenum foil strip following hydride generation, *Spectrochim. Acta, Part B*, **61**, 2006, 444-449.
- P. Krejčí, B. Dočekal: Trapping of antimony and bismuth hydrides on a molybdenum-foil strip, *Chem. Listy*, **99** (issue 14), 2005, s148-s149.

- **Příspěvky na významných konferencích:**

- P. Krejčí, B. Dočekal: Trapping of Stibine and Bismuthine on a Molybdenum-foil strip. In: *Colloquium Analytische Atomspektroskopie 20005 (CANAS 05)*, **2005**, Freiberg, Germany.
- P. Krejčí, B. Dočekal: Molybdenum-foil Strip Device for Electrothermal Collection of Hydride Forming Elements. In: *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV (CSI XXXIV)*, **2005**, Antwerp, Belgium.
- P. Krejčí, B. Dočekal: Trapping of antimony and bismuth hydrides on a molybdenum-foil strip. In: *3rd Meeting on Chemistry and Life*, **2005**, Brno, Česká Republika.
- P. Krejčí, B. Dočekal: Collection of hydride forming elements on a molybdenum-foil strip for detection by AAS. In: *IV. International Conference on Inorganic Environmental Analysis*, **2005**, Pardubice, Česká Republika.
- P. Krejčí, B. Dočekal: Electrothermal collection of hydride forming elements on a molybdenum-foil strip for detection by atomic spectrometry methods. In: *34th International Symposium on Environmental Analytical Chemistry (ISEAC 34)*, **2006**, Hamburg, Germany.
- P. Krejčí, B. Dočekal: Trapping of hydride forming elements on a molybdenum-foil strip. In: *VII European Furnace Symposium on Atomic Absorption Spectrometry, Electrothermal Vaporization and Atomization (VII EFS) and XII Solid Sampling Colloquium with Atomic Spectrometry (XII SSC)*, **2006**, St. Petersburg, Russia.
- P. Krejčí, B. Dočekal: Trapping of hydride forming elements on a molybdenum-foil strip. In: *XVIIIth Slovak Spectroscopic Conference*, **2006**, Spišská Nová Ves, Slovakia.
- P. Krejčí, B. Dočekal: Miniature metallic device for collection of hydride forming elements. In: *Soutěž Studentské tvůrčí činnosti „STUDENT 2006” a doktorská soutěž „O cenu děkana 2005 a 2006”*, **2006**, Fakulta chemická, Vysoké učení technické v Brně, Brno, Česká Republika.

- B. Dočekal, Z. Hrušovská, P. Krejčí: Investigation of mechanisms of trapping and interference effects in collection of hydride forming elements within atomizers. *In: Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXV (CSI XXXV)*, **2007**, Xiamen, China.
- P. Krejčí, B. Dočekal: Miniature device for electrothermal collection of hydride forming elements. *In: 13. Spektroskopická konference*, **2007**, Lednice, Česká Republika.
- P. Krejčí, B. Dočekal: New observations in electrothermal collection of hydride forming elements in the molybdenum-foil strip vaporizer. *In: Colloquium Analytische Atomspektroskopie 2007 (CANAS 07)*, **2007**, Konstanz, Germany.
- B. Dočekal, P. Krejčí: New observations in collection of hydride forming elements within miniature electrothermal devices. *In: XIXth Slovak-Czech Spectroscopic Conference*, **2008**, Častá -Papiernička, Slovakia.
- B. Dočekal, P. Krejčí: New observations in collection of hydride forming elements within electrothermal atomizers. *In: European Symposium on Atomic Spectrometry: Electrothermal Atomization, Vaporization and Laser Sampling 2008 (ESAS 08)*, **2008**, Weimar, Germany.

Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices. Part 3. Investigation of collection of antimony and bismuth on a molybdenum foil strip following hydride generation[☆]

Pavel Krejčí^{a,b}, Bohumil Dočekal^{b,*}, Zuzana Hrušovská^{a,b}

^a Department of Environmental Chemistry and Technology, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Purkyňova 118, CZ-61200 Brno, Czech Republic

^b Institute of Analytical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Veveří 97, CZ-61142, Brno, Czech Republic

Received 21 December 2005; accepted 9 March 2006

Available online 27 April 2006

Abstract

The interaction of stibine and bismuthine with a surface of bare and modified (Pt, Ir and Rh) molybdenum foil strips was investigated by atomic absorption spectrometry with a miniature hydrogen flame atomizer. Different trapping behavior of both analytes was observed contrary to selenium and arsenic hydrides. Maximum trapping efficiency of Sb and Bi is achieved at lower temperatures of 650–750 °C and 500–600 °C, respectively. Absence of hydrogen in argon does not affect trapping of these elements, whereas trapping of As and Se is feasible only in the presence of hydrogen. All used modifiers inhibit trapping of Bi and Sb when their amount exceeds 30 µg. Collected Sb is completely released at temperatures above 2200 °C, whereas a temperature of 1200 °C is sufficient for vaporization of Bi. Aerodynamic conditions of the injected gas near the molybdenum surface play the same role in trapping both analytes as for As and Se. Maximum trapping efficiencies are achieved at total gas flow rates of 60–70 ml min⁻¹ and with a capillary distance of 2 mm. Trapping of Sb is not influenced within the whole interferent mass range of 0–30 µg of As and Se, and 0–300 ng of Bi. Trapping of other analytes is affected by 1 to 2 orders of magnitude higher amounts of concomitant hydrides. According to thermodynamic calculations, the competitive occupation of active sites on the molybdenum surface by the AsO (g) and SbO (g) species and the formation of the inactive analyte–interferent diatomic BiSe (g) and AsSe (g) species can probably be the reason for these interference effects.

© 2006 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Bismuthine; Stibine; Hydride trapping; Molybdenum foil trap; Mutual interference

1. Introduction

An electrothermally induced collection of volatile hydride forming elements has become a simple and useful technique for pre-concentration and separation purposes in the trace and ultratrace analysis by atomic spectrometric methods [1,2], when using conventional graphite atomizers and various, mostly laboratory made, electrothermal devices [2–6]. Recently, we have reported on capability of trapping of arsenic and selenium

hydrides within miniature devices based on electrographite rod [7] and molybdenum foil [8]. General hydride trapping mechanism was observed in both devices at elevated temperatures above 1000 °C. As documented by comparing data in the preceding papers [7,8], the trapping process probably consists of two steps. The first one is the decomposition of hydride by hydrogen radicals produced in the reaction of hydrogen with traces of oxygen [9], while the subsequent step is the adsorption of intermediate decomposition products on the activated surface of the trap. Evidently, it is of a great interest to extend the recent study and focus further investigation on trapping behavior of other volatile hydride forming elements such as Sb and Bi in order to provide complementary data, which can be useful in practical applications of this technique.

Obviously, the efficiency of trapping of hydride forming elements within electrothermal devices might suffer from

[☆] This paper was presented at the Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV, held in Antwerp, Belgium, 4–9 September 2005 and is published in the special issue of Spectrochimica Acta Part B, dedicated to that conference.

* Corresponding author. Tel.: +42 532290246; fax: +42 541212113.

E-mail address: docekal@iach.cz (B. Dočekal).

mutual interference of all co-generated volatile hydrides released from the sample solution together with the analyte hydride. The co-generated interferent hydrides can compete in both processes mentioned above. To the best of our knowledge, these effects have not yet been systematically studied with metallic surfaces, such as molybdenum, tungsten, etc. Therefore, it is very useful to study potential trapping interference effects on molybdenum foil. This investigation can provide additional information to that obtained with the bare and modified graphite surface [10], and thus it can shed light on general processes of trapping and mutual interference effects.

The aim of this paper is to report on results of the study of interactions of bismuthine and stibine with surface of the bare and modified (Pt, Ir and Rh) molybdenum surface, and results obtained in the study of mutual trapping interference effects of hydrides co-generated simultaneously from 1 molar hydrochloric acid in all combinations of four elements (As, Bi, Sb and Se) investigated.

2. Experimental

2.1. Reagents and samples

The stock standard solutions (1 mg ml^{-1}) of antimony (III), arsenic (III), bismuth (III) and selenium (IV) were prepared by dissolving pro analysi grade potassium antimony (III) oxide tartrate hemihydrate (product no. 108092, Merck, Darmstadt Germany), As_2O_3 (Lachema, Brno, Czech Republic), Bi_2O_3 (Lachema) and SeO_2 (Lachema) in 1 mol l^{-1} hydrochloric acid. Standard solutions of As and Sb were stabilized in the lower valence state (III) with ascorbic acid and potassium iodide at concentration of 0.05% m/v and 0.03% m/v, respectively. Other reagents, such as solutions of modifiers (Ir, Pt and Rh) at metal concentration of 1 g l^{-1} , 0.5% m/v solution of sodium tetrahydroborate in 0.4% m/v sodium hydroxide, 1 mol l^{-1} hydrochloric acid, high purity water, and 4.6 (99.996% v/v) grade argon and 2.8 (99.8% v/v) grade hydrogen gasses, were the same as specified in Part 1 [8].

2.2. Instrumentation and procedures

A Perkin-Elmer (Norwalk, USA) model 3110 atomic absorption spectrometer equipped with a deuterium background correction system was employed in this study. Photron Super Lamps® (Photron, Victoria, Australia) of As, Bi, Sb and Se were used as specific radiation sources. Spectrometric measurements were performed at Bi 223.1 nm and Sb 217.6 nm lines with a 0.2 nm bandpass, and at As 193.7 nm and Se 196.0 nm lines with a 0.7 nm bandpass.

The miniature molybdenum strip device for electrothermal-induced collection of hydrides and their subsequent release is detailed in the previous Part 1 [8]. In order to improve the sensitivity of the measurement up to four times, the cylindrical quartz torch (i.d. 9.5 mm), supporting the hydrogen diffusion flame, was equipped in the upper end of the torch with a laboratory-made quartz T-tube, single-slot burner head. A miniature hydrogen diffusion flame was burning above the

29 mm long and 2 mm wide slot, thus forming a simple atomizer. The flame was supported by the gas mixture of hydrogen and argon at a flow rate of 215 ml min^{-1} and 800 ml min^{-1} , respectively. The same controller and two pyrometer systems, as specified in Part 1 [8], were employed in trapping experiments for achieving the required temperature and for simultaneous measurement of the actual temperature of the heated part of the strip. Uncertainty of temperature measurement reached 5% at maximum. Molybdenum foils were modified on the inner surface in the center of the strip by stepwise manual dispensing and drying of $10 \mu\text{l}$ portions of a modifier solution (1 mg ml^{-1}). Prior to the trapping experiments, the deposited modifier was reduced to metallic form in argon–hydrogen atmosphere by increasing stepwise the temperature up to 1200°C .

A laboratory made flow injection hydride generation system was of the similar design and parameters as reported in Part 1 [8]. The generation system was based on a 3-channel peristaltic pump, PTFE-reaction loop and gas–liquid separator with a forced outlet for liquid phase and with a PTFE-filter in an outlet for gaseous phase. The flow rates were 1.1, 3.6 and 5.0 ml min^{-1} for 0.5% m/v NaBH_4 solution, sample solution in 1 mol l^{-1} HCl and waste solution, respectively. The sample channel was equipped with a Knauer (Berlin, Germany) 6-port injection valve made of PEEK with a $100 \mu\text{l}$ sampling loop for performing flow injection of the sample solution. Argon was introduced in two channels, upstream of the reaction loop as reaction gas at a flow rate of 55 ml min^{-1} and into the gas–liquid separator as stripping gas at a flow rate of 10 ml min^{-1} . Contribution of chemically generated hydrogen to the total gas flow rate was 12 ml min^{-1} . The gaseous hydrides were directed perpendicularly towards the center of the bent part of the molybdenum foil via a wide bore (0.53 mm id) quartz GC-capillary. Unless otherwise stated the distance of the capillary orifice and the foil surface was 2 mm.

A twin channel hydride generation system was used in interference experiments [10]. It was based on two identical separate channels (same as described above) for independent generation and simultaneous introduction of analyte and interferent hydrides onto the surface of the molybdenum strip. Streams of gaseous phase from both channels were joined before entering the introduction capillary.

The temperature program of trapping and subsequent vaporization procedure is specified in Table 1. The peristaltic pump was activated and all flow rates were stabilized before starting the trapping step. The selected temperature of the strip was reached within the first step. The outlet of the gas–liquid separator was switched to the sampling capillary in the second step. Aliquots of 0.1 ml of sample solution (1 mol l^{-1} HCl), containing analyte and/or interferent, were delivered into the reaction loop instead of the blank solution by manually switching the sampling loop of the injection valve. The trapping behavior was estimated from atomic absorption spectrometry signals of the collected analyte that was vaporized in the step 5. Absolute limits of detection of 0.3 ng Sb, 0.2 ng Bi, 1.1 ng As and 1.3 ng Se were found when evaluating fluctuations of

Table 1
Temperature program for trapping and vaporization of the collected analyte

Step	Temperature/°C	Heating time/s
1 Temperature stabilization	Variable ^a	10
2 Sample injection	Variable ^a	1
3 Hydride trapping	Variable ^a	40
4 Pre-atomization conditioning	25	10
5 Vaporization, read command	Variable ^b	0.4
6 Cooling down	25	20

^a Trapping temperature 250–1400 °C. Optimum trapping temperature ranges were 650–750 °C for Sb, 500–600 °C for Bi and 1100–1200 °C for As and Se.

^b Vaporization temperature 1100–2400 °C. Optimum vaporization temperatures were 2200 °C for Sb, 1200 °C for Bi and 2400 °C for As and Se. Measurement of vaporization signals—reading time 1 s.

overall blanks (standard deviation of peak height absorbance readings of 0.003) and applying 3 s-criterion.

2.3. Thermodynamic calculations

Thermodynamic calculations were carried out in order to assess potential interference effects. The Chemeq[®] software, created at the Institute of Chemical Technology (ICT, Prague, Czech Republic) [11], was used for calculation of the composition of multi-component, multi-phase chemical equilibrium, based on convergence to minimum of Gibbs enthalpy ($\Delta G_{\min}$) of the reaction system. Gaseous species considered in the system under conditions applied were: O₂, O, H₂, H, Ar, N₂, H₂O, Sb_{n=1 to 4}, SbH₃, SbO, Sb₄O₆, Bi_{n=1 to 4}, BiH₃, BiO, Bi₂O, Bi₂O₃, Bi₃O₄, Bi₄O₆, As_{n=1 to 4}, AsH₃, AsH₂, AsH, AsO, As₄O₆, Se_{n=1 to 8}, SeO, SeO₂, SeH₂, SeH, and analyte–interferent species SbSe, AsSe, Sb₂As₂, SbAs₃, AsSb₃, BiSe. Unfortunately, thermodynamic data for systems As–Bi and As–Sb have not yet been available in the literature. Therefore, the related calculations could not be carried out. The initial amounts of basic components were 6.2×10^{-3} mol Ar, 1.1×10^{-3} mol H₂ and 1.3×10^{-6} mol O₂, which relates to input of oxygen impurity of 0.03 ml min^{−1} found in solutions in the apparatus at the reaction point [9]. Specific values of amounts of all analytes 8×10^{-11} mol Sb (10 ng), 2×10^{-11} mol Bi (5 ng), 3×10^{-10} mol Se (25 ng) and 3×10^{-10} mol As (25 ng), and variable amounts of interferents of 0, 10, 30, 100, 300, 1000, 3000, 10 000 and 30 000 ng were taken into account in all meaningful combinations.

3. Results and discussion

3.1. Influence of trapping temperature and presence of hydrogen in the sheathing gas during the trapping step

The influence of the molybdenum foil temperature and concentration of hydrogen in the gaseous phase on trapping behavior of Bi and Sb were investigated. Dependence of the signal of the collected analyte on the trapping temperature is shown in Fig. 1 for a bare molybdenum surface and argon–hydrogen atmosphere of the flame supporting gas mixture. Maximum trapping efficiencies were found for Bi and Sb in the temperature ranges of 500–600 °C and 650–750 °C, respec-

tively. These optimum temperatures are approximately 300–500 °C lower than those found for As and Se (1100–1200 °C) in the same device [8]. For comparison, trapping curves of As and Se are also included in Fig. 1. Different trapping behavior of Bi and Sb can be also documented by influence of hydrogen in the gaseous phase during the trapping step. Contrary to As and Se, hydrogen does not affect the trapping of Bi and Sb, when admixed into the argon gas during the trapping step with the flow rate ranging from chemically generated (12 ml min^{−1} H₂) to the rate related to the composition of the flame supporting gas mixture (215 ml min^{−1} H₂). The same curves, as depicted in Fig. 1, were obtained for these analytes irrespective of the concentration of hydrogen in the gaseous phase. Further, when the total hydrogen flow rate decreased below 40 ml min^{−1}, collection yield of As and Se was significantly reduced, approaching zero. This is probably due to the reaction of the molybdenum surface with traces of oxygen and water vapor present as impurities in the gaseous phase. At elevated temperatures above 1000 °C, molybdenum surface is activated by hydrogen, so that it is capable of efficient trapping of hydrides of As and Se.

3.2. Influence of foil modification

Capability of trapping stibine and bismuthine on a modified surface of the molybdenum trap was also investigated. Rhodium, platinum and iridium were chosen as permanent modifiers and were introduced stepwise on the surface in amounts of 10, 30, 100 and 200 µg. Significant depletion of signals of collected Bi and Sb was observed when the amount of any modifier used exceeded 30 µg. An example of the influence of the mass of the rhodium modifier on the trapping behavior of Bi is shown in Fig. 2. Evidently, all the modifiers examined in this study inhibit the interaction of both analytes with active sites on the molybdenum surface. In contrast, these modifiers, as documented in Part I [8], do not significantly affect trapping of As and Se on the molybdenum surface. The maximum trapping efficiency of As and Se was independent of the

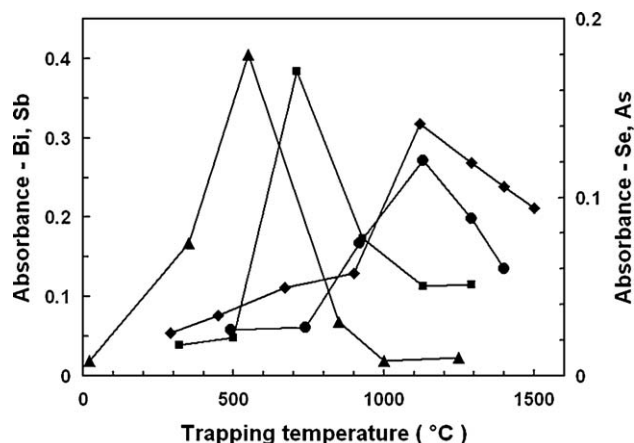


Fig. 1. Trapping curves of 5 ng Bi (▲), 10 ng Sb (■), 10 ng As (◆) and 10 ng Se (●) on the bare molybdenum strip in the presence of hydrogen in the gaseous phase (215 ml min^{−1}). Temperatures of 1200 °C, 2200 °C, 2400 °C and 2400 °C were applied for vaporization of Bi, Sb, As and Se, respectively.

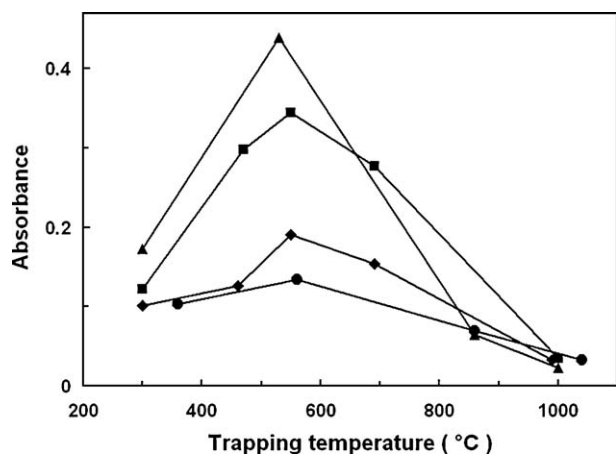


Fig. 2. Trapping curves of 5 ng Bi for the molybdenum strip treated with 0- (▲), 10- (■), 30- (◆) and 100- (●) μg Rh. A temperature of 1200 °C was applied for vaporization.

modifier amount applied in the range from 0 to 200 μg . Their signal profiles were higher, more reproducible and symmetrical when increasing modifier amount.

3.3. Trapping isotherms

Trapping isotherms for stibine and bismuthine were measured with the bare strip in the optimum trapping temperature ranges, at temperatures of 710 °C and 570 °C, respectively, in order to estimate collection capacity of the foil surface. The isotherm of Sb was very close to the linear fit (correlation coefficient was better than 0.98) up to analyte mass of 25 ng Sb (see Fig. 3). As mentioned in the previous Part 1 [8], the isotherms of As and Se (shown also in Fig. 3 for comparison) were also very close to the linear fit even at analyte mass of 100 ng. To the contrary, the isotherm of Bi (measured at a prominent line with reduced sensitivity) exhibited a remarkable curvature indicating a lower trapping capacity. The isotherm was linear approximately up to 15 ng Bi. This observation documents that the trapping process of Bi differs from those of As, Sb and Se. Nevertheless, it can be concluded that the trapping capacity of the foil surface is relatively high and adequate for analytical purposes in the determination of these analytes at the trace element level.

3.4. Influence of carrier gas flow rate and capillary distance

Preliminary experiments proved that the overall efficiency of generation of both hydrides and their transport into the trapping chamber is independent of the injection gas flow rate between the minimum and the maximum achievable rates of 40 ml min^{-1} and 260 ml min^{-1} . A similar behavior was observed for arsenic and selenium hydrides, as mentioned in Part 1 [8]. The maximum trapping efficiency was also reached at a flow rate close to 70 ml min^{-1} , and at a distance of 2 mm between the tip of the introduction capillary and the foil surface. Obviously, aerodynamic conditions prevailing near the capillary orifice and the molybdenum foil during the trapping step play the same role in trapping of all analytes studied.

3.5. Vaporization of trapped analytes

Vaporization experiments showed that collected Sb is completely released at temperatures above 2200 °C. It is also bonded strongly to the molybdenum surface as As and Se (see Part 1 [8] for details). To the contrary, Bi exhibited a different behavior. A relatively low temperature of 1200 °C was sufficient for achieving a complete vaporization of trapped Bi. Probably, the conversion of the trapped Bi to the hydride form is in analogy responsible for the vaporization of Bi, as documented by Cankur et al. for releasing Bi from tungsten coil surface [6].

The heating vaporization pulse should be very short to prevent losses of the analyte on the inner quartz wall of the trap chamber and to perform efficient transport of the analyte into the diffusion flame. In the present experimental arrangement, the optimum heating pulse was found to be 0.4 s in duration (see Table 1).

3.6. Mutual trapping interference effects

Potential mutual interference effects in trapping on the molybdenum foil were studied in all combinations of four elements co-generated from 1 molar hydrochloric acid by using a twin channel system. The analytes at a mass level of 25 ng As, 5 ng Bi, 10 ng Sb and 25 ng Se were generated as hydrides and trapped in the optimum collection temperature range, at the temperature of 1220 °C, 550 °C, 740 °C and 1120 °C, respectively. Interferent hydrides were generated in the second separate channel. Except for Bi, the mass of an interferent was varied in the range of 0–30 μg . The applicable mass of Bi was only limited to the range of 0–300 ng Bi due to the formation of a precipitate during the hydride generation at higher interferent concentrations. Preliminary experiments in continuous mode of hydride generation without trapping procedure proved that miniature hydrogen diffusion flame is robust for mutual atomization interference effects at analyte and interferent concentration levels applied. Hence any relative change in analyte signal can be attributed to effects of interferent during

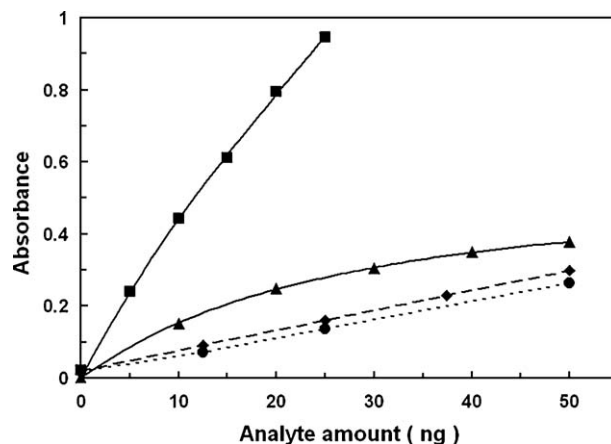


Fig. 3. Trapping isotherms of Bi (▲), Sb (■), As (◆) and Se (●) measured at temperatures of 570 °C, 710 °C, 1140 °C and 1180 °C, respectively. Temperatures of 1200 °C, 2200 °C, 2400 °C and 2400 °C were applied for vaporization of Bi, Sb, As and Se, respectively.

the trapping process. The influence of interferents is presented in Figs. 4A–C. Dotted lines in these graphs represent tolerance limits. These limits were defined as the maximum tolerable bias, which corresponds to the 10% relative deviation of the respective signal recorded in the presence of an interferent

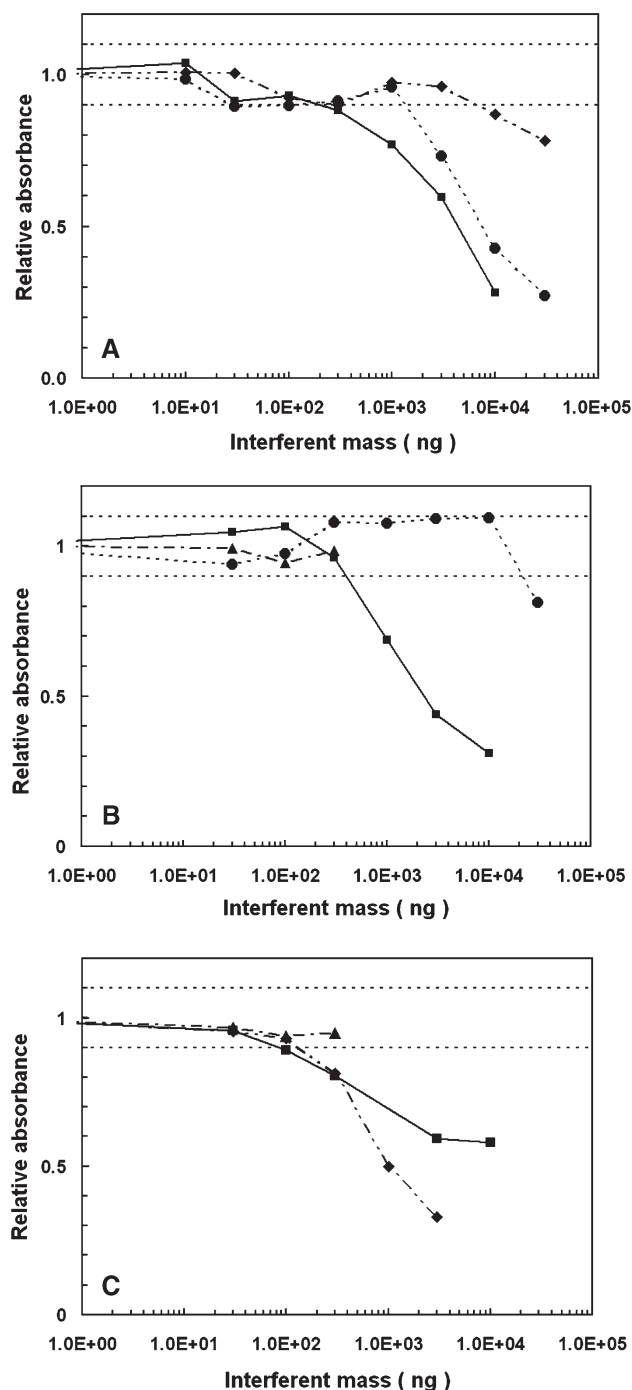


Fig. 4. (A) Interference of As (◆), Sb (■) and Se (●) on trapping of 5 ng Bi at a temperature of 550 °C. A temperature of 1200 °C was applied for vaporization. (B) Interference of Bi (▲), Sb (■) and Se (●) on trapping of 25 ng As at a temperature of 1220 °C. A temperature of 2400 °C was applied for vaporization. (C) Interference of As (◆), Bi (▲) and Sb (■) on trapping of 25 ng Se at a temperature of 1120 °C. A temperature of 2400 °C was applied for vaporization. Dotted lines represent 10% tolerance limit.

from that signal obtained in the absence of an interferent. Results found within this interval are assumed to relate to non-interfering conditions.

Antimony as the analyte is not affected by As, Bi and Se within the whole interferent mass range applied. According to the thermodynamic calculations, Sb exhibits an extraordinary affinity for oxygen, so that the SbO (g) component prevails in these analyte–interferent systems at 740 °C, irrespective of the mass of the interferent. Evidently, this component manifests a strong adsorption affinity to the molybdenum surface. For the arsenic interferent, SbAs₃ (g) and SbAs (g) components contain 1% of the total analyte amount each at 30 µg As. Thus, the interference due to the formation of interelement Sb–As compounds is negligible. Data for Sb–Bi system are not available. Nevertheless, Bi (g) and Bi₂ (g) components can be expected as the main interferent species in analogy to other bismuth systems. Collection of these species is negligible at a temperature of 740 °C. Distribution of selenium interferent species does not change within the whole mass range. Consequently, Bi and Se do not significantly influence the trapping process of Sb.

Bismuth as the analyte is affected by As, Sb and Se when the mass of an interferent exceeds 1 µg As, 300 ng Sb and 1 µg Se (Fig. 4A). According to the thermodynamic calculations, the species Bi (g) and Bi₂ (g) predominate at temperatures of 500–600 °C, so that these species are probably adsorbed on the molybdenum surface. This is in a good agreement with the vaporization behavior of the trapped analyte mentioned in the previous section. In the system Bi–Se, the diatomic component BiSe (g) seems to be the main component of Bi in this temperature range when the amount of Se exceeds 3 µg Se. Consequently, the interference effect of Se can be attributed to the formation of this compound that is not trapped. Unfortunately, thermodynamic data for the systems Bi–As and Bi–Sb are not available in the literature, thus it is not possible to draw any conclusion on the interference effects of As and Sb.

Arsenic as the analyte is not affected by Bi in the whole mass range (Fig. 4B). Selenium as the interferent reduces at 30 µg Se slightly the signal of As below the tolerable value. In addition, Sb reduces the signal of As, when its amount is higher than 300 ng Sb. According to the thermodynamic calculations, the AsO (g) and As (g) components significantly predominate irrespective of the amount of all interferents at 1200 °C, the latter one forming approximately a 10% fraction of the total content of As. One can suppose that AsO (g) is the component trapped in the interaction with molybdenum. When the high amount of Se is present (30 µg Se), the diatomic AsSe (g) component fraction amounts to several percent. Thus, a slight interference of Se can be caused by a loss of this gaseous component during the trapping step. Distribution of Se among various species indicates that the Se₂ (g) component might also interfere with AsO (g) by occupying the active sites on the molybdenum surface. In the As–Sb system, SbO (g) is the most predominant interferent component (>99%) at a temperature of 1200 °C, so that the strong interference can be attributed to competitive reactions of the analyte AsO (g) and the interferent SbO (g) species with the activated molybdenum surface.

Selenium as the analyte is not affected by Bi in the whole mass range (Fig. 4C). As and Sb interfere when the mass of an interferent exceeds 100 ng. According to the thermodynamic calculations, distribution of Se among the species of Se does not significantly change at temperatures close to 1100 °C within the whole interferent mass range. It is difficult to recognize which species of Se are trapped in the interaction with the molybdenum surface. Probably, intermediate elemental species might be the adsorbed ones. When increasing the amount of the arsenic interferent, the percentage of the AsO (g) component decreases and the percentage of the As₂ (g) component increases. The latter component predominates above 300 ng As. Nevertheless, concentration of the AsO (g) component increases even when its fraction decreases with the increasing total amount of As introduced. Interference of As can be attributed to the occupation of the active molybdenum surface by both As₂ (g) and AsO (g) species. In the Se–Sb system, the distribution of Sb species is not significantly influenced by the amount of the interferent. The SbO (g) component is the main component at a temperature of 1100 °C in the whole mass range applied, so that this component might interfere by saturating the active sites of the molybdenum foil even at this temperature.

Acknowledgements

This work was supported by The Grant Agency of the Academy of Sciences of the Czech Republic (Project No. A400310507) and by the Ministry of Education, Youth, and Sports of the Czech Republic (Project No. G6/919/2005 of FRVS). The authors thank their colleagues from the Institute of Analytical Chemistry ASCR, Mr. J. Kratzer for helpful assistance in thermodynamic calculations and Dr. J. Dědina and his co-workers Dr. T. Matoušek, Mrs. V. Korunová and Dr. M. Vobecký for stimulating and critical comments during the experimental work and the preparation of the manuscript.

References

- [1] J. Dědina, D.L. Tsalev, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley, Chichester, 1995, pp. 56–60.
- [2] H. Matusiewicz, R.E. Sturgeon, Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace, *Spectrochim. Acta Part B* 51 (1996) 377–397.
- [3] P. Niedzielski, M. Siepak, Determination of Sb (III) and Sb (V) in water samples by hydride generation atomic absorption spectrometry with in-situ trapping in a graphite tube, *Anal. Lett.* 36 (2003) 971–986.
- [4] F. Barbosa Jr., S. Simião de Souza, F.J. Krug, In situ trapping of selenium hydride in rhodium-coated tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 382–388.
- [5] H. Matusiewicz, M. Kopras, Simultaneous determination of hydride forming elements (As, Bi, Ge, Sb, Se) and Hg in biological and environmental reference materials by electrothermal vaporisation-microwave induced plasma-optical emission spectrometry with their in situ trapping in a graphite furnace, *J. Anal. At. Spectrom.* 18 (2003) 1415–1425.
- [6] O. Cankur, N. Ertaş, O.Y. Ataman, Determination of bismuth using on-line preconcentration by trapping on resistively heated W coil and hydride generation atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 17 (2002) 603–609.
- [7] B. Dočekal, Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices: part 2. Investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a surface and in a cavity of a graphite rod, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 497–503.
- [8] B. Dočekal, S. Gucer, A. Selecká, Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices: part 1. Investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a molybdenum foil strip, *Spectrochim. Acta Part B* 59 (2004) 487–495.
- [9] A. D'Ulivo, L. Lampugnani, J. Dědina, Effect of contamination by oxygen at trace level in miniature flame hydride atomisers, *J. Anal. At. Spectrom.* 20 (2005) 40–45.
- [10] Z. Hrušová, B. Dočekal, Mutual interference effects of arsenic, antimony and bismuth hydrides in trapping of selenium hydride within an iridium-modified transversally-heated graphite tube atomiser, in: R. Van Grieken (Ed.), *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV*, Book of Abstracts, Antwerp, Belgium, 2005, p. 276.
- [11] J. Leitner, P. Vonka, P. Chuchvalec, Software Chemeq®, Institute of Chemical Technology (ICT), Prague, Czech Republic, 1995.

9.3 Životopis

Jméno a příjmení: Ing. Pavel Krejčí

Kontakt: krejci-p@fch.vutbr.cz

Vzdělání:

1999 – 2004 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická,
obor Chemie a technologie ochrany životního prostředí,
datum státní závěrečné zkoušky: 17.6.2004, udělen titul Ing.

2004 - doposud student kombinované formy doktorského studijního programu Chemie
a technologie ochrany životního prostředí na Fakultě chemické
Vysokého učení technického v Brně.
Téma dizertační práce: Studium miniaturních zařízení pro kolekci
hydridotvorných prvků v atomové spektroskopii.
Vedoucí dizertační práce: Doc.RNDr. Bohumil Dočekal, CSc.

Pracovní zkušenosti:

2004 – 2007 odborný pracovník vědy a výzkumu na Ústavu analytické chemie
Akademie věd České Republiky v Brně, Útvar analytiky životního
prostředí - Laboratoř stopové prvkové analýzy.

2007 – doposud vědecko – výzkumný pracovník, VOP-026 Šternberk, divize VTÚO
Brno, oddělení perzistence.