

UNIVERZITA KARLOVA  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Linda Sagapova

OPTIMALIZACE PODMÍNEK CHEMICKÉHO  
GENEROVÁNÍ A ATOMIZACE TĚKAVÝCH SPECIÍ  
KADMIA PRO ATOMOVOU ABSORPČNÍ SPEKTROMETRII

Optimization of chemical generation and subsequent atomization  
of volatile cadmium species for atomic absorption spectrometry

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jan Kratzer, Ph.D.

Praha 2019

---

Tato diplomová práce vznikla na Ústavu analytické chemie AV ČR, na jeho detašovaném pracovišti Oddělení stopové prvkové analýzy v Praze. Práce byla finančně podporována výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR (projekt RVO:68081715) a Grantovou agenturou ČR (projekt č. 18-01116S). Konzultanty této práce byli RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D. a RNDr. Stanislav Musil, Ph.D.

## Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 10. května 2019.

## Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala všem, kteří mi pomáhali s vypracováním diplomové práce.

Zejména svému školiteli RNDr. Janu Kratzerovi, Ph.D. za odborné vedení, vstřícnost, cenné rady, připomínky a hlavně trpělivost. Dále bych chtěla poděkovat RNDr. Jakubu Hraníčkoví, Ph.D. za pomoc a rady k dané oblasti, RNDr. Stanislavu Musilovi, Ph.D. za pomoc při měřeních s generátorem těkavých sloučenin přechodných kovů, RNDr. Tomáši Matouškovi, Ph.D. za pomoc při analýzách na ICP-MS a v neposlední řadě také všem členům oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR.

Také bych ráda poděkovala své rodině a blízkým za podporu během celého studia.

---

## Abstrakt

Cílem této diplomové práce byla optimalizace podmínek generování a atomizace těkavé formy kadmia pro stanovení jeho stopových koncentrací metodou generování těkavých sloučenin (VCG) s detekcí atomovou absorpční spektrometrií (AAS). Byly testovány tři různé konstrukce generátorů těkavých sloučenin. Jednalo se o konvenční hydridový generátor v uspořádání průtokové injekční analýzy (FIA), dávkový generátor a generátor těkavých sloučenin přechodných kovů. Účinnost generování Cd za optimálních podmínek v konvenčním generátoru ve FIA uspořádání dosahovala pouze 4 %. Odstranění kyslíku rozpuštěného v reagentech vedlo ke zvýšení účinnosti generování Cd v tomto systému na 12 %. Nejvyšší účinnosti generování Cd (54 %) bylo dosaženo v generátoru těkavých sloučenin přechodných kovů. V tomto experimentálním uspořádání aparatury bylo dosaženo meze detekce  $0,07 \text{ ng ml}^{-1}$  Cd a citlivosti  $3,2 \text{ s ng}^{-1}$  Cd. Dále bylo prokázáno, že generovanou těkavou formou jsou volné atomy Cd a to ve všech testovaných upořádáních.

### Klíčová slova

atomová absorpční spektrometrie, kadmium, generování těkavých sloučenin, atomizace těkavých sloučenin

---

## Abstract

Generation and atomization of cadmium volatile compounds was optimized in this work in order to determine trace Cd concentration levels by volatile compound generation (VCG) with subsequent detection by atomic absorption spectrometry (AAS). Three designs of volatile compound generators have been tested including a conventional hydride generator in flow injection analysis (FIA) mode, a batch generator as well as a generator of volatile compounds of transition metals. The generation efficiency of Cd species was quantified as low as 4 % in the conventional hydride generator. Providing that dissolved oxygen was removed from the reaction solutions, the generation efficiency of Cd increased to 12 % in the same experimental arrangement. The highest Cd generation efficiency of 54 % was reached in the generator of volatile compounds of transition metals. In this set up a detection limit of  $0.07 \text{ ng ml}^{-1}$  Cd and a sensitivity of  $3.2 \text{ s ng}^{-1}$  Cd, respectively, were reached. Moreover, the structure of the volatile Cd species generated was identified as free atoms in all experimental arrangements of the generators investigated.

## Keywords

atomic absorption spectrometry, cadmium, generation of volatile compounds, atomization of volatile compounds

---

## Seznam zkratk a symbolů

AAS – atomová absorpční spektrometrie

AES – atomová emisní spektrometrie

AFS – atomová fluorescenční spektrometrie

DDTC – diethyldithiokarbamát sodný

EDL – bezelektrodová výbojka

EcVCG – elektrochemické generování těkavých sloučenin

ETAAS – elektrotermická atomová absorpční spektrometrie

FAAS – plamenová atomová absorpční spektrometrie

FIA – průtoková injekční analýza

FIT – flame in tube atomizer – atomizátor typu plamínek v křemenné trubici

HCL – výbojka s dutou katodou

HG-AAS – atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů

HG – generování hydridů

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-OES – optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

LOD – mez detekce

LOQ – mez stanovitelnosti

MMQTA – multiple microflame quartz tube atomizer – křemenný multiatomizátor

M – mol dm<sup>-3</sup>

PP – polypropylen

PTFE – polytetrafluorethylen

QTA – křemenný atomizátor

TRIS – tris(hydroxymethyl)aminomethan

UV-PVG – fotochemické generování hydridů

VCG – generování těkavých sloučenin

---

## Obsah

Seznam zkratk a symbolů .....	- 6 -
1. Úvod .....	- 9 -
1.1 Cíle práce .....	- 9 -
2. Teoretická část.....	- 10 -
2.1 Kadmium.....	- 10 -
2.2 Atomová absorpční spektrometrie.....	- 11 -
2.3 Technika generování těkavých sloučenin.....	- 13 -
2.3.1 Chemické generování kadmia .....	- 13 -
2.3.2 Elektrochemické generování kadmia .....	- 16 -
2.3.3 Fotochemické generování .....	- 17 -
2.4 Atomizace těkavých specií v AAS .....	- 18 -
3. Experimentální část.....	- 21 -
3.1 Chemikálie .....	- 21 -
3.2 Přístroje .....	- 22 -
3.3 Uspořádání generátorů těkavých sloučenin.....	- 23 -
3.3.1 Konvenční generátor ve FIA uspořádání.....	- 23 -
3.3.2 Dávkové uspořádání .....	- 26 -
3.3.3 Generátor těkavých sloučenin přechodných kovů.....	- 26 -
3.4 Stanovení účinnosti generování .....	- 29 -
4. Výsledková část.....	- 30 -
4.1 Konvenční hydridový generátor ve FIA uspořádání .....	- 30 -
4.1.1 Optimalizace koncentrace $\text{NaBH}_4$ .....	- 30 -
4.1.2 Optimalizace koncentrace KOH.....	- 31 -
4.1.3 Optimalizace koncentrace HCl.....	- 32 -
4.1.4 Optimalizace průtoku argonu .....	- 33 -
4.1.5 Optimalizace atomizační teploty .....	- 34 -
4.1.6 Vliv vzduchu .....	- 35 -
4.1.7 Vliv filtru a sušící trubice.....	- 36 -
4.1.8 Vliv reakční cívky .....	- 37 -
4.1.9 Vliv separátoru fázi s fritou.....	- 38 -

---

4.1.10	Interference kyslíku.....	- 38 -
4.1.11	Opakovatelnost měření.....	- 41 -
4.1.12	Chlorid cínatý jako redukční činidlo .....	- 42 -
4.1.13	Vliv aditiv.....	- 43 -
4.1.14	VCG v prostředí TRIS pufru .....	- 43 -
4.2	Dávkové uspořádání.....	- 43 -
4.3	Generátor těkavých sloučenin přechodných kovů.....	- 46 -
4.3.1	Optimalizace průtoku nosného plynu.....	- 47 -
4.3.2	Optimalizace koncentrace HCl jako modifikátoru .....	- 47 -
4.3.3	Vliv Tritonu a Antifoamu B .....	- 48 -
4.3.4	Vliv probublávání argonem.....	- 50 -
4.3.5	Vliv mlžné komory.....	- 50 -
4.4	Analytické charakteristiky.....	- 52 -
4.4.1	Kalibrační závislosti v konvenčním hydridovém generátoru .....	- 52 -
4.4.2	Kalibrační závislost v generátoru těkavých sloučenin přechodných kovů.....	- 54 -
4.5	Účinnost generování.....	- 55 -
5.	Závěr.....	- 59 -
6.	Použitá literatura .....	- 61 -

# 1. Úvod

## 1.1 Cíle práce

- Optimalizace podmínek generování těkavé formy kadmia technikou generování těkavých sloučenin (VCG) s detekcí atomovou absorpční spektrometrií (AAS) včetně porovnání tří různých konstrukcí generátorů těkavých sloučenin.
- Optimalizace podmínek atomizace těkavé formy kadmia ve vyhřívaném křemenném atomizátoru pro jeho stanovení technikou VCG-AAS.
- Kvantifikace účinnosti generování těkavé formy Cd v různých uspořádáních aparatury a určení analytických charakteristik.
- Provedení experimentů vedoucí k pochopení mechanismů dějů probíhajících v generátoru/ atomizátoru a k objasnění struktury generované těkavé sloučeniny.

## 2. Teoretická část

### 2.1 Kadmium

Kadmium patří mezi prvky, jež se v přírodě nevyskytují v elementární formě, přičemž jeho výskyt v zemské kůře je poměrně nízký. Jedná se o měkký modravě bílý kov, který je v mnoha ohledech podobný zinku a také se získává jako vedlejší produkt při zpracování zinečnatých rud [1]. Ložiska rud obsahující kadmium jsou většinou nedostatečně koncentrována a tak není možná jeho přímá těžba. Tento kov můžeme nejčastěji najít v sulfidech zinku, mědi a olova [2,3]. Kadmium vytváří řadu sloučenin, ve kterých je přítomno v oxidačním stupni +II, jako jednomocné se vyskytuje velice vzácně. Za zmínku stojí atypické chování kadmia v roztocích sloučenin zlata, jelikož jako jediný z neušlechtilých kovů neredukuje zlato v elementární formě, ale jako sloučeninu  $Cd_3Au$  [4].

Kadmium díky své podobnosti se zinkem a ostatními esenciálními kovy vstupuje v lidském organismu do metabolických drah a enzymatických reakcí místo těchto esenciálních prvků, což má za následek, že biochemické pochody v organismu proběhnou jinak než by měly, či neproběhnou vůbec. V obou případech může dojít k poškození organismu. Byla prokázána karcinogenita i teratogenita tohoto prvku. Dále závažně narušuje činnost imunitního a kardiovaskulárního systému, poškozuje ledviny i kostní tkáň [5]. Kadmium je vysoce toxický a kumulativní prvek, jeho toxicita vedla k hledání alternativních průmyslových materiálů a zvýšila úsilí o recyklaci výrobků obsahujících kadmium.

Kadmium a jeho slitiny se používají v polovodičovém průmyslu, laboratorních přístrojích a v pájecích kovech [5]. Využívá se i v ochranných nátěrech proti korozi jiných kovů a při galvanickém pokovování či jako stabilizátor plastických hmot (PVC). Asi nejznámější použití kadmia je v nikl-kadmiových akumulátorech, kde slouží jako záporná elektroda [2,6].

Z důvodu již zmíněné toxicity a nebezpečnosti vzhledem k životnímu prostředí, kterou sloučeniny kadmia představují, existuje velká poptávka po přesných a rychlých analytických technikách pro stanovení kadmia na stopových a ultrastopových úrovních ve vzorcích biologických, klinických aj. Pro tyto účely se nejčastěji používají

instrumentální techniky, zejména ty spektrometrické, jako jsou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), atomová absorpční (AAS) a fluorescenční spektrometrie (AFS) či optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES). Tyto spektrometrické detektory jsou velmi dobře kompatibilní s technikou generování těkavých sloučenin (VCG). Jedná se o derivatizační metodu, díky které je možné převést analyt na těkavou sloučeninu, přičemž účinnost zavedení analytu do spektrometrického detektoru v těkavé formě je zpravidla výrazně vyšší (dosahující 100%) než v případě použití konvenčních technik (např. zmlžování kapalného vzorku). Avšak právě v případě kadmia jako analytu uvádí literatura řadu nesrovnalostí a rozporů, co se týče účinnosti generování těkavé sloučeniny/sloučenin Cd, jejich struktury i optimálních experimentálních podmínek. Důvodem je pravděpodobně nestabilita generované těkavé formy Cd, její neschopnost oddělení z roztoku a ztráty při transportu do spektrometrického detektoru [7,8].

## 2.2 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) se řadí mezi nejvíce používané spektrometrické metody ve stopové a ultrastopové prvkové analýze. Princip této techniky spočívá v absorpci záření volnými atomy analytu v základním stavu. Atomový absorpční spektrometr se skládá ze zdroje elektromagnetického záření, atomizátoru spojeného se systémem pro zavádění vzorku, monochromátoru a detektoru [9].

Atomizátor převádí molekuly analytu na volné atomy v základním stavu. Volné atomy vzniklé v atomizátoru selektivně absorbují elektromagnetické záření z příslušného zdroje záření, který emituje spektrum stanovovaného prvku. Absorbované množství záření odpovídá koncentraci ve vzorku. Analyt je možné převést na volné atomy v plynném stavu několika způsoby.

V technice plamenové AAS (FAAS) dochází k atomizaci analytu v plameni, do kterého je zmlžován kapalný vzorek. Nejčastěji se jedná o plamen acetylen-vzduch. Energie z plamene se využívá k odpaření vzorku do plynné fáze a vzniku volných atomů. Nevýhodami této techniky je nízká účinnost zavedení vzorku a analytu do detektoru zmlžováním (1-5 %) a naředění volných atomů plyny tvořícími plamen. Obě tyto nevýhody mají za následek relativně vysoké meze detekce techniky FAAS, na úrovni  $\text{mg dm}^{-3}$ .

Další technikou je elektrotermická AAS (ETAAS), při níž se dávkuje 10-50  $\mu\text{l}$  kapalného vzorku do odporově vyhřívané grafitové kyvety. Primární záření je zde tedy absorbováno celým množstvím vzorku. Kyvety musí být zhotovené z materiálu, který je chemicky i mechanicky odolný vůči vysokým teplotám, jelikož se teplota v atomizátoru pohybuje v rozmezí od 2000 do 2500  $^{\circ}\text{C}$ . Teplotní program grafitového atomizátoru umožňuje sušení vzorku, pyrolýzu matrice, atomizaci a detekci analytu, případně následné čištění kyvety [9–11]. Technika ETAAS umožňuje dosáhnout detekčních mezí na úrovni  $\mu\text{g dm}^{-3}$ .

Technika generování těkavých sloučenin (VCG – volatile compound generation) se v AAS používá zejména pro tzv. hydridotvorné prvky, hovoříme pak o AAS s generováním hydridů (HG-AAS). V technice HG-AAS, či obecněji VCG-AAS, se nejvíce používají křemenné atomizátory či jejich modifikace [12]. Technika VCG je blíže popsána v kapitole 2.3 a atomizátory těkavých sloučenin pak v kapitole 2.4.

Mezi zdroje elektromagnetického záření, které se používají v AAS, patří výbojky s dutou katodou (HCL- hollow cathode lamps) [10], bezelektrodové výbojky (EDL- electrodeless discharge lamps) a speciální zdroje [13].

Výbojka s dutou katodou vždy obsahuje prvek, jenž se stanovuje. Její katoda je vyrobena z čistého kovu, který má být stanovován či jeho slitiny. Výbojka je plněna inertním plynem, nejčastěji neonem či argonem. Anodu zde představuje kov o vysoké teplotě tání např.: W, Zr, Ti, Ta, který je naprášen vrstvou kovu, jenž váže molekulární plyny. Využívá se i víceprvkových výbojek, ty však vykazují nižší intenzitu záření, a tím se zhoršuje poměr signál/šum. Vyšší intenzitu záření poskytují tzv. výbojky s vysokou září (superlamps), kde jsou anoda a katoda doplněny ještě jednou pomocnou elektrodou [13].

Bezelektrodové výbojky jsou buzeny mikrovlnnými nebo radiovými frekvencemi. Vytváří se v nich prstencový výboj, ve kterém vznikají excitované atomy. Tyto při deexcitaci vyzařují záření o vlnové délce, jež je v atomizátoru absorbováno volnými atomy analytu v základním stavu. Výbojky obsahují prvek v řádech miligramů ve formě těkavého halogenidu. Oproti HCL bezelektrodové výbojky poskytují až o 2-3 řády vyšší zářivý tok, což zlepšuje detekční meze a s nimi spojený poměr signál/šum [13].

Mezi speciální zdroje se řadí laserové polovodičové diody či vysokotlaké xenonové obloukové výbojky [13]. V této práci však byla využita pouze výbojka

---

s dutou katodou a bezelektrodová výbojka.

## **2.3 Technika generování těkavých sloučenin**

Generování těkavých sloučenin (VCG) je založeno na redukci analytu a jeho převedení na těkavou sloučeninu, která může být následně zavedena do spektrometrického detektoru. VCG se používá pro stanovení několika skupin analytů, nejběžnější jsou tzv. hydridotvorné prvky jako jsou As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Ge, dále studené páry Hg a přechodné a vzácné kovy jako Zn, Cd, Cu, Ag, Au, Ni, Pd, Pt, Ir, Ru, Rh atd. [7,14], u nichž není struktura generované těkavé sloučeniny v řadě případů přesně známa. U některých bylo prokázáno, že se jedná o nanočástice. Právě také v případě Cd není struktura generované těkavé specie uspokojivě vysvětlena, blíže je tato problematika diskutována v kapitole 2.3.1.

Díky nezávislosti techniky VCG na detektoru, ji lze snadno spojit s velkým množstvím spektrometrických metod. VCG je tudíž kompatibilní s AAS, AES, AFS, ICP s OES či MS detekcí [12], jak už bylo zmíněno výše. Mezi výhody VCG patří účinná separace stanovovaného prvku od matrice a vysoká účinnost zavedení analytu do detektoru. Za optimálních podmínek se blíží účinnost generování 100 %, čehož je dosaženo v případě většiny hydridotvorných prvků. Finanční nenáročnost a jednoduchá instrumentace řadí VCG mezi techniky často využívané v praxi [15,16].

Při převodu analytu na těkavou sloučeninu dochází k redukci analytu. Redukce nejčastěji probíhá chemickou reakcí s použitím roztoku tetrahydridoboritanu sodného jako redukčního činidla. V tom případě se jedná o tzv. chemické generování těkavých sloučenin (viz kapitola 2.3.1). Vzorek se nejčastěji připravuje v prostředí kyseliny chlorovodíkové. Redukce analytu a jeho konverze na těkavou sloučeninu lze dosáhnout také elektrochemicky působením elektrického proudu (viz kapitola 2.3.2) či fotochemicky (viz kapitola 2.3.3).

### **2.3.1 Chemické generování kadmia**

Redukce analytu při chemickém generování je postupná, daný analyt reaguje s meziprodukty, které vzniknou v průběhu hydrolýzy tetrahydridoboritanu sodného. Jako vedlejší produkt reakce vzniká vodík, který napomáhá uvolnění příslušné těkavé sloučeniny do plynné fáze [16,17].

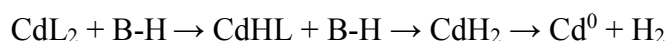
Při chemickém generování kadmia není dosud zcela objasněn mechanismus probíhající reakcí. Literatura uvádí, že mohou být generovány, v závislosti na reakčních podmínkách, jak atomární (volné atomy), tak i molekulární těkavé formy (pravděpodobně  $\text{CdH}_2$ ). VCG kadmia probíhá v přítomnosti různých aditiv, ale i bez nich, tj. pouze v systému  $\text{HCl}/\text{NaBH}_4$ .

Autoři Guo a Guo [18] uvádějí generování Cd pomocí  $\text{NaBH}_4$  v přítomnosti thiomocoviny a  $\text{Co}^{\text{II}+}$ , při kterém vzniká těkavá sloučenina Cd v elementární i v molekulární formě. Stejně výsledky uvádí i práce Sanz-Medela a kol. [19], avšak při použití  $\text{NaBH}_4$  v přítomnosti didodecyl-dimethyl-amoniumbromidu. Některé práce uvádějí, že se generuje nestabilní hydrid ( $\text{CdH}_2$ ), který se rozkládá na  $\text{Cd}^0$  v křemenném atomizátoru pravděpodobně pomocí fotodekompozice v důsledku UV záření ze zdrojů záření používaných v AAS [7,19]. Další aditiva zlepšující signál při chemickém generování těkavých sloučenin Cd popsaná v literatuře jsou kombinace titanitých či titaničitých iontů a KCN [20] či chromitých iontů v kombinaci s KCN [21].

Naproti tomu existují práce, ve kterých autoři provádějí chemické generování kadmia bez jakýchkoliv aditiv. Tyto studie uvádí, že obě formy kadmia mohou být generovány s použitím  $\text{NaBH}_4$  v závislosti na materiálu VCG aparatury. Navíc tato studie prokázala relativně dlouhou životnost volných atomů kadmia v roztocích [17].

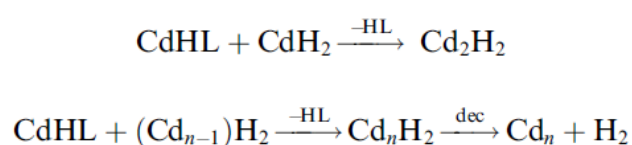
Další studie [22,23] uvádějí, že VCG kadmia je proces silně závislý na mnoha faktorech, zahrnujících kyselost a molární poměr  $\text{NaBH}_4$ / kyselina, typ aparatury, konstrukci separátoru fází, teplotu, délku transportního vedení a přítomnost dalších specií (aditiv) na stopové úrovni. Účinného chemického generování kadmia je dosahováno při molárním přebytku  $\text{NaBH}_4$  vzhledem k  $\text{HCl}$ . Pokud tato podmínka není dodržena a VCG probíhá za podmínek pH v kyselé oblasti, dochází k okamžité oxidaci vznikajícího  $\text{CdH}_2$  či  $\text{Cd}^0$  na  $\text{Cd}^{2+}$  [22].

Předpokládá se, že k tvorbě těkavé sloučeniny dochází přenosem vodíku z boranu na kadmium [24]. Tedy, že reakce kademnatých iontů s  $\text{NaBH}_4$  je obdobná jako u rtuťnatých iontů, které takto poskytují tepelně nestabilní hydrid. Reakční schéma předpokládaného vzniku hydridu kadmia lze psát takto:

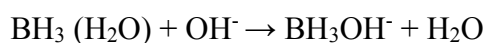


Převzato a upraveno z [7] (L – ligand, B-H boranové/ hydroboranové specie)

Zajímavé je, že při zvýšení koncentrace analytu na milimolární úroveň a kyselém pH se kademnaté ionty vysrážejí reakcí s NaBH<sub>4</sub> v elementární formě Cd<sup>0</sup> (s). Zatímco při bazickém pH vzniklá sraženina Cd(OH)<sub>2</sub>, která nereaguje s NaBH<sub>4</sub> [25]. Tento fakt značí závislost VCG kadmia na pH. Srážení elementární formy kadmia je zřejmě způsobeno agregací volných atomů kadmia. Atomy kadmia vykazují relativní stabilitu ve vodných roztocích, avšak přítomnost rozpuštěného kyslíku či oxidačních činidel vede k jejich oxidaci zpět na Cd<sup>2+</sup> [7,17,26]. Další možností tvorby těkavé sloučeniny Cd, podobně jako při generování arsinu (AsH<sub>3</sub>), je reakce zahrnující komplexy intermediárních hydrido-kovů [7].



Problém spočívá v tom, že při klasickém VCG kadmia se mění pH od kyselého po bazické, tato změna je důležitá například i pro tvorbu hydridů jiných prvků, jako třeba stannanu (SnH<sub>4</sub>) a plumbanu (PbH<sub>4</sub>). VCG kadmia je velice závislé na koncentracích jednotlivých reagentů a výsledném pH reakční směsi, ovlivňují jej poměry BH<sub>4</sub><sup>-</sup>, BH<sub>3</sub> (H<sub>2</sub>O) a BH<sub>3</sub>OH, které jsou ovlivňovány hodnotou pH prostředí díky probíhajícím acido-bazickým reakcím [8]:



Převzato a upraveno z [7]

Práce Pitzalis a kol. [7] mimo jiné důkladně studuje vliv rozpuštěného kyslíku v roztoku na signál generovaného Cd. Rozpuštěný O<sub>2</sub> zde byl popsán jako výrazný interferent během generování kadmia. Rovněž bylo vyzkoušeno, že přidavek 0,1 mol dm<sup>-3</sup> H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> do roztoků, zcela potlačil signál kadmia. Přítomnost O<sub>2</sub> či jiných oxidačních činidel patrně vede k oxidaci vytvořeného Cd<sup>0</sup> zpět na Cd<sup>2+</sup>, jak bylo diskutováno výše. Na základě těchto pozorování byl O<sub>2</sub> z roztoků odstraněn proudem argonu. Odstranění kyslíku významně zlepšilo citlivost generování kadmia [7]. Vliv rozpuštěného O<sub>2</sub> byl studován i v této práci, viz kapitola 4.1.10.

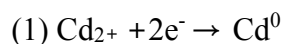
### 2.3.2 Elektrochemické generování kadmia

Elektrochemické generování těkavých sloučenin (EcVCG) je vhodná alternativní technika k metodám chemického generování založených na reakčním systému minerální kyselina / tetrahydridoboritan sodný [27]. Hlavní výhodou je použití elektrického proudu místo roztoku  $\text{NaBH}_4$  jako redukčního činidla. Tento roztok, který je nutný stabilizovat přidávkem hydroxidu draselného či sodného, je mnohdy zdrojem kontaminace a jeho čistota je omezujícím faktorem při stopové analýze [27,28].

Mechanismus EcVCG se skládá ze tří postupných kroků, ke kterým dochází v elektrochemické cele na povrchu katody. V prvním kroku dochází k depozici analytu na povrch katody a zároveň i k jeho redukcí. Jedná se o reakci přenosu náboje probíhající v silně kyselém prostředí. Efektivita tohoto kroku je závislá na velikosti aktivního povrchu elektrody, jejím materiálu a přepětí vodíku. Dále následuje reakce mezi atomárním vodíkem, který se rovněž vylučuje na povrchu katody, a již redukovaným analytem. Produktem této reakce je příslušná těkavá sloučenina, nejčastěji hydrid analytu. V posledním kroku dojde k desorpci těkavé sloučeniny z povrchu elektrody [29,30].

Nevýhodou elektrochemického generování jsou změny vlastností povrchu katody v čase dané částečnou depozicí redukovaného analytu na povrchu elektrody a adsorpcí plynných produktů [31]. Tyto změny mohou ovlivňovat účinnost elektrochemického generování a tím i velikost signálu.

Práce zaměřené na elektrochemické generování kadmia nejčastěji využívají katodu tvořenou slitinou olova a cínu, jelikož při testování různých materiálů elektrod vykazovala tato slitina největší přepětí vodíku. Při této technice by se povrch katody neměl během měření měnit. EcVCG kadmia může být popsáno následujícími reakcemi (1,2):



Reakce převzaty a upraveny z [32]

V prvním kroku dochází k redukci kadmnatých iontů na elementární formu a k depozici vzniklého  $\text{Cd}^0$  na povrch katody. Ve druhé reakci reaguje kadmium v oxidačním stavu nula s atomárním vodíkem za vzniku par hydridu kadmnatého.

Pro elektrochemické generování Cd je vhodné používat katolyt o relativně nízké koncentraci a materiál katody s vysokým přepětím vodíku. Práce zaměřené na EcVCG kadmia většinou uvádějí, že generovanou formou je  $\text{CdH}_2$ , který je atomizován ve vyhřívaném křemenném atomizátoru s AAS detekcí [27,28,32,33].

### 2.3.3 Fotochemické generování

UV-fotochemické generování těkavých sloučenin neboli UV-PVG (UV-photochemical vapor generation)[34], je realizováno působením UV záření na vzorek. Při použití této techniky je nutná přítomnost nízkomolekulární organické kyseliny v matrici vzorku. Nejčastěji se jedná o kyselinu octovou, mravenčí, propionovou a malonovou [35]. Používá se i kyselina šťavelová, citronová, máselná a ethylendiamintetraoctová [34,36].

Působením UV záření na nízkomolekulární organické kyseliny dochází ke vzniku reaktivních radikálů, které napomáhají přeměně analytu na požadovanou těkavou sloučeninu [37,38].

Účinnost UV-PVG je především závislá na konstrukci zdroje UV záření. Nejjednodušším uspořádáním je UV výbojka ovinutá teflonovou hadičkou či křemennou kapilárou, skrz kterou proudí roztok vzorku. Rovněž byla v literatuře popsána výbojka, skrz kterou je pomocí vnitřního kanálu vedena křemenná kapilára [37,39], kterou proudí vzorek. Působení UV záření je tak intenzivnější. V neposlední řadě se používá tenkovrstvý UV generátor, ve kterém je ozařován tenký film kapalného vzorku a UV generátor slouží zároveň i jako separátor fází [39]. Toto uspořádání také výrazně zlepšilo propustnost UV záření přímo do vzorku, a tudíž se podstatně zvýšila účinnost generování.

UV – PVG kadmia v tenkovrstvém generátoru bylo prováděno v prostředí kyseliny octové s použitím 20 W nízkotlakého UV zdroje [39]. Jako nosný plyn byl používán argon a křemenný atomizátor byl vyhříván na  $900^\circ\text{C}$ . Bylo pozorováno, že při teplotách nižších než  $770^\circ\text{C}$  nebyl v AAS detekován signál. To dokazuje, že generovaná forma má molekulární strukturu a nejedná se o volné atomy Cd. Optimální atomizační

podmínky navíc vyžadovaly přidání 10% vodíku k nosnému plynu argonu [39]. Tento fakt poukazuje na atomizační proces za účasti vodíkových radikálů, srovnatelný s ostatními hydridotvornými prvky. Účinnost generování byla vyšší než 90%, avšak transport analytu z roztoku byl velmi nereprodukovatelný. Směrodatná odchylka měření se pohybovala okolo 30%, i přes to činila mez detekce  $2 \mu\text{g.l}^{-1}$  Cd. Budoucí analytické aplikace této metody by vyžadovaly podrobnější optimalizaci experimentálních podmínek [39–41].

Díky jednoduchému uspořádání metody UV-PVG a použití chemikálií, jež jsou relativně šetrné k životnímu prostředí, může být UV-PVG vhodnou alternativou k ostatním technikám generování těkavých sloučenin [34,37].

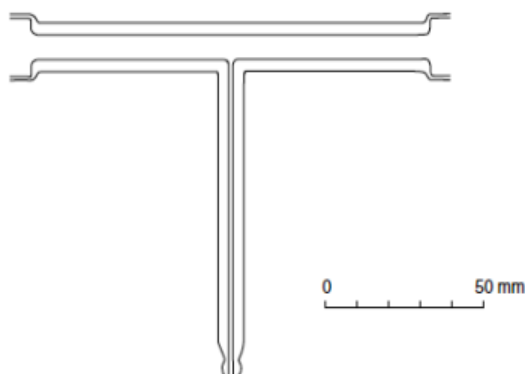
## 2.4 Atomizace těkavých specií v AAS

Z vnějšku vyhříváný křemenný atomizátor (EHQTA - externally heated quartz tube atomizer) je nejběžněji používaným atomizátorem těkavých sloučenin. Kromě EHQTA se můžeme setkat ještě se dvěma dalšími konstrukčními modifikacemi křemenných atomizátorů. Jedná se o atomizátor typu plamínek v křemenné trubici (FIT) a tzv. multiatomizátor (MMQTA) [16,42].

EHQTA má tvar písmene T (obrázek 2.1). Jeho optické rameno (délka: 100 – 150 mm a šířka 7- 10 mm) leží v optické ose atomového absorpčního spektrometru. Může být vyhříváno dvěma způsoby a to buď plamenem acetylén-vzduch anebo odporově. Atomizační teplota leží v intervalu od 700 °C do 1100 °C. Křemenný atomizátor je zkonstruován tak, že vertikální (přívodní) rameno umožňuje přívod plynné fáze z generátoru těkavých specií [43,44].

K atomizaci analytu dochází radikálovým mechanismem. Ve vyhřátém atomizátoru vzniknou reakcí vodíku a kyslíku vodíkové radikály, které atomizují těkavou sloučeninu analytu. Vodík je vedlejším produktem rozkladné reakce tetrahydridoboritanu sodného v generátoru těkavých sloučenin. Kyslík, se do atomizátoru dostává difuzí netěsnostmi v aparatuře, difuzí z okolní atmosféry skrz volné konce optického ramene a v generátoru jsou také uvolněny do plynné fáze stopy kyslíku rozpuštěné v roztocích reagentů. Nevýhodou EHQTA je špatná linearita kalibračních závislostí a také nízká odolnost vůči interferencím. Zakřivení kalibrace může být vysvětleno tvorbou dimerů analytu, nebo nedostatečným množstvím vodíkových

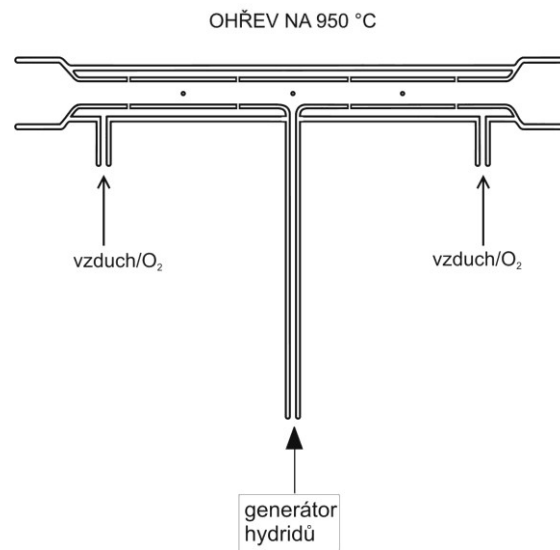
radikálů pro účinnou atomizaci atomů při vyšších koncentracích analytu [13,42,45,46].



Obr. 2.1. Schéma QTA převzato a upraveno z [42].

Křemenný atomizátor typu plamínek v křemenné trubici (FIT neboli flame in tube atomizer) má nejčastěji opět tvar písmene T. Do jeho přívodního ramene je zasunuta kapilára sloužící k přívodu malého průtoku kyslíku do místa spojení přívodního a optického ramene. Kyslík zde spolu s nadbytkem vodíku tvoří malý plamínek. Samotný plamínek má teplotu téměř 2800 °C, avšak jeho malá velikost způsobuje, že teplota optického ramene nepřesahuje 100 °C. Mechanismus atomizace ve FIT atomizátoru je radikálový za účasti vodíkových radikálů, stejně jako v EHQTA [45].

Multiatomizátor (MMQTA neboli multiple microflame quartz tube atomizer) je speciálním typem křemenného atomizátoru. Je zkonstruován obdobně jako EHQTA, avšak jeho optické rameno je dvouplášťové. Je tvořeno dvěma horizontálními koncentrickými trubicemi, přičemž ta vnitřní trubice je perforována několika otvory, z nichž každý má průměr kolem 0,5 mm (obrázek 2.2). Regulované množství kyslíku nebo vzduchu je zaváděno do vnější trubice optického ramene a prochází všemi otvory vnitřní trubice optického ramene. V ideálním případě vzniká ve vnitřní trubici optického ramene u všech jejích otvorů oblak vodíkových radikálů, jelikož zde dochází k reakci vodíku a kyslíku. Prostor vnitřní trubice optického ramene je homogenně vyplněn vodíkovými radikály, což umožňuje vylepšit linearitu kalibračních závislostí a zvýšit odolnost vůči interferencím [42,45,47–49]. Oproti tomu konstrukce EHQTA umožňuje vznik pouze jednoho oblaku vodíkových radikálů a to ve spoji mezi optickým a přívodním ramenem.



Obr. 2.2. Schéma MMQTA převzato a upraveno z [45]

V této diplomové práci byl pro atomizaci těkavých specií Cd používán křemenný multiatomizátor, avšak kromě jednoho experimentu bez přívodu vzduchu. Tudíž lze konstatovat, že multiatomizátor pracoval v režimu EHQTA.

### 3. Experimentální část

#### 3.1 Chemikálie

Na přípravu všech roztoků uvedených v této diplomové práci byla použita deionizovaná voda ( $\leq 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$ ) z přístroje Watrex Ultrapur (Watrex, USA). Na redukci analytu byl používán 5% roztok tetrahydridoboritanu sodného s čistotou  $\geq 97,0\%$  (Sigma Aldrich, Německo) v 0,4% hydroxidu draselném čistoty p.a. (Lach – Ner, ČR). Roztok  $\text{NaBH}_4$  byl po přípravě zfiltrován (nylonový membránový filtr 0,45  $\mu\text{m}$ ) a uchováván zmrazený. Naředěním 37% kyseliny chlorovodíkové čistoty p.a. (Merck, Německo) byla připravována 0,1  $\text{mol dm}^{-3}$  kyselina chlorovodíková. Tato byla použita pro měření v uspořádání konvenčního generátoru v zapojení průtokové injekční analýzy (FIA) (viz kapitola 3.3.1) i v dávkovém uspořádání (viz kapitola 3.3.2). Pro měření v uspořádání generátoru těkavých sloučenin přechodných kovů (viz kapitola 3.3.3) byla použita 0,5  $\text{mol dm}^{-3}$  kyselina chlorovodíková, pokud je to výslovně uvedeno, byla v jednom experimentu v tomto uspořádání testována i 0,5  $\text{mol dm}^{-3}$   $\text{HNO}_3$ .

Ze standardního roztoku kadmia o koncentraci 1  $\text{mg cm}^{-3}$  (Astasol, Analytika spol. s.r.o) byl připraven standardní roztok kadmia o koncentraci 10  $\mu\text{g cm}^{-3}$  v prostředí 0,1  $\text{mol dm}^{-3}$  kyseliny chlorovodíkové. Tento roztok byl uchováván v ledničce. Pracovní standardní roztoky kadmia byly vždy pro každé měření připravovány z tohoto roztoku čerstvé a to v prostředí 0,1  $\text{mol dm}^{-3}$  či 0,5  $\text{mol dm}^{-3}$   $\text{HCl}$  v závislosti na experimentálním uspořádání aparatury. Kyselina chlorovodíková o příslušné koncentraci 0,1 či 0,5  $\text{mol dm}^{-3}$  sloužila i jako slepý pokus.

Čištění křemenného atomizátoru bylo prováděno pomocí směsi koncentrovaných kyselin, 65%  $\text{HNO}_3$  (p.a., Lach-Ner) a 38%  $\text{HF}$  čistoty p.a. (Spolchemie, ČR) v poměru 3:7.

Jako nosný plyn byl použit stlačený  $\text{Ar}$  čistoty 4.6 (SIAD). Zdrojem vzduchu byl kompresor v laboratoři.

Při testování vlivu prostředí matrice vzorku a jejího pH v dávkovém uspořádání aparatury (viz kapitola 3.3.2) byl použit 0,75  $\text{mol dm}^{-3}$  TRIS pufr o hodnotách pH 6; 7 a 8. TRIS pufr o požadované hodnotě byl připraven rozpuštěním

tris(hydroxymethyl)aminomethan hydrochloridu (Trizma hydrochloride, reagent grade,  $\geq 99\%$ , Sigma-Aldrich) v deionizované vodě a následnou úpravou pH pomocí NaOH (p.a., Penta). V uspořádání konvenčního generátoru ve FIA uspořádání (viz kapitola 3.3.1), byl v jednom experimentu jako aditivum použit čerstvě připravený 1% roztok  $K_3[Fe(CN)_6]$  připravený rozpuštěním  $K_3[Fe(CN)_6]$  (p.a., Lachema) v deionizované vodě. V tom samém systému byl studován vliv  $SnCl_2$  jako redukčního činidla. Roztok  $SnCl_2$  o požadované koncentraci byl připraven rozpuštěním  $SnCl_2$  (p.a., Lachema) v deionizované vodě.

Pro experimenty v generátoru těkavých sloučenin přechodných kovů, kde byl testován i vliv modifikátorů, viz kapitola 4.3.3, byly použity Triton X-100 (Aldrich Chemical Co., USA) a Antifoam B (Sigma-Aldrich, USA). Byl připraven zásobní roztok (1:10) z něhož bylo pipetováno požadované množství (50  $\mu$ l) přímo do roztoku redukčního činidla, tím vznikl roztok o koncentraci 100  $\mu$ g  $cm^{-3}$  Antifoamu B v redukčním činidle (5%  $NaBH_4$  v 0,4% KOH).

### 3.2 Přístroje

Experimenty v této diplomové práci byly realizovány na níže popsaných přístrojích.

Atomový absorpční spektrometr GBC SavantAA (GBC Scientific Equipment, Austrálie) byl použit jako detektor při experimentech s generátory těkavých sloučenin v konvenčním uspořádání průtokové injekční analýzy (viz kapitola 3.3.1) a v dávkovém uspořádání (kapitola 3.3.2). Data byla vyhodnocována v programu GBC SavantAA, verze 3.02b1.

Parametry měření na spektrometru GBC SavantAA:

Zdroj záření:	Cd výbojka s dutou katodou (Photron, Austrálie)
Napájecí proud:	3 mA
Vlnová délka:	228,8 nm
Šířka štěrbin:	0,5 nm
Režim měření	plocha píku
Doba záznamu	90 s

Pro uspořádání generátoru těkavých sloučenin přechodných kovů (viz kapitola 3.3.3) byl jako detektor využit atomový absorpční spektrometr Perkin-Elmer 503 (Perkin-Elmer, Německo) bez korekce pozadí.

Parametry měření na spektrometru Perkin-Elmer 503:

Zdroj záření:	Cd EDL výbojka (Perkin-Elmer, napájená externím zdrojem Perkin Elmer EDL System II)
Napájecí proud:	240 mA
Vlnová délka:	228,8 nm
Šířka štěrbin	0,7 nm
Režim měření	plocha píku
Doba záznamu	150 s

Signál ze spektrometru Perkin-Elmer 503 musel být nejdříve zdigitalizován převodníkem A/D a převeden do programu SigVis, ze kterého byl následně ukládán ve formě textových souborů. Konečná integrace výsledného signálu (píku) byla provedena pomocí Microsoft® Excel 2010 (Microsoft Corporation, USA).

Účinnost generování kadmia byla stanovena zachycením generované těkavé sloučeniny Cd na zlatém amalgamátoru a následným stanovením obsahu Cd ve výluhu (10% HNO<sub>3</sub>) z tohoto amalgamátoru pomocí ICP-MS.

Podmínky měření na ICP-MS přístroji Agilent 7700x (Agilent, USA) byly následující: výkon plazmatu 1 600 W, průtok Ar do zmlžovače 600 cm<sup>3</sup>. min<sup>-1</sup>, průtok Ar jako ředicího plynu 550 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup>. Signál Cd byl monitorován na izotopech (<sup>111</sup>Cd a <sup>114</sup>Cd) bez použití kolizně-reakční cely i s jejím využitím (4,1 cm<sup>3</sup>.min<sup>-1</sup> He). Jako vnitřní standard byl použit směsný roztok obsahující Ge o koncentraci 80 ng cm<sup>-3</sup>, Rh (20 ng cm<sup>-3</sup>), In (10 ng cm<sup>-3</sup>) a Te (1000 ng cm<sup>-3</sup>) v prostředí 2% HNO<sub>3</sub>. Signály vnitřních standardů byly monitorovány na izotopech <sup>72</sup>Ge, <sup>103</sup>Rh, <sup>115</sup>In a <sup>125</sup>Te.

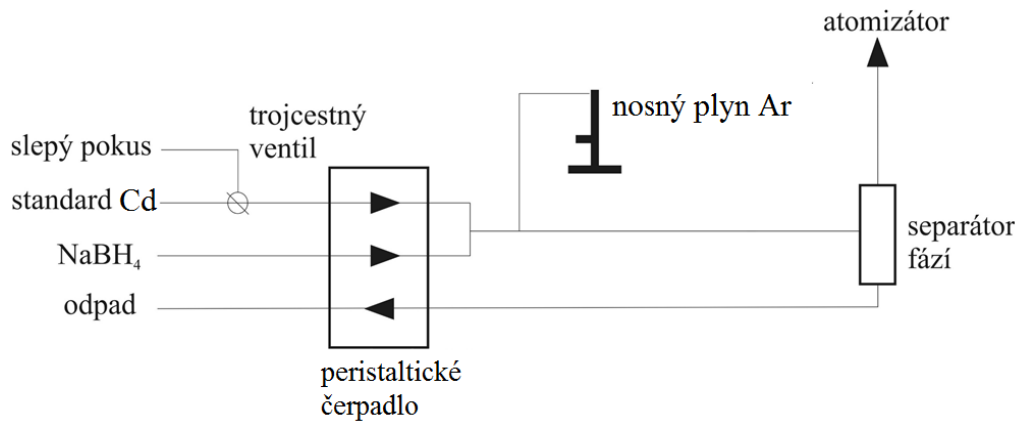
### 3.3 Uspořádání generátorů těkavých sloučenin

#### 3.3.1 Konvenční generátor ve FIA uspořádání

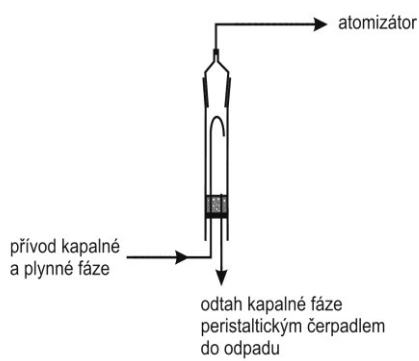
Tento typ generátoru pracující v režimu průtokové injekční analýzy (FIA) je v technikách VSG používán nejčastěji. Slouží většinou ke generování hydridotvorných

prvků či studených par rtuť. Je oblíbený díky své spolehlivosti, snadnosti obsluhy a možnosti automatizace. Schéma použité aparatury je uvedeno na obr. 3.1A. Jako detektor byl použit atomový absorpční spektrometr GBC SavantAA.

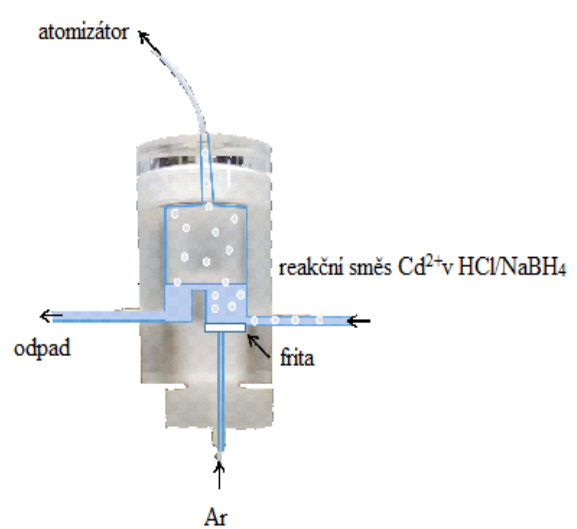
A)



B)



C)



Obr. 3.1: Schéma konvenčního generátoru ve FIA uspořádání pro generování kadmia (A), konvenční separátor fází s nuceným odtahem (B), separátor fází s fritou (C) převzato a upraveno z [16]

Pomocí peristaltického čerpadla (Ismatec, Švýcarsko) byl nasáván nejen standardní roztok kadmia o požadované koncentraci pro příslušná měření, ale i roztok tetrahydridoboritanu sodného jako redukčního činidla a roztok slepého pokusu ( $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ ). Průtoková rychlost kanálu pro  $\text{NaBH}_4$  činila  $1,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  a pro standard Cd  $3,9 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Odpad ze separátoru fází byl odváděn rychlostí  $6,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Čerpací hadičky peristaltického čerpadla byly z materiálu Tygon. Ostatní vedení bylo realizováno teflonovými hadičkami o vnitřním průměru 1 mm. T-spoje byly z materiálu PEEK. Jako nosný plyn byl použit argon. K regulaci jeho průtoku sloužil regulátor hmotnostního průtoku (Omega Engineering, USA). Kadmium bylo generováno z roztoku standardu po dobu 30 s. Po jejím uplynutí byl ručně otočen trojcestný ventil a po dobu 60 s docházelo k nasávání roztoku slepého pokusu (HCl). Oddělení kapalně a plynně fáze obsahující těkavou sloučeninu Cd proběhlo v konvenčním separátoru fází s nuceným odtahem znázorněným schematicky na obrázku 3.1B. V jednom experimentu, je-li to výsledně uvedeno, byl konvenční separátor fází s nuceným odtahem nahrazen speciální konstrukcí separátoru s nuceným odtahem a fritou, který je schematicky znázorněn na obrázku 3.1C. Plynná fáze byla následně vedena do křemenného multiatomizátoru. Kanál pro přívod vzduchu do optického ramene MMQTA nebyl používán, není-li výslovně uvedeno jinak. Proto lze v této práci použitý atomizátor označovat jako EHQA (viz kapitola 2.4). Signál Cd byl AAS spektrometrem registrován po dobu 90 s a vyhodnocována byla plocha píku. Měření byla prováděna za optimálních experimentálních podmínek, které byly zjištěny jako  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ , 5%  $\text{NaBH}_4$  v 0,4% KOH, průtok nosného plynu  $75 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$ , atomizační teplota  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ,

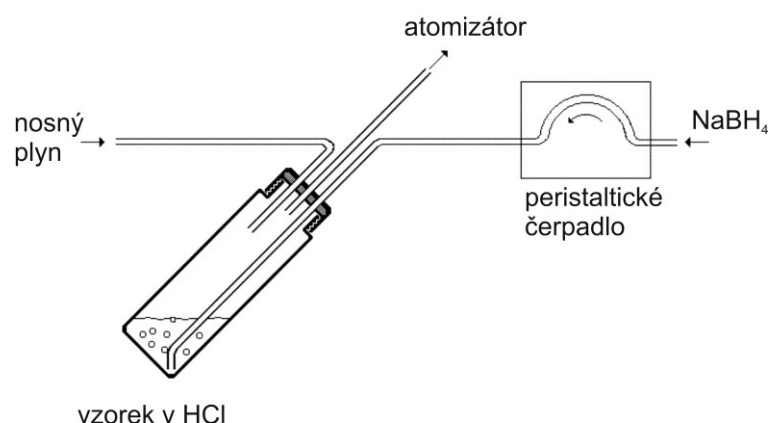
Pokud je to v práci uvedeno, byl kyslík rozpuštěný v roztocích reagentů odstraňován kvůli jeho interferenčnímu vlivu, probubláním proudem argonu o průtoku  $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Proud Ar byl zaváděn přímo do roztoku standardu kadmia a kyseliny chlorovodíkové po dobu 30 min. Probublávání argonem navíc probíhalo v ultrazvukové lázni (Bandelin Sonorex DIGIPLUS DL 514BH) při teplotě  $55^\circ\text{C}$  a působení ultrazvuku (100% výkonu lázně).

Křemenný multiatomizátor byl buď externě vyhříván na  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  z důvodu měření i molekulární formy těkavé formy kadmia, nebo byl používán i za laboratorní teploty. K vyhřívání byla použita odporová píčka AEHT-01 (RMI).

Všechny experimenty byly prováděny v 5 až 20 replikátech, dle povahy experimentů. Výsledky byly statisticky zpracovány a jsou uváděny jako aritmetický průměr se směrodatnou odchylkou. Naměřené závislosti byly graficky zpracovány. Směrodatné odchylky jsou uvedeny v grafech jako chybové úsečky.

### 3.3.2 Dávkové uspořádání

Generátor těkavých sloučenin v dávkovém uspořádání (batch) byl testován jako druhé experimentální uspořádání. Dávkový reaktor byl realizován skleněnou vialkou o objemu 7 ml (Supelco, USA) se šroubovacím víčkem s teflonovým septem (obrázek 3.2). Víčko i septum pod víčkem bylo upraveno vyvrtáním třech otvorů o průměru 1,5 mm, skrz které byly protaženy tři teflonové hadičky přivádějící nosný plyn, roztok  $\text{NaBH}_4$  a odvádějící plynnou fázi do atomizátoru (obrázek 3.2). Roztok standardu byl do vialky odpipetován manuálně, poté byla vialka zašroubována, přidán roztok  $\text{NaBH}_4$  peristaltickým čerpadlem a registrován signál. Jako detektor sloužil opět atomový absorpční spektrometr GBC SavantAA (viz kapitola 3.2).

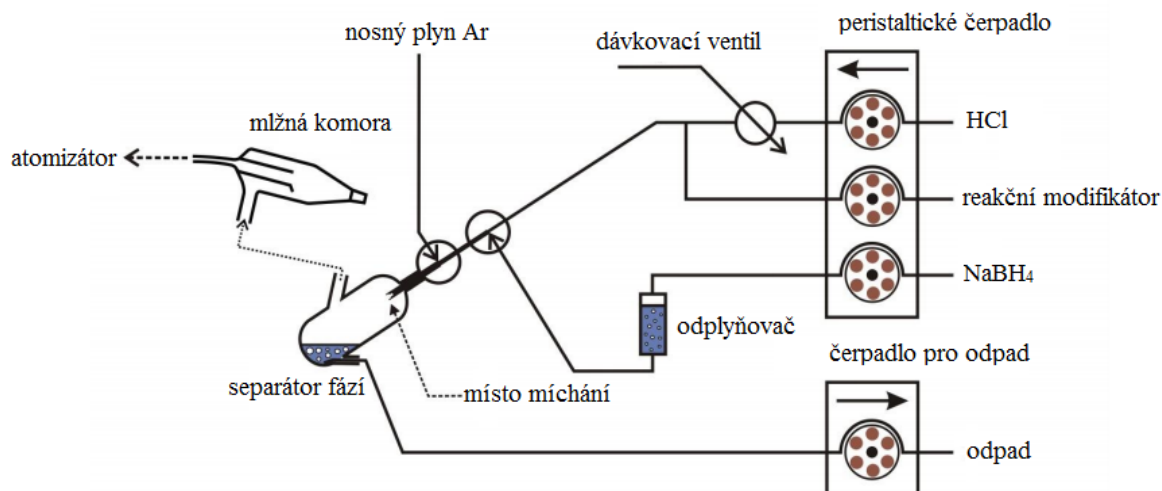


Obr. 3.2 : Schéma dávkového generátoru, převzato a upraveno z [43]

### 3.3.3 Generátor těkavých sloučenin přechodných kovů

Třetím testovaným uspořádáním generátoru těkavých sloučenin Cd byla konstrukce, která byla popsána v literatuře jako optimální pro generování těkavých sloučenin přechodných kovů [50]. Toto uspořádání je znázorněno na obrázku 3.3 a odlišuje se od konvenčního generátoru popsaného v kapitole 3.3.1 hlavně tím, že ke smísení

standardu/vzorku s redukčním činidlem dochází velmi rychle v tenkém filmu kapaliny a těkává sloučenina je ihned nosným plynem oddělována do plynné fáze. Toto uspořádání generátoru bylo používáno v kombinaci s AAS spektrometrem Perkin-Elmer 503 jako detektorem (viz kapitola 3.2).

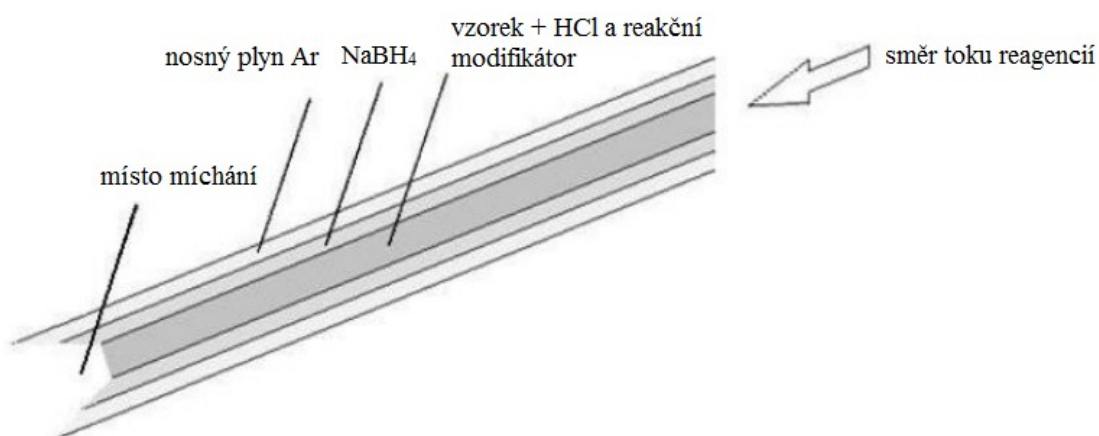


Obr. 3.3: Schéma generátoru těkávých sloučenin přechodných kovů, převzato a upraveno z [51]

Generátor byl tvořen dvěma čtyřkanálovými peristaltickými čerpadly Reglo digital (Ismatec, Švýcarsko). K dávkování vzorku byl použit manuální šesticestný dávkovací ventil V-451 (IDEX Health and Science, USA) v zapojení s 0,27 cm<sup>3</sup> teflonovou dávkovací smyčkou. Všechny použité teflonové hadičky pro kapalnou fázi (Vici Jour, Švýcarsko) měly vnitřní průměr 0,5 mm a pro plynnou fázi vnitřní průměr 2,15 mm. Tygonové hadičky (Ismatec, Švýcarsko), které byly připojené k peristaltickému čerpadlu, měly pro všechny reagenty stejné vnitřní průměry 0,44 mm. Odpadní tygonová hadička měla vnitřní průměr 1,52 mm. Regulátor hmotnostního průtoku (Omega, Engineering, USA) byl využit k regulaci průtoku argonu jako nosného plynu. Křemenný atomizátor byl vyhříván elektrickou pískou, která byla napojena na teplotní kontrolér (CN63100-R1-R2-AL, Omega Engineering, USA) s termočlánkem typu K (Omega Engineering, USA).

Pomocí peristaltického čerpadla byl veden do separátoru fází slepý pokus ( $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ ), redukční činidlo ( $\text{NaBH}_4$ ) a reakční modifikátor ( $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ ), vždy stejnou průtokovou rychlostí  $0,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Vzorek, resp. standard, byl nadávkován do proudu HCl šesticestným ventilem s dávkovací smyčkou o vnitřním objemu  $0,27 \text{ cm}^3$ . Použití reakčního modifikátoru ovlivňuje hydrolyzu  $\text{NaBH}_4$  a může tím zlepšit citlivost a opakovatelnost generování těkavé sloučeniny. V případě použitého uspořádání se nejedná o modifikaci jako takovou, která byla např. popsána v práci [52], kdy byl použit diethyldithiokarbamat (DDTC) jako reakční modifikátor při VCG palladia. Použití DDTC vedlo k devítinásobnému zvýšení signálu Pd [52]. V našem případě byla modifikátorem  $0,5 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ . Testování jiných druhů modifikátorů bylo nad rámec této diplomové práce a plánuje se v budoucnu.

Výhoda tohoto uspořádání je nejprve smíchání slepého pokusu/analytu v prostředí HCl a reakčním modifikátorem. Ke smíchání s redukčním činidlem dochází až v ústí separátoru fází. Díky uspořádání soustavy tří kapilár zasunutých v sobě (obrázek 3.3) [50,51] je reakční směs rozprášena do celého objemu separátoru fází, ve kterém je konstantně udržována hladina reakční směsi o výšce 1 cm. Vzniklá těkavá sloučenina putuje do mlžné komory a následně do atomizátoru. Mlžná komora slouží k zachycení kapek vody, které by se jinak dostávaly do atomizátoru a způsobovaly jeho rychlou devitrifikaci [53]. Kapalina zkondenzovaná v mlžné komoře z ní byla v pravidelných intervalech odsáta injekční stříkačkou. Křemenný atomizátor byl opět vyhříván páčkou na  $900^\circ\text{C}$ .



Obr. 3.4: Schéma soustavy tří kapilár, převzato a upraveno z [50]

---

Soustava tří koncentrických kapilár, která je základním rysem tohoto generátoru těkavých sloučenin [54], je v detailu znázorněna na obrázku 3.4. Vnitřní křemenná kapilára o vnitřním průměru 0,25 mm vede směs vzorku/slepého pokusu, HCl a reakčního modifikátoru. Prostřední křemenná kapilára přivádí  $\text{NaBH}_4$  (vnitřní průměr 0,53 mm) a vnější teflonová kapilára (vnitřní průměr 1 mm) vede nosný inertní plyn argon. Všechny reagenty jsou efektivně promíchány až na konci kapilár viz obrázek 3.4.

### 3.4 Stanovení účinnosti generování

Účinnost generování těkavé formy Cd ve vybraných experimentálních uspořádáních (viz kapitola 4.5) byla kvantifikována. Vygenerované těkavé specie Cd byly za výstupem ze separátoru fázi zachyceny na zlatém amalgamátoru, který je běžně používán pro stanovení rtuti. Za tímto účelem byl použit komerční amalgamátor dodávaný jako příslušenství k jednoúčelovému analyzátoru rtuti AMA-254 (Altec, ČR). Dle informací výrobce je náplň amalgamátoru cca 100 mg  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , který je krytý zlatem (asi 10 % hm.). Náplň je nasypana ve skleněné trubičce o délce cca 70 mm, vnitřním průměru 2 mm a vnějším průměru 4 mm, kde je utěsněna. Po expozici byla náplň z trubičky amalgamátoru vysypána do 15 ml PP zkumavek a loužena objemem 5 ml 10%  $\text{HNO}_3$  po dobu 24 hodin. V pilotních experimentech bylo provedeno i loužení lučavkou královskou. Obsah kadmia ve výluhu byl stanoven pomocí ICP-MS (viz kapitola 3.2).

## 4. Výsledková část

Níže uvedené kapitoly se zabývají optimalizacemi jednotlivých experimentálních parametrů chemického generování kadmia ve třech odlišných systémech popsaných výše. Jedná se o 1) konvenční hydridový generátor ve FIA uspořádání popsaný v kapitole 3.3.1; 2) dávkový reaktor popsaný v kapitole 3.3.2 a 3) generátor těkavých sloučenin přechodných kovů popsaný v kapitole 3.3.3. Experimenty byly realizovány na dvou různých typech atomových absorpčních spektrometrů, GBC SavantAA a Perkin-Elmer 503 popsaných v kapitole 3.2.

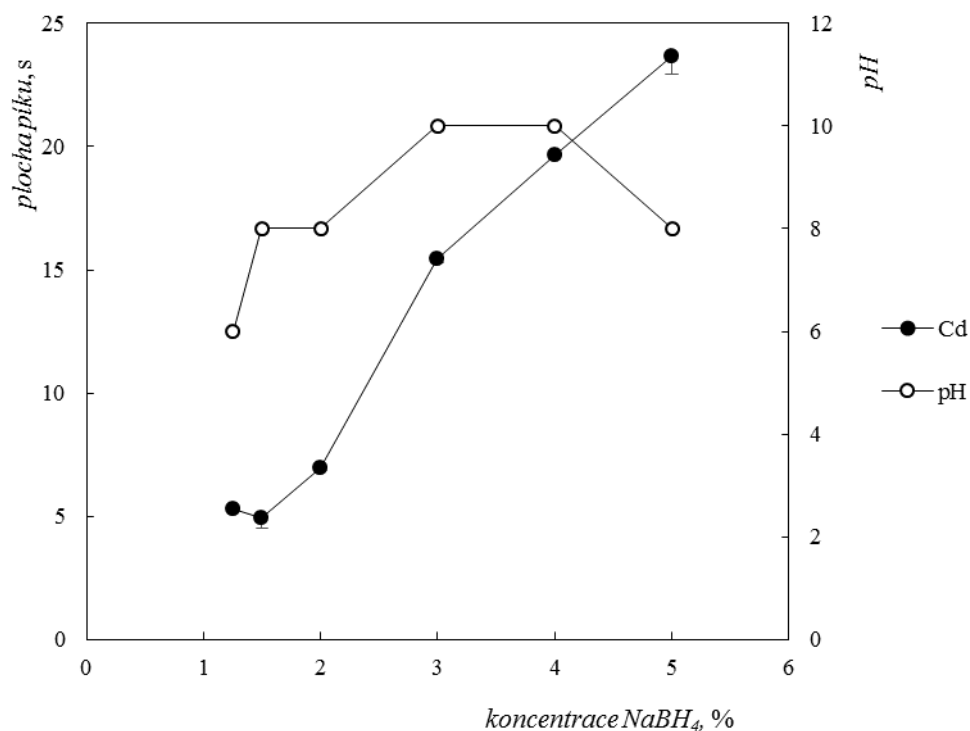
### 4.1 Konvenční hydridový generátor ve FIA uspořádání

Provedené experimenty zahrnovaly optimalizaci koncentrace reagensů, tj. NaBH<sub>4</sub>, KOH pro stabilizaci NaBH<sub>4</sub> a HCl. Dále byl optimalizován průtok Ar jako nosného plynu a atomizační teplota. Také byl studován vliv vzduchu přidávaného do MMQTA na signál Cd, vliv aditiv (K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>]) a SnCl<sub>2</sub> jako alternativního redukčního činidla místo NaBH<sub>4</sub>. V tomto uspořádání byl rovněž testován vliv kogenerovaného aerosolu na signál Cd v MMQTA. Pokud není v textu uvedeno jinak, byly použity při optimalizaci tyto experimentální podmínky: koncentrace standardu kadmia 10 ng cm<sup>-3</sup>, koncentrace HCl 0,1 mol dm<sup>-3</sup>, redukční činidlo 5% NaBH<sub>4</sub> v 0,4% KOH, průtok nosného plynu argonu 75 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> a atomizační teplota 900°C.

#### 4.1.1 Optimalizace koncentrace NaBH<sub>4</sub>

Byla provedena optimalizace koncentrace roztoku NaBH<sub>4</sub>, který se používá jako redukční činidlo. Naměřená závislost je uvedena v grafu na obrázku 4.1. Studované koncentrace byly v rozmezí od 1,25 do 5 % NaBH<sub>4</sub>. Zároveň bylo během jednotlivých měření sledováno pH reakční směsi (odpadu), které se pohybuje převážně v zásadité oblasti. Jak je patrné z uvedené závislosti, signál Cd s rostoucí koncentrací NaBH<sub>4</sub> stále roste. Z hlediska opakovatelnosti měření, robustnosti metody i dosažení maximální účinnosti generování těkavé formy Cd by bylo ideální, kdyby bylo dosaženo plato signálu, tj. podmínek, při kterých se už signál Cd s další změnou koncentrace NaBH<sub>4</sub> nemění. Toho nebylo možné v tomto experimentálním uspořádání dosáhnout, jelikož nešlo použít více koncentrovaný roztok NaBH<sub>4</sub> kvůli jeho bouřlivé reakci s HCl

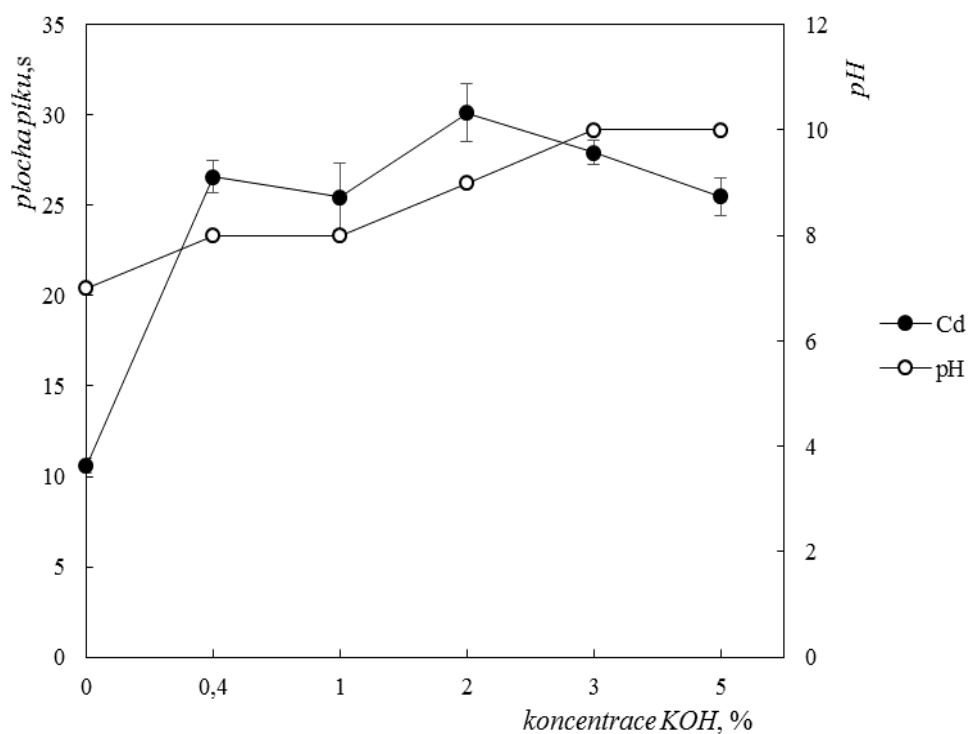
v separátoru fází. Jako optimální byla zvolena koncentrace 5% NaBH<sub>4</sub>, při které dosahovalo pH reakční směsi v odpadu hodnoty 8.



Obr. 4.1 : Závislost plochy píku na koncentraci NaBH<sub>4</sub> v QTA  
(standard Cd 10 ng cm<sup>-3</sup>, 0,1M HCl, NaBH<sub>4</sub> v 0,4% KOH, průtok 75 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> Ar,  
atomizační teplota 900 °C)

#### 4.1.2 Optimalizace koncentrace KOH

Optimalizace koncentrace roztoku KOH, který se používá pro stabilizaci redukčního činidla (NaBH<sub>4</sub>), byla provedena v rozsahu koncentrací od 0 až 5% KOH. Kromě signálu Cd v AAS bylo sledováno i pH reakční směsi v odpadu. Ze závislosti uvedené na obrázku 4.2 byla jako optimální koncentrace KOH zvolena hodnota 0,4 %. Ze závislostí uvedených na obr. 4.1 a 4.2 je patrné, že pro účinné generování těkavé formy Cd je nutné, aby se pH reakční směsi pohybovalo v zásadité oblasti kolem hodnoty pH 8. Z dalších experimentů provedených v této diplomové práci i z informací uváděných v literatuře vyplývá, že kromě výsledné hodnoty pH bude mít na účinnost generování Cd vliv i rychlost změny pH reakční směsi a rychlost uvolnění těkavé formy Cd do plynné fáze.

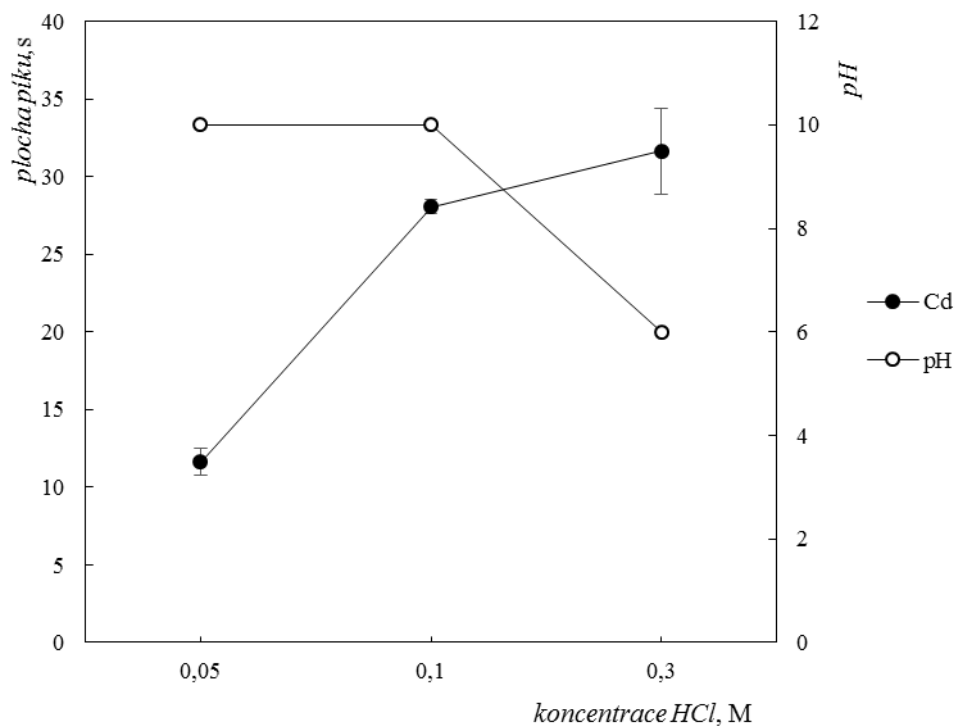


Obr. 4.2 : Závislost plochy píku na koncentraci KOH v QTA

(standard Cd  $20 \text{ ng cm}^{-3}$ ,  $0,1 \text{ M HCl}$ ,  $5\% \text{ NaBH}_4$ , průtok  $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ Ar}$ , atomizační teplota  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ )

#### 4.1.3 Optimalizace koncentrace HCl

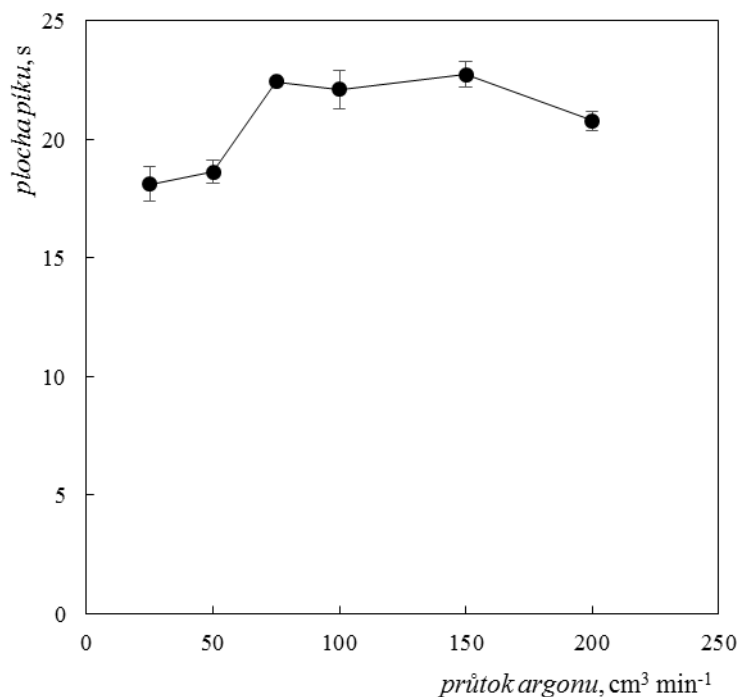
Dále byla optimalizována koncentrace HCl v matrici standardu. Byly studovány koncentrace od  $0,05$  až do  $0,3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ . Vyšší koncentrace nebylo možné měřit, opět kvůli bouřlivé reakci HCl s  $5\% \text{ NaBH}_4$  v separátoru fází a nežádoucímu pění reakční směsi. Naměřená závislost je znázorněna v grafu na obrázku 4.3. Jako optimální koncentrace byla zvolena  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ , neboť opakovatelnost měření s použitím koncentrace  $0,3 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$  byla výrazně horší a signál Cd jen mírně vyšší než při použití  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ .



Obr. 4.3 : Závislost plochy píku na koncentraci HCl v QTA  
(standard Cd  $20 \text{ ng cm}^{-3}$ , 5%  $\text{NaBH}_4$  v 0,4%  $\text{KOH}$ , průtok  $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  Ar, atomizační teplota  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ )

#### 4.1.4 Optimalizace průtoku argonu

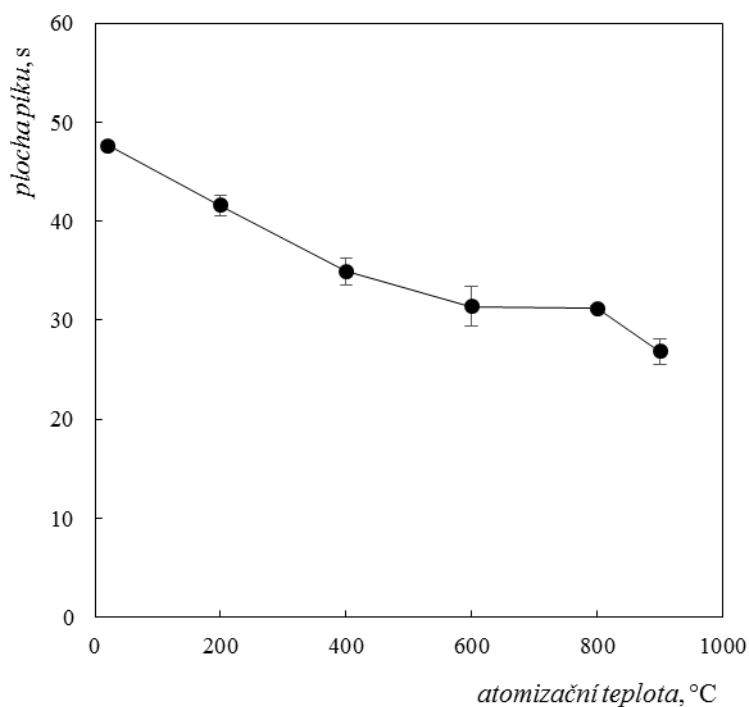
Průtok nosného inertního plynu, nejčastěji argonu, je parametrem ovlivňujícím nejen generování těkavé sloučeniny, ale i její atomizaci. Závislost byla proměřena od 25 do  $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  Ar a je znázorněna v grafu na obrázku 4.4. Optimální průtok argonu pro další měření byl zvolen jako  $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Tato hodnota průtoku je součástí naměřeného pláta a vykazovala nejlepší opakovatelnost ze všech studovaných průtoků.



Obr. 4.4 : Závislost plochy píku na průtoku argonu  
(standard Cd  $10 \text{ ng cm}^{-3}$ ,  $0,1 \text{ M HCl}$ ,  $5\% \text{ NaBH}_4$  v  $0,4\% \text{ KOH}$ , atomizační teplota  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ )

#### 4.1.5 Optimalizace atomizační teploty

Cílem těchto experimentů bylo zjistit, jaká atomizační teplota je nejvhodnější pro detekci kadmia pomocí AAS. Studovány byly teploty v rozsahu od laboratorní ( $21^\circ\text{C}$ ) do  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ , což je v praxi běžná atomizační teplota pro hydridotvorné prvky. Z uvedené závislosti v grafu na obrázku 4.5 je očividné, že v nevyhřívaném atomizátoru je signál Cd nejvyšší, což svědčí o generování Cd ve formě studených par. Při atomizační teplotě  $900^\circ\text{C}$  je patrné snížení signálu téměř na polovinu, což je v souladu se zředěním volných atomů kvůli teplotní expanzi nosného plynu. U většiny měření provedených v této práci však byla použita atomizační teplota  $900^\circ\text{C}$ , aby případně bylo možné detekovat i molekulární formy těkavé formy kadmia, které by mohly vznikat při změně experimentálních podmínek v generátoru těkavých sloučenin.

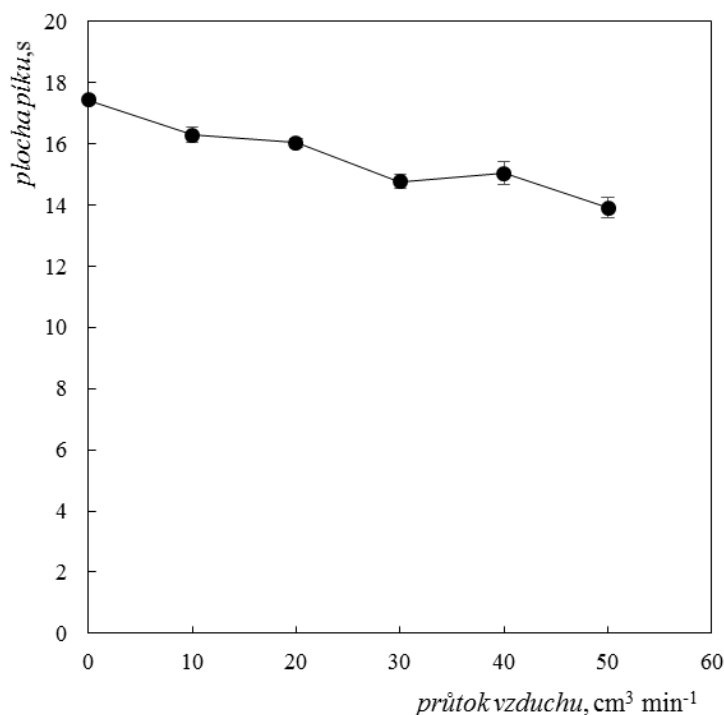


Obr. 4.5 : Závislost plochy píku na atomizační teplotě  
(standard Cd  $10 \text{ ng cm}^{-3}$ ,  $0,1 \text{ M HCl}$ ,  $5\% \text{ NaBH}_4$  v  $0,4\% \text{ KOH}$ , průtok  $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ Ar}$ )

#### 4.1.6 Vliv vzduchu

Ačkoli experimenty provedené v kapitole 4.1.5 dokazují, že generovanou těkavou specií jsou pravděpodobně volné atomy Cd, přesto byl proměřen vliv přívodu vzduchu do MMQTA na signál Cd v rozsahu průtoků od 0 do  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Předchozí studie uvádí, že zavedení vzduchu do atomizátoru významně navyšuje v případě stanovení některých hydridotvorných prvků jako As, Se či Sn signál [49].

Závislost plochy píku na průtoku vzduchu je znázorněna v grafu na obrázku 4.6. Průměrná hodnota signálu standardu  $10 \text{ ng cm}^{-3}$  Cd bez zavedení vzduchu činila  $17,44 \pm 0,15 \text{ s}$ . Zavedením  $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  vzduchu do atomizátoru, činila průměrná hodnota signálu standardu o stejné koncentraci  $13,90 \pm 0,33 \text{ s}$ . V dalších experimentech nebyl vzduch do MMQTA přidáván.



Obr. 4.6 : Závislost plochy píku na průtoku vzduchu  
*(standard Cd 10 ng cm<sup>-3</sup>, 0,1M HCl, 5% NaBH<sub>4</sub> v 0,4% KOH, 75 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> Ar  
atomizační teplota 900 °C)*

#### 4.1.7 Vliv filtru a sušící trubice

Byl studován vliv zařazení dvou sušidel na signál Cd. Prvním z nich byl teflonový filtr o porozitě 0,45 μm a průměru 25 mm zařazený mezi separátor fází a MMQTA. Na stejné místo byla zavedena i sušící trubice obsahující pecičky/perličky NaOH. Kogenerovaný aerosol či vodní pára v případě hydridotvorných prvků jejich detekci pomocí AAS v MMQTA vyhřátém na teplotu atomizace kolem 900 °C neruší. Vysoká teplota MMQTA způsobuje rychlé odpaření kapiček aerosolu, aniž by tím byla ovlivněna teplota atomizátoru či atomizace hydridů analytů. V případě generování těkavých specií Cd nebyl vliv sušidla podle údajů v literatuře detailně studován. Navíc v případě Cd jsou podmínky chemického generování jiné než u hydridotvorných prvků, používá se vyšší koncentrace NaBH<sub>4</sub>, což vede k bouřlivější reakci v separátoru fází a kogenerované množství aerosolu je vyšší. Dále lze uvažovat o použití nižších atomizačních teplot, včetně teploty laboratorní. Za těchto podmínek by mohlo docházet ke kondenzaci aerosolu a vodní páry v atomizátoru, což by mohlo negativně ovlivňovat

signál Cd. Proto byly provedeny níže popsané experimenty. Prvním důležitým předpokladem, který musí být ověřen je fakt, že na materiálu sušidla nedochází ke ztrátám analytu záchytem. V literatuře byly popsány výrazné ztráty hydridů Bi, Se a Sn v sušících trubcích s náplní NaOH, v případě hydridu As ztráty pozorovány nebyly [55]. Roli hrála i velikost částic NaOH (pecičky, kuličky). Pro hydrid cínu činily ztráty na sušící trubici s náplní kuliček NaOH více než 60 %, zatímco na větších peckách NaOH ke ztrátám nedocházelo [56].

Byla provedena měření bez filtru a se zapojeným teflonovým filtrem, včetně kontrolních měření opět bez filtru. V nepřítomnosti filtru byla průměrná hodnota signálu standardu  $10 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Cd}$   $20,30 \pm 0,21 \text{ s}$  ( $n = 4$ ). Se zapojeným filtrem dosahoval signál standardu kadmia o stejné koncentraci hodnot v průměru  $16,76 \pm 0,18 \text{ s}$  ( $n = 11$ ). Pokles signálu téměř o 20 % v přítomnosti filtru lze přičíst ztrátám těkavé formy Cd na povrchu filtru. Z tohoto důvodu nebyl filtr dále používán.

Následně byly vyzkoušeny dvě různé náplně polypropylenové sušící trubice o délce 10 cm a vnitřním průměru 1,5 cm [55]. Jednalo se o sušící trubici naplněnou peckami NaOH o průměru asi 5 mm a dále o sušící patronu naplněnou perličkami NaOH o průměru 2 až 3 mm.

Obě sušící trubice, nezávisle na sobě, byly v aparatuře zavedeny na stejné místo jako filtr. Provedené experimenty se sušící trubicí, která byla naplněna peckami NaOH, vykazovaly průměrnou hodnotou signálu standardu  $10 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Cd}$   $18,32 \pm 0,50 \text{ s}$  ( $n = 9$ ), zatímco bez sušící trubice byl signál kadmia stejného standardu  $30,04 \pm 0,82 \text{ s}$  ( $n = 10$ ). Zavedení sušící trubice s peckami NaOH snížilo signál kadmia o 40 %. Takové výrazné zhoršení citlivosti generování kadmia je možné opět přisoudit záchytu analytu v sušící trubicí. Stejného výsledku bylo dosaženo i s použitím sušící trubice s náplní kuliček NaOH, kdy signál v přítomnosti sušidla byl asi o 40 % nižší.

#### **4.1.8 Vliv reakční cívky**

Cílem těchto měření bylo zjistit vliv zapojení 2,5 m dlouhé reakční cívky tvořené teflonovou hadičkou o vnitřním průměru 1 mm na signál Cd. Reakční cívka byla zapojena mezi T-spoje používané aparatury pro konvenční generování ve FIA uspořádání (viz obrázek 3.1). Přesněji na místo spojení, míchání redukčního činidla ( $\text{NaBH}_4$ ) se standardem Cd před přívodem argonu. Vložení reakční cívky mělo zajistit

dostatečně dlouhou dobu pro reakci redukce kadmia na těkavou sloučeninu pomocí  $\text{NaBH}_4$ . Zapojení reakční cívky do aparatury vedlo ke zvýšení signálu Cd o 15 %, v opakovaném experimentu jiný den byl signál Cd zvýšen jen o 5 %. Reakční cívka proto nebyla v dalších experimentech používána.

#### 4.1.9 Vliv separátoru fází s fritou

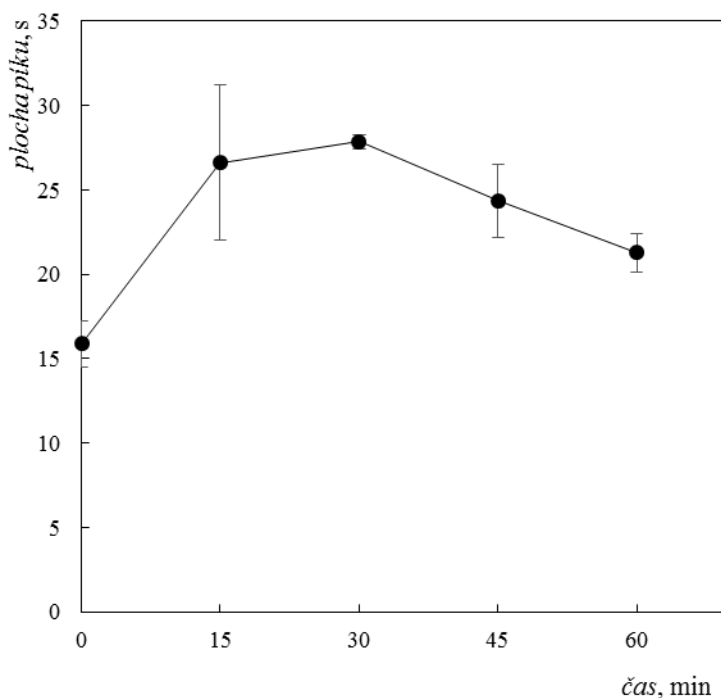
Nízká účinnost generování Cd, přesně kvantifikovaná později na cca 5% (viz kapitola 4.5), vedla k otestování jiného separátoru fází obsahující fritu (viz obrázek 3.1C). Prívod Ar jako nosného plynu skrz fritu a následně skrz vrstvu kapalně reakční směsi v separátoru by měl výrazně napomoci uvolnění zredukovaného Cd, resp. vzniklé těkavé specie Cd z kapalně fáze. Byly porovnány signály s použitím tohoto separátoru s fritou a s použitím konvenčního separátoru fází (viz obrázek 3.1B). Signály Cd se od sebe signifikantně nelišily, signál s použitím separátoru s fritou činil 103 % signálu pozorovaného s použitím konvenčního separátoru. V dalších experimentech byl používán konvenční separátor fází s nuceným odtahem. Tento výsledek naznačuje, že důvodem nízké účinnosti generování je pravděpodobně málo účinná redukce  $\text{Cd}^{2+}$  na těkavou specii spíše než nedostatečná účinnost uvolnění již vytvořené těkavé specie Cd z kapalně fáze.

#### 4.1.10 Interference kyslíku

Jak již bylo zmíněno, uvádí práce [7] rozpuštěný kyslík v roztocích reagentů jako interferent během generování těkavých sloučenin kadmia. Experimenty provedené v této diplomové práci toto pozorování potvrdily a navíc byly provedeny podrobněji s cílem zjistit jednak optimální dobu odstraňování rozpuštěného  $\text{O}_2$  probubláním, tak i fakt, zda musí být probublávány roztoky všech reagentů, tj.  $\text{NaBH}_4$ ,  $\text{HCl}$  i standardu Cd. Kyslík byl odstraněn z roztoku proudem argonu o průtoku  $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$  postupem popsaným podrobněji v kapitole 3.3.1.

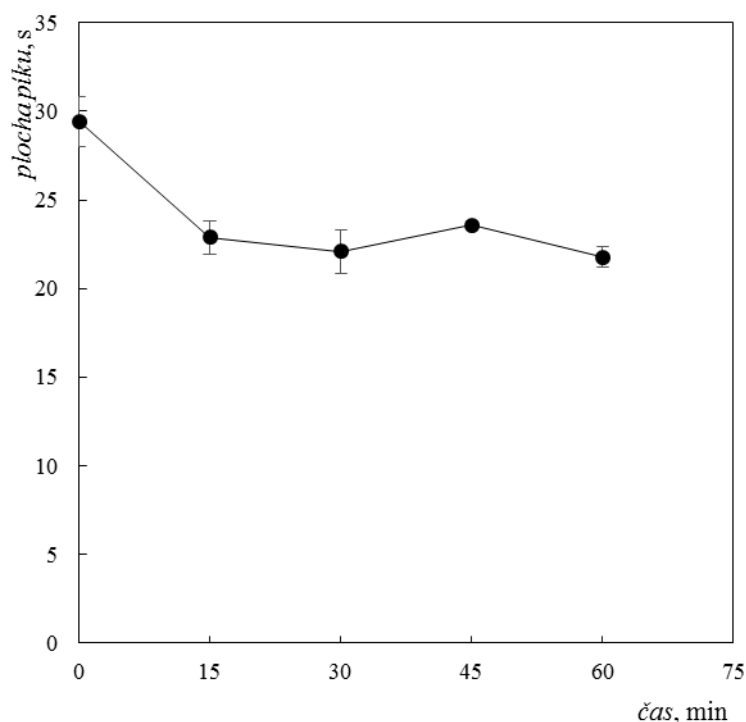
Uvedená závislost na obrázku 4.7 prezentuje vliv doby probublání Ar a sonikace roztoků na signál Cd. Byly probublány všechny reagenty (standard Cd  $10 \text{ ng cm}^{-3}$ ,  $0,1 \text{ mol dm}^{-3} \text{ HCl}$ ,  $5\% \text{ NaBH}_4$  v  $0,4\% \text{ KOH}$ ) a to po dobu 0 až 60 min. Ihned po vyjmutí z lázně, kde probíhala zároveň i sonikace roztoků, byl měřen AAS signál. Signál Cd nejprve prudce roste a to až do doby probublání 30 min, poté klesá s delší dobou

probublávání a sonikace. Optimální čas probublávání argonem byl zvolen jako 30 min. Odstranění rozpuštěného kyslíku probubláním argonem vede zhruba k dvojnásobnému zvýšení signálu Cd v AAS.



Obr. 4.7 : Závislost signálu Cd na době probublávání reagentů proudem inertního plynu (*standard Cd 10 ng cm<sup>-3</sup>, 0,1M HCl, 5% NaBH<sub>4</sub> v 0,4% KOH, průtok 75 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> Ar, atomizační teplota 900 °C*)

Graf znázorněný na obrázku 4.8 poté zobrazuje vývoj signálu Cd s použitím standardu probublávaného po dobu optimálních 30 min, avšak v různých časech od ukončení probublání v intervalu 0 až 60 min od probublání. Z tohoto grafu je zřejmé, že nejvyššího signálu Cd bylo dosaženo, pokud byl standard použit ihned po odstranění rozpuštěného kyslíku probubláním. Pokud bylo chemické generování Cd z tohoto standardu provedeno s časovým odstupem od odstranění rozpuštěného kyslíku, signály Cd v AAS byly nižší, přičemž nejvýraznější pokles signálu byl pozorován v prvních 15 minutách.



Obr. 4.8 : Závislost signálu na době uplynuté od ukončení probublávání reagensů proudem inertního plynu  
(standard Cd  $10 \text{ ng cm}^{-3}$ ,  $0,1 \text{ M HCl}$ ,  $5\% \text{ NaBH}_4$  v  $0,4\% \text{ KOH}$ , průtok  $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ Ar}$ , atomizační teplota  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Dalšími experimenty bylo dále prokázáno, že rozpuštěný kyslík je zapotřebí odstraňovat z roztoku standardu Cd a roztoku slepého pokusu, kdy odstranění kyslíku z roztoků těchto reagensů vede ke zdvojnásobení signálu. Přítomnost rozpuštěného kyslíku v roztoku redukčního činidla ( $\text{NaBH}_4$ ) nemá na signál Cd v AAS signifikantní vliv.

Další experimenty si kladly za cíl jasně prokázat vliv rozpuštěného kyslíku v roztocích jako interferentu, jak při atomizaci ve vyhřátém atomizátoru ( $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ), tak i při atomizaci za laboratorní teploty.

Negativní vliv rozpuštěného kyslíku na VCG kadmia byl prokázán při detekci signálu Cd v AAS jak za laboratorní teploty, tak i za atomizační teploty  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . V obou případech byl signál Cd s použitím neprobublávaných roztoků asi poloviční. Tyto výsledky naznačují, že odstranění rozpuštěného kyslíku patrně nevede ke změně struktury generované těkavé specíe Cd, ale pouze ke zvýšení účinnosti generování, tj. že

---

studené páry Cd jsou generovány jak v přítomnosti rozpuštěného kyslíku, tak i v jeho nepřítomnosti.

#### 4.1.11 Opakovatelnost měření

Z dlouhodobého hlediska je opakovatelnost měření signálu Cd v konvenčním hydridovém generátoru ve FIA uspořádání velmi neuspokojivá. Graf na obrázku 4.9 znázorňuje vývoj signálu standardu  $10 \text{ ng cm}^{-3}$  Cd za jinak stejných experimentálních podmínek v období 10 měsíců. Z grafu je patrné, že rozdíl v ploše píku a citlivosti může být až pětinasobný. Špatná opakovatelnost byla pozorována jak s použitím roztoků reagensů, ze kterých nebyl odstraněn kyslík, tak i z roztoků po odstranění rozpuštěného kyslíku. Důvodem špatné opakovatelnosti je pravděpodobně nízká účinnost generování a tím i malá robustnost metody. Bez probublávání roztoků, avšak jinak za optimálních experimentálních podmínek kolísala citlivost v rozmezí od 0,4 do 1,8 s  $\text{ng}^{-1}$  Cd ( $n = 25$ ). Tyto údaje byly naměřeny ve 25 různých dnech během 10 měsíců roku. Účinnost generování Cd za těchto podmínek činila v den jejího stanovování  $3,9 \pm 0,9 \%$  ( $n = 3$ ), podrobněji je účinnost generování diskutována v kapitole 4.5. Odstranění kyslíku probubláváním zvýšilo hodnoty citlivosti, ale opakovatelnost měření den ode dne se příliš nezlepšila. Po odstranění rozpuštěného kyslíku z roztoků reagensů kolísala citlivost stanovení Cd v rozmezí 0,8 až 2,4 s  $\text{ng}^{-1}$  Cd ( $n = 7$ ). Účinnost generování byla stanovena v jeden den na  $11,9 \pm 1,9 \%$  ( $n = 3$ ). Z důvodu nízkých účinností generování byly dále testovány jiné systémy pro hydridové generování. Účinnost generování je kvantifikována a diskutována podrobněji v kapitole 4.5 a to i pro další experimentální uspořádání aparatury.



#### 4.1.13 Vliv aditiv

Tyto experimenty si kladly za cíl vyzkoušet vliv aditiv na chemické generování kadmia. Byl otestován čerstvě připravený roztok  $K_3[Fe(CN)_6]$ , který zvyšuje signifikantně účinnost generování hydridu olova [12,58]. Na základě těchto studií byl proveden experiment s použitím 1 % roztoku  $K_3[Fe(CN)_6]$  v  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl a standardem kadmia o koncentraci  $10 \text{ ng cm}^{-3}$ . Přítomnost  $K_3[Fe(CN)_6]$  měla však na generování hydridu kadmia negativní vliv. Signál kadmia zcela vymizel. Mechanismus vlivu  $K_3[Fe(CN)_6]$  nebyl v literatuře zatím dobře popsán. V budoucnu by bylo dobré vyzkoušet vliv i dalších aditiv, které byly již dříve popsány v literatuře pro VCG Cd [20, 21], např.:  $Cr^{3+} / KCN$  nebo  $Ti^{3+} / KCN$ , které by signál kadmia i účinnost jeho generování v tomto systému zvýšily.

#### 4.1.14 VCG v prostředí TRIS pufru

Posledním parametrem studovaným v konvenčním generátoru ve FIA uspořádání bylo prostředí matrice vzorku a její pH. Zatímco ve všech ostatních experimentech byla použita matrice  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl (pH 1), v této sérii bylo testováno prostředí TRIS pufru o hodnotách pH 6; 7 a 8. Experiment v prostředí TRIS pufru o pH 6 byl velmi obtížný, kvůli bouřlivé reakci způsobující plnění separátoru fází. Experiment byl uskutečněn díky zesílení odtahu reakční směsi ze separátoru fází do odpadu, zapojením dvou odpadních hadiček o vnitřním průměru 3,17 mm. Průměrná plocha píku dosahovala pouze zhruba třetinového signálu dosaženého za referentních podmínek s použitím  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl. Při hodnotách pH 7 a pH 8 TRIS pufru signál kadmia zcela vymizel. Generování těkavé specie kadmia je velmi závislé na pH reakční směsi. Ideální pH pro generování se dle předchozích pozorování pohybuje mezi 8 až 9. Prostředí TRIS pufrů se však jeví jako nevyhovující pro VCG Cd.

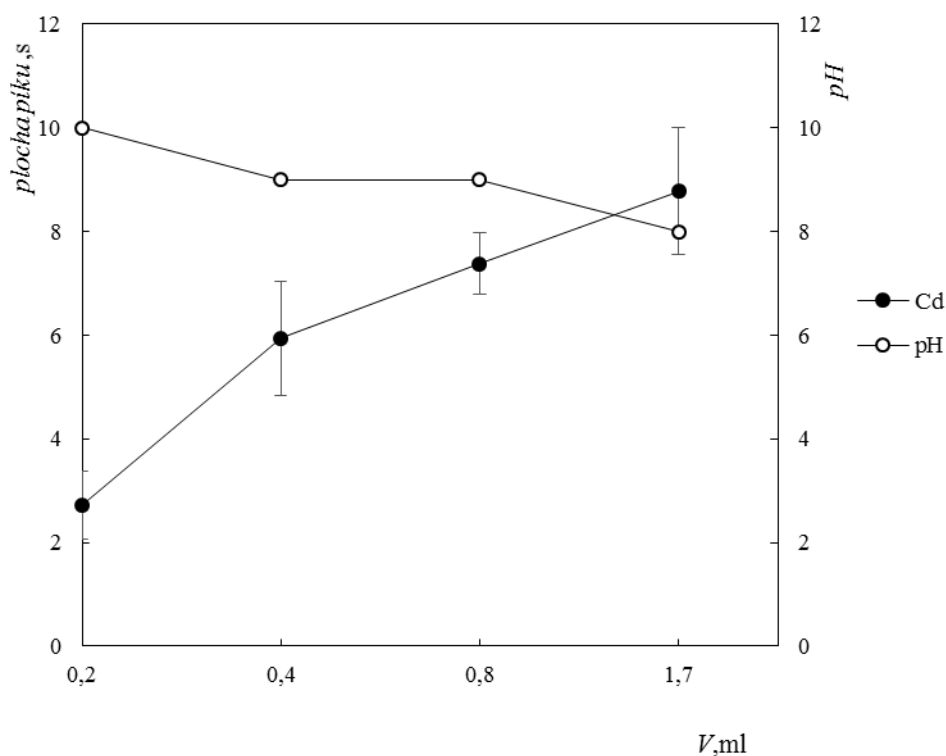
## 4.2 Dávkové uspořádání

Dávkové uspořádání generátoru těkavých sloučenin použité v této práci bylo detailně popsáno v kapitole 3.3.2. Nádobka generátoru slouží zároveň jako separátor fází [43]. Roztok standardu/vzorku je do nádobky manuálně pipetován, po uzavření nádobky je přidán objem  $NaBH_4$  jako redukčního činidla peristaltickým čerpadlem. Po

---

každém replikátu je potřeba nádobku otevřít, reakční směs vylít, dávkový generátor vypláchnout a následně může být dávkován další replikát. Experimentování v dávkovém uspořádání je pracnější a nejde automatizovat. V této diplomové práci bylo toto uspořádání vyzkoušeno při několika experimentech. Byly studovány závislosti plochy píku Cd na pipetovaném objemu standardu, dále na objemu přidaného NaBH<sub>4</sub> a konečně byl také studován vliv pH standardu na začátku reakce s NaBH<sub>4</sub>. Optimální podmínky pro tyto experimenty byly převzaty ze systému konvenčního hydridového generátoru ve FIA uspořádání.

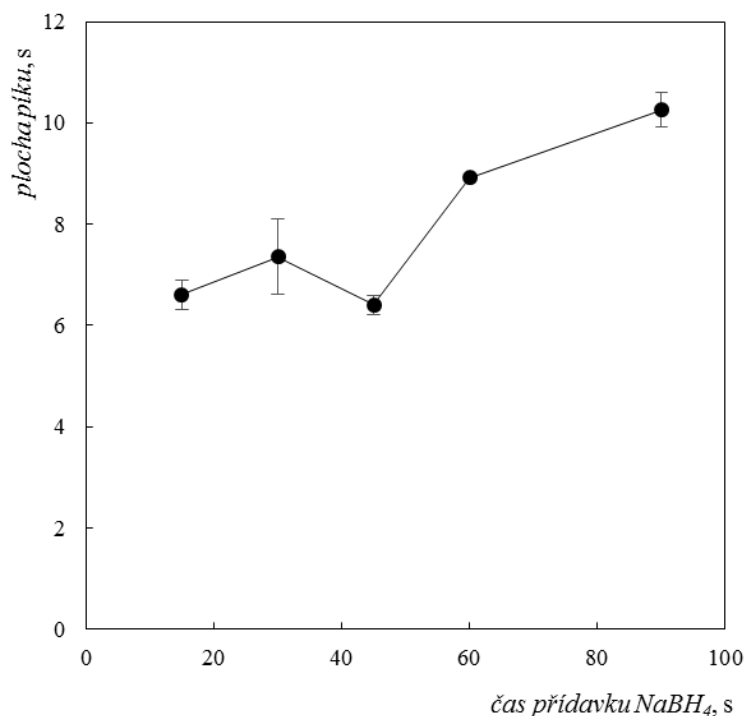
Prvním studovaným parametrem byl vliv objemu standardu na signál Cd. Objem standardu 10 ng cm<sup>-3</sup> Cd v 0,1 mol dm<sup>-3</sup> HCl byl odpipetován do nádoby dávkového generátoru, nádobka byla uzavřena, průtok nosného Ar činil 75 ml min<sup>-1</sup> a byl přidáván peristaltickým čerpadlem 5% roztok NaBH<sub>4</sub> v 0,4 % KOH po dobu 60 s a s rychlostí čerpání 1,2 ml min<sup>-1</sup>. Generované těkavé specie Cd byly vedeny do EHQTA vyhřátého na 900 °C a signál detekován spektrometrem GBC SavantAA. Naměřená závislost je uvedena v grafu na obrázku 4.10. Je patrné, že signál Cd roste s rostoucím objemem napipetovaného standardu, avšak nikoli proporcionálně. Pokud byl objem standardu zdvojnásoben z 0,2 ml na 0,4 ml, signál Cd se také zdvojnásobil, avšak signály pro objemy 0,8 ml a 1,7 ml jsou pouze 2,7-krát, resp. 3,2-krát vyšší než signál pro objem 0,2 ml standardu, ačkoli proporcionální nárůst by byl 4-krát, resp. 8,5-krát. S rostoucím objemem pipetovaného standardu tedy klesá citlivost a pravděpodobně také účinnost generování. Citlivost dosahuje hodnoty cca 1,4 s ng<sup>-1</sup> Cd pro pipetované objemy 0,2 a 0,4 ml, zatímco pro objem 0,8 ml klesá na 0,9 s ng<sup>-1</sup> Cd a pro 1,7 ml dokonce na 0,5 s ng<sup>-1</sup> Cd.



Obr. 4.10 : Vliv objemu standardu na signál Cd

(standard Cd  $10 \text{ ng cm}^{-3}$ ,  $0,1 \text{ M HCl}$ ,  $5\% \text{ NaBH}_4$  v  $0,4\% \text{ KOH}$ ,  $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ Ar}$ ,  
atomizační teplota  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Ve druhé sérii experimentů byl studován vliv přidaného množství  $\text{NaBH}_4$  na signál Cd. Pipetovaný objem standardu  $10 \text{ ng cm}^{-3}$  Cd v  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl činil vždy  $0,4 \text{ ml}$ . Závislost je uvedena v grafu na obrázku 4.11, přidávaný objem  $\text{NaBH}_4$  byl řízen časem, po který bylo puštěno peristaltické čerpadlo (čerpací rychlost  $1,2 \text{ ml min}^{-1}$ ). Z grafu je patrné, že plocha signálu Cd se pohybuje mezi  $6$  a  $7,5 \text{ s}$  pro dobu přidávání redukčního činidla v intervalu  $15$  až  $45 \text{ s}$  ( $0,3 - 0,9 \text{ ml NaBH}_4$ ), zatímco pro přidávek  $\text{NaBH}_4$  po dobu  $60$  a  $90 \text{ s}$  ( $1,2 \text{ ml}$ , resp.  $1,5 \text{ ml NaBH}_4$ ) plocha signálu Cd roste na  $9,5 \text{ s}$ . Citlivost se pohybuje kolem  $1,6 \text{ s ng}^{-1}$  Cd pro dobu přidávání  $\text{NaBH}_4$   $15 - 45 \text{ s}$ , tato hodnota roste na  $2,4 \text{ s ng}^{-1}$  Cd pro dobu přidávání  $\text{NaBH}_4$   $60$  a  $90 \text{ s}$ .



Obr. 4.11 : Závislost plochy píku na přidavku NaBH<sub>4</sub>  
*(standard Cd 10 ng cm<sup>-3</sup>, 0,1 M HCl, 5% NaBH<sub>4</sub> v 0,4% KOH, 75 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> Ar,  
atomizační teplota 900 °C)*

Dosažená maximální citlivost v dávkovém uspořádání generátoru se pohybovala mezi 1,5 až 2,0 s ng<sup>-1</sup> Cd. Tato hodnota je srovnatelná s tou dosaženou v konvenčním hydridovém atomizátoru v režimu FIA za optimálních podmínek, včetně probublávání roztoků reagensů za účelem odstranění rozpuštěného kyslíku. Vzhledem k tomu, že v dávkovém uspořádání nebylo dosaženo vyšší účinnosti generování než v FI, tak nebylo toto uspořádání dále využito.

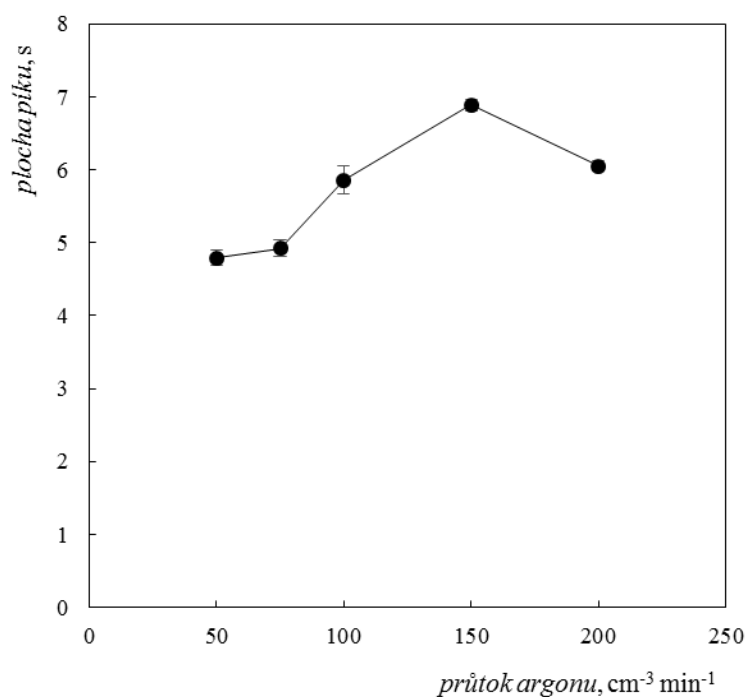
### 4.3 Generátor těkavých sloučenin přechodných kovů

Následující experimenty byly provedeny v uspořádání generátoru těkavých sloučenin přechodných kovů, jehož konstrukce je podrobně popsána v kapitole 3.3.3. Jako detektor byl použit atomový absorpční spektrometr Perkin-Elmer 503 (viz kapitola 3.2). Optimalizovanými parametry byly průtok argonu jako nosného plynu, koncentrace HCl jako reakčního modifikátoru, přítomnost surfaktantů a modifikace konstrukce generátoru (mlžná komora). Pokud není uvedeno v textu jinak, byly použity tyto

experimentální podmínky: koncentrace standardu kadmia  $5 \text{ ng cm}^{-3}$ , průtok nosného plynu argonu  $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl jako modifikátor, 5% NaBH<sub>4</sub> v 0,4% KOH a atomizační teplota  $900^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.1 Optimalizace průtoku nosného plynu

V rámci těchto experimentů byl optimalizován průtok argonu jako nosného plynu v rozsahu od 50 do  $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  Ar. Ze závislosti na obrázku 4.12 byl vybrán optimální průtok  $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  Ar.

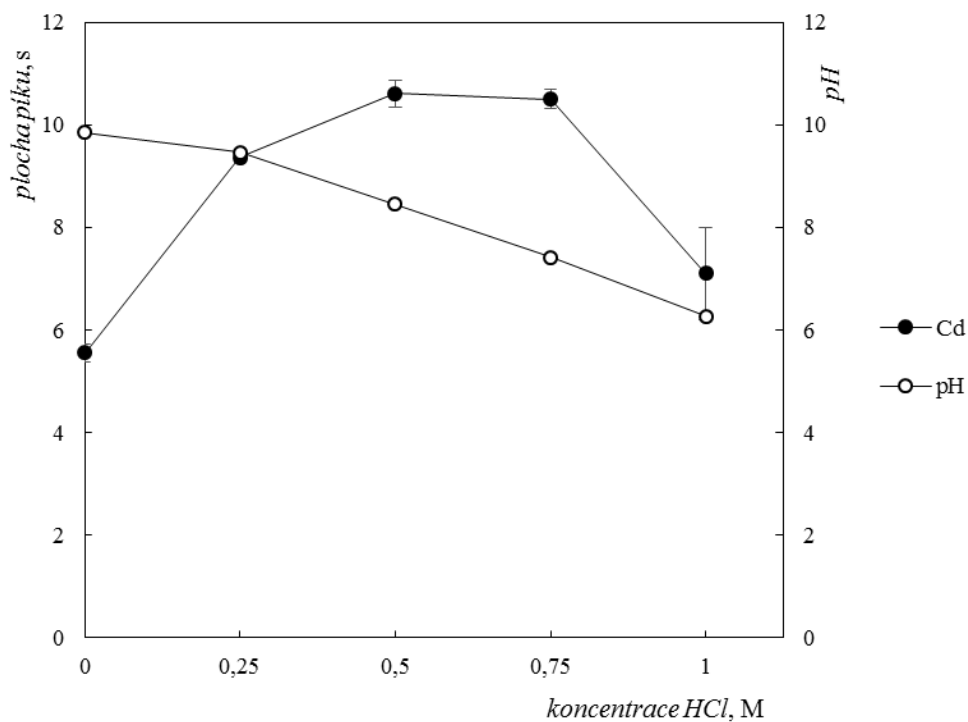


Obr. 4.12 : Závislost plochy píku na průtoku argonu  
(standard Cd  $15 \text{ ng cm}^{-3}$ ,  $0,5 \text{ M HCl}$  (slepý pokus i modifikátor), 5% NaBH<sub>4</sub> v 0,4% KOH, atomizační teplota  $900^\circ\text{C}$ )

#### 4.3.2 Optimalizace koncentrace HCl jako modifikátoru

Tento experiment sloužil ke zjištění optimální koncentrace kyseliny chlorovodíkové jako modifikátoru, studovány byly koncentrace v rozmezí 0,25 až  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ . Bylo provedeno i měření bez přidání HCl. Zároveň bylo během měření odebíráno 5-10 ml reakční směsi (v odpadu) a proměřeno pH pomocí laboratorního pH metru. Ze závislosti na obrázku 4.13 byla vybrána koncentrace  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  HCl jako

optimum. Nutno podotknout, že v předběžných experimentech byla zkoušena i kyselina dusičná jako matrice standardu. Tato měření byla provedena bez přídavku  $\text{HNO}_3$  jako modifikátoru. Signál kadmia byl při použití  $\text{HNO}_3$  asi poloviční v porovnání s  $\text{HCl}$ . Prostředí  $\text{HNO}_3$  proto nebylo dále studováno.



Obr. 4.13 : Závislost plochy píku na koncentraci  $\text{HCl}$  jako modifikátoru  
(standard  $\text{Cd}$   $25 \text{ ng cm}^{-3}$ ,  $0,5 \text{ M HCl}$  (slepý pokus i modifikátor),  $5\% \text{ NaBH}_4$  v  $0,4\% \text{ KOH}$ , průtok  $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$   $\text{Ar}$ , atomizační teplota  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ )

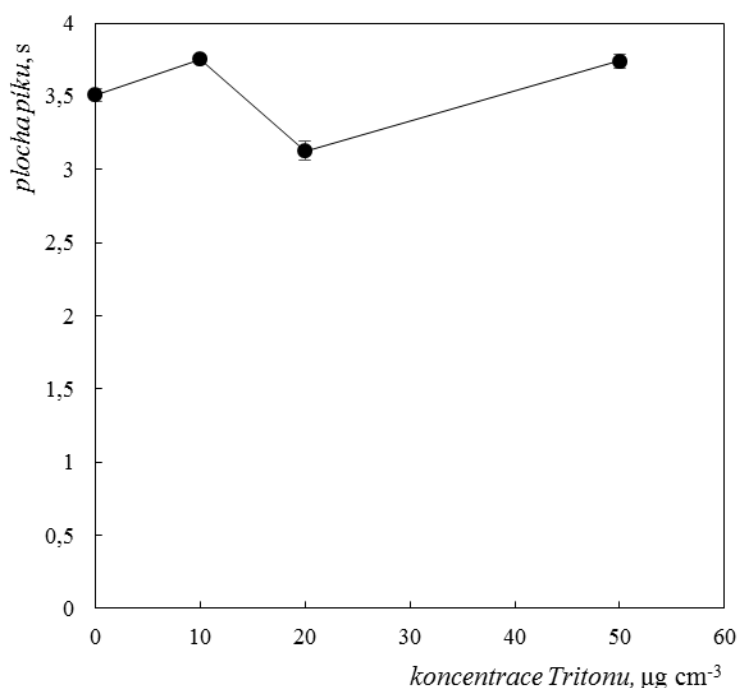
#### 4.3.3 Vliv Tritonu a Antifoamu B

Tyto experimenty měly za úkol zjistit vliv surfaktantů na VCG kadmia. První experiment byl proveden v rozmezí koncentrací  $0$  až  $50 \text{ } \mu\text{g cm}^{-3}$  Tritonu přidaného do  $0,5 \text{ M HCl}$  (modifikátor), vždy s přídavkem  $100 \text{ } \mu\text{g cm}^{-3}$  Antifoamu B, který byl přidán k roztoku  $5\% \text{ NaBH}_4$  v  $0,4\% \text{ KOH}$ , aby zabránil případnému pění. Průměrná hodnota signálu standardu  $5 \text{ ng cm}^{-3}$   $\text{Cd}$  bez Tritonu pouze s přídavkem  $100 \text{ } \mu\text{g cm}^{-3}$  Antifoamu B, činila  $3,51 \pm 0,04 \text{ s}$  ( $n = 5$ ). Závislost je znázorněna v grafu na obrázku 4.14.

Za stejných podmínek byl v dalším měření zkoumán pouze vliv Antifoamu B, průměrné hodnoty bez jakéhokoli přídavku Antifoamu B do  $\text{NaBH}_4$ , činily  $4,96 \pm 0,11$  s ( $n = 5$ ), zatímco s přídavkem  $100 \mu\text{g cm}^{-3}$  Antifoamu B byly  $3,62 \pm 0,17$  s ( $n = 5$ ).

Díky těmto experimentům bylo zjištěno, že přídavek surfaktantů, ať již obou zároveň či pouze Antifoamu B signál kadmia spíše snižuje. Z těchto důvodů již nebyly v dalších experimentech používány.

Literatura uvádí v případě generování těkavých specií mědi použití Tritonu X-100 a Antifoamu B jako nejlepší kombinaci modifikátorů, díky šestinásobnému zvýšení citlivosti a dlouhodobé opakovatelnosti [59]. Tato kombinace surfaktantů se spolu s DDTC využívá i pro generování těkavých specií palladia, kdy se celková účinnost systému VCG palladia pohybuje v rozmezí 16–22% [52]. Na základě těchto informací byly provedeny výše popsané experimenty. Do budoucna se nabízí testování i dalších modifikátorů, které by potenciálně navýšily účinnost generování kadmia.



Obr. 4.14 : Závislost plochy píku na koncentraci Tritonu

(standard  $\text{Cd}$   $5 \text{ ng cm}^{-3}$ ,  $0,5 \text{ M HCl}$  (slepý pokus i modifikátor),  $5\% \text{ NaBH}_4$  v  $0,4\% \text{ KOH}$  s přídavkem  $100 \mu\text{g cm}^{-3}$  Antifoamu B,  $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  Ar, atomizační teplota  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ )

#### 4.3.4 Vliv probublávání argonem

V následujících experimentech byl studován vliv probublávání standardu kadmia a kyseliny chlorovodíkové pomocí argonu ( $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) za účelem odstranění rozpuštěného kyslíku analogicky jako v experimentech popsáných v kapitole 4.1.10. V uspořádání generátoru pro přechodné kovy nebyl pozitivní efekt probublávání reagensů argonem pozorován, na rozdíl od uspořádání konvenčního generátoru FIA (kapitola 4.1.10). Při probublávání byla průměrná hodnota signálu standardu  $5 \text{ ng cm}^{-3}$  Cd  $4,60 \pm 0,08 \text{ s}$  ( $n = 7$ ). Bez probublání dosahoval signál standardu o stejné koncentraci průměrné hodnoty  $4,96 \pm 0,11 \text{ s}$  ( $n = 5$ ).

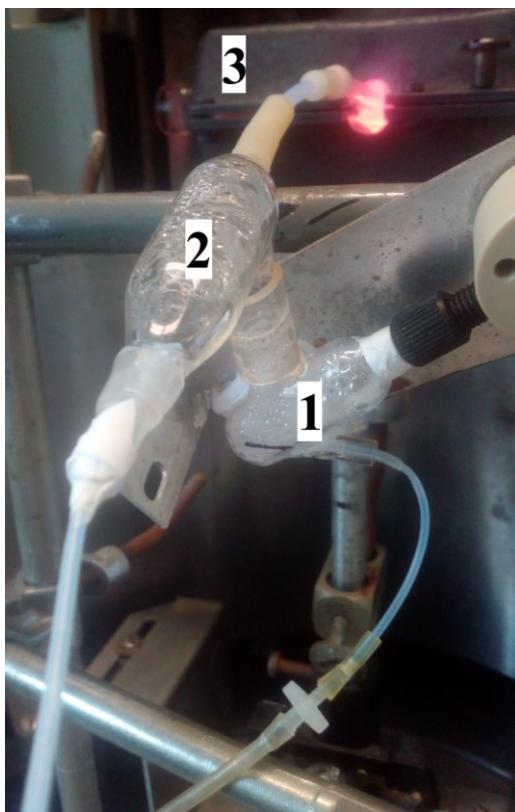
Rozprašení reakční směsi do celého objemu separátoru fázi díky míchání reagensů v systému kapilár je pro generování hydridu kadmia natolik efektivní, že se kyslík rozpuštěný v reagensích nejeví jako významný interferent. Díky tomu nemusí být standard kadmia a kyselina chlorovodíková probublávány.

#### 4.3.5 Vliv mlžné komory

Cílem těchto experimentů bylo zjistit vliv přítomnosti mlžné komory na signál Cd při generování tekavých specií kadmia, popř. odhadnout transportní ztráty. Zavedení mlžné komory mezi separátor fázi a EHQTA (viz obrázek 4.15) bylo využito již dříve pro přechodné prvky [50-52] z důvodu velkého množství generovaného spreje, který se usazoval v transportních hadičkách mezi separátorem a atomizátorem a po chvíli blokoval průchodnost. Sprej v mlžné komoře kondenzuje a kapalina může být na jednom konci odsáta injekční stříkačkou. Použitá aparatura je detailně popsána v kapitole 3.3.3.

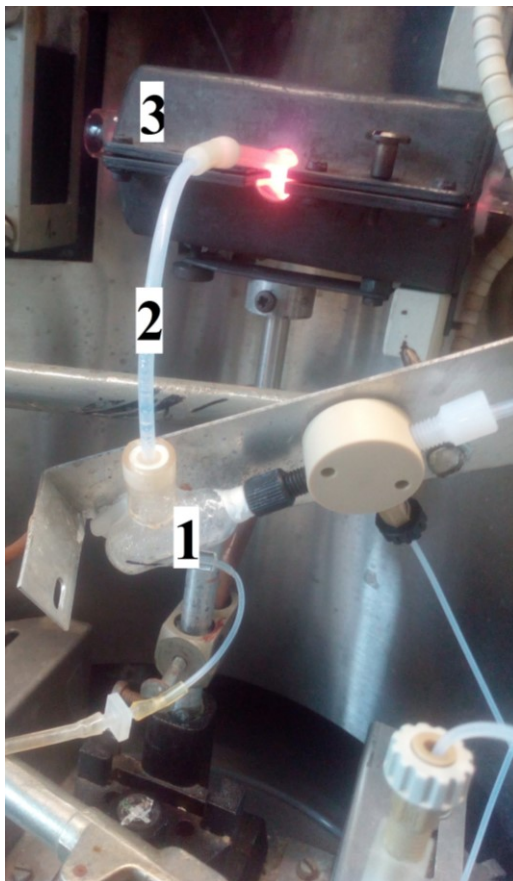
Experimenty zahrnovaly testování generátoru s mlžnou komorou (viz obrázek 4.15) i bez ní. Při odpojení mlžné komory bylo spojení mezi separátorem fázi a křemenným atomizátorem nahrazeno teflonovou hadičkou o délce 10 cm a vnitřním průměru 2,15 mm (viz obrázek 4.16). Signál kadmia v uspořádání s mlžnou komorou byl asi o 40 % nižší. Výsledky jasně poukazují na transportní ztráty při zavedení mlžné komory. Bez mlžné komory lze však pracovat pouze krátkodobě, jelikož při dlouhodobějších experimentech dochází k zablokování trubičky k atomizátoru kapkami kapaliny. Také dochází k výrazně rychlejší devitrifikaci (korozi) EHQTA.

Z důvodu ochrany EHQTA před pronikáním spreje do atomizátoru a pro udržení dlouhodobé opakovatelnosti byla nadále mlžná komora používána.



Obr. 4.15 : Mlžná komora jako součást aparatury

1 – separátor fází, 2 – mlžná komora, 3 – pec vyhřátá na 900 °C s QTA



Obr. 4.16 : Aparatura bez mlžné komory v zapojení pouze s hadičkou  
1 – separátor fází, 2 – teflonová hadička, 3 – pec vyhřátá na 900 °C s QTA

#### 4.4 Analytické charakteristiky

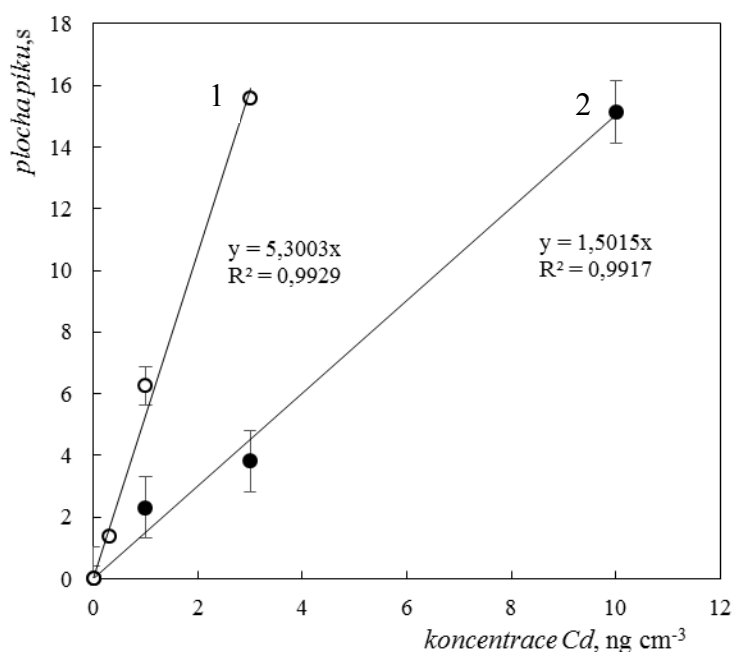
V této kapitole jsou prezentovány analytické charakteristiky zjištěné s použitím konvenčního generátoru ve FIA uspořádání a také pro uspořádání generátoru těkavých sloučenin přechodných kovů. Pro oba tyto systémy byly naměřeny kalibrační závislosti za optimálních podmínek, které byly nalezeny v předchozích kapitolách (4.1 a 4.3) a určeny mez detekce a citlivost.

##### 4.4.1 Kalibrační závislosti v konvenčním hydridovém generátoru

V tomto systému byly naměřeny dvě kalibrační závislosti a to s použitím standardů bez probublávání a za probublávání proudem Ar, jelikož odstranění rozpuštěného kyslíku mělo na signál Cd výrazný vliv, jak je diskutováno v kapitole 4.1.10. Obě kalibrační závislosti jsou zobrazeny v grafu na obrázku 4.17.

Mez detekce v případě neprobublaných roztoků činila  $0,08 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Cd}$  a je srovnatelná s hodnotami detekčních mezí pro hydridotvorné prvky s detekcí AAS v křemenném atomizátoru. Citlivost za takovýchto podmínek dosahuje  $0,79 \text{ s ng}^{-1} \text{ Cd}$  ( $n = 5$ ). Po odstranění rozpuštěného kyslíku se mez detekce zlepšila na  $0,02 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Cd}$ . Citlivost stanovení kadmia v EHQTA dosahuje  $2,79 \text{ s ng}^{-1} \text{ Cd}$  ( $n = 5$ ).

Z kalibračních závislostí uvedených v grafu na obrázku 4.17 je zřejmé, že odstranění rozpuštěného kyslíku je výhodné, neboť kalibrační křivka naměřená bez jeho odstranění má nejen nižší směrnici, ale jednotlivé její body mají i horší opakovatelnost. Přesto ani odstranění rozpuštěného kyslíku výrazně nezlepšuje opakovatelnost měření, je-li tato porovnávána v různých dnech (viz kapitola 4.1.11). Zatímco poměr signálů pro roztoky s odstraněným rozpuštěným kyslíkem a bez jeho odstranění činil při experimentech diskutovaných v této kapitole 3,5:1, v jiný den byl tento poměr pouze 2:1 (viz kapitola 4.1.11).

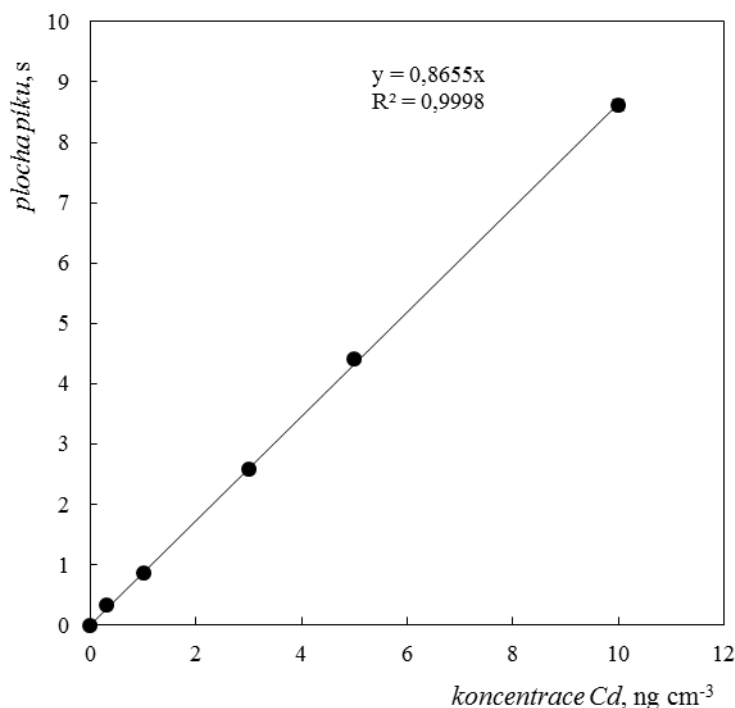


Obr. 4.17 : Kalibrační závislosti pro Cd v konvenčním hydridovém generátoru ( $0,1 \text{ M HCl}$ ,  $5\% \text{ NaBH}_4$  v  $0,4\% \text{ KOH}$  průtok  $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ Ar}$ , atomizační teplota  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ )

1. Probublané standardní roztoky Cd a  $0,1 \text{ M HCl}$ , pomocí  $2 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1} \text{ Ar}$ .
2. Bez probublávání

#### **4.4.2 Kalibrační závislost v generátoru těkavých sloučenin přechodných kovů**

Kalibrační závislost v tomto uspořádání byla změřena v rozsahu koncentrací od 0,3 do 10 ng cm<sup>-3</sup> Cd. Průběh kalibrační křivky je vyneseno v grafu na obrázku 4.18. Podmínky atomizace jsou uvedeny v legendě tohoto obrázku. V tomto systému byla citlivost stanovena jako 3,21 s ng<sup>-1</sup> Cd. Mez detekce činí 0,07 ng cm<sup>-3</sup> Cd. Přesnost a správnost byla ověřena stanovením Cd v certifikovaném referenčním materiálu (CRM) 1643f (NIST, USA) s matricí typu stopové prvky ve vodě. Certifikovaný obsah je 5,89 ± 0,13 ng cm<sup>-3</sup> Cd matricí je 0,32 mol dm<sup>-3</sup> HNO<sub>3</sub>. CRM byl naředěn přesně na polovinu pomocí 0,34 mol dm<sup>-3</sup> HCl, přičemž výsledná koncentrace HNO<sub>3</sub> tedy byla 0,16 mol dm<sup>-3</sup>. Ředění CRM bylo zvoleno takto, aby se matrice složením i svou kyselostí co nejvíce podobala složení kalibračních standardů (0,5 mol dm<sup>-3</sup> HCl). Metodou kalibrační křivky byl obsah Cd v CRM stanoven 5,09 ± 0,03 ng cm<sup>-3</sup> Cd, což je 86 % certifikované hodnoty. Nižší výtěžnost při stanovení Cd v CRM může být způsobena jeho matricí. Lepších výsledků by mohlo být dosaženo technikou standardního přídatku. Avšak měření CRM a validaci metody má smysl provádět až v případě, kdy budou dosaženy nejlepší a nejrobustnější podmínky pro VCG Cd. Tabulka 4.1 uvádí přehledně všechny vypočtené analytické charakteristiky, zahrnující účinnosti generování pro všechny systémy.



Obr. 4.18 : Kalibrační závislost pro Cd v generátoru těkavých sloučenin přechodných kovů

*(0,5 M HCl (slepý pokus i modifikátor), 5% NaBH<sub>4</sub> v 0,4% KOH, průtok 150 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup> Ar, atomizační teplota 900 °C)*

#### 4.5 Účinnost generování

Účinnost generování byla stanovována postupem popsaným v kapitole 3.4 s použitím pozlaceného amalgamátoru k zachycení vygenerovaných specií Cd. Amalgamátor byl umístěn na výstupu separátoru fází použitého generátoru. Účinnost generování Cd byla stanovována v konvenčním hydridovém generátoru a to jak s roztoky reagentů, ze kterých byl odstraněn rozpuštěný kyslík, tak i bez jeho odstranění. Dále byla účinnost generování Cd stanovena i v uspořádání generátoru těkavých sloučenin přechodných kovů (s použitím mlžné komory). Účinnosti generování a citlivosti pro uvedená uspořádání určených ve stejný den uvádí tabulka 4.1. Citlivost stanovení a opakovatelnost experimentů den ode dne velmi kolísá, jak již bylo diskutováno v kapitole 4.1.11.

Nejprve bylo ověřeno, že záchyt vygenerované těkavé specie Cd na amalgamátoru je kvantitativní. To bylo potvrzeno vymizením signálu v AAS, pokud byl

---

amalgamátor připojen do systému mezi generátor a atomizátor. V dalším pilotním experimentu bylo ověřeno, že zachycené kadmium je z amalgamátoru za daných experimentálních podmínek vylouženo kvantitativně (10% HNO<sub>3</sub>, 24 h). Za tímto účelem bylo u vybraných náplní provedeno ještě jedno loužení, které následovalo po prvním loužení 10 % HNO<sub>3</sub>, tentokrát s použitím lučavky královské. Obsah Cd ve druhém výluhu byl v porovnání s jeho obsahem v prvním výluhu zanedbatelný. Z toho lze usuzovat, že výluh 10 % HNO<sub>3</sub> je kvantitativní, zároveň je matrice tohoto výluhu přijatelná pro přímé měření na ICP-MS. Ve výluzích lučavkou královskou, provedených v pilotních experimentech, byl také stanoven obsah zlata v amalgamátoru, který po přepočtu na pevnou náplň amalgamátoru činil  $12,1 \pm 0,5$  % hm. Tento výsledek je v dobré shodě s informací od výrobce (cca 10 % hm.).

Účinnosti generování byly za jednotlivých experimentálních podmínek stanoveny následovně. Nejnižší účinnost generování Cd  $3,9 \pm 0,9$  % byla nalezena v konvenčním hydridovém generátoru, pokud nebyly roztoky reagentů probublány argonem za účelem odstranění rozpuštěného kyslíku. Citlivost stanovená v ten samý den činila  $0,90 \pm 0,10$  s ng<sup>-1</sup> Cd (n = 8). Vyšší účinnosti generování Cd,  $11,9 \pm 1,9$  %, bylo dosaženo ve stejném systému, pokud byl rozpuštěný kyslík odstraněn probubláním argonem. Tomu odpovídala citlivost  $1,54 \pm 0,14$  s ng<sup>-1</sup> Cd. Účinnost generování v generátoru těkavých sloučenin přechodných kovů byla stanovena na 54 %, přičemž citlivost stanovení byla  $2,99 \pm 0,15$  s ng<sup>-1</sup> Cd. Tabulka 4.1, přehledně zobrazuje všechny analytické charakteristiky získané v této práci.

Tab. 4.1: Analytické charakteristiky stanovení Cd technikou HG-AAS s atomizací v EHQTa

Analytické charakteristiky	Konvenční hydrid.generátor	Konvenční hydrid.generátor*	Systém pro přechodné kovy
Směrnice přímky (s cm <sup>3</sup> ng <sup>-1</sup> )	1,50	5,30	0,87
LOD (ng cm <sup>-3</sup> )	0,08	0,02	0,07
LOQ (ng cm <sup>-3</sup> )	0,25	0,07	0,23
Citlivost (s ng <sup>-1</sup> ) <sup>a</sup>	0,79	2,79	3,21
Citlivost (s ng <sup>-1</sup> ) <sup>b</sup>	0,90	1,54	2,99
Účinnost generování (%)	3,9	11,9	54

\* Charakteristiky získané za probublávání standardu Cd a HCl

<sup>a</sup> Citlivost stanovená v den měření kalibračních křivek

<sup>b</sup> Citlivost stanovená v den kvantifikace účinnosti generování

V konvenčním hydridovém generátoru ve FIA uspořádání je dosaženo vyšší citlivosti i účinnosti generování v případě, že je z roztoků reagensů odstraňován rozpuštěný kyslík probubláním. Nárůst citlivosti i účinnosti generování těkavé formy Cd je zhruba trojnásobný. Účinnost generování Cd, která v tomto systému dosahuje maximálně 12 %, je však stále velmi nízká a je důvodem špatné robustnosti metody a opakovatelnosti výsledků. Potenciálně by ji bylo možné zvýšit přidávkem aditiv, avšak jak již bylo zmíněno v kapitole 4.1.11, studie vlivu aditiv výrazně překračuje rámec této diplomové práce. Systém pro generování přechodných kovů je výrazně robustnější a vykazuje lepší opakovatelnost mezi dny. Také účinnost generování je o poznání vyšší a přesahuje 50 %. Hodnota citlivosti v tomto systému je zhruba dvojnásobná v porovnání s konvenčním hydridovým generátorem, zatímco účinnost generování je vyšší čtyřikrát. Při porovnání citlivostí mezi oběma experimentálními uspořádáními je nutné brát v potaz skutečnost, že průtok nosného plynu v generátoru těkavých sloučenin přechodných kovů je dvojnásobný oproti konvenčnímu generátoru. Vzhledem k tomu

---

jsou nárůst citlivosti i účinnosti generování v systému generátoru těžkých sloučenin přechodných kovů v dobré korelaci. Tento systém se jeví jako nejperspektivnější pro VCG Cd a bude dále studován.

## 5. Závěr

Byly testovány a porovnány tři různé konstrukce pro chemické generování těkavých specií kadmia technikou VCG s detekcí AAS. Ve vybraných uspořádáních byly určeny analytické charakteristiky, tj. citlivost a mez detekce, a také byla kvantifikována účinnost generování těkavé formy Cd a identifikována její struktura. Pro stanovení účinnosti generování byla vyvinuta a úspěšně otestována jednoduchá metoda založená na kvantitativním záchytu vygenerované těkavé formy Cd na zlatém amalgamátoru, následném vyloužení zachyceného Cd do 10% HNO<sub>3</sub> a stanovení Cd ve výluhu metodou ICP-MS. Tento přístup je přesnější než stanovení frakce nevygenerovaného Cd v kapalném odpadu z aparatury. Dále neklade další nároky na vybavení laboratoře či její provozní předpisy, jak tomu je například u technik s použitím radioaktivních indikátorů, které mohou být ke stanovení účinnosti generování v technikách VCG výhodně použity. Generovaná forma Cd, resp. přesněji forma Cd vstupující do atomizátoru, byla přesvědčivě identifikována jako volné atomy Cd, jelikož pro detekci signálu v AAS nebylo nutné vyhřívat křemenný atomizátor.

Generování těkavé specíe Cd bylo prováděno v prostředí HCl redukcí pomocí NaBH<sub>4</sub>. Koncentrace obou reagií byly optimalizovány, jejich vzájemný poměr a hodnota pH reakční směsi mají výrazný vliv na VCG Cd. Dále byly optimalizovány průtok nosného plynu a atomizační teplota. Studovány byly i další parametry jako délka reakční cívky, vliv přítomnosti sušidla a působení aditiv na signál Cd. Dalším parametrem, který měl výrazný vliv na signál Cd v konvenčním generátoru těkavých sloučenin, byl obsah kyslíku rozpuštěného v roztocích reagií. Po jeho odstranění bylo dosaženo signifikantního zvýšení signálu. Testovaná aditiva neměla pozitivní vliv na signál Cd. Konvenční generátor pracující v režimu průtokové injekční analýzy, který je běžně používán pro generování hydridotvorných prvků s vysokou účinností, vykazuje nízkou účinnost generování pro kadmium. V případě, kdy není odstraňován kyslík rozpuštěný v reagiích, činí účinnost generování pouze 4 %, v případě jeho odstranění se zvyšuje na 12 %. Celkově je tento systém velmi málo robustní a vykazuje velmi špatnou reprodukovatelnost den ode dne. Podobných výsledků bylo dosaženo i v dávkovém uspořádání generátoru.

Nejlepších výsledků bylo dosaženo v uspořádání aparatury, která se používá pro

---

generování těkavých sloučenin přechodných kovů. Díky konstrukčnímu uspořádání této aparatury dochází k rychlému smíchání kapalných reagensů v tenkém filmu kapaliny a okamžitému rozprášení reakční směsi a uvolnění těkavé formy Cd do plynné fáze. Účinnost generování Cd stoupla v tomto experimentálním uspořádání na 54 %, mez detekce a citlivost činily  $0,07 \text{ ng ml}^{-1}$  a  $3 \text{ s ng}^{-1} \text{ Cd}$ . V daném uspořádání dochází ke generování většího množství aerosolu, který musí být odstraňován v mlžné komoře, aby nedocházelo k rychlé korozi křemenného atomizátoru. Začlenění mlžné komory do aparatury však zvyšuje transportní ztráty kadmia, jak bylo prokázáno v této práci. Opakovatelnost experimentů v generátoru těkavých sloučenin přechodných kovů je signifikantně lepší v porovnání s konvenčním generátorem hydridů. Dosažená hodnota citlivosti pro stanovení Cd je vyšší než typická hodnota citlivosti dosahovaná pro hydridotvorné prvky. Důvodem je vyšší hodnota atomového absorpčního koeficientu pro Cd ve srovnání s hydridotvornými prvky. Z pohledu rutinního využití vyvíjené metody VCG kadmia je důležité dosáhnout účinnosti generování blízké 100 %, aby byla metoda dostatečně robustní.

Generátor těkavých sloučenin přechodných kovů se jeví jako perspektivní uspořádání aparatury pro VCG Cd. Tato konstrukce aparatury bude v rámci řešeného projektu dále optimalizována. Bude studován vliv aditiv na účinnost generování Cd. Za optimálních podmínek generování budou stanoveny analytické charakteristiky a kvantifikována účinnost generování, v případě nutnosti i s využitím radioaktivního indikátoru  $^{115\text{m}}\text{Cd}$ .

---

## 6. Použitá literatura

- [1] Periodic Table of Elements: Los Alamos National Laboratory, <https://periodic.lanl.gov/48.shtml> (cit. 3. 3 2019).
- [2] K. N. Kähler, Cadmium (Cd), *Salem Press Encyclopedia of Science*, 2018.
- [3] Chemistry of the Elements - 2nd Edition, <https://www.elsevier.com/books/chemistry-of-the-elements/greenwood/978-0-7506-3365-9> (cit. 3.3 2019).
- [4] Kadmium, chemický prvek Cd, popis a vlastnosti, <http://www.prvky.com/48.html> (cit. 3. 3 2019).
- [5] Kadmium, <https://arnika.org/kadmium> (cit. 3.3 2019).
- [6] A. Hartwig, G. Jahnke, Metals and their compounds as contaminants in food : Arsenic, cadmium, lead and aluminum, *Bundesgesundheitsblatt Gesundheitsforschung Gesundheitsschutz*. 60 (2017) 715–721.
- [7] E. Pitzalis, D. Angelini, M.C. Mascherpa, A. D’Ulivo, Insight into the mechanisms controlling the chemical vapor generation of cadmium, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 33 (2018) 2160–2171.
- [8] T.A. Labutin, V.N. Lednev, A.A. Ilyin, A.M. Popov, Femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 31 (2016) 90–118.
- [9] B. Welz, M. Sperling Atomic absorption spectrometry, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.

- 
- [10] S. J. Hill, A. S. Fisher, Atomic Absorption, Methods and Instrumentation, *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry*, 3 (2017) 37–43.
- [11] I. Němcová, Spektrometrické analytické metody I, Karolinum, Praha, 1997.
- [12] J. Dědina, D. L. Tsalev, Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, Inc., Chichester, 1995.
- [13] J. Komárek, Atomová absorpční spektrometrie, 1. vyd., Masarykova univerzita, Brno, 2000.
- [14] A. R. Kumar, P. Riyazuddin, Mechanism of Volatile Hydride Formation and Their Atomization in Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Sciences*, 21 (2005) 1401–1410.
- [15] A. D'Ulivo, M. Onor, R. Spiniello, E. Pitzalis, Mechanisms involved in chemical vapor generation by aqueous tetrahydroborate(III) derivatization: Role of hexacyanoferrate(III) in plumbane generation, *Spectrochimica. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 63 (2008) 835–842.
- [16] T. Černohorský, V. Červený, B. Dočekal, J. Komárek, J. Kratzer, V. Spěváčková, J. Sysalová, Atomová absorpční spektrometrie I: Základní kurz, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha, 2003.
- [17] Y.-L. Feng, R. E. Sturgeon, J. W. Lam, Generation of Atomic and Molecular Cadmium Species from Aqueous Media, *Analytical chemistry*, 75 (2003) 635–640.
- [18] X. Guo, X. Guo, Studies on the reaction between cadmium and potassium tetrahydroborate in aqueous solution and its application in atomic fluorescence spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 310 (1995) 377–385.

- 
- [19] A. Sanz-Medel, M. C. Valdes-Hevia y Temprano, N. Bordel Garcia, M.R. Fernandez de la Campa, Generation of Cadmium Atoms at Room Temperature Using Vesicles and Its Application to Cadmium Determination by Cold Vapor Atomic Spectrometry, *Analytical chemistry*, 67 (1995) 2216–2223.
- [20] Z. Arslan, V. Yilmaz, L. Rose, Efficient generation of volatile cadmium species using Ti(III) and Ti(IV) and application to determination of cadmium by cold vapor generation inductively coupled plasma mass spectrometry (CVG-ICP-MS), *Microchemical Journal*, 123 (2015) 170–178.
- [21] V. Yilmaz, L. Rose, Z. Arslan, M.D. Little, On-line chemical vapour generation of cadmium in the presence of hexacyanochromate(iii) for determination by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27 (2012) 1895–1902
- [22] L. Lampugnani, Hydride generation atomic absorption spectrometry with different flow systems and in-atomizer trapping for determination of cadmium in water and urine — overview of existing data on cadmium vapour generation and evaluation of critical parameters, *Talanta*, 61 (2003) 683–698.
- [23] M.C.V.-H. y Temprano, M.R.F. de la Campa, A. Sanz-Medel, Sensitive inductively coupled plasma atomic emission spectrometric determination of cadmium by continuous alkylation with sodium tetraethylborate, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 9 (1994) 231–236.
- [24] A. D’Ulivo, J. Dědina, Z. Mester, R.E. Sturgeon, Q. Wang, B. Welz, Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry*. 83 (2011) 1283–1340.
- [25] G. W. Schaeffer, M. C. Waller, L.F. Hohnstedt, Aqueous Sodium Borohydride Chemistry. Lead, Barium, Mercury, Cadmium, and Zinc, *Analytical Chemistry*, 33 (1961) 1719–1722.

- 
- [26] Y.-L. Feng, J. W. Lam, R. E. Sturgeon, A novel approach to the estimation of aqueous solubility of some noble metal vapor species generated by reaction with tetrahydroborate (III), *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 59 (2004) 667–675.
- [27] M. H. Arbab-Zavar, M. Chamsaz, A. Youssefi, M. Aliakbari, Electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry for determination of cadmium, *Analytica Chimica Acta*, 546 (2005) 126–132.
- [28] M. H. Arbab-Zavar, M. Chamsaz, A. Youssefi, M. Aliakbari, Flow injection electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of cadmium in water samples, *Microchemical Journal*, 108 (2013) 188–192.
- [29] V. Červený, P. Rychlovský, J. Hraníček, J. Šíma, Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod, *Chemické Listy*, 103 (2009) 652–660.
- [30] E. Denkhaus, A. Golloch, X.-M. Guo, B. Huang, Electrolytic hydride generation (EC-HG) — a sample introduction system with some special features, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 16 (2001) 870–878.
- [31] M. Johansson, J. Snell, W. Frech, R. Hansson, Determination of nickel using electrochemical reduction and carbonyl generation with in situ trapping electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analyst*, 123 (1998) 1223–1228.
- [32] M. H. Arbab-Zavar, M. Chamsaz, A. Youssefi, M. Aliakbari, Mechanistic aspects of electrochemical hydride generation for cadmium, *Analytica Chimica Acta*, 576 (2006) 215–220.

- 
- [33] M. H. Arbab-Zavar, M. Chamsaz, A. Youssefi, M. Aliakbari, Multivariate optimization on flow-injection electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry of cadmium, *Talanta*, 97 (2012) 229–234.
- [34] M. Rybínová, V. Červený, J. Hraníček, P. Rychlovský, UV- fotochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod, *Chemické Listy*, 109 (2015) 930–937.
- [35] Y. He, X. Hou, C. Zheng, R. E. Sturgeon, Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388 (2007) 769–774.
- [36] M. García, R. Figueroa, I. Lavilla, C. Bendicho, On-line photoassisted vapour generation implemented in an automated flow-injection/stopped-flow manifold coupled to an atomic detector for determination of selenium, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 21 (2006) 582–587.
- [37] R. E. Sturgeon, P. Grinberg, Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 27 (2012) 222–231.
- [38] F. Laborda, E. Bolea, J.R. Castillo, Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications, *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 388 (2007) 743–751.
- [39] J. A. Nóbrega, R.E. Sturgeon, P. Grinberg, G. J. Gardner, C. S. Brophy, E. E. Garcia, UV photochemical generation of volatile cadmium species, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011) 2519–2523.
- [40] C.G. Bruhn, J.Y. Neira, G.D. Valenzuela, J.A. Nóbrega, Determination of cadmium in hair and blood by tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry with chemical modifiers, *Talanta*, 48 (1999) 537–549.

- 
- [41] M. F. Giné, F. J. Krug, V.A. Sass, B.F. Reis, J. A. Nóbrega, H. Berndt, Determination of cadmium in biological materials by tungsten coil atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 8 (1993) 243–245.
- [42] T. Matoušek, J. Dědina, A. Selecká, Multiple microflame quartz tube atomizer — further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 57 (2002) 451–462.
- [43] T. Černožský, R. Červenka, J. Dědina, L. Dempírová, B. Dočekal, M. Fara, Z. Fischerová, J. Knotková, D. Kolihová, J. Komárek, V. Kubáň, J. Pavelka, V. Spěváčková, J. Sysalová, J. Száková, Atomová absorpční spektrometrie II: Kurz pro pokročilé, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha, 2006.
- [44] J. Dedina, T. Matousek, Multiple microflame - A new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 15 (2000) 301–304.
- [45] J. Dědina, Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer, *Spectrochimica. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 62 (2007) 846–872.
- [46] Z. Holzbecher, J. Churáček, Analytická chemie, Praha, 1987.
- [47] L. Průša, J. Dědina, J. Kratzer, Ultratrace determination of tin by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry, *Analytica Chimica Acta*, 804 (2013) 50–58.
- [48] O. Řezáčová, J. Dědina, Modular L-design of hydride atomizers for atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64 (2009) 717–720.

- 
- [49] É.M. de Moraes Flores, A. Medeiros Nunes, V. Luiz Dressler, J. Dědina, Multiple microflame quartz tube atomizer: Study and minimization of interferences in quartz tube atomizers in hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64 (2009) 173–178.
- [50] S. Musil, J. Kratzer, M. Vobecký, J. Hovorka, O. Benada, T. Matoušek, Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species, *Spectrochimica. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64 (2009) 1240–1247.
- [51] Y. Arslan, T. Matoušek, J. Kratzer, S. Musil, O. Benada, M. Vobecký, O.Y. Ataman, J. Dědina, Gold volatile compound generation: optimization, efficiency and characterization of the generated form, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 26 (2011) 828–837.
- [52] J. Vyhnánovský, J. Kratzer, O. Benada, T. Matoušek, Z. Mester, R.E. Sturgeon, J. Dědina, S. Musil, Diethyldithiocarbamate enhanced chemical generation of volatile palladium species, their characterization by AAS, ICP-MS, TEM and DART-MS and proposed mechanism of action, *Analytica Chimica Acta*, 1005 (2018) 16–26.
- [53] S. Musil, T. Matoušek, J. Dědina, Sapphire: a better material for atomization and in situ collection of silver volatile species for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 108 (2015) 61-67.
- [54] J. Vyhnánovský, Generování těkavých specií palladia pro atomovou absorpční spektrometrii, Bakalářská práce, Praha, 2016, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.
- [55] M. Svoboda, J. Kratzer, M. Vobecký, J. Dědina, A miniaturized cryogenic trap design for collection of arsanes, *Spectrochimica. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 111 (2015) 46–51.

---

[56] L. Juhászová, Mechanismus atomizace vybraných hydridotvorných prvků ve vyhřívaném křemenném atomizátoru a plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou, Diplomová práce, Praha, 2019, Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.

[57] E. Mohammed, T. Mohammed, A. Mohammed, Optimization of instrument conditions for the analysis for mercury, arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectroscopy, *MethodsX*, 5 (2018) 824–833.

[58] J. Kratzer, Ultratrace determination of lead by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry: Optimization of plumbane generation and analyte preconcentration in a quartz trap-and-atomizer device, *Spectrochimica. Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 71–72 (2012) 40–47.

[59] J. Šoukal, O. Benada, T. Matoušek, J. Dědina, S. Musil, Chemical generation of volatile species of copper – Optimization, efficiency and investigation of volatile species nature, *Analytica Chimica Acta*, 977 (2017) 10–19.