

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Katarína Labancová

ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVANIE PRCHAVÝCH
ZLÚČENÍN TELÚRU V SPOJENÍ S ATÓMOVOU
ABSORPČNOU SPEKTROMETRIOU

Elektrochemické generování těkavých sloučenin telluru ve
spojení s atomovou absorpční spektrometrií

Electrochemical generation of tellurium volatile compounds with
atomic absorption spectrometry

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Konzultant: RNDr. Eliška Nováková, Ph.D.

Praha 2020

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.

V Praze dne 18. dubna 2020

.....

Bc. Katarína Labancová

Pod'akovanie

Chcela by som sa týmto veľmi poďakovať svojmu školiteľovi RNDr. Jakubovi Hraníčkovi, Ph.D. za vedenie, trpezlivosť a čas, ktorý mi počas merania diplomovej práce venoval. Tiež by som sa chcela poďakovať konzultatke RNDr. Eliške Novákovej, Ph.D. za poskytnutie odborných znalostí a rád. Tiež by som chcela poďakovať svojej rodine za možnosť štúdia a veľkú podporu .

Tiež ďakujem svojmu priateľovi za trpezlivosť a podporu počas celého môjho vysokoškolského štúdia.

Abstrakt SK

Predkladaná diplomová práca sa zaoberá elektrochemickým generovaním prchavých zlúčenín telúru v spojení s atómovou absorpčnou spektrometriou s hlavným cieľom zvýšiť odozvu signálu telúru a tak rozšíriť doterajšie poznatky. Telúr patrí medzi ťažšie prvky, ktorý tvorí menej stabilné prchavé zlúčeniny. Dôvodom výberu tohto prvku bol fakt, že jeho koncentrácia stúpa hlavne na skládkach kde sa uvoľňuje do životného prostredia, čo môže mať ekologický dopad a dopad na zdravie človeka.

V prvej fáze boli zkonštruované dve typy elektrochemických ciel – tenkovrstvá prietoková elektrochemická cela s a bez iónovej výmennej membrány a aparátúra s prietokovým injekčným usporiadaním. Voľba typov ciel, materiálu katódy a anódy a konštrukcia aparátúry bola zvolená na základe literárnej rešerše. Pozornosť bola venovaná optimalizácii reakčných podmienok pre elektrochemické generovanie prchavých zlúčenín telúru, ktoré vo významnej miere ovplyvňujú účinnosť generovania s využitím vyhrievaného kremenného atomizátoru. Optimalizované parametre boli koncentrácia elektrolytov, objemová prietoková rýchlosť nosného plynu, objemová prietoková rýchlosť elektrolytov a generačný prúd.

V druhej fáze bol zskúmaný vplyv teploty pracovných roztokov a teplota separátoru fází na analytický signál telúru za účelom jeho zvýšenia. Za optimálnych podmienok boli namerané kalibračné závislosti a určené základné analytické charakteristiky stanovenia telúru. Taktiež boli porovnané základné analytické charakteristiky pre obe typy ciel.

Bolo zistené, že teplota pracovných roztokov a separátoru fází nemajú žiadny významný vplyv na zvýšenie analytického signálu telúru. Tenkovrstvá prietoková elektrochemická cela s iónovou výmennou membránou má nižší LOD ($0,082 \text{ mg l}^{-1}$) a lepšiu citlivosť ($0,090 \text{ l mg}^{-1}$) ako tenkovrstvá prietoková elektrochemická cela bez iónovej výmennej membrány s LOD ($0,312 \text{ mg l}^{-1}$) a citlivosťou ($0,029 \text{ l mg}^{-1}$).

Kľúčové slová

atómová absorpčná spektrometria, telúr, elektrochemické generovanie prchavých zlúčenín, kremenný atomizátor

Abstrakt CZ

Předkládaná diplomová práce se zabývá elektrochemickým generováním těkavých sloučenin telluru ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s hlavním cílem zvýšit odezvu signálu telluru a tak rozšířit dosavadní poznatky. Tellur patří mezi těžší prvky, které tvoří méně stabilní těkavé sloučeniny. Důvodem výběru tohoto prvku byl fakt, že jeho koncentrace stoupá hlavně na skládkách, kde se uvolňuje do životního prostředí, což může mít vliv na životní prostředí a dopad na zdraví člověka.

V první fázi byly zkonstruovány dva typy elektrochemických cel - tenkovrstvá průtoková elektrochemická cela s a bez iontové výměnné membrány a aparatura s průtokovým injekčním uspořádáním. Volba typů cel, materiálu katody a anody a konstrukce aparatury byla zvolena na základě literární rešerše. Pozornost byla věnována optimalizaci reakčních podmínek pro elektrochemické generování těkavých sloučenin telluru, které významně ovlivňují účinnost generování s využitím vyhřívaného křemenného atomizátoru. Optimalizovanými parametry byly koncentrace elektrolytů, objemová průtoková rychlost nosného plynu, objemová průtoková rychlost elektrolytů a generační proud.

Ve druhé fázi byl zkoumaný vliv teploty pracovních roztoků a teplota separátoru fází na analytický signál telluru za účelem jeho zvýšení. Za optimálních podmínek byly naměřeny kalibrační závislosti a určeny základní analytické charakteristiky stanovení telluru. Rovněž byly porovnány základní analytické charakteristiky pro oba typy cel.

Bylo zjištěno, že teplota pracovních roztoků a separátoru fází nemají žádný významný vliv na zvýšení analytického signálu telluru. Tenkovrstvá průtoková elektrochemická cela s iontovou výměnnou membránou má nižší LOD ($0,082 \text{ mg l}^{-1}$) a lepší citlivost ($0,090 \text{ l mg}^{-1}$) jako tenkovrstvá průtoková elektrochemická cela bez iontové výměnné membrány s LOD ($0,312 \text{ mg l}^{-1}$) a citlivostí ($0,029 \text{ l mg}^{-1}$).

Klíčová slova

atomová absorpční spektrometrie, tellur, elektrochemické generování těkavých sloučenin, křemenný atomizátor

Abstrakt EN

The present diploma thesis deals with the electrochemical generation of volatile tellurium compounds in connection with atomic absorption spectrometry with the main goal to increase the response of the tellurium signals and thus expand the existing knowledge about this element. Tellurium is one of the heavier elements that forms less stable volatile compounds. The reason for choosing these elements was the fact that its concentration increases mainly in landfills where it is released into the environment, which can have an ecological impact and an impact on human health.

In the first step, two types of electrochemical cells were constructed - a thin-film flow electrochemical cell with and without an ion exchange membrane and an apparatus with a flow injection arrangement. The choice of cell types, cathode and anode material and apparatus design was chosen based on a literature research. Attention was paid to the optimization of reaction conditions for electrochemical generation of volatile tellurium compounds, which significantly affect the efficiency of generation using a heated quartz tube atomizer. The optimized parameters were electrolyte concentration, carrier gas volume flow rate, electrolyte volume flow rate and generation current.

In the second step, the effect of the temperature of the working solutions and the temperature of the phase separator on the analytical signal of the tellurium was investigated in order to increase it. Under optimal conditions, calibration dependences were measured and the basic analytical characteristics of the tellurium determination were determined. The basic analytical characteristics for both types of duties were also compared.

It was found that the temperature of working solutions and the phase separator have no significant effect on the increase of the tellurium analytical signal. Thin-layer flow electrochemical cell with ion exchange membrane has lower LOD (0.082 mg l^{-1}) and better sensitivity (0.090 l mg^{-1}) than thin-layer flow electrochemical cell without ion exchange membrane with LOD (0.312 mg l^{-1}) and sensitivity (0.029 l mg^{-1}).

Keywords

atomic absorption spectrometry, tellurium, electrochemical generation of volatile compounds, quartz atomizer

Obsah

1	ÚVOD	9
1.1	Ciele práce	9
2	TEORETICKÁ ČASŤ	11
2.1	Telúr	11
2.1.1	Význam telúru	11
2.1.2	Toxicita telúru	12
2.1.3	Stanovenie telúru	13
2.1.4	Atómová absorpčná spektrometria	14
2.2	Technika generovania prchavých spécií prvkov	15
2.2.1	Chemické generovanie prchavých spécií	16
2.2.2	Elektrochemické generovanie prchavých spécií.....	18
2.2.3	Experimentálne usporiadanie	20
2.2.4	Fotochemické generovanie prchavých spécií	21
2.3	Štatistické spracovanie výsledkov	22
3	EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	25
3.1	Chemikálie.....	25
3.2	Prístroje.....	25
3.3	Spojovací a tesniaci materiál	26
3.4	Prietoková generačná cela	26
3.5	Aparatúra pre analýzu.....	28
4	VÝSLEDKOVÁ ČASŤ A DISKUSIA	33
4.1	Elektrochemická cela s iónovou výmennou membránou	33
4.1.1	Optimalizácia objemovej prietokovej rýchlosti nosného plynu	34
4.1.2	Optimalizácia objemovej prietokovej rýchlosti pracovných roztokov	34
4.1.3	Optimalizácia koncentrácie katolytu HCl.....	36
4.1.4	Optimalizácia generačného prúdu	36
4.1.5	Vplyv teploty pracovných roztokov	37
4.1.6	Vplyv teploty separátoru fází	38
4.1.7	Kalibračná závislosť a analytické charakteristiky	40
4.2	Elektrochemická cela bez iónovej výmennej membrány	42
4.2.1	Optimalizácia elektrolytu	42
4.2.2	Optimalizácia koncentrácie elektrolytu	43
4.2.3	Optimalizácia objemovej prietokovej rýchlosti nosného plynu	43
4.2.4	Optimalizácia generačného prúdu	45
4.2.5	Optimalizácia objemovej prietokovej rýchlosti elektrolytu	45
4.2.6	Vplyv teploty pracovných roztokov	46
4.2.7	Vplyv teploty separátoru fází	47
4.2.8	Kalibračná závislosť a analytické charakteristiky	48
4.3	Porovnanie základných analytických charakteristík.....	50
5	ZÁVER	51
6	POUŽITÁ LITERATÚRA	53

Zoznam skratiek

A	absorbancia
AAS	atómová absorpčná spektrometria
AES	atómová emisná spektrometria
AFS	atómová fluorescenčná spektrometria
CFA	prietoková kontinuálna analýza
EC-VSG	elektrochemické generovanie těkavých specií
ETA – AAS	atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou
F	objemová prietoková rýchlosť
FIA	prietoková injekčná analýza
HG	generovanie hydridov
HG – AAS	atómová absorpčná spektrometria v spojení s generovaním hydridov
ICP – AES	atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou
ICP – MS	hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou
LD ₅₀	letálna dávka pre 50 % testovaných organizmov
LOD	medza detekcie
LOQ	medza stanoviteľnosti
P-VSG	fotchemické generovanie těkavých specií
QTA	kremenný atomizátor
VSG	generovanie prchavých zlúčenín
RSD	relativná sme odchýlka, opakovateľnosť
UV – PVG	fotchemické generovanie prchavých zlúčenín
UV	ultrafialové žiarenie

1 ÚVOD

V súčasnej dobe rastie uplatnenie telúru v rôznych oblastiach elektrotechniky. Jeho ekologický dopad stúpa, kvôli často používaným prepisovateľným kompaktným diskom a digitálnym optickým datovým nosičom, polovodičovými technológiami a najmä v solárnych panelom [1, 2]. Koncentrácia telúru stúpa hlavne na skládkach, kde sa môže vylučovať zo solárnych panelov a uvoľňuje sa tak do životného prostredia. Je preto dôležité venovať tomuto prvku pozornosť a prezkúmať bližšie jeho dopad na životné prostredie a zdravie človeka [3].

Stanovenie tohto prvku je komplikovaná kvôli jeho chemickému chovaniu a nízkej koncentrácii v životnom prostredí. Pre detekciu telúru v reálnych enviromentálnych vzorkách sa využívajú metódy s vysokou citlivosťou a selektivitou. Elektrochemické generovanie prchavých zlúčenín (EC-VSG) bolo metód atómovej spektrometrie zavedené v dávkovom usporiadaní v 60. rokoch 20. storočia [4]. Praktickejšie a progresívnejšie usporiadanie tejto metódy je v režimu kontinuálnej prietokovej analýzy (CFA) a prietokovej injekčnej analýzy (FIA). Zlúčeniny telúru redukciou elektrickým prúdom v prostredí čistých minerálnych kyselín je možné premeniť na plynný telúrovodík, ktorý je v separátore fází oddelený od kvapalnej fázy. Následne dochádza k účinnému transportu do atomizátoru kde prebieha detekcia.

Technika elektrochemického generovania prchavých zlúčenín má výhodu v možnosti dosiahnutia nízkych detekčných limitov. Dôvodom je zníženie nebezpečia kontaminácie použitím čistých minerálnych kyseliny ako elektrolytov. Na druhej strane nevýhodou tejto metódy je zmena povrchu katódy v čase, ktorá je daná čiastočnou depozíciou redukovaného analytu na povrchu elektródy a adsorpciou plyných produktov. Týmto môžu ovplyvniť účinnosť elektrochemického generovania a tým aj veľkosť signálu. Ďalšou nevýhodou je malá robustnosť metódy [5].

1.1 Ciele práce

Cieľom tejto diplomovej práce bolo zvýšiť účinnosť elektrochemického generovania telúru v spojení s atómovou absorpčnou spektrometriou (AAS) a tým aj zvýšiť veľkosť signálu. Účinnosť generovania je závislá na účinnosti uvoľnenia prchavej zlúčeniny a účinnosti transportu prchavej zlúčeniny. Účinnosť uvoľnenia

prchavej zlúčeniny zahrňuje účinnosť konverzie analytu na prchavú zlúčeninu a účinnosť prevedenia generovanej prchavej zlúčeniny z kvapalnej fázy do plynnej fázy.

V prvej časti práce boli zostrojené dve typy elektrochemických ciel, tenkovrstvová prietoková elektrochemická cela s a bez iónovo výmennej membrány. Najprv boli sledované vplyvy jednotlivých experimentálnych parametrov elektrochemického generovania, ktoré významným spôsobom ovplyvňujú hodnotu dosiahnutého signálu telúru. Bola optimalizovaná objemová prietoková rýchlosť nosného plynu argónu, objemová prietoková rýchlosť pracovných roztokov, koncentrácia elektrolytov a generačný prúd pre obe typy ciel.

V druhej časti práce bol študovaný vplyv teploty na časti experimentálnej aparatury oboch typov ciel, ako sú pracovné roztoky a separátor fází s cieľom dosiahnuť maximálnu odozvu signálu telúru znížením transportných strát. Tiež boli určené kalibračné závislosti a analytické charakteristiky stanovenia telúru za optimálnych podmienok za účelom porovnania použitých dvoch typov ciel.

2 TEORETICKÁ ČASŤ

2.1 Telúr

Telúr objavil v roku 1782 Franz Joseph Mueller von Reichenstein v zlatých rudách ťažených v Transylvánii. Názov telúr pochádza z latinského tellus, čo je prekladané ako zem [6]. Najprv bol zamenený s antimónom, ale po pár pokusoch bolo isté, že bol objavený nový prvok [7]. Až v roku 1798 bol telúr pripravený a pomenovaný Martinom Heinrichom Klaprothenom [6]. V prírode sa málokedy vyskytuje vo svojom čistom stave. Zvyčajne sa vyskytuje ako zlúčenina v rudách zlata, striebra, medi, olova, ortuti alebo bizmutu [8]. Najznámejšie rudy obsahujúca telúr sú rudy zlata kalaverit (AuTe_2) a striebra sylvanit (AgAuTe_4) [9].

Telúr je považovaný za jeden z najvzácnejších slabilných pevných prvkov v zemskej kôre aj v porovnaní s niektorými lantanoidy [10]. Hladina telúru v pôde sa pohybuje od 0,05 až 30 $\mu\text{g kg}^{-1}$ a v mori je to približne 0,15 ng l^{-1} [11]. Telúr sa vyskytuje v niekoľkých oxidačných stavoch, elementárny stav Te (0), Te (-II) vo forme teluridov, Te (+IV) vo forme teluricitánov TeO_3^{2-} , Te (+VI) ako telúran TeO_4^{2-} a v organickej forme ako dimetyl telurid [12, 10]. Oxyanionty sú stabilnejšie a viac vyskytujúce sa ako elementárna forma [13]. Veľa zlúčenín telúru je redoxne aktívnych a vyskytujú sa vo formálnych oxidačných stavoch od -2 do +6 [14].

2.1.1 Význam telúru

Historické uplatnenie telúru bolo veľmi rozmanité. V roku 1890 bol telúr ako telurát draselý prvýkrát použitý k liečbe nočného potenia u pacientov s tuberkulózou. Dokumentácia z roku 1926 uvádza, že pred objavením antibiotík bol telúr použitý v liečbe proti syfilisu a malomocenstvu [15]. Oxyanion telúru sa v mikrobiológii používa od 30. rokov keď Alexander Fleming oznámil jeho antibakteriálne vlastnosti [16]. V roku 1984 bolo navrhnuté, že TeO_2^{3-} môže byť potenciálny prostriedok používaný k prevencii alebo k zvráteniu patologických javov, ktoré vedú k vzniku zmeny tvaru červených krviniek u sŕpkovitej anémii [17]. Imunomodulačné liečivá obsahujúce telúr boli v roku 1988 odporúčané ako liečivo pre AIDS [18]. Bolo zistené, že niektoré zlúčeniny telúru ako napríklad dimethyltelurid a amónny trichlór

(dioxoethylén – O,O') telurát komplex pravdepodobne vykazujú antioxidačné a protirakovinové vlastnosti [19].

V posledných rokoch sa úroveň expozície telúru zvýšila kvôli jeho širokým aplikáciám. Vzhľadom k relatívne vysokej vodivosti sa telur používa v rôznych oblastiach elektrotechniky [20]. Je súčasťou prepisovateľných kompaktných diskov, digitálnych optických datových nosičov, polovodičových technológií a solárnych panelov. Významnú úlohu má aj ako vulkanizačné činidlo, urýchľovč pri spracovaní kaučuku a ako zložka katalyzátoru pre výrobu syntetických vlákien [21]. Telur sa používa v metalurgickom priemysle na zlepšenie mechanických vlastností oceli a iných železných zliatin. Používa sa taktiež vo forme zliatin s meďou a olovom, ktoré sú používané vo zvaraní. Využitie má aj v gumárenskom priemysle k zlepšeniu tepelnej odolnosti a ako katalyzátor v mnohých priemyslených aplikáciách [22].

Biologická úloha telúru nie je známa. Priemerná hodnota telúru v ľudskom tele je okolo 0,7 mg. Pre porovnanie normálny človek má 13 – 20 mg selénu [11].

2.1.2 Toxicita telúru

Toxikológii telúru v porovnaní so selénom bola venovaná menšia pozornosť. Chemické a fyzikálne vlastnosti telúru sú veľmi podobné selénu [10]. V niektorých prípadoch sú však zlúčeniny jedovatejšie ako analogické zlúčeniny selénu. Vo fyziologickom pH je telur menej rozpustný ako selén a vyskytuje sa v oxidačnom stave (+IV). Telur v oxidačnom čísle (+IV) je desaťkrát toxickejší ako Te (+VI) [23]. Interakcia iontov telúru s biotou je veľmi závislá na ich oxidačnom stave, na organickej alebo anorganickej štruktúre ako aj na ich celkovej koncentrácii. Popis toxicity u ľudí po expozícii telúru sú vzácne. Z klinického priebehu je známe, že u dvoch detí pri požití oxidačného roztoku, ktorý obsahuje značnú koncentráciu telúru vykazoval akútnu toxicitu. Medzi klinické príznaky patrilo zvracanie, čierne sfarbenie ústnej sliznice a cesnakový zápach dychu [24]. Toxicita telúru je tiež spojená s narušením neurotransmisie, ktorá ovplyvňuje vylučovanie slín a potu u ľudí [25]. Niektoré zlúčeniny telúru môžu byť hepatotoxické a neurotoxické a u otravy ich sprevádza cyanóza. Pri otrave oxidom teluričitým sú uvádzané ako typické príznaky zlyhanie obličiek a nekróza pečene. Po intoxikácii teluričitanom sodným alebo draselným

sú popísané otravy kde po 2 g končia klinickou smrťou. Orálna hodnota LD₅₀ u potkanov je viac ako 5000 mg kg⁻¹ [26, 27].

2.1.3 Stanovenie telúru

K stanoveniu telúru sa využíva celá rada analytických metód. Medzi najcitlivejšiu metódu stanovenia telúru patrí hmotnostná spektrometria s indukčne viazanou plazmou, avšak v porovnaní s ostatnými prvkami toto stanovenie nie je až tak citlivé. Dôvodom je relatívne nízke zastúpenie meraného izotopu ¹²⁵Te a vysoký prvý ionizačný potenciál. Pri použití ultrazvukového rozprašovača bola medz detekcie telúru 50 pg a pri generovaní hydridov bola medz detekcie 0,5 pg [28, 29, 30].

Výhodnejšie sú optické atómové metódy, napr. atómová emisná spektrometria (ICP-OES), atómová absorpčná spektrometria (AAS) alebo atómová fluorescenčná spektrometria (AFS).

Atómová emisná spektrometria s indukčne viazanou plazmou patrí medzi najčastejšie používané techniky pre stanovenie viacerých prvkov súčasne, ale v kombinácii s technikami generovania hydridov je významne menej citlivá ako kombinácia generovania hydridov s detekciou s AAS, AFS a ICP – MS. Medz detekcie Te pre ICP – AES kombinované s rôznymi technikami generovania hydridov (dávkové, kontinuálne, dávkovanie do prúdu nosiča) je približne 1 ng ml⁻¹ [30].

Atómová fluorescenčná spektrometria má dobrú citlivosť a široký dynamický rozsah. Jej hlavnou nevýhodou je relatívne obmedzené komerčné využitie v porovnaní s inými technikami ako je AES. AFS je výhodná v spojení s technikou generovania hydridov s použitím malého vodíkovo – argónového difúzneho plameňa ako atomizátora. Medz detekcie pre telúr je 80 pg s použitím bezelektrodovej výbojky ako zdroje excitačného žiarenia a dávkového hydridového generátoru [30, 31].

Pre stanovenie celkového množstva telúru v životnom prostredí je najčastejšie využívanou metódou atómová absorpčná spektrometria s využitím troch techník: elektrotermická atomizácia v grafitovom atomizátore (ETA–AAS) s priamym dávkovaním vzorky, generovanie hydridov s využitím kremenného atomizátora (QTA) a generovanie hydridov s in situ kolekciou v grafitovom atomizátore. Atomizácia v grafitových atomizátoroch s priamym dávkovaním vzorky ponúka dobrú citlivosť

a medz detekcie v rozmedzí 10 – 30 pg [30, 32]. Cieľom je odstrániť maximum ostatných složiek matrice, čo sa dosahuje prídavkom modifikátoru a čo najvyššou možnou teplotou pyrolýzy. Niektoré efekty pozadia nie sú korigované pomocou deutériovej lampy a vyžadujú korekciu Zeemanovho efektu. Súčasťou tohto stanovenia môže byť modifikácia analytu, čiže jeho stabilizácia napríklad prídavkom Pd alebo iných modifikátorov, ktoré snižujú prchavosť analytu. Ďalším spôsobom modifikácie je modifikácia matrice, pri ktorej je cieľom premeniť maticu na ľahšie prchavú zlúčeninu, ktorá bude odparená pri pyrolýze [30, 32, 33].

Generovanie hydridov s on-line detekciou pomocou AAS sa realizuje pomocou plameňa alebo pomocou elektrotermicky vyhrievaného kremenného atomizátoru. Pre generovanie hydridov vo všeobecnosti platí že citlivosť je najlepšia u dávkového generovania, klesá s kontinuálnym generovaním a najhoršia je u dávkovania vzorky do prúdu nosiča [34]. Medz detekcie pre telúr je 30 pg pri použití u dávkovaní vzorky do prúdu nosiča u generovaní hydridov v spojení s AAS [35]. Kremenné atomizátory sú náchylné na interferencie najmä v dôsledku opotrebovania vnútorného kremenného povrchu [36]. Interferencie počas atomizácie súvisia s mechanizmom atomizácie hydridov a s ich voľnými atómami [37, 38, 39, 40].

In situ kolekcia hydridov v grafitovom atomizátory je elegantná s spoľahlivá technika pre stanovenie telúru, ktorá umožňuje prekoncentráciu a lepšiu kontrolu nad interferenciami v kvapalnej fáze aj v atomizačnom kroku. V spojení s technikou dávkovania vzorky do prúdu nosiča umožňuje medz detekcie na úrovni 1^{-1} a lepšiu kontrolu nad interferenciami v kvapalnej fáze [39, 41, 42, 43].

2.1.4 Atómová absorpčná spektrometria

Atómová absorpčná spektrometria je optická metóda, ktorej základom je absorpcia monochromatického elektromagnetického žiarenia voľnými atómami prvkov. Touto metódou je možné stanoviť viac ako 60 prvkov. Pri atómovej absorpcii sa uplatňujú voľné atómy prvku v plynnom stave, ktoré absorbujú žiarenie takých vlnových dĺžok, ktoré zodpovedajú ich rezonančným čiaram súvisiacich s najpravdepodobnejším prechodom atómu medzi základným a vzбудeným stavom (Kirchhoffov zákon) [44]. Najvýhodnejšia absorpčná čiara pre stanovenie telúru pomocou AAS je pri 214,281 nm. Ďalšia absorpčná čiara je pri 225,902 nm,

ale poskytuje desaťkrát nižšiu citlivosť [45]. Aparatúra pre AAS sa skladá zo štyroch základných častí, ktoré sú zdroj primárneho žiarenia, atomizátor, monochromátor a detekčné zariadenie.

Podľa zdroju primárneho žiarenia delíme atómovú AAS s čiarovým zdrojom žiarenia a so spojeným zdrojom žiarenia. Medzi prvé využívané zdroje primárneho žiarenia patril čiarový zdroj žiarenia, ktorý sa spolu s inštrumentálnymi požiadavkami pre AAS vyíjal [46,47]. Nevýhodou tohto typu žiarenia je, že pre každý prvok je nutné zabezpečiť samostatnú výbojku, čo je finančne veľmi nákladné. Výbojka totiž emituje žiarenie o určitej vlnovej dĺžke, ktorá je charakteristická pre daný prvok a tým je zabezpečená selektivita. Patria sem výbojky s dutou katódou, bezelektrodové výbojky a výbojky s vysokou žiarou. Pre spojený zdroj žiarenia je nutný monochromátor s väčšou rozlišovacou schopnosťou, ktorý obsahoval v roku 1952 najlepší prístroj [48]. V tomto období sa však využívala deutériová výbojka ako kontinuálny zdroj žiarenia, ktorá slúžila v aparatúre pre korekciu pozadia [47].

V atomizátore dochádza k dostatočne účinnému prevedeniu stanovovaného prvku z roztoku do plynného atomárneho stavu. Podľa spôsobu zavádzania vzorky do atomizátoru a podľa spôsobu atomizácie rozdeľujeme AAS na plameňovú atómovú absorpčnú spektrometriu, na atómovú absorpčnú spektrometriu s elektrotermickou atomizáciou a atómovú absorpčnú spektrometriu v spojení s generovaním hydridov [49]. Monochromátor slúži k izolácii vybraných čiar, ktoré voľné atómy prvkov absorbujú a v detekčnom systéme je zaznamenané zoslabenie toku pôvodného žiarenia.

Výhody AAS spektrometrie v spojení s generovaním hydridov sú relatívne nízke prevádzkové a investičné náklady, stopová až ultrastopová analýza, jednoduchá aparatúra, pevne zavedená a robustná metóda. Medzi nevýhody patrí, že neide o multielementárnu metódu a má nižšie detekčné limity ako AFS a ICP MS.

2.2 Technika generovania prchavých spécií prvkov

Do atomizátoru môže byť vo všeobecnosti zavedená vzorka v pevnej, kvapalnej alebo v plynnej fázi, ale pre ultrastopovú analýzu je najvýhodnejšia plýnná fáza [50]. Generovanie prchavých zlúčenín (VSG) je selektívna konverzia analytu z kvapalnej vzorky na plynnú fázu vhodnou chemickou, elektrochemickou alebo fotochemickou

reakciou, ktorá vedie k vzniku prchavej zlúčeniny. Postup tvorby a stanovenia prchavých zlúčenín sa skladá z dvoch na sebe nezávislých krokov: generovanie a detekcia. Dôležitými rysmi tejto techniky je separácia analytu od matrice vzorky. Obmedzí sa tak interferenčný vplyv složiek matrice a je zabezpečená vysoká efektivita transportu plynného analytu k detektoru v porovnaní s AAS s plameňovou atomizáciou [51].

Generovanie prchavých zlúčenín v spojení s AAS je možné využiť pre mnoho prvkov z periodickej sústavy. Medzi triedy analyticky užitočných prchavých zlúčenín patria prchavá forma ortuti, ktorá tvorí monoatómové pary (Hg^0), hydridy klasických hydridotvorných prvkov (As, Se, Sb, Bi, Te, Sn, Ge, Pb), nestabilné hydridy (In, Tl, Cd, Zn) a rada prchavých zlúčenín prechodných prvkov (Au, Ag, Co, Cr, Cu, Fe, Ir, Mn, Ni, Os, Pd, Pt, Rh, Ru, Ti, Mo) menovite - alkylderiváty (Sn, Pb, Cd, Hg, Se, As, Ge, Tl, Zn, Cu), karbonyly (Ni, Fe, Co, Se, Mo, W), cheláty (Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, Mn, Ni, Pb, Pd, Sb, Se, Ti, V, Zn), oxidy (Os, Ru), halidy (As, Bi, Cd, Ge, Mo, Ni, Os, Pb, Pt, Re, Ru, Sb, Se, Si, Sn, Tl, U, V, W, Zn) [52 - 56].

Prístup generovania hydridov môžeme rozdeliť na priamy prenos (dávkový, prietokový), kde generovaný hydrid vzniknutý vhodnou reakciou je priamo vedený do atomizátoru a generovanie s kolekciou (kryogénna kolekcia), kde vygenerovaný hydrid najprv nahromadíme a až potom transportujeme do atomizátoru alebo ho hromadíme priamo v atomizátore (in-situ kolekcia v ETA - AAS, záchyt a atomizácia v kremennom atomizátore).

Produkty generovania prchavých zlúčenín je možné detekovať v spojení s ICP - AES, ICP - MS, AAS a AFS. V prípade atómovej absorpcie je možné využiť ako atomizátor miniaturný difúzny plameň, FIGS atomizátor (z anlického flame – in - gas - shield), kremenný atomizátor tvaru T, ktorý je vhodný len pre AAS, multiatomizátor, grafitový atomizátor a DBD atomizátor (z anglického dielectric barrier discharge, výboj cez dielektrickú bariéru).

2.2.1 Chemické generovanie prchavých specií

Medzi najrozšírenejšiu techniku generovania prchavých zlúčenín patrí chemické generovanie, ktoré má vďaka svojej citlivosti a selektívnosti široké využitie v spojení s AAS pre stopové až ultrastopové stanovenie [53].

Tvorba prchavých zlúčenín prebieha redukciou analytu 0,001 – 5,0 % vodným roztokom tetrahydridoboritanu sodného, ktorý je stabilizovaný 0,1 – 1 mol dm⁻³ hydroxidom sodným alebo hydroxidom draselným. Stabilizátor sa k roztoku pridáva kvôli nestabilite tetrahydridoboritanu sodného vo vodnom roztoku pri neutrálnom alebo kyslom pH. Hydrolyza tetrahydridoboritanu sodného prebieha po zmiešaní s kyselinou v kyslom prostredí. Rýchlosť rozkladu závisí na pH, čím je prostredie zásaditejšie tým je rýchlosť rozkladu nižšia a naopak [57].

Podľa teórie hydridového transféru sa v prvom kroku rozkladá tetrahydridoboritan sodný v kyslom prostredí reťazovou reakciou cez niekoľko hydrolytických produktov až na kyselinu boritú. Súčasne prebieha postupný transfér vodíku zo 4 vzniknutých hydrolytických produktov tetrahydridoboritanu sodného na analyt. Každá z týchto následných reťazových reakcií má svoju rýchlostnú konštantu a každá rýchlostná konštantu závisí na acidite prostredia a zložení reakčnej zmesi. Je obtiažne zistiť aký z týchto hydrolytických produktov a s akou účinnosťou je zodpovedný za jednotlivé kroky tohto prenosu, ale vieme, že akýkoľvek z týchto hydrolytických produktov môže byť zastúpený v tejto reakcii [39].

Dôležitá je špecifická príprava vzoriek založených na generovaní hydridov. Patrí sem prevedenie vzorky do roztoku, zníženie kontaminácie na úroveň kedy bude zanedbateľná v porovnaní s koncentráciou analytu vo vzorke, kompletná mineralizácia a prevedenie analytu do optimálnej hydridoaktívnej formy. S prítomnosťou neoptimálnych hydridovoaktívnych a nehydridoaktívnych foriem je možné sa vyrovnat' predredukciami, ktorá na druhej strane zvyšuje možnosť kontaminácie analyzovaného vzorku ale aj predlžuje dobu analýzy. Ako príklad predredukčného kroku je redukcia As^V a Sb^V na ich trojmocné formy pomocou reakcie s jodidom stabilizovaným askorbovou kyselinou alebo predredukcia s L – cysteinom, ktorý tvorí komplex s analytom [58, 59]. Predredukciu Se^{VI} a Te^{VI} týmto spôsobom realizovať nie je možné, lebo by sa ich šesťmocné formy redukovali priamo na kovový selén a telur. Predredukcia Se^{VI} a Te^{VI} sa uskutočňuje miernejším postupom pomocou reakcie vzorky s dostatočne koncentrovanou HCl (1:1), po dostatočne dlhú dobu (25 – 30 minút) pri dostatočne vysokej teplote (95 – 100 °C) [60].

Pri redukcii analytu tetrahydridoboritanom sodným je dôležitým vedľajším efektom vznik veľkého prebytku vodíku oproti prchavému hydridu. Vygenerované

prchavé zlúčeniny sú najprv oddelené od matrice vzorky v separátore fází a následne transportované do atomizátoru. Transport je realizovaný vodíkom a inetrným plynom. Ako inertný plyn sa najčastejšie používa argón, hélium a dusík.

Hlavnou nevýhodou chemického generovania je fakt, že vodný roztok tetrahydridoboritanu sodného nie je ani v alkalickom prostredí dlhodobo stabilný a tetrahydridoboritan sodný v pevnej forme nie je dostupný vo vysokej čistote, čo je často zdrojom kontaminácie.

Výhodou chemického generovania je ak máme optimalizované reakčné podmienky môžeme dosiahnuť 100 % konverzie príslušnej hydridoaktívnej formy na príslušný hydrid. Ak máme dobre zostavenú a zoptimalizovanú aparatúru, tak účinnosť transportu by mala byť 100 %, čo vedie k nižšej medzi detekcie v porovnaní so zmlžovaním [61].

2.2.2 Elektrochemické generovanie prchavých specií

V 60. rokoch 20. storočia bolo EC-VSG zavedené v dávkovom usporiadaní do metód atómové spektrometrie [62, 3]. Oproti chemickému generovaniu tu odpadá možnosť kontaminácie analyzovaného vzorku redukčným činidlom. Koncentrácia analytu v slepom pokuse by mala byť teda veľmi nízka, čo umožňuje dosiahnutie veľmi nízkych hodnôt medzí detekcie a stanoviteľnosti [63].

Elektrochemické generovanie prebieha v elektrochemickej prietokovej cele, kde dochádza k redukcii analytu na povrchu katódy vplyvom prechádzajúceho elektrického prúdu medzi elektródami a následnému vzniku prchavej zlúčeniny. Elektrochemické prietokové cely rozdeľujeme podľa konštrukcie na cely s iónovou výmennou membránou, bez iónovej výmennej membrány, s integrovaným membránovým separátorom fází a na tubulárnu elektrochemickú celu [64, 65]. Najčastejšia je tenkovrstvá konštrukcia z dvoch častí a to katódového a anódového priestoru, ktorý je často oddelený iontovou výmennou membránou z Nafionu, sklenenou fritou alebo poréznu keramickou trubicou [66 - 80]. Oddelenie katódového a anódového priestoru je z dôvodu aby sa zabránilo anodickým reakčným produktom difundovať do katódového priestoru. Elektródy môžu byť vyrobené z rôznych tvarov, materiálov a rozmerov. Správna voľba materiálu pre elektródy je veľmi dôležitá pri konštrukcii elektrochemickej cely. Dôležitý predpoklad pre ideálny katódový materiál

je poskytnutie vysokej účinnosti generovania prchavej zlúčeniny, inertnosť, dostatočne veľký povrch, ktorý sa neúčastní prebiehajúcich chemických a elektrochemických reakcií. Najpoužívanejší katódový materiál je platina, potom olovo alebo zliatina olova s cínom, sklený uhlík, retikulárny sklený uhlík a pyrolytický grafit [66 - 81]. Najčastejšie používaný anódový materiál je platina, kvôli inetrnosti v silnom oxidačnom prostredí vznikajúceho chlóru alebo kyslíku pri elektrolýze anolytu.

Mechanizmus elektrochemického generovania sa skladá z troch po sebe nasledujúcich fáz, ktoré sa odohrávajú na povrchu generačnej elektródy [63]. V prvom kroku na povrchu katódy dochádza k depozícii a redukcii analytu na oxidačný stav 0 v silne kyslom prostredí. Účinnosť tejto reakcii prenosu náboja závisí na veľkosti dosiahnutia negatívneho potenciálu na katóde a na veľkosti aktívneho povrchu elektródy. Na elektródach s najväčším prepätím vodíka je možné dosiahnuť negatívnejšieho potenciálu. Prepätí vodíku rastie u materiálov, z ktorých môžu byť vyrobené elektródy, v rade: Pt < Au < Ag < sklenený C < Cd < HgAg < Pb < PbSn [82, 83]. V druhom kroku vzniká príslušný hydrid a to reakciou atomárneho vygenerovaného vodíku z povrchu katódy s redukovaným analytom [86]. Podľa práce Denkhausa existujú dva odlišné mechanizmy tejto reakcie a to elektrochemický a elektrokatalytický mechanizmus. Prepätí vodíku na katóde určuje ktorý z týchto mechanizmov bude prebiehať. Avšak u katód, ktoré sú zkonštruované z materiálu so strednou hodnotou prepätí vodíka je možné, že prebiehajú obe mechanizmy [63]. U elektrochemického mechanizmu sa najprv na povrchu katódy s veľkým prepätím vodíku deprotonizuje H_3O^+ ionty. Redukciou hydridotvorného prvku, ktorý je deponovaný na povrchu elektródy s následnou reakciou s H_3O^+ ionty cez radu medziproduktov vyzniká hydrid. Na druhej strane u elektrokatalytického mechanizmu prebieha tvorba vodíkových atómov, ktoré sú naadsorbované na povrchu katódy s nízkym prepätím vodíku a ich reakciou s nasorbovaným redukovaným hydridotvorným prvkom v oxidačnom stave 0 vzniká prchavá zlúčenina. V treťom kroku generovania nastáva desorpcia vzniknutého prchavého hydridu z povrchu elektródy, ktorá je uľahčená prietokom nosného plynu generátorom [84].

2.2.3 Experimentálne usporiadanie

Experimentálne usporiadanie elektrochemického generovania prchavých zlúčenín môže byť ako aj u chemického generovania realizované v metóde priameho prenosu a v metóde generovania s kolekciou (viz. kapitola 2.2). Metóda priameho prenosu sa delí na dávkové, prietokové generovanie.

U metód priameho prenosu je analyt uvoľnený z elektrochemickej cely čo v najkratšom časovom období transportovaný cez separátor fáz do atomizátoru. Táto metóda je tiež označovaná ako on-line atomizácia. Pri metóde s kolekciou je analyt po uvoľnení z elektrochemickej cely koncentrovaný v časti aparatury po celú dobu generovania a potom je chemickou alebo fyzikálnou zmenou kvantitatívne uvoľnený a transportovaný do atomizátoru [85].

2.2.3.1 Dávkové usporiadanie

U dávkového usporiadania sa predpokladá vyššia účinnosť generovania pretože nedochádza k odnosu nezreagovaného analytu do odpadu pred dokončením reakcie. Nevýhodou dávkového spôsobu generovania je, že prchavý hydrid je generovaný iba jednorázovo z daného objemu vzorky a pre možné ďalšie generovanie je nutné najprv pôvodný roztok odstrániť. Aparatúra u dávkového usporiadania je tvorená generátorom prchavých zlúčenín, laboratórnym zdrojom konštantného prúdu, nosným plynom, ktorý je privádzaný na vstup do elektrochemického generátoru alebo do atomizátoru a inertným spojovacím materiálom, ktorý by mal byť čo najkratší kvôli zamedzeniu transportných strát. Generátor prchavých zlúčenín plní tiež funkciu separátoru fáz. Síce je dávkové usporiadanie konštrukčne najjednoduchšie, ale nie je možná automatizácia [86,87].

2.2.3.2 Prietokové usporiadanie

Prietokové usporiadanie je rozdielne od dávkového usporiadania prietokovým systémom, kde sa najčastejšie používa multikanálová peristaltická pumpa, separátorom fáz a zavedením nosného plynu navyše do separátoru fáz. Existujú dva spôsoby realizácie prietokového uporiadania kontinuálna prietoková analýza (CFA) a prietoková

injekčná analýza (FIA). Kontinuálne generovanie je len medzným prípadom injekčného generovania, keď množstvo vzorky ktoré pridávame je dostatočne veľké na to, aby sme dosiahli ustálený stav, tak injekčné generovanie sa stane kontinuálnym.

Pri CFA dochádza k plynulému miešaniu kvapalnej vzorky s elektrolytom, kde reakcia prebieha v elektrochemickej cele. Následne dochádza v separátore fází k oddeleniu plynnej od kvapalnej zložky. Plynná fáza, ktorá obsahuje prchavú zlúčeninu je unášaná pomocou nosného plynu do atomizátora a kvapalná fáza je odťahovaná do odpadu [86].

Pri prietokovej injekčnej analýze je rozdiel v tom, že vzorka je o presnom objeme dávkovaná do toku elektrolytu [88]. Ďalší priebeh je rovnaký ako u vyššie spomenutej kontinuálnej prietokovej analýzy.

Výhodou elektrochemického generovania oproti chemickému je, že sa nepoužíva redukčné činidlo tetrahydridoboritan sodný, ktorý častokrát spôsobuje interferencie vplyvom kontaminácie, je finančne nákladný, nestabilný. Ďalšou výhodou je nezávislosť generovania na oxidačnom čísle analytu pri použití katódy s vysokým prepätím vodíku. Napríklad olovená katóda je katóda s vysokým prepätím vodíku, ktorá poskytuje generovanie s vysokou citlivosťou a účinnosťou. Nevýhodou ale je, že je možná elektrolytická redukcia prítomných interfererujúcich analytov, čo vedie k zvýšeným hodnotám interferentov [89].

2.2.4 Fotochemické generovanie prchavých špecíí

UV - fotochemické generovanie prchavých zlúčenín je jeden z najnovších typov generovania, ktorý sa ešte stále vyvíja. Výhodou tohto typu generovania oproti ostatným je jednoduchšia aparatúra, využívanie chemikálií, ktoré až tak nezaťažujú životné prostredie a absencia redukčného činidla, ktorý býva často zdrojom kontaminácie [89]. UV – fotochemické generovanie môže dosahovať veľmi nízkych medzí detekcie, pretože kvôli nízkemu obsahu vodíku je možná kombinácia so systémami, ktoré využívajú plazmové zdroje pre ionizáciu alebo atomizáciu vzorky, bez toho aby došlo k negatívnemu vplyvu na stabilitu plazmy. Veľkou nevýhodou je nejasný mechanizmus generovania a nízka tolerancia voči interferenciám hlavne anorganických iónov [90].

Pomocou UV žiarenia prebieha redukcia analytu v prítomnosti fotochemického činidla, ktorým sú zvyčajne nízkomolekulárne organické kyseliny [91, 92, 93]. Existujú viaceré teórie o mechanizme tejto reakcie a jedna z nich predpokladá fotolytický rozklad nízkomolekulárnej organickej kyseliny za vzniku voľných radikálov, ktoré môžu redukovať stanovovaný analyt za vzniku prchavej zlúčeniny [92].

Hlavnou komponentou inštrumentálneho usporiadania fotochemického generovania je UV – fotoreaktor. Ten sa skladá zo zdroja UV žiarenia, ktorým je najčastejšie ortuťová výbojka s rôznym vnútorným tlakom ortuti a z reakčnej cievky, ktorou prúdi vzorka [91]. Väčšinou je reakčná cievka obmotaná okolo zdroja UV žiarenia alebo je umiestnená na jeho povrchu. Je nutné zaistiť dostatočnú intenzitu UV žiarenia. Reakčná cievka musí mať dostatočný kontakt a dostatočnú absorpciu s UV žiarením. Ako materiál sa pre reakčnú cievku volí teflón alebo kremenné sklo. Nevýhodou teflónovej hadičky je, že čiastočne absorbuje žiarenie v UV oblasti, takže znižuje intenzitu žiarenia, ktoré sa dostane k reakčnej zmesi. Vo vlastnej reakčnej zmesi dochádza k absorpcii žiarenia lebo kvapaliny absorbujú UV žiarenie veľmi účinne. Najúčinnější absorpcia je v tej časti kvapaliny, ktorá je najbližšie k stenám výbojky. Aby sa celý analyt dostal do dostatočne dlhého kontaktu so žiarením, tak vo vnútri reaktora musí dochádzať k difúzii. Doba expozície je daná prietokom reakčnej zmesi, ktorá je ovládaná nastavením peristaltickej pumpy, pH prostredím, materiálom reakčnej cievky a koncentráciou nízkomolekulárnej organickej kyseliny (karboxylové kyseliny). Analyt prevedený na prchavú zlúčeninu sa na výstupe z reakčnej cievky oddelí od kvapalnej fázy pomocou separátora fáz a je vedená do detektoru [89].

2.3 Štatistické spracovanie výsledkov

- Smerodajná odchýlka

Smerodajná odchýlka určuje mieru preciznosti a pravdivosti, čiže výchýlenie od strednej hodnoty. Smerodajnú odchýlku je možné vypočítať podľa nasledujúceho vzorca:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.1)$$

kde n je počet vykonaných meraní a hodnota x_i je nameraná v i – tém poradí.

- Medz detekcie (LOD)

Medz detekcie je množstvo analytu vo vzorke, ktoré vyvolá odozvu meriaceho zariadenia, ktoré je možné s istotou priradiť analytu. LOD je možné určiť podľa nasledujúceho vzorca:

$$LOD = \frac{3 s}{a} \quad (2.2)$$

kde s je smerodajná odchýlka šumu, a je rovné smernici kalibračnej priamky.

- Medz stanoviteľnosti (LOQ)

Medz stanoviteľnosti vyjadruje najnižšiu koncentráciu analytu vo vzorke, ktorú je možné už s definitívnou presnosťou kvantitatívne stanoviť za daných podmienok. LOQ je možné určiť podľa nasledujúceho vzorca:

$$LOQ = \frac{10 s}{a} \quad (2.3)$$

kde s je smerodajná odchýlka šumu, a je rovné smernici kalibračnej priamky.

- Citlivosť

Citlivosť je miera schopnosti danej analytickej metódy rozlíšiť dve koncentrácie, čiže ide o smernicu kalibračnej priamky. Porovnávať citlivosť jednotlivých analytických metód je možné iba v rámci jedného detektoru.

- Opakovateľnosť (RSD)

Opakovateľnosť je tesnosť rovnakých výsledkov, ktoré získame rovnakým meraním rovnakého objektu, za zhodných podmienok v krátkom časovom intervale, na rovnakej inštrumentácii a rovnakým operátorom. Opakovateľnosť sa vyjadruje ako relatívna smerodajná odchýlka:

$$RSD (\%) = \frac{s}{\bar{x}} \quad (2.4)$$

Kde s je smerodajná odchýlka a \bar{x} je aritmetický priemer.

- Lineárny rozsah

Lineárny rozsah je rozmedzie medzi najnižšou koncentráciou analytu umožňujúcou stanovenie, ktorá je zvyčajne rovná LOQ a najvyššou koncentráciou analytu v oblasti, kde je odozva detektora na koncentráciu lineárna. Tato najvyššia koncentrácia analytu je nazývaná limit linearity.

3 EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

3.1 Chemikálie

- Štandardný roztok telúru bol pripravený z teluričnanu sodného (Sigma-Aldrich, USA)
- Kyselina chlorovodíková 37%, p.a. (Merck, Nemecko)
- Kyselina sírová 97% (Merck KGaA, Germany)
- Kyselina dusičná 65% (p.p., Lach – Ner, Česká republika)
- Deionizovaná voda pripravená zariadením Milli QPLUS (Millipore, USA)
- Argón s čistotou 99,998 % (Linde Technoplyn, Praha, ČR)
- Kyselina dusičná (Merck, SRN) k čisteniu elektród

3.2 Prístroje

- Atomový absorpčný spektrometer UNICAM 939 (Unicam, UK), spektrometer bol ovládaný pomocou softwaru Solaar 939
- Te výbojka s dutou katódou, napájací prúd výbojky 8 mA, vlnová dĺžka pre stanovenie telúru $\lambda_{Te} = 214,4$ nm, spektrálny interval 1,0 nm (Photron, Australia)
- Programovateľná osemkanálová peristaltická pumpa MasterFlex® L/S (Cole-Parmer USA)
- Laboratórny lineárny zdroj LPS 303 firmy American Reliance (Taiwan); maximálne nastaviteľný prúd 3,0 A, maximálne napätie 30,0 V
- Prietokomer (mass flow controller) (Cole-Parmer, USA) k meraniu prietoku nosného plynu (rozmedzie 0-200 ml min⁻¹)
- Kremenný atomizátor (trubice tvaru „T“, dĺžka atomizačného ramena 120 mm a vnútorný priemer trubice 12 mm, v strede zúžená časť dĺžky 60 mm s vnútorným priemerom 2 mm) odporovo vyhrievaný na teplotu 960 °C (RMI, ČR)
- Hydrostatický separátor fáze (sklo) , separátor fáze s núteným odťahom vlastnej konštrukcie (plast), separátor fáze s núteným odťahom (sklo)
- Vodný ultrazvukový kúpeľ E30H Elmasonic

- Analytické váhy 2004 MP (Sartorius, Česká republika)

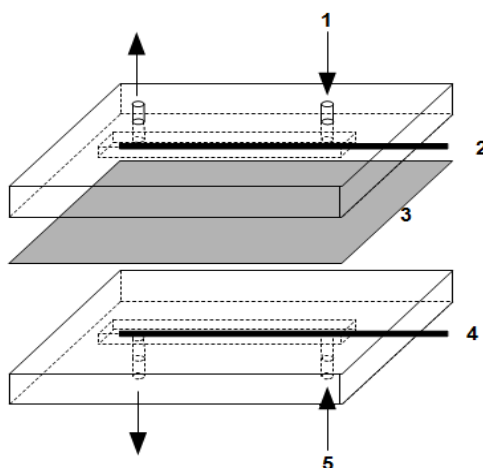
3.3 Spojovací a tesniaci materiál

- Čerpace hadičky TYGON® o rôznych priemeroch
- PTFE spojovacie hadičky
- Spojovacie materiály firmy SUPELCO
- Nafionová membrána NAFION® tvaru folie tloušťky 0,18 mm, katalog. číslo 274674-1 (Aldrich, USA)
- Teflonové tesniace pásy (100% PTFE plynotěsná, 19x0,2 mm a 12 x 0,1 mm)

3.4 Prietoková generačná cela

- **Tenkvrstvá prietoková elektrochemická cela s iónovou výmennou membránou**

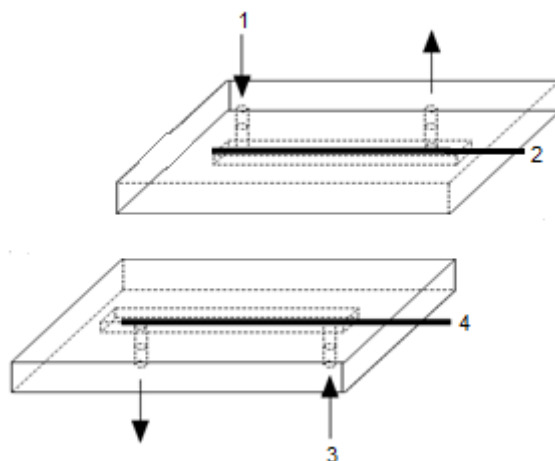
Cela je tvorená z dvoch teflonových blokov, ktoré majú vyfrézované priestory slúžiace ako katódový a anódový priestor, a s iónovou výmennou membránou, ktorá je tvorená nafionovou membránou NAFION® 117 v tvare fólie hrúbky 0,18 mm, katalog.číslo 274674-1 (Aldrich, USA). Teflonové bloky sú navzájom spojené mosadznými skrutkami, ktoré slúžia na fixáciu a spoj je utesnený gumeným tesnením (Obr. 1). Anódový aj katódový priestor majú rozmery 50 x 2,5 x 5 mm s vnútorným objemom 982 mm³. Ako anóda bol použitý - platinový drôt s priemerom 1 mm, dĺžkou 50 mm o čistote 99,99 % (Safina, Vestec u Prahy) a ako katóda bol použitý - olovený drôt s priemerom 2 mm, dĺžkou 50 mm (Aldrich, USA). Mŕtvy objem katódového priestoru je 825 mm³ a mŕtvy objem anódového priestoru je 943 mm³. Vonkajší rozmer zostavenej cely bol 70 x 40 x 13 mm.



Obr. 1: Tenkovrstvá elektrolytická cela (obrázok prevzatý a upravený z [94])
 1 – prívod katolytu, 2 – katóda, 3 – nafionová membrána, 4 – anóda, 5 – prívod
 anolytu, tesnesie a skrutky nie sú zobrazené

- **Tenkovrstvová prietoková elektrochemická cela bez iónovo výmennej membrány**

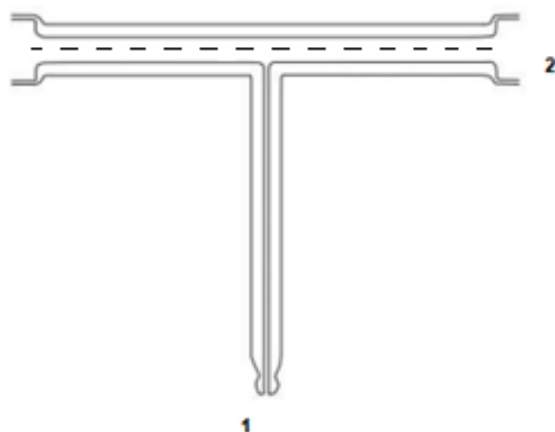
Cela je tvorená z dvoch teflónových blokov, ktoré majú spoločný katódový a anódový priestor bez iónovej výmennej membrány. Teflónové bloky sú navzájom spojené mosadznými skrutkami, ktoré slúžia na fixáciu a spoj je utesnený gumeným tesnením (Obr. 2). Anódový a katódový priestor majú rozmery 48 x 2,5 x 5 mm s vnútorným objemom 942 mm³. Ako anóda bol použitý - platinový drôt s priemerom 1 mm, dĺžkou 50 mm o čistote 99,99 % (Safina, Vestec u Prahy) a ako katóda bol použitý - platinový drôt s priemerom 1 mm, dĺžkou 50 mm o čistote 99,99 % (Safina, Vestec u Prahy). Mŕtvy objem priestoru je 904 mm³. Vonkajší rozmer zostavenej cely bol 70 x 40 x 13 mm.



*Obr. 2: Tenkovrstvá elektrolytická cela bez iónovo výmennej membrány
(obrázok prevzatý a upravený z [94])
1 – prívod katolytu, 2 – katóda, 3 – anóda, 4 – prívod anolytu, tesnenie a skrutky
nie sú zobrazené*

3.5 Aparatúra pre analýzu

Pre optimalizáciu podmienok elektrochemického generovania prchavých hydridov telúru bol využívaný atómový absorpčný spektrometer UNICAM 939 (Unicam, UK). Zdrojom žiarenia bola Te výbojka výbojka s dutou katódou s napájacím prúdom výbojky 8 mA. Meranie bolo vykonané pri vlnovej dĺžke 214,4 nm s použitím spektrálneho intervalu 1,0 nm. Meranie bolo vykonávané bez použitia korekcie pozadia. Namerané signály boli vyhodnotené v programe Solaar, kde bola odčítaná výška píku a plocha píku. K atomizácii prchavých hydridov telúru bol vybraný externe vyhrievaný kremenný atomizátor tvaru „T“ (Obr. 3) a k ohrevu bola použitá piecka s odporovým vyhrievaním. Nastavenie teploty bolo zrealizované pomocou regulátoru teploty. V grafoch sú vždy uvedené priemery hodnôt z minimálne troch meraní a chybové úsečky reprezentujú smerodajnú odchýlku merania.



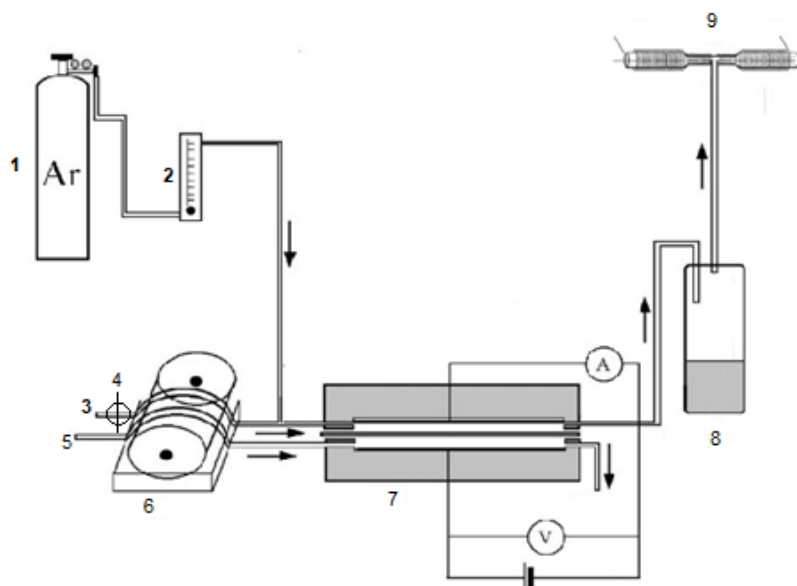
*Obr. 3: Schéma externe vyhrievaného kremenného atomizátoru tvaru „T“
(obrázok prevzatý a upravený z [50])
1 – centrálnne rameno - vstup plynnej fázy, 2 – optické rameno - optická osa*

Optické rameno externe vyhrievaného kremenného atomizátoru tvaru „T“ je umiestnené v ose AAS. Centrálnne rameno slúži k prívodu vzniknutého hydridu, ktorý je vedený nosným plynom [50]. Pre atomizáciu hydridov v kremennom atomizátore je potrebná malá frakcia vodíka a stopy kyslíku. Vodík vzniká na katóde pri elektrochemickom generovaní a stopy kyslíka sú prítomné v plyne, ktorý je zavádzaný do atomizátoru. Optimálna citlivosť QTA je závislá na atomizačnej teplote, na vnútornom priemere atomizátoru a na celkovom prietoku plynu, ktorý vedie do atomizátoru. QTA má radikálový mechanizmus atomizácie, kde na začiatku horúcej zóny atomizátoru vzniká reakciou vodíku s kyslíkom oblak vodíkových radikálov. Reakciou vzniknutých vodíkových radikálov s hydridom analytu vznikajú voľné atómy.

Výhodou použitia tohto typu atomizátoru je kompletná atomizácia, dlhšia doba zdržania voľných atómov v optickej ose spektrometru vďaka dĺžke optického ramena a nízkemu prietoku plynu, čo vedie k dobrej citlivosti [86]. Ďalšou výhodou je, že šum pozadia je zanedbateľný, čo zas vedie k nízkym medzím detekcie. Na druhej strane nevýhodou QTA je zlá odolnosť voči atomizačným interferenciám a neuspokojivá linearita kalibračných kriviek [50, 86]. Príčinou môže byť skutočnosť, že po opustení priestorovo obmedzeného oblaku vodíkových radikálov, ktorý je umiestnený na začiatku horúcej zóny atomizátoru, môžu voľné atómy zanikať reakciou s inými atómami a molekulami, ktoré sú prítomné v optickej trubici [95]. Poloha a množstvo

vzniknutých vodíkových radikálov závisí na teplote atomizátoru, na jeho konštrukčných parametroch a na zložení a objemovej prietokovej rýchlosti nosného plynu.

Pre elektrochemické generovanie prchavých hydridov telúru bola použitá tenkovrstvá prietoková elektrochemická cela s a bez iónovo výmennej membrány s dávkovaním analytu do prúdu elektrolytu (katolytu u cely s iónovo výmennou membránou) pomocou dávkovacieho ventilu. V elektrochemickej cele dochádzalo k redukcii analytu a následne k tvorbe príslušnej prchavej zlúčeniny – hydridu telúru. Vygenerovaný hydrid bol spoločne so vznikajúcim vodíkom transportovaný prúdom nosného plynu – argónu do separátora fází. Nosný plyn bol zavádzaný pred vstupom do elektrochemickej cely. V separátore fází dochádzalo k oddeleniu plynnej fázy od kvapalnej, kde plynná fáza bola vedená teflónovou hadičkou do externe vyhrievaného kremenného atomizátoru tvaru „T“ v optickej dráhe atómového absorpčného spektrometru. Kvapalná fáza bola odvádzaná do odpadu. V atomizátore nastal rozklad hydridu telúru na voľné atómy telúru v základnom stave, ktoré pohlcovali prechádzajúce žiarenie emitované telúrovou výbojkou. Schéma usporiadania je na Obr. 4.

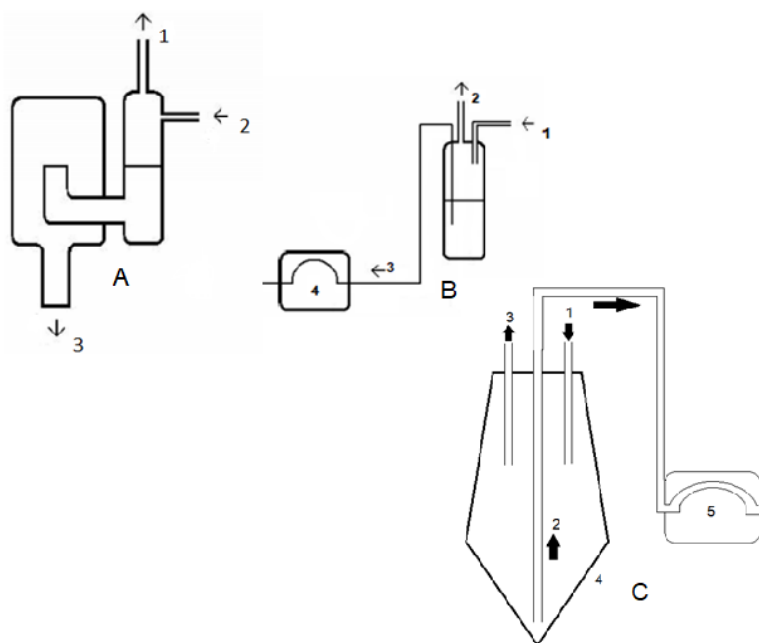


Obr. 4 Schéma prútokového generátoru s dávkovaním do proudu (obrázok prevzatý a upravený z [94])

1 - zásobník nosného plynu argónu, 2 - prietokomer, 3 - vstup katolytu, 4 - dávkovací ventil, 5 - vstup analytu, 6 - peristaltická pumpa, 7 - elektrochemická cela, 8 - separátor fází, 9 - atomizátor

Do systému u tenkovrstvej prietokovej elektrochemickej cely s a bez iónovej výmennej membrány bolo pomocou prietokovej injekčnej analýzy (FIA) dávkovaná vzorka po definovanú dobu 5 s. Objem vzorky je závislý na objemovej prietokovej rýchlosti vzorky. U oboch typov ciel bola objemová prietoková rýchlosť $3,5 \text{ ml min}^{-1}$, čiže bolo vždy dávkovaných $0,3 \text{ ml}$ roztoku štandardu telúru pomocou dávkovacieho ventilu. Roztok štandardu telúru bol dávkovaný do prostredia katolytu kyseliny chlorovodíkovej u cely s membránou a do prostredia elektrolytu kyseliny sírovej u cely bez membrány. Analyt - kyselina sírová bola privádzaná rovnakou rýchlosťou ako katolyt a analyt a to $3,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Ako separátor fází bol použitý hydrostatický, s núteným odťahom vyrobený zo skla a separátor s núteným odťahom z plastu vlastnej konštrukcie (Obr. 5).



Obr. 5: Separátory fází

A: Hydrostatický separátor fází

1 - odvod plynnej fáze do atomizátoru, 2 - prívod reakčnej zmesi, 3 - odvod do odpadu

B: Separátor fází s núteným odťahom (sklo)

1 - prívod reakčnej zmesi, 2 - odvod plynnej fáze do atomizátoru, 3 - odvod do odpadu, 4 - peristaltická pumpa

C: Separátor fází s núteným odťahom vlastnej konštrukcie (plast)

1 - prívod reakčnej zmesi, 2 - odvod do odpadu, 3 - odvod plynnej fáze do atomizátoru, 4 - skúmavka z plastu 5 - peristaltická pumpa

Hydrostatický separátor fází patří mezi konstrukčně jednoduché a lacné separátory fází. Nevýhodou je vysoký mŕtvy objem zariadenia a vyrovnanie tlaku s okolným atmosferickým tlakom ktorý spôsobuje pulzy signálu pri pulzoch šíriacich sa v plyne či v kvapaline. Mŕtvy objem má tiež vplyv na tvar píku. Čím je mŕtvy objem vyšší tým sú píky širšie a nižšie. Tento druh separátoru fází nemôže pracovať s vyššími pretlakmi plynu, čo je dané výškou vodného stĺpca odpadného ramienka trubice.

Separátor fází s núteným odťahom má pevne nastavenú rýchlosť odťahu odpadu prietokom peristaltickej pumpy. Mŕtvy objem kvapaliny môže byť malý. Výhodné je ak je možné odtok zreagovanej zmesi ovládať nezávisle na prívode samostatne ovládateľnou peristaltickou pumpou. Odťahový prietok pumpy musí byť totožný alebo vyšší než je súčet prietoku privádzaných kvapalín. Ak je ale odťahový prietok príliš vysoký môžeme čiastočne odťahovať aj plynnú fázu nášho analytu a dochádza k stratám.

4 VÝSLEDKOVÁ ČASŤ A DISKUSIA

4.1 Tenkovrstvá prietoková elektrochemická cela s iónovou výmennou membránou

Nasledujúce kapitoly (4.1.1 až 4.1.4) sa venujú optimalizácii experimentálnych podmienok pre elektrochemické generovanie hydridov telúru. Pre dosiahnutie maximálnej účinnosti generovania prchavých zlúčenín bolo potrebné optimalizovať objemovú prietokovú rýchlosť nosného plynu argónu, objemovú prietokovú rýchlosť vstupných roztokov, koncentráciu katolytu HCl a generačný prúd. V kapitolách (4.1.5 a 4.1.6) bol študovaný vplyv teploty vstupných roztokov a separátoru fází, ich chladenie a zohrievanie, s cieľom dosiahnuť maximálnu odozvu signálu telúru. Všetky optimalizácie boli vykonávané s koncentráciou roztoku telúru 10 mg dm^{-3} ak nie je v texte uvedené ináč. Ak daný parameter nie je predmetom optimalizácie tak, jeho hodnota bola nastavená tak, ako je uvedené v Tab. 1. Ďalej bola určená kalibračná závislosť a analytické parametre stanovenia telúru pomocou elektrochemického generovania s atómovou absorpčnou spektrometriou ako detekciou (kapitola 4.1.7).

Ak nie je uvedené ináč, tak pre odčítanie signálu bol použitý grafický záznam, ktorý je súčasťou ovládacieho softvéru prístroja Solar 939. V okamihu vstupu vzorky do systému bol zapnutý záznam. Získaný záznam mal tvar píku. Počas celého experimentu boli zaznamenávané výšky aj plochy píkov, ale pre nedostatočnú symetriu píkov boli uprednostnené výšky píkov pre výpočty a grafy.

Tab. 1: Optimálne podmienky pre elektrochemické generovanie telúru

Parametre	
Vlnová dĺžka [nm]	214,4
Napätie na fotonásobiči [V]	709
Teplota atomizátoru [°C]	960
H ₂ SO ₄ (anolyt) [mol dm ⁻³]	2,0

Pri elektrochemickom generovaní je nutné vykonať pred meraním aktiváciu povrchu generačnej elektródy. Aktivácia sa vykonáva nasávaním koncentrovaného

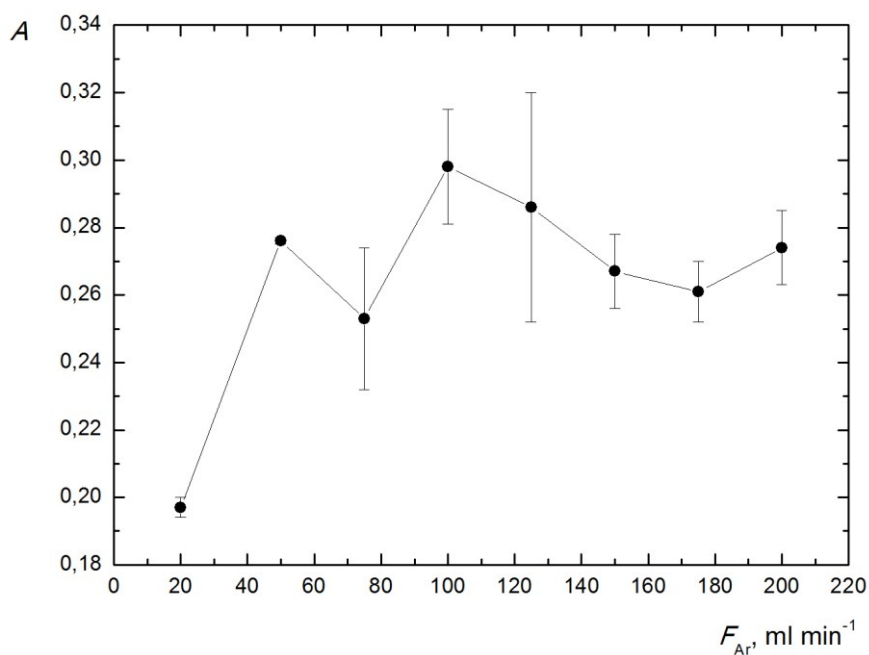
roztoku stanoveného analytu. Pri aktivácii sa 10x nasával roztok telúru s koncentráciou $100,0 \text{ mg dm}^{-3}$ prietokovou rýchlosťou $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ po dobu 30 s. Generačný prúd bol nastavený na hodnotu 0,35 A a nosný plyn argón bol zavedený do prúdu katolytu pred vstupom do elektrochemickej cely s prietokovou rýchlosťou $150,0 \text{ ml min}^{-1}$. Vysvetlenie nutnosti aktivácie elektrochemickej cely je na základe vysokej sorpčnej schopnosti niektorých častí elektrochemickej cely ako je napríklad katóda alebo aj celá experimentálna aparátúra. Pri použití novej elektrochemickej cely alebo katódy je nutné najprv nasýtiť miesta s vysokou sorpčnou schopnosťou.

4.1.1 Optimalizácia objemovej prietokovej rýchlosti nosného plynu

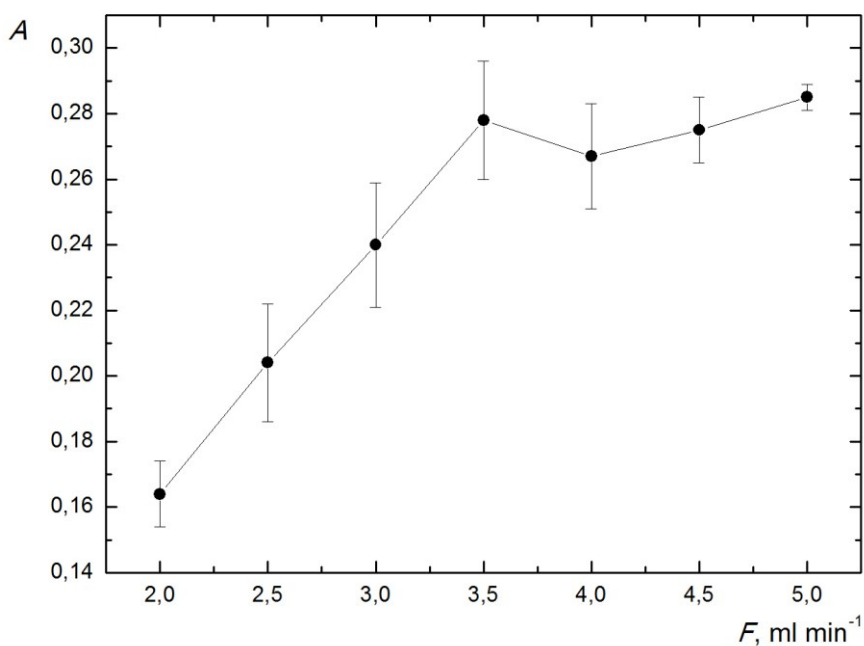
Bola vykonaná optimalizácia prietoku nosného plynu argónu, ktorý je jeden z rozhodujúcich faktorov pre účinnosť transportu. Na jednej strane elektrochemická cela vyžaduje relatívne nízke prietoky kvôli jej vodivosti, ale na druhej strane nízke prietoky nosného plynu vedú k transportným stratám prchavých zlúčenín telúru v dôsledku rozpustenia do kvapalného odpadu. Študované boli prietoky od $25,0 \text{ ml min}^{-1}$ do $200,0 \text{ ml min}^{-1}$. Prietok argónu bol zavedený iba na vstup do elektrochemickej cely, pretože prietok argónu zavedený na výstup z elektrochemickej cely má nižší vplyv na citlivosť merania [96]. Obr. 6 zobrazuje závislosť výšky pík na prietokovej rýchlosti nosného plynu argónu. Za optimálnu hodnotu bola zvolený prietok $100,0 \text{ ml min}^{-1}$, kvôli najvyššej odozve signálu. Vysoké prietoky argónu by mohli ohroziť vodivosť elektrochemickej cely, znížiť jej životnosť a zhoršiť opakovanosť.

4.1.2 Optimalizácia objemovej prietokovej rýchlosti pracovných roztokov

Bola vykonaná optimalizácia prietokovej rýchlosti pracovných roztokov (katolytu, anolytu a analytu). Študované prietoky boli v rozmedzí od $2,0$ do $5,0 \text{ ml min}^{-1}$. Namerané hodnoty sú uvedené v grafu na Obr. 7, kde so zvyšujúcou sa prietokovou rýchlosťou rastie odozva signálu do $3,5 \text{ ml min}^{-1}$ a ďalej mierne klesá alebo dosahuje plata. Za optimálnu hodnotu bol zvolený prietok $3,5 \text{ ml min}^{-1}$. Ďalšie zvyšovanie prietokovej rýchlosti viedlo k sníženej účinnosti generovania, ktoré sa prejavilo konštantnou odozvou signálu na vyššie množstvo telúru zavedeného do elektrochemickej cely.



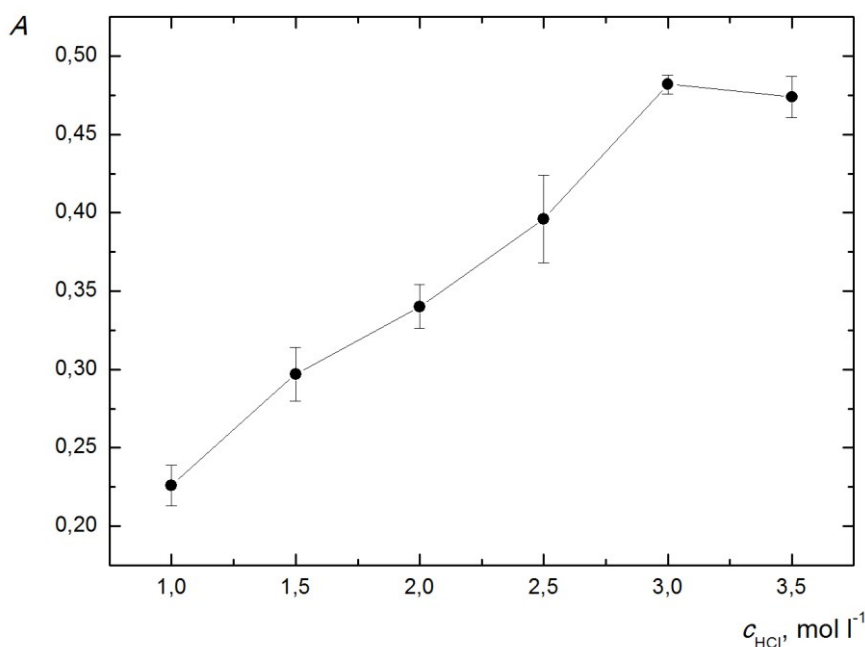
Obr. 6: Závislosť výšky piku na objemovej prietokovej rýchlosti argónu $CHCl$ (katolyt) = $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $F_{roztokov} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,75 \text{ A}$



Obr. 7: Závislosť výšky piku na prietokovej rýchlosti katolytu, analytu a analytu $CHCl$ (katolyt) = $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $F_{Ar} = 100,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,75 \text{ A}$

4.1.3 Optimalizácia koncentrácie katolytu HCl

Optimalizácia koncentrácie katolytu HCl bola v rozmedzí od 1,0 do 3,5 mol dm⁻³. Optimálna koncentrácia katolytu je nevyhnutná pre efektívnu a konštantnú tvorbu hydridov telúru, pretože koncentrácia katolytu obmedzuje vodivosť elektrochemickej cely a zároveň je katolyt zdrojom vodíku pre tvorbu hydridov [97]. Z Obr. 8 vyplíva, že so stúpajúcou koncentráciou stúpa odozva signálu až do koncentrácie 3,0 mol dm⁻³, ktorá bola zvolená za optimálnu. Vo všeobecnosti platí, že generovanie prchavých zlúčenín telúru vyžaduje vyššiu koncentráciu katolytu v porovnaní s inými hydrotvornými prvkami. Uvoľnenie plynného H₂Te je výhodné pri nižšom pH, pretože H₂Te je relatívne silná kyselina (pK_a = 2,6) [39].

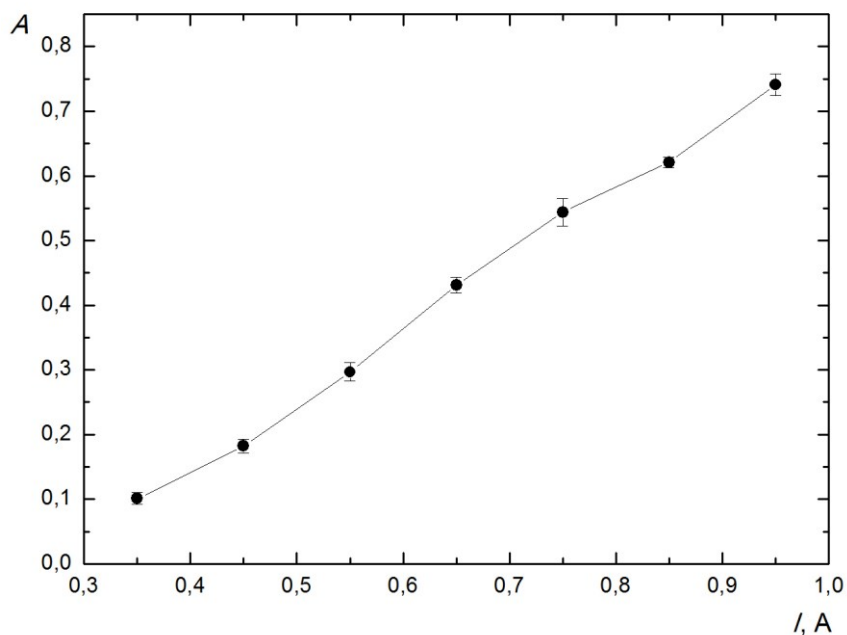


Obr. 8: Závislosť výšky píku na koncentrácii katolytu HCl
 $F_{Ar} = 100,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{roztokov} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,75 \text{ A}$

4.1.4 Optimalizácia generačného prúdu

Optimalizácia generačného prúdu bola v rozmedzí od 0,35 do 0,95 A. Z Obr. 9 vyplíva, že s rastúcim generačným prúdom stúpa odozva signálu v dôsledku zvýšenej účinnosti generovania. Generačný prúd má veľký vplyv na elektrolytickú tvorbu prchavého hydridu telúru. Čím je väčší generačný prúd prechádzajúci medzi

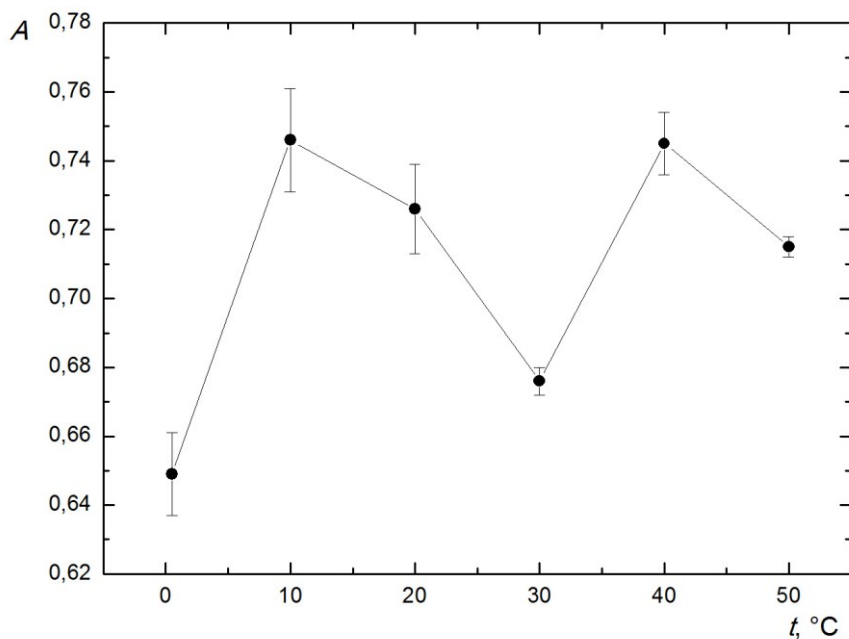
elektrodami tak tým väčšie látkové množstvo telúru je redukované za jednotku času. Vysoké hodnoty generačného prúdu sú nevhodné pre dlhodobé meranie kvôli zkráteniu životnosti katódy. Maximálny dosažiteľný prúd je obmedzený vodivosťou katolytu (a prípadne aj anolytu), pretože nedostatočná vodivosť zvyšuje teplotu roztokov odporovým zohrievaním a napomáha rozkladu vygenerovaného hydridu. Za optimálnu hodnotu generačného prúdu bola zvolená hodnota 0,95 A.



Obr. 9: Závislosť výšky píku na generačnom prúde.
 $F_{Ar} = 100,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{roztokov} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{HCl} \text{ (katolyt)} = 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$

4.1.5 Vplyv teploty pracovných roztokov

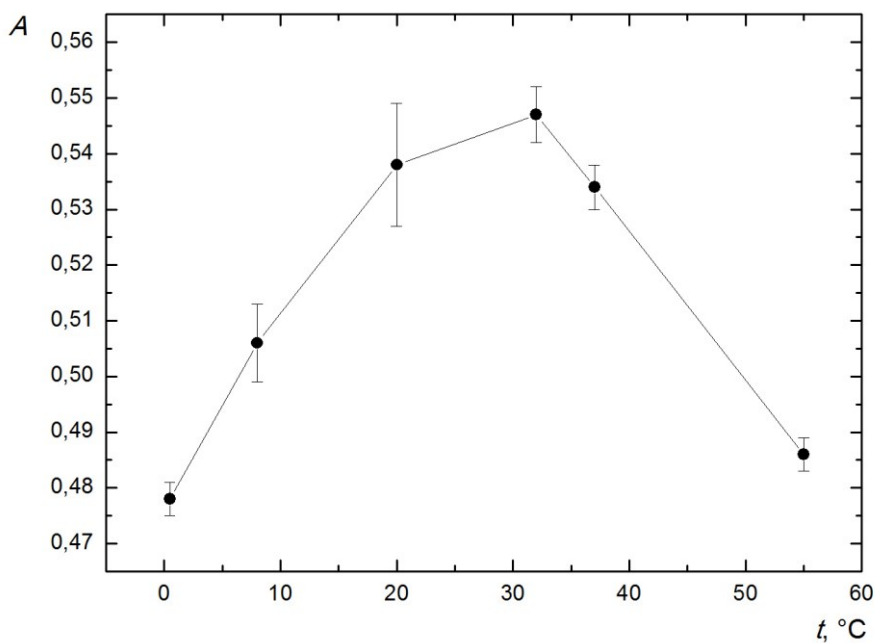
Kvôli riziku rozkladu hydridu vplyvom zohriatych roztokov bol skúmaný vplyv teploty vstupujúcich pracovných roztokov (katolytu, anolytu a analytu) na odozvu signálu. Najprv sme roztoky ochladili na 0,5 °C a potom postupne pomocou termostatovanej lázne zohrievali až na 50 °C. Z Obr. 10 vyplíva, že teplota pracovných roztokov nemá žiaden výrazný vplyv na odozvu signálu. Pri teplote roztokov 0,5 °C je najnižšia hodnota absorbancie a pri teplotách 10 °C a 40 °C je najvyššia hodnota absorbancie. Príčina vzhľadom závislosti nie je zrejma.



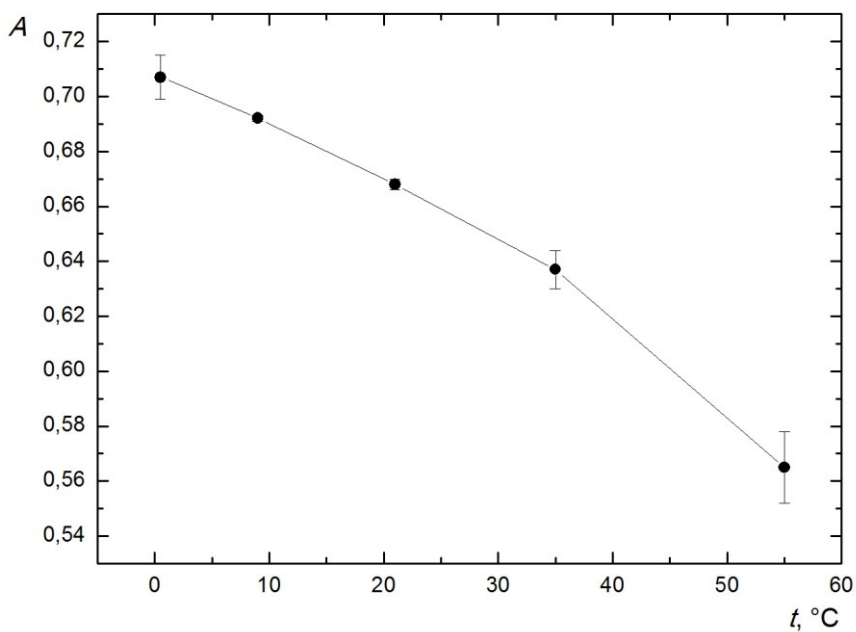
Obr. 10: Závislosť výšky píku na teplote pracovných roztokov
 $F_{Ar} = 100,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{roztokov} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{HCl}(\text{katolyt}) = 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,95 \text{ A}$

4.1.6 Vplyv teploty separátoru fází

Taktiež bol skúmaný vplyv teploty na separátor fází s núteným odťahom zo skla Obr. 11 a na separátor fází s núteným odťahom vlastnej konštrukcie z plastu Obr. 12. Naším cieľom bolo zvýšiť účinnosť transportu zo separátoru fází do atomizátoru a zvýšiť účinnosť separácie ochlazením alebo ohrievaním separatoru fází vo vodnom kúpeli. Tepelná stabilita hydridov v 16. skupine sa snižuje so zvyšujúcou sa veľkosťou atómu. Hydrid telúru sa rozkladá nad jeho bodom varu, čo je -2 °C [96]. Maximálna odozva signálu telúru je pri teplote 30 °C . Veľmi rozdielna závislosť bola nameraná so separátorom fází z plastu. V tomto prípade bola najvyššia citlivosť nameraná pri teplotách okolo nuly, čo je zapríčinené transportnými stratami, pretože so zvyšujúcou sa teplotou separátoru fází sa zvyšuje rozklad vzniknutého hydridu telúru v produkovanej vodnej pare. Pre príčinu závislosti výšky píku na teplote separátoru fází zo skla nebolo nájdené vhodné vysvetlenie pre odlišné chovanie ako u separátoru fází z plastu.



Obr. 11: Závislost' výšky píku na teplotě separátoru fází - sklo
 $F_{Ar} = 100,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{roztokov} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{HCl}(\text{katolyt}) = 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,95 \text{ A}$



Obr. 12: Závislost' výšky píku na teplotě separátoru fází - plast
 $F_{Ar} = 100,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{roztokov} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{HCl}(\text{katolyt}) = 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,95 \text{ A}$

4.1.7 Kalibračná závislosť a analytické charakteristiky

Pre meranie kalibračnej závislosti bola pripravená séria roztokov Te^{IV} s koncentráciou 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 mg l^{-1} . Pri meraní boli použité optimálne podmienky, ktoré boli zistené v predchádzajúcich experimentoch a sú uvedené v Tab. 2. Celková kalibračná závislosť stanovenia telúru pomocou tenkovrstvej prietokovej elektrochemickej cely s iónovou výmennou membránou je znázornená na Obr. 13 a lineárna časť je na Obr. 14 až do hodnoty 50 mg l^{-1} . K miernemu zakryveniu potom dochádza pre hodnotu 10 mg l^{-1} .

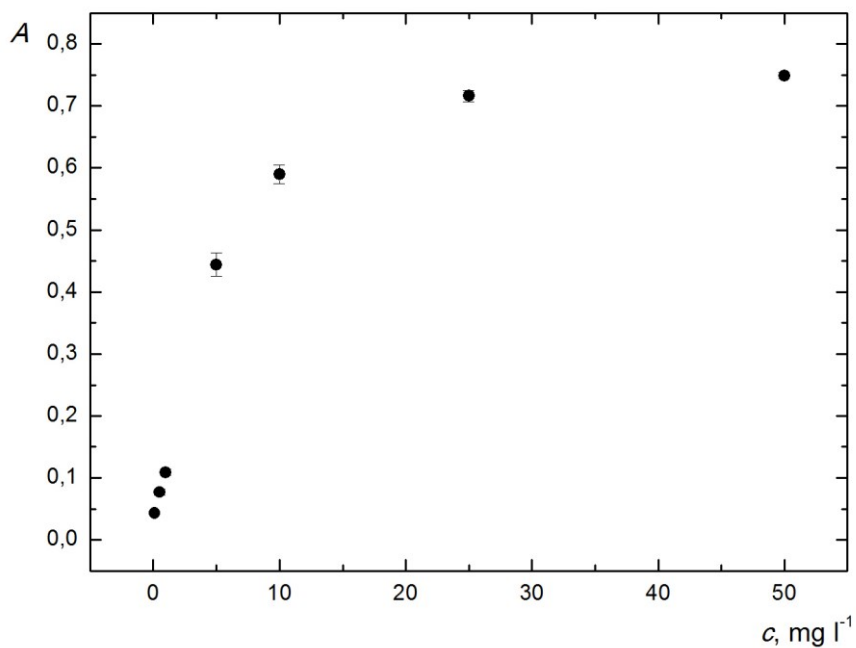
Tab. 2: Optimálne podmienky pre elektrochemické generovanie telúru s použitím tenkovrstvej prietokovej elektrochemickej cely s iónovou výmennou membránou

Parametre	
Objemová prietoková rýchlosť argónu [ml min^{-1}]	100
Objemová prietoková rýchlosť roztokov [ml min^{-1}]	3,5
Koncentrácia katolytu HCl [mol dm^{-3}]	3,0
Generačný prúd [A]	0,95

Základné analytické charakteristiky stanovenia telúru metódou elektrochemického generovania hydridov s využitím dvoch typov elektrochemických ciel sú prehľadne porovnané v kapitole 4.3.

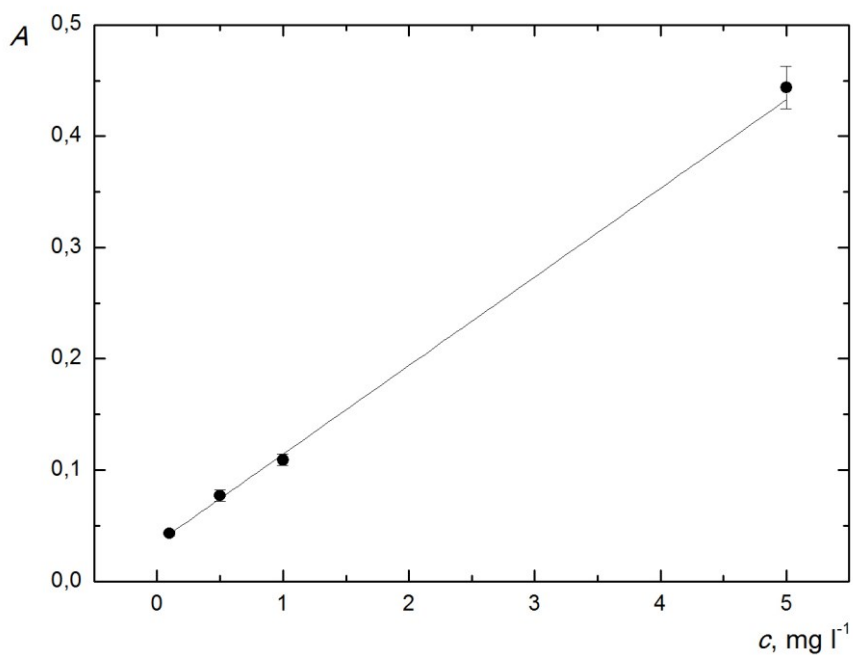
Tab. 3: Súhrn základných analytických charakteristík stanovenia telúru s využitím tenkovrstvej prietokovej cely s membránou

Tenkovrstvá prietoková elektrochemická cely	
LOD (3σ) [mg l^{-1}]	0,082
LOQ (10σ) [mg l^{-1}]	0,272
Citlivosť [l mg^{-1}]	0,090
Opakovateľnosť [%]	8,6
Koleračný koeficient	0,9795
Lineárny rozsah [mg l^{-1}]	5,0



Obr. 13: Kalibračná závislosť

$F_{Ar} = 100,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{roztokov} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{HCl}(\text{katolyt}) = 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,95 \text{ A}$



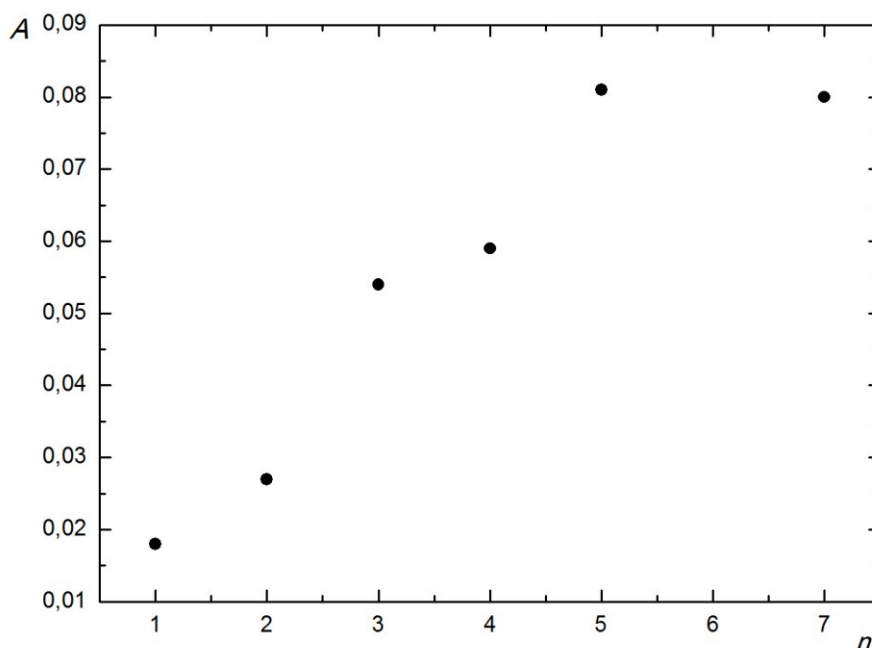
Obr. 14: Lineárna časť kalibračnej závislosti

$F_{Ar} = 100,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{roztokov} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{HCl}(\text{katolyt}) = 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,95 \text{ A}$

4.2 Tenkovrstvá prietoková elektrochemická cela bez iónovej výmennej membrány

Následujúce kapitoly boli venované optimalizácii experimentálnych podmienok rovanko ako je uvedené vo vyššie spomínanej kapitole 4.1.

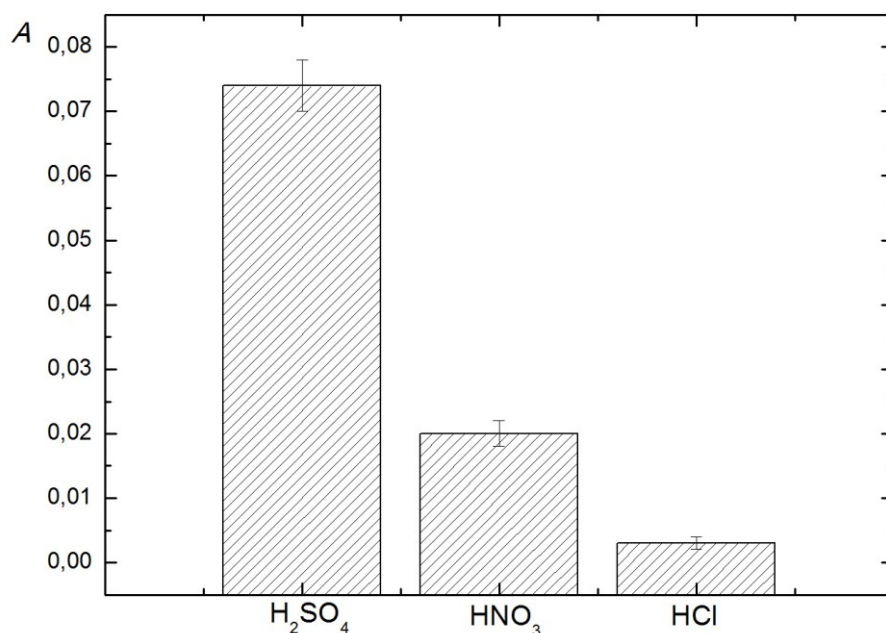
Z Obr. 15 vyplíva, že na aktiváciu cely s novou elektródou je nutné vykonať 6x pretože hodnota získaná pri štvrtom a piatom opakovaní sa už veľmi neodlišuje od hodnoty pri šiestom opakovaní.



Obr. 15: Aktivácia elektrochemickej cely
 $F_{Ar} = 100,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{roztokov} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Te} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$, $I = 0,75 \text{ A}$

4.2.1 Optimalizácia elektrolytu

Boli porovnané odozvy na roztoky H_2SO_4 , HCl , HNO_3 o koncentrácii $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Z Obr. 16 je viditeľné, že ako najvhodnejšia kyselina bola zvolená kyselina sírová. Príčinou je pravdepodobne vznik menej aktívnych oxidačných produktov na anóde ako je tomu v prípade kyseliny chlorovodíkovej (na anóde vzniká Cl_2) alebo kyseliny dusičnej.



Obr. 16: Optimalizácia elektrolytu
 $F_{Ar} = 100,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{roztokov} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{elektolyt} = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,95 \text{ A}$

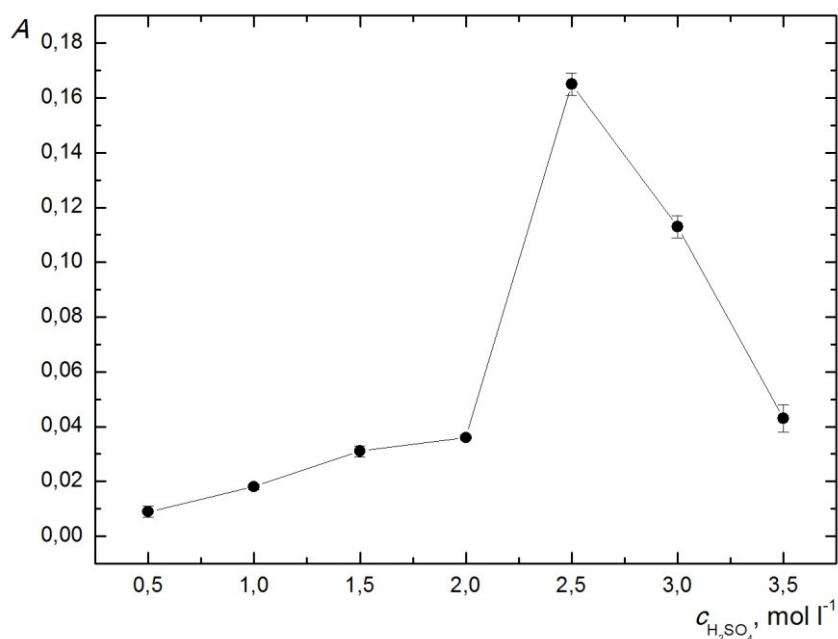
4.2.2 Optimalizácia koncentrácie elektrolytu

Bola optimalizovaná koncentrácia elektrolytu H₂SO₄ v rozmedzí koncentrácií 0,5 – 3,5 mol dm⁻³. Z Obr. 17 vyplíva, že so zvyšujúcou sa koncentráciou do 2,0 mol dm⁻³ sa absorbancia pomaly zvyšovala a u koncentrácii 2,5 mol dm⁻³ dosiahla svojho maxima a potom už klesala. Pre dosiahnutie dostatočnej vodivosti a zároveň redukcie telúru na katóde je potrebná koncentrácia kyseliny sírovej v rozmedzí 2,0 – 3,5 mol dm⁻³.

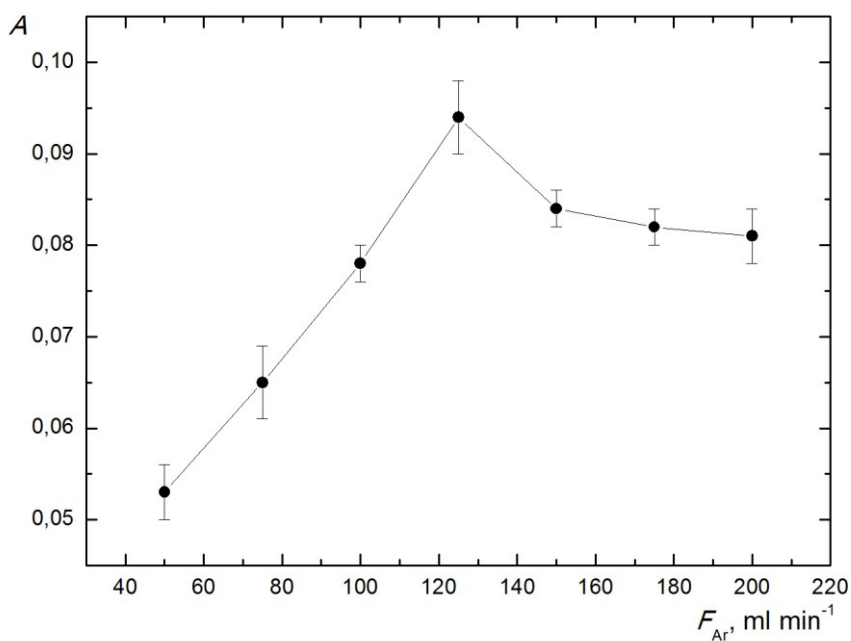
4.2.3 Optimalizácia objemovej prietokovej rýchlosti nosného plynu

Bola optimalizovaná objemová prietoková rýchlosť nosného plynu argónu v rozmedzí 25,0 – 200,0 ml min⁻¹. Rovnako ako v kapitole 4.1.1 bol nosný plyn argón zavedený iba na vstup do elektrochemickej cely. U objemovej prietokovej rýchlosti 25,0 ml min⁻¹ nebolo možné rozlíšiť signál telúru od šumu, pravdepodobne kvôli veľkým transportným stratám prchavého hydridu telúru v dôsledku rozpustenia do kvapalného odpadu. Na Obr. 18 je zobrazená závislosť výšky píkov na objemovej

prietokovej rýchlosti nosného plynu argónu v rozmedzí 50,0 – 200,0 ml min⁻¹. Ako optimálna hodnota bol zvolený prietok 120,0 ml min⁻¹, kvôli najvyššej odozve signálu.



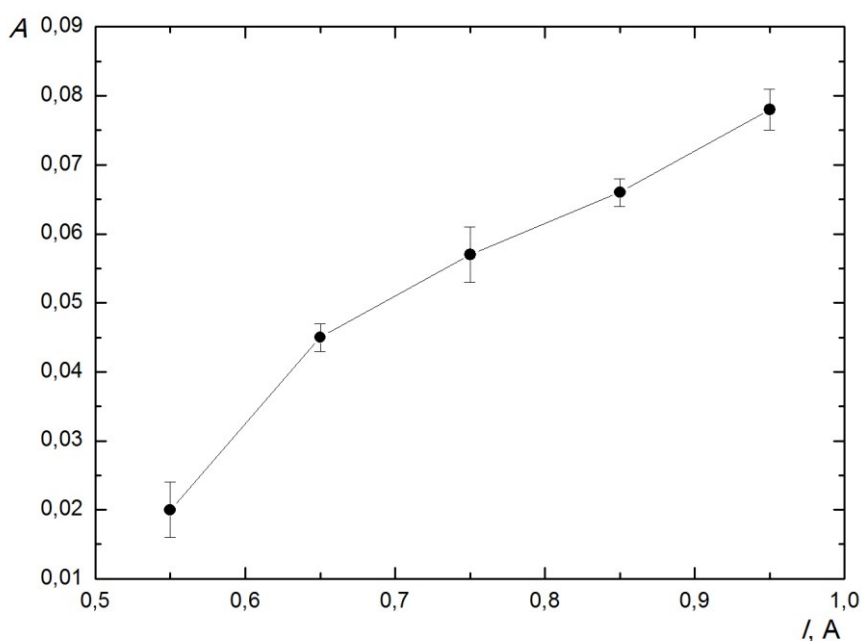
Obr. 17: Optimalizácia koncentrácie elektrolytu
 $F_{\text{Ar}} = 100,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{\text{roztokov}} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,95 \text{ A}$



Obr. 18: Optimalizácia objemovej prietokovej rýchlosti nosného plynu
 $F_{\text{roztokov}} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{\text{elektolyt}} = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,95 \text{ A}$

4.2.4 Optimalizácia generačného prúdu

Bol optimalizovaný generačný prúd v rozmedzí 0,35 – 0,95 A. Pre hodnoty generačného prúdu 0,35 a 0,45 A nebolo možné rozlíšiť signál telúru od šumu pravdepodobne kvôli nedostatočnému látkovému množstvu telúru redukovaného na elektróde za jednotku času. Na Obr. 19 je znázornená závislosť výšky pík na generačnom prúde v rozmedzí 0,55 – 0,95 A. Zo závislosti vyplíva že so zvyšujúcim sa generačným prúdom rastie výška píku signálu telúru. Za optimálnu hodnotu bol zvolený generačný prúd 0,95 A kvôli jeho najvyššej odozve signálu.

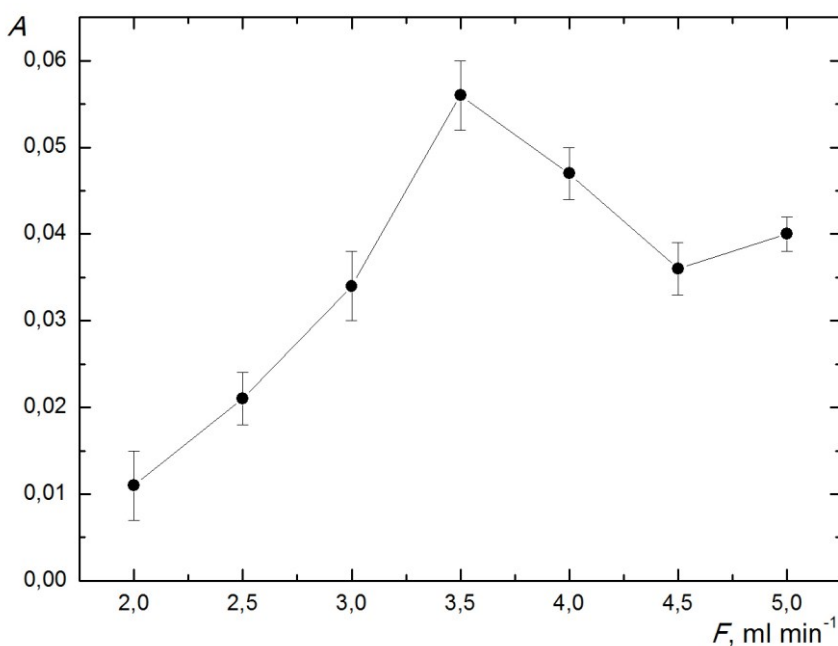


Obr. 19: Optimalizácia generačného prúdu
 $F_{\text{roztokov}} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $C_{\text{elektolyt}} = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $F_{\text{Ar}} = 120,0 \text{ ml min}^{-1}$

4.2.5 Optimalizácia objemovej prietokovej rýchlosti elektrolytu

Prietoková rýchlosť elektrolytu tiež ovplyvňuje účinnosť generovania prchavého hydridu telúru. Pri veľmi nízkej objemovej prietokovej rýchlosti elektrolytu dôjde k poklesu hladiny elektrolytu v elektrochemickej cele a tým k prerušeniu elektrolýzy. Naopak príliš vysoká objemová prietoková rýchlosť spôsobuje nedostatočnú elektódovú reakciu. Objemová prietoková rýchlosť elektrolytu bola optimalizovaná v rozmedzí 2,0 – 5,0 ml min⁻¹. Z Obr. 20 vyplýva, že so zvyšujúcou sa objemovou prietokovou

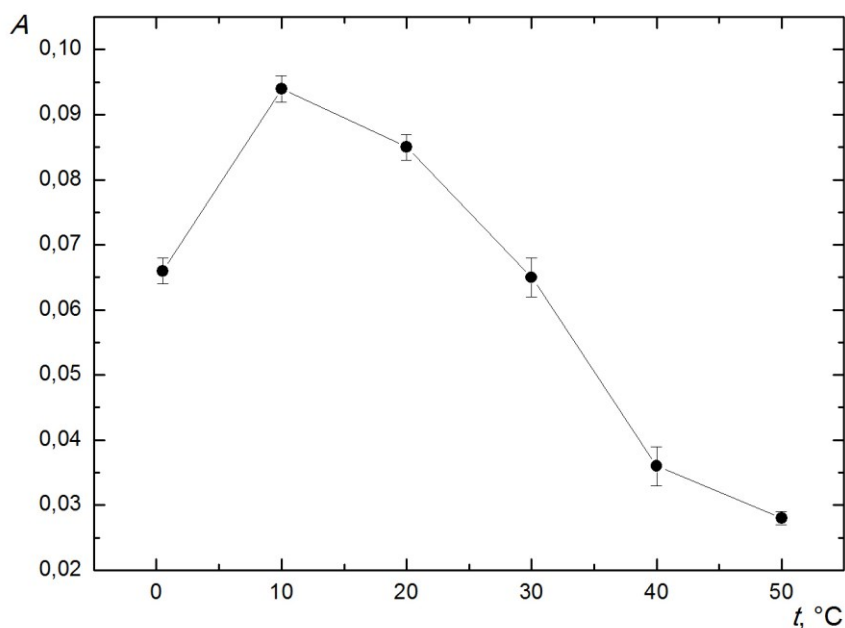
rýchlosťou sa odozva signálu zvyšovala až do prietoku $3,5 \text{ ml min}^{-1}$, ktorá bola zvolená za optimálnu. S ďalším zvyšovaním objemovej prietokovej rýchlosti odozva signálu už mierne klesala.



Obr. 20: Optimalizácia objemovej prietokovej rýchlosti elektrolytu
 $C_{\text{elektolyt}} = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $F_{Ar} = 120,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,95 \text{ A}$

4.2.6 Vplyv teploty pracovných roztokov

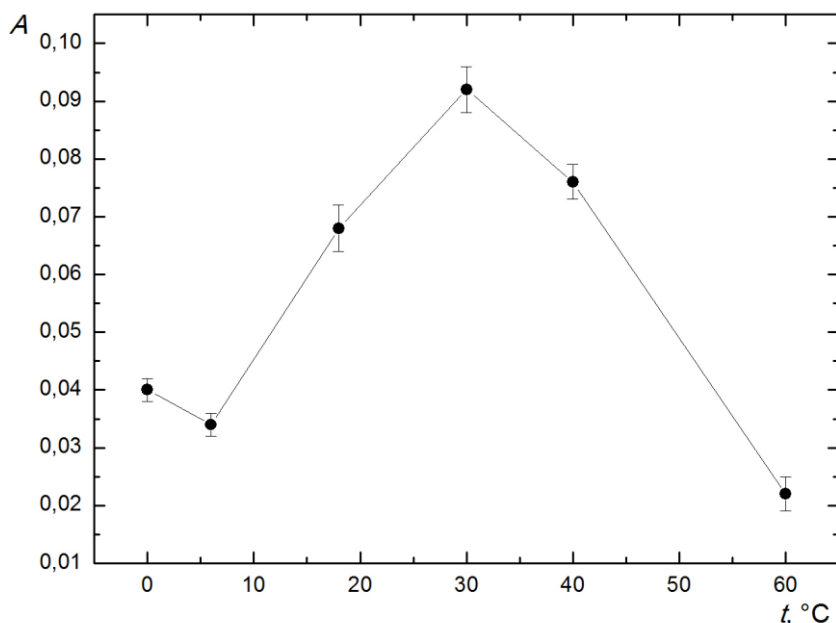
Rovnako ako v kapitole 4.1.5 bol skúmaný vplyv teploty vstupujúcich pracovných roztokov (elektrolytu a analytu) v rozmedzí teplôt $0,5 - 50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ na odozvu signálu kôli riziku rozkladu hydridu vplyvom zahriatych roztokov. Na Obr. 21 je viditeľné, že so zvyšujúcou sa teplotou hodnota absorbancie najprv stúpala až do $10 \text{ }^{\circ}\text{C}$, kde dosiahla svojho maxima. Potom hodnota absorbancie so zvyšujúcou teplotou klesala, kde pri $50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dosiahla svojho minima. Príčina vzhľadom závislosti nie je zrejماً ako aj u tenkovrsvej prietokovej elektrochemickej cely s iónovou výmennou membránou.



Obr. 21: Závislosť výšky píku na teplote pracovných roztokov
 $F_{Ar} = 120,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{roztokov} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{elektrolyt} = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,95 \text{ A}$

4.2.7 Vplyv teploty separátoru fází

Ako v kapitole 4.1.6 bol skúmaný tiež vplyv teploty na separátor fází s núteným odťahom zo skla. Na Obr. 22 je zobrazená závislosť výšky píku na teplotu separátoru fází. Vplyv teploty bol skúmaný v rozmedzí 0 – 60 °C. Od teploty 6 °C odozva signálu stúpala až po 30 °C, kde bola nameraná najvyššia citlivosť. Pri vyšších teplotách hodnota absorbancie klesala, kde pri 60 °C dosiahla absorbanca minima. Nebolo nájdené vhodné vysvetlenie pre príčinu závislosti výšky píku na teplote separátoru fází.



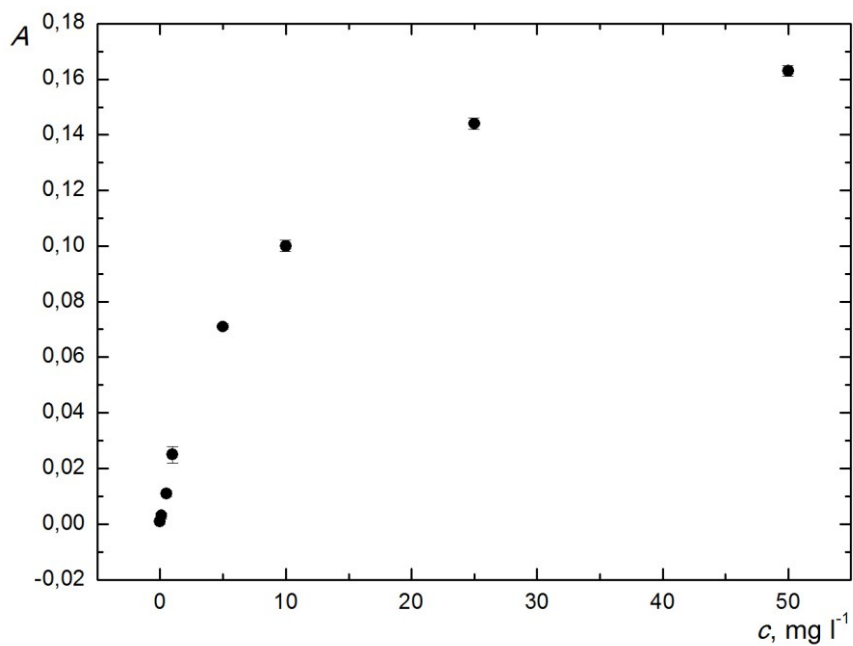
Obr. 22: Závislosť výšky piku na teplote separátoru fází
 $F_{Ar} = 120,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{roztokov} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $C_{elektrolyt} = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,95 \text{ A}$

4.2.8 Kalibračná závislosť a analytické charakteristiky

Pre zostrojenie kalibračnej závislosti boli pripravená séria roztokov Te^{IV} s koncentráciou 0,1, 0,5, 1, 5, 10, 25, 50 mg l^{-1} . V Tab. 3. sú zhrnuté optimálne podmienky z predchádzajúcich experimentov, pri ktorej bola kalibračná závislosť meraná. Celková kalibračná závislosť stanovenia telúru pomocou tenkovrstvej prietokovej elektrochemickej cely bez iónovej výmennej membrány je znázornená na Obr. 23 a lineárna časť je na Obr. 24. Na celkovej kalibračnej závislosti dochádza k miernemu zakrytíu pre hodnotu 5 mg l^{-1} .

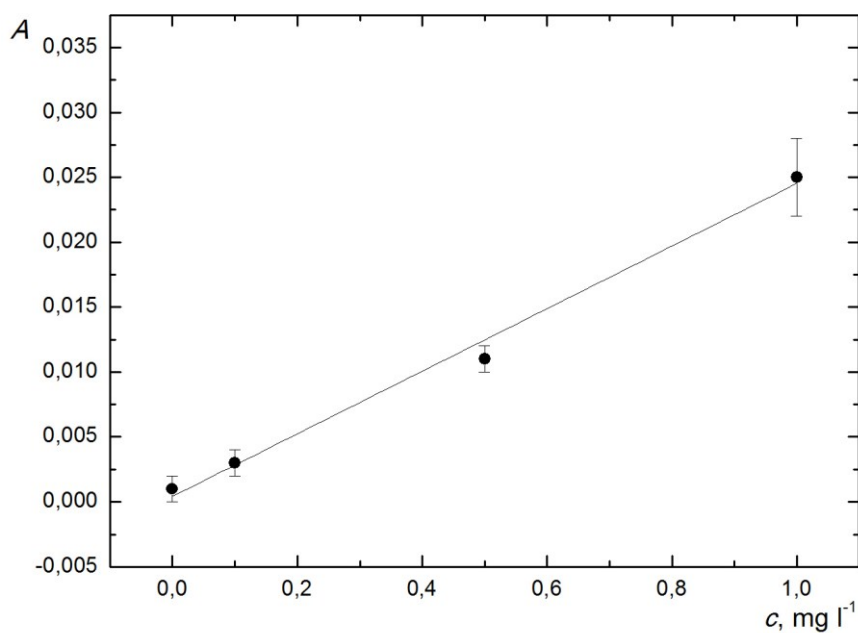
Tab. 4: Optimálne podmienky pre elektrochemické generovanie telúru s použitím tenkovrstvej prietokovej elektrochemickej cely bez iónovej výmennej membrány

Parametre	
Objemová prietoková rýchlosť argónu [ml min^{-1}]	120
Objemová prietoková rýchlosť roztokov [ml min^{-1}]	3,5
Koncentrácia katolytu elektrolytu H_2SO_4 [mol dm^{-3}]	2,5
Generačný prúd [A]	0,95



Obr. 23: Kalibračná závislosť

$F_{Ar} = 120,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{roztokov} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{elektrolyt} = 2,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,95 \text{ A}$



Obr. 24: Lineárna časť kalibračnej závislosti

$F_{Ar} = 120,0 \text{ ml min}^{-1}$, $F_{roztokov} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{elektrolyt} = 3,0 \text{ mol dm}^{-3}$, $I = 0,95 \text{ A}$

Tab. 5: Súhrn základných analytických charakteristík stanovenia telúru s využitím tenkovrstvej prietokovej cely bez membrány

Tenkovrstvá prietoková elektrochemická cely	
LOD (3σ) [mg l^{-1}]	0,312
LOQ (10σ) [mg l^{-1}]	1,042
Citlivosť [l mg^{-1}]	0,029
Opakovateľnosť [%]	9,7
Koleračný koeficient	0,9665
Lineárny rozsah [mg l^{-1}]	1

4.3 Porovnanie základných analytických charakteristík

Z vyššie uvedených Tab. 3 a 5 vyplíva, že tenkovrstvá prietoková elektrochemická cely s iónovou výmennou membránou dosahuje nižšiu LOD ($0,082 \text{ mg l}^{-1}$) a LOQ ($0,272 \text{ mg l}^{-1}$) ako tenkovrstvá prietoková elektrochemická cely bez iónovej výmennej membrány s LOD ($0,312 \text{ mg l}^{-1}$) a LOQ ($1,042 \text{ mg l}^{-1}$). Lepšiu citlivosť vykazuje cely s membránou ($0,090 \text{ l mg}^{-1}$) ako cely bez membrány ($0,029 \text{ l mg}^{-1}$), čo je dané jej konštrukciou. U cely bez membrány dochádza k rozkladu vytvoreného hydridu telúru oxidačnými produktami vývíjajúcimi sa na anóde a tým k zníženiu účinnosti generovania. Opakovateľnosť čiže tesnosť zhody výsledkov je u elektrochemickej cely s membránou (8,6 %) lepšia ako u elektrochemickej cely bez membrány (9,7 %). Lineárny dynamický rozsah je pre elektrochemickú cely s membránou $0,272 \text{ mg l}^{-1}$ až $5,0 \text{ mg l}^{-1}$ a pre elektrochemickú cely bez membrány $1,042 \text{ mg l}^{-1}$ až 1 mg l^{-1} .

5 ZÁVER

Hlavným cieľom predkladanej diplomovej práce bolo štúdium vplyvu teploty pracovných roztokov a separátoru fázi na analytický signál telúru vzniknutý elektrochemickým generovaním

Tomu však predchádzala konštrukcia dvoch typov tenkovrstvých prietokových elektrochemických ciel . Prvým typom bola elektrochemická cela s iónovou výmennou membránou s použitím oloveného drôtu ako katódového materiálu a platinového drôtu ako anódového materiálu. Druhým typom bola elektrochemická cela bez iónovej výmennej membrány, kde bol použitý platinový drôt ako katóda aj anóda. Výber elektródového materiálu bol na základe literárnej rešerše, kde olovo má vyššiu účinnosť generovania, ale je zaťažené interferenciami v kvapalnej fázi a na druhej strane platina má nižšiu účinnosť ako olovo, ale je menej ovplyvnené interferenciami. Všetky experimenty prebiehali v režime prietokovej injekčnej analýzy za použitia kremenného atomizátoru a AAS ako detekčnej techniky.

Pred vlastným štúdiom vplyvu teploty častí aparatury na signál telúru, bola vykonaná optimalizácia experimentálnych podmienok elektrochemického generovania telúru za účelom dosiahnuť maximálnej účinnosti generovania a citlivosti stanovenia. U oboch typov ciel bol ako nosný plyn použitý argón s objemovou prietokovou rýchlosťou $100,0 \text{ ml min}^{-1}$ u elektrochemickej cely s membránou a $120,0 \text{ ml min}^{-1}$ u elektrochemickej cely bez membrány. Optimálna hodnota objemovej prietokovej rýchlosti pracovných roztokov bola $3,5 \text{ ml min}^{-1}$ a generačného prúdu bola $0,95 \text{ A}$ pre obe typy ciel. U elektrochemickej cely s membránou bol použitý ako katolyt HCl s koncentráciou $3,0 \text{ mol dm}^{-3}$ a ako anolyt H_2SO_4 s koncentráciou $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$. Pre elektrochemickú celu s membránou bol použitý elektrolyt H_2SO_4 s koncentráciou $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$.

Za vyššie spomenutých optimálnych podmienok boli namerané kalibračné závislosti a určené základné analytické charakteristiky. Elektrochemická cela s membránou vykazovala nižšiu medz detekcie ($0,082 \text{ mg l}^{-1}$) a medz stanoviteľnosti ($0,272 \text{ mg l}^{-1}$) ako elektrochemická cela bez membrány s medz detekcie ($0,312 \text{ mg l}^{-1}$) a medz stanoviteľností ($1,042 \text{ mg l}^{-1}$). Medz detekcie závisí na účinnosti jednotlivých krokov generovania, materiálu katódy a dizajne elektrochemickej cely. K zlepšeniu prenosu hmoty, čiže k zvýšeniu doby kontaktu medzi analytom a povrchom elektródy

sme dosiahli nízkou objemovou prietokovou rýchlosťou elektrolytov, dostatočným povrchom katódy a dostatočným objemom elektród. Výhodou elektrochemickej cely s membránou je, že nafiónová membrána bránila reakcii medzi produktami katodickej redukcie a anodickej oxidácie. Na druhej strane nevýhodou elektrochemickej cely bez iónovej výmennej membrány je riziko rozkladu vytvoreného hydridu oxidačnými produktami vytvárajúcimi sa na anóde a tým zníženie účinnosti generovania. Citlivosť u elektrochemickej cely s membránou v rozmedzí koncentrácií 0,1 až 5 mg l⁻¹ bola 0,090 mg l⁻¹ a u elektrochemickej cely bez membrány v rozmedzí koncentrácií 0,1 až 1 mg l⁻¹ bola 0,029 mg l⁻¹.

Cieľom prezkúmania vplyvu teploty pracovných roztokov na generovanie hydridu telúru za účelom zvýšenia jeho odozvy signálu sa nepodarilo splniť, pretože teplota pracovných roztokov nemala žiaden výrazný vplyv na odozvu signálu. Maximum hodnoty absorpcie dosiahla cely s membránou pri teplote 10 °C a 40 °C a cely bez membrány pri teplote 10 °C. Príčina vzhládu závislostí nie je zrejma. Štúdium vplyvu teploty separátora fází bola snaha o zníženie transportných strát, ktoré môžu byť spôsobené rozkladom vzniknutého hydridu telúru vo vodnej pare, ktorú generuje elektrochemická cely priechodom elektrického prúdu cez elektrolyt. U elektrochemickej cely s membránou bola maximálna odozva signálu telúru pri teplote 30 °C so separátorom fází s núteným odťahom zo skla. V prípade separátora fází s núteným odťahom z plastu bola maximálna odozva pri teplote 0,5 °C. Táto závislosť bola predpokladaná pretože so zvyšujúcou sa teplotou separátora fází sa zvyšuje rozklad vzniknutého hydridu telúru v produkovanej vodnej pare. Maximálna hodnota absorpcie u cely bez membrány bola dosiahnutá pri teplote 30 °C so separátorom fází s núteným odťahom zo skla rovnako ako u elektrochemickej cely bez membrány. Teplota separátora fází nemala žiaden významný vplyv na odozvu signálu.

6 POUŽITÁ LITERATÚRA

- [1] L. Kranz, S. Buecheler, A.N. Tiwari, Technological status of CdTe photovoltaics, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **119**, 278–280 (2013).
- [2] A.V. Kolobov, P. Fons, J. Tominaga, T. Uruga, Why DVDs work the way they do: The nanometer-scale mechanism of phase change in Ge–Sb–Te alloys, *J. Non-Crystalline Solids*. **352**, 1612–1615 (2006).
- [3] A. Ramos-Ruiz, J.V. Wilkening, J.A. Field, R. Sierra-Alvarez, Leaching of cadmium and tellurium from cadmium telluride (CdTe) thin-film solar panels under simulated landfill conditions, *J. Hazard. Mater.* **336**, 57–64 (2017).
- [4] V. I. Rigin, G. N. Verkhoturov, Atomic absorption determination of arsenic using prior electrochemical reduction, *Zh. Anal. Khim.* **10**, 1965, (1977).
- [5] V. Červený, P. Rychlovský, J. Hraníček, J. Šíma, Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních metod, *Chem. Listy* **103**, 652 – 660, (2009).
- [6] M. E. Weeks, The discovery of tellurium, *J. Chem. Educ.* **12**, 403 (1935).
- [7] R. L. O. R. Cunha, I. E. Gouvea, L. Juliano, A glimpse on biological activities of tellurium compounds, *An. Acad. Bras. Cienc.* **81**, 393–407 (2009).
- [8] Cava-Montesinos, P., A. de la Guardia, C. Teutsch, M.L. Cervera and M. de la Guardia, Speciation of selenium and tellurium in milk by hydride generation atomic fluorescence spectrometry, *J. Anal. Atom. Spectrom.* **19**, 696–699 (2004).
- [9] Tsai, S.J. and C.C. Jan., Determination of trace amounts of thallium and tellurium in nickelbase alloys by electrothermal-atomic absorption spectroscopy, *Analyst.* **118**, 1183–1191 (1993).
- [10] W.C. Cooper, Tellurium, *Van Nostrand Reinhold Co.*, (1971).
- [11] J. Emsley, Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements, *Oxford University Press*, (2002).
- [12] Y. W. Chen, A. Alzahrani, T. L. Deng, N. Belzile, Valence properties of tellurium in different chemical systems and its determination in refractory environmental samples using hydride generation – Atomic fluorescence spectroscopy, *Anal. Chim. Acta.* **905**, 42–50 (2016).
- [13] A.O. Summers, G.A. Jacoby, Plasmid mediated resistance to tellurium compounds, *J. Bacteriol.* **129**, 276– 281 (1977).

- [14] S.Yosef, M. Brodsky, B. Sredni, A. Albeck and M. Albeck, Octa-O-bis-(R,R)-tartarate ditellurane (SAS)—a novel bioactive organotellurium(IV) compound: synthesis, characterization, and protease inhibitory activity, *Chem. Med. Chem.* **767**, 768 (2007).
- [15] De Meio, R.H. and F.C. Henriques, Tellurium IV, excretion and distribution in tissues studied with a radioactive isotope, *J. Biol. Chem* **169**, 609–623, (1947).
- [16] A. Fleming, and M.Y. Young, The inhibitor action of Potassium tellurite on coliform bacteria, *J. Pathol. Bacteriol* **51**, 29–35, (1940).
- [17] T. Asakura, Y. Shibutani, M.P. Reilly and R.H. DeMeio, Anti sticking effect of tellurite: a potent membrane acting agent in vitro, *Blood* **64**, 305–307, (1984).
- [18] J.L.Jacobs, Immunologic developments in AIDS, *Year Immunol* **4**, 276–285, (1989).
- [19] K.W. Bragnall, The Chemistry of Selenium, Tellurium, and Polonium, *Elsevier Publishing Co.*, (1966).
- [20] Jain, C.K. and I. Ali., Arsenic: occurrence, toxicity and speciation techniques, *Water Res.* **34**, 4304–4312 (2000).
- [21] S. Bakirdere, Speciation and Determination of Tellurium in Water, Soil, Sediment and other Environmental Samples, *Speciation studies in soil, sediment and environmental samples* **1**, 528 (2013).
- [22] A. Kabata-Pendias, 21 Elements of Group 16, *Trace Elements in Soils and Plants*, 381 (2011).
- [23] C. Huang, B. Hu., Speciation of inorganic tellurium from seawater by ICP-MS following magnetic SPE separation and Preconcentration, *J. Sep. Sci.* **31**, 760–767, (2008).
- [24] M.C. Yarema, S.C. Curry, Acute tellurium toxicity from ingestion of metal-oxidizing solutions, *Pediatrics* **116**, 319–321, (2005).
- [25] R. Kobayashi, E. Merian, M. Anke, M. Ihnat and M. Stoepler, Tellurium, *Elements and their compounds in the environment* **2**, 1407–1414, (2004).
- [26] M. Filella, N. Belzile, Y. W. Chen, Antimony in the environment: a review focused on natural waters I. Occurrence. *Earth-Science Reviews* **57**, 125–176, (2002).
- [27] F. C. Meotti, V. C. Borges, G. Zeni, J. B. T. Rocha, C. W. Nogueira, Potential renal and hepatic toxicity of diphenyl diselenide, diphenyl ditelluride and Ebselen for rats and mice, *Toxicology Letters* **143**, 9–16, (2003).

- [28] J. J. Thompson, R. S. Houk, Inductively coupled plasma mass spectrometric detection for multielement flow injection analysis and elemental speciation by reversed-phase liquid chromatography, *Analytical Chemistry* **58**, 2541-2548, (1986).
- [29] A. Stroh, U. Vollkopf, Optimization and use of flow injection vapour generation inductively coupled plasma mass spectrometry for the determination of arsenic, antimony and mercury in water and sea-water at ultratrace levels, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 35, (1993).
- [30] D'Ulivo, Critical Review. Determination of Selenium and Tellurium in Environmental Samples, *Analyst* **122**, 117R – 144R, (1997).
- [31] K. C. Thompson, The atomic-fluorescence determination of antimony, arsenic, selenium and tellurium by using the hydride generation technique, *Analyst* **100**, 307 - 310, (1975).
- [32] D. L. Tsalev, Atomic Absorption Spectrometry in Occupational and Environmental Health Practice, *Progress in Analytical Methodology* **3**, (1995).
- [33] D. L. Tsalev, V. I. Slaveykova, P. B. Mandjukov, Chemical Modification in Graphite-Furnace Atomic Absorption Spectrometry, *Spectrochim. Acta Rev.* **13**, 225, (1990).
- [34] Z. Fang, J. L. Burguera, M. Dekker, in Flow Injection Atomic Spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 83-89, (1989).
- [35] B. Welz, M. Shubert-Jacobs, G. Schlemmer, M. Sperling, Evaluation of a flow injection system and optimization of parameters for hydride generation atomic absorption spectrometry, *At. Spectrosc.* **12**, 91, (1991).
- [36] M. Verlinden, H. Deelstra Fresenius, Study of the effects of elements that form volatile hydrides on the determination of selenium by hydride generation atomic absorption spectrometry, *Z. Anal. Chem.* **296**, 253, (1979).
- [37] J. Dedina, I. Rubeska, Hydride atomization in a cool hydrogen-oxygen flame burning in a quartz tube atomizer *Spectrochim. Acta Part B* **35**, 119 (1980).
- [38] J. Dedina, Interferences of volatile hydride-forming elements in selenium determination by atomic absorption spectrometry with hydride generation *Anal. Chem.* **54**, 2097, (1982).
- [39] J. Dedina, D. L. Tsalev, Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, *Wiley Chichester*, (1995).
- [40] D'Ulivo, Studies on the determination of selenium by hydride generation non-dispersive atomic fluorescence spectrometry using hydrobromic acid-based reaction matrices, *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 67, (1989).

- [41] D'Ulivo, L. Lampugnani, R. Zamboni, Combined electrothermally heated quartz tube-flame atomiser for the hydride generation non-dispersive atomic fluorescence determination of selenium, *J. Anal. At. Spectrom.* **5**, 225, (1990).
- [42] K. Dittrich, R. Mandry, Investigations into the improvement of the analytical application of the hydride technique in atomic absorption spectrometry by matrix modification and graphite furnace atomisation. Part II. Matrix interferences in the gaseous phase of hydride atomic absorption spectrometry, *Analyst* **111**, 277, (1986).
- [43] H. Matusiewicz, R. E. Sturgeon, Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace, *Spectrochim. Acta Part B* **51**, 377 (1996).
- [44] J. Dědina, M. Fara, D. Kolihová, J. Korečková, J. Musil, E. Plško, V. Sychra, Vybrané metody analytické atomové spektrometrie, *Česká spektroskopická společnost*, (1987).
- [45] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry, *John Wiley & Sons*, (2006).
- [46] T. Kuwana, Physical Methods in Modern Chemical Analysis, *Elsevier* (2012).
- [47] B. Welz, H. Becker-Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. G. R. Vale, High – resolution continuum – source atomic absorption spectrometry, *J. Braz. Chem. Soc.* **14**, 220–229, (2003).
- [48] A. Walsh, The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta* **7**, 108–117, (1955).
- [49] I. Němcová, L. Čermáková, P. Rychlovský, Spektrometrické analytické metody I, *Karolinum*, (2004).
- [50] J. Dědina, Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer, *Spectrochim. Acta Part B* **62**, 846–872, (2007).
- [51] J. Dědina, M. Fara, D. Kolihová, J. Korečková, J. Musil, E. Plško, V. Sychra, Vybrané metody analytické atomové spektrometrie, *Československá spektroskopická společnost*, (1987).
- [52] J. Šoukal, R. E. Sturgeon, S. Musil, Efficient Photochemical Vapor Generation of Molybdenum for ICPMS Detection, *Anal. Chem.* **90**, 11688–11695, (2018).
- [53] J. Dědina, Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy, *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, (2010).
- [54] B. Dočekal, P. Marek, Optimization of nickel tetracarbonyl generation and nickel in situ trapping within a transversely heated graphite furnace for atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **55**, 535–543, (2000).
- [55] R. E. Sturgeon, Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **32**, 2319–2340, (2017).

- [56] P. Smichowski, Advantages and analytical applications of chloride generation. A review on vapor generation methods in atomic spectrometry, *Microchem. J.* **67**, 147–155, (2000).
- [57] J. Komárek, Atomová absorpční spektrometrie, *Masarykova Univerzita Brno* (2000).
- [58] A. G. Howard, C. Salou, Arsenic speciation by cryogenic trap hydride generation atomic absorption spectroscopy - performance enhancement by pre-derivatization, *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 683–686, (1998).
- [59] T. Matoušek, A. Hernández-Zavala, M. Svoboda, L. Langerová, B. M. Adair, Z. Drobná, D. J. Thomas, M. Stýblo, J. Dědina, Oxidation state specific generation of arsines from methylated arsenicals based on L-cysteine treatment in buffered media for speciation analysis by hydride generation automated cryotrapping-gas chromatography-atomic absorption spectrometry with the multiatomizer, *Spectrochim. Acta Part B* **63**, 396–406, (2008).
- [60] M. Fara a kol., Atomová absorpční spektrometrie II, *Spektroskopická společnost JMM*, (2002).
- [61] Y. Gao, Application of chemical vapour generation in ICP-MS, *Chinese science bulletin* **58**, 1980-1991, (2013).
- [62] V. I. Rigin, Atomic absorption determination of tin in water and biological materials using electrolytic separation and atomization in the gas phase, *Zh. Anal. Khim.* **34**, 1569, (1979).
- [63] E. Denkhaus, F. Beck, P. Bueschler, R. Gerhard, A. Golloch, Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium, and tin – mechanistic aspects and figures of merit, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **370**, 735, (2001).
- [64] F. Laborda, E. Bolea, J. R. Castillo, Tubular electrolytic hydride generator for continuous and flow injection sample introduction in atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **15**, 103, (2000).
- [65] J. Šíma, P. Rychlovský, Design of a combined cell for the electrochemical generation of volatile compounds in the atomic absorption spectrometric method, *Chem. Listy* **92**, 676, (1998).
- [66] E. Denkhaus, A. Golloch, T. U. Kampen, M. Nierfeld, U. Telgheder, Electrolytic hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry – in situ trapping of As on different pre-conditioned end-heated graphite tubes, *Fresenius' J. Anal. Chem.* **361**, 733, (1998).
- [67] D. Schaumlöffel, B. Neidhart, A FIA-system for As(III)/As(V)-determination with electrochemical hydride generation and AAS-detection *Fresenius' J. Anal. Chem.* **354**, 866, (1996).

- [68] L. F. Machado, A. O. Jacintho, A. A. Menegario, E. A. Zagatto, M. F. Gine, Electrochemical and chemical processes for hydride generation in flow injection ICP-MS: determination of arsenic in natural waters *J. Anal. At. Spectrom.* **13**, 1343, (1998).
- [69] D. M. Hueber, J. D. Winefordner, A flowing electrolytic hydride generator for continuous sample introduction in atomic spectrometry *Anal. Chim. Acta* **316**, 129, (1995).
- [70] L. Brockmann, C. Nonn, A. Golloch A, New concept for hydride generation technique: electrochemical hydride generation, *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 397, (1993).
- [71] W. W. Ding, R. E. Sturgeon, Interference of copper and nickel on electrochemical hydride generation, *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 225 - 421, (1996).
- [72] W. Zhang, W. Gan, X. Lin, Electrochemical hydride generation atomic fluorescence spectrometry for the simultaneous determination of arsenic and antimony in Chinese medicine samples, *Anal. Chim. Acta* **539**, 335, (2005).
- [73] C. Schickling, J. F. Yang, J. A. C. Broekaert, Optimization of electrochemical hydride generation coupled to microwave-induced plasma atomic emission spectrometry for the determination of arsenic and its use for the analysis of biological tissue samples *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 739, (1996).
- [74] W. W. Ding, R. E. Sturgeon, Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of arsenic and selenium in sea water by graphite furnace atomic absorption with in situ concentration *Spectrochim. Acta Part B* **51**, 1325, (1996).
- [75] E. Beinrohr, L. Jurica, A. Manová Schermer, *Proc. XIVth Seminar on Atomic Spectrochemistry*, 264, (1998).
- [76] V. Červený, P. Rychlovský, J. Netolická, J. Šíma, Electrochemical generation of mercury cold vapor and its in-situ trapping in gold-covered graphite tube atomizers, *Spectrochim. Acta Part B* **62**, 317, (2007).
- [77] U. Pyell, A. Dworschak, F. Nitschke, B. Neidhart, Flow injection electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry (FI-EHG-AAS) as a simple device for the speciation of inorganic arsenic and selenium, *Fresenius J. Anal. Chem.* **363**, 495, (1999).
- [78] G. Junková, J. Šíma, P. Rychlovský, Interferences of selected transition and noble metals and hydrideforming elements in electrochemical hydride generation of H₂Se, *Chem. Papers Chem. Zvesti* **57**, 192, (2003).
- [79] J. Šíma, P. Rychlovský, J. Dědina, The efficiency of the electrochemical generation of volatile hydrides studied by radiometry and atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B* **59**, 125, (2004).

- [80] J. Šíma, P. Rychlovský, Electrochemical selenium hydride generation with in situ trapping in graphite tube atomizers, *Spectrochim. Acta Part B* **58**, 919, (2003).
- [81] Y. H. Lin, X. R. Wang, D. X. Yuan, P.Y. Yang, B. L. Huang, Z. X. Zhuang, Flow injection–electrochemical hydride generation technique for atomic absorption spectrometry. Invited lecture, *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 287, (1992).
- [82] R. Brdička, J. Dvořák, *Základy fyzikální chemie*, (1977).
- [83] M. H. Arbab-Zavar, M. Chamsaz, A. Youssefi, M. Aliakbari, Mechanistic aspects of electrochemical hydride generation for cadmium, *Anal. Chim. Acta* **576**, 215, (2006).
- [84] V. Červený, P. Rychlovský, J. Hraníček, J. Šíma, Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních metod, *Chem. Listy* **103**, 652 – 660, (2009).
- [85] F. Laborda, E. Bolea, J. R. Castillo, Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications, *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 743-751, (2007).
- [86] T. Černohorský, V. Červený, B. Dočekal, J. Komárek, J. Kratzer, V. Spěváčková, J. Sysalová, Atomová Absorpční Spektrometrie: Kurz AAS 1, *Spektroskopická společnost Jana Marka Marci a Vysoká škola chemicko-technologická*, (2015).
- [87] J. Dědina, Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy, *In Encyclopedia of Analytical Chemistry*, (2010).
- [88] M. Svoboda, Studium generování hydridů pro účely speciální analýzy arsenu spojené s AAS a AFS detekcí, *Disertační práce*, (2012).
- [89] M. Rybínová, V. Červený, J. Hraníček, P. Rychlovský, UV-fotochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod, *Chemické listy* **109**, 930-937 (2015).
- [90] G. S. Lopes, R. E. Sturgeon, P. Grinberg, E. Pagliano, Evaluation of approaches to the abatement of nitrate interference with photochemical vapor generation, *J. Anal. At. Spectrom* **32**, 2378–2390, (2017).
- [91] O. Linhart, J. Smolejová, V. Červený, J. Hraníček, E. Nováková, T. Resslerová, P. Rychlovský, Determination of As by UV–photochemical generation of its volatile species with AAS detection, *Monatsh. Chem.* **147**, 1447–1454, (2016).
- [92] R. E. Sturgeon, Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **32**, 2319–2340, (2017).
- [93] M. Rybínová, S. Musil, V. Červený, M. Vobecký, P. Rychlovský, UV–photochemical vapor generation of selenium for atomic absorption spectrometry: Optimization and ⁷⁵Se radiotracer efficiency study, *Spectrochim. Acta Part B* **123**, 134–142, (2016).
- [94] J. Šíma, P. Rychlovský, Electrochemical selenium hydride generation with in situ

trapping in graphite tube atomizers. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy* **58B:5**, 919-930, (2003).

[95] O. Řezáčová, J. Dědina, Modular L-design of hydride atomizers for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **64**, 717–720, (2009).

[96] E. Nováková, J. Smolejová, T. Položijová-Resslerová, J. Hraníček, Increasing the sensitivity of electrochemical generation of volatile Te species, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **149**, 294-299, (2018).

[97] E. Denkhaus, A. Golloch, X.M. Guo, B. Huang, Electrolytic hydride generation (EC-HG) - a sample introduction system with some special features, *J. Anal. At.Spectrom* **16**, 870–878, (2001).