

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Aneta Kračmarová

INTERFERENCE PŘI STANOVENÍ ANTIMONU  
UV-FOTOCHEMICKÝM GENEROVÁNÍM TĚKAVÝCH SLOUČENIN  
A ATOMOVOU FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIÍ

Interferences in determination of antimony by UV-photochemical  
generation of volatile compounds and atomic fluorescence  
spectrometry

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Václav Červený, Ph.D.

Konzultantka: RNDr. Eliška Nováková, Ph.D.

Praha 2021

## Prohlášení

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

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

V Praze

## Abstrakt

Tato práce je zaměřena na studium interferentů vybraných prvků při UV – fotochemickém generování těkavých sloučenin antimonu. Mezi interferenty byly zařazeny přechodné kovy, halogenidy, hydridotvorné prvky a soli minerálních kyselin. Detekce byla prováděna pomocí atomové fluorescenční spektrometrie. Některé z testovaných přidaných látek se ukázaly být potenciálními modifikátory reakce; v jejich přítomnosti bylo pozorováno zvýšení odezev. Nejlepších výsledků pro zvýšení účinnosti generování bylo dosaženo s použitím  $\text{Fe}^{3+}$  pro stanovení  $\text{Sb}^{3+}$  a pro stanovení  $\text{Sb}^{5+}$  měl nejlepší výsledky  $\text{SO}_4^{2-}$ . Největším interferentem, tedy látkou způsobující nejvýznamnější pokles signálu, byl pro oba ionty antimonu  $\text{Se}^{4+}$ .

Klíčová slova:

interference, antimon, atomová fluorescenční spektrometrie, UV-fotochemické generování těkavých sloučenin

## Abstract

This work is focused on the study of interferences of selected elements during UV-photochemical generation of volatile antimony compounds. The interferences included transition metals, halides, hydride-forming elements and salts of mineral acids. Detection was performed by atomic fluorescence spectrometry. Some of the tested added substances proved to be potential reaction modifiers; in their presence, an increase in responses was observed. The best results were obtained using  $\text{Fe}^{3+}$  for the determination of  $\text{Sb}^{3+}$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  had the best results for the determination of  $\text{Sb}^{5+}$ . The largest interferent, i.e. the substance causing the most significant decrease in signal, was for both antimony ions  $\text{Se}^{4+}$ .

Key words:

interferences, antimony, atomic fluorescence spectrometry, UV-photochemical generation of volatile compounds

## Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli RNDr. Václavovi Červenému, Ph.D. za odbornou pomoc a trpělivost při tvoření této bakalářské práce a RNDr. Elišce Novákové, Ph.D. za užitečné rady a ochotu pomoci při měření v laboratoři.

V neposlední řadě děkuji svým rodičům a přátelům za podporu během studia.

## Obsah

1	Úvod .....	7
1.1	Cíl práce .....	7
2	Teoretická část .....	8
2.1	Antimon .....	8
2.2	Atomová fluorescenční spektrometrie .....	8
2.2.1	Experimentální uspořádání AFS .....	9
2.3	Generování těkavých sloučenin .....	9
2.3.1	UV – fotochemické generování těkavých sloučenin .....	9
2.3.2	Interferenty stanovení antimonu .....	10
3	Experimentální část .....	12
3.1	Přístroje a materiál .....	12
3.2	Chemikálie a roztoky .....	12
3.3	Aparatura pro UV – fotochemické generování .....	13
3.4	Optimální podmínky .....	14
3.5	Statistické vyhodnocení .....	15
4	Výsledky a diskuze .....	16
4.1	Poměr rozpustnosti $Sb^{3+}$ a $Sb^{5+}$ .....	16
4.2	Kalibrační závislosti .....	16
4.2.1	Kalibrační křivka $Sb^{3+}$ .....	16
4.2.2	Kalibrační křivka $Sb^{5+}$ .....	19
4.3	Interferenční studie .....	21
4.3.1	Soli minerálních kyselin .....	21
4.3.2	Hydridotvorné prvky .....	25
4.3.3	Přechodné kovy .....	27
5	Závěr .....	30
	Seznam odborné literatury .....	31

## Seznam zkratk a symbolů

A	plocha píku, s
AAS	atomová absorpční spektrometrie
AES	atomová emisní spektrometrie
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
ET-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
H	výška píku
HG	generování hydridů
ICP – MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
i.d.	vnitřní průměr
LOD	limit detekce
LOQ	limit stanovitelnosti
M	jednotka molární koncentrace, mol · dm <sup>-3</sup>
MDF	miniaturizovaný difúzní plamen
n	počet měření
o.d.	vnější průměr
PTFE	polytetrafluorethylen (Teflon)
RSD	relativní směrodatná odchylka
s	sekunda
s	směrodatná odchylka výběru
UV – PVG	UV – fotochemické generování těkavých sloučenin
UV	ultrafialové elektromagnetické záření
$\bar{x}$	aritmetický průměr (odhad střední hodnoty)

# 1 Úvod

Antimon (Sb), latinským názvem stibium, je stříbro lesklý prvek řazený mezi polokovy. Antimon je toxický jak pro lidský organismus, tak pro životní prostředí. Toxické účinky antimonu jsou obdobné jako při otravě arsenem.

Antimon a jeho sloučeniny se přirozeně vyskytují ve velmi malém množství v zemské kůře a přirozeně se do prostředí dostává zvětráváním hornin. Antimon se využívá v metalurgickém průmyslu, k výrobě polovodičů a je hlavní součástí některých pigmentů. Ke znečištění životního prostředí dochází při úniku antimonu z průmyslové výroby (více viz oddíl 2.1). Z důvodu jeho toxicity jsou potřeba analytické metody pro jeho stanovení v nízkých koncentracích. Častou metodou stanovení Sb je některá z atomových spektrometrických metod ve spojení s generováním jeho těkavých specií. UV – fotochemické generování (UV – PVG) je šetrnější k životnímu prostředí a má relativně jednodušší experimentální uspořádání než chemické generování, je tedy zajímavou alternativou. Zatím ovšem nejsou dostatečně prozkoumané interference při stanovení antimonu UV – PVG. Studium interferencí při UV –PVG těkavých sloučenin Sb je tedy tématem této bakalářské práce.

## 1.1 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je výzkum vlivu vybraných chemických individuí na výsledek stanovení třímocného a pětímocného antimonu atomovou fluorescenční spektrometrií za využití UV – fotochemického generování těkavých sloučenin antimonu.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Antimon

Antimon je polokov, který se vyskytuje v různých oxidačních číslech (-III, 0, III, V). V přírodě se nejhojněji vyskytuje v oxidačních číslech III a V, a to ve formě  $Sb_2S_3$  a  $Sb_2O_3$ .

Antimon je hojně využíván v průmyslu jako polovodič pro výrobu diod, přidává se do slitin a využívá se při výrobě plastů [1].

Všechny formy antimonu jsou toxické a snadno pronikají do lidského těla. Toxicita antimonu se odvíjí od jeho oxidačního čísla a formy, ve které se nachází. Antimon s oxidačním číslem III je desetkrát toxičtější než antimon v oxidačním čísle V [2]. Dále platí, že anorganické sloučeniny antimonu jsou toxičtější než sloučeniny organické [3].

Vystavení antimonu může vést k akutní i chronické otravě. Mezi akutní projevy intoxikace antimonem patří zvracení, dehydratace a bolest svalů. Chronické projevy otravy antimonem se projevují po dlouhé době latence. Antimon má vliv na správné fungování plic, ovlivňuje funkci některých enzymů a je potencionálně karcinogenní [2].

Antimon má i medicínální využití. V současné době se používá na léčbu tropických chorob leishmaniózy a spavé nemoci. Využívají se komplexy s antimonem v oxidačním čísle V z důvodu jeho nižší toxicity oproti antimonu v oxidačním čísle III [4].

### 2.2 Atomová fluorescenční spektrometrie

Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) se řadí mezi optické spektrální metody. Atomy prvku přejdou do excitovaného stavu po absorpci elektromagnetického záření o určité vlnové délce, která je specifická pro daný prvek. Následně atomy emitují do všech stran fotony, čímž se zbaví přebytečné energie, kterou absorbovaly z primárního záření. Principem AFS je měření intenzity emitovaného sekundárního záření. Intenzita tohoto záření odpovídá množství atomů ve vzorku; v určitém rozmezí koncentrací je přímo úměrně závislá na koncentraci atomů prvku v optickém prostředí. V případě rezonanční fluorescence je frekvence sekundárního záření rovna frekvenci primárního záření AFS lze využít jako alternativu k nákladnější hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem [5].

### 2.2.1 Experimentální uspořádání AFS

Atomový fluorescenční spektrometr je složen ze zdroje primárního záření, atomizátoru, selektoru vlnové délky a z detektoru. Mezi zdroje primárního záření se řadí výbojky s dutou katodou (HCL), bezelektrodové výbojky (EDL) a výbojky s vysokou září neboli Superlamps® [6]. Atomizátor slouží k převedení sledovaného prvku do plynného atomárního stavu. V případě zavádění těkavých specií do atomizátoru slouží k jejich převedení na volné atomy v základním stavu. Jako atomizátor může být použit plamen, například miniaturizovaný argon-vodíkový difúzní plamen (MDF) [7], křemenný atomizátor [8] nebo plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou (DBD) [9]. Detekce se provádí pomocí fotonásobiče, který má dostatečnou citlivost [12].

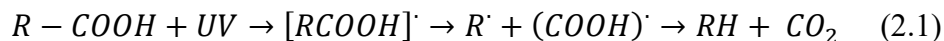
### 2.3 Generování těkavých sloučenin

Generování hydridů (HG) slouží k převedení analytu na jeho těkavý hydrid. Takto vygenerovaný hydrid se oddělí od matrice, která by mohla se stanovením interferovat. Pomocí HG lze generovat hydridy arsenu, antimonu, bismutu, olova, telluru, germania, selenu, cínu a páry rtuti [10,11]. Technika HG je využívána zvláště pro vysokou citlivost a nízké detekční limity [12]. Je-li generována jiná sloučenina než hydrid, je třeba používat termín generování těkavých sloučenin. Není-li vůbec znám charakter vznikající těkavé sloučeniny, tak se mluví obecně o generování těkavých specií.

Alternativy k chemickému generování hydridů jsou elektrochemické a UV – fotochemické generování těkavých sloučenin. HG je možno kombinovat kromě AFS například s atomovou absorpční spektrometrií (AAS), atomovou emisní spektrometrií (AES) nebo s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) [11].

#### 2.3.1 UV – fotochemické generování těkavých sloučenin

Principem UV – fotochemického generování těkavých sloučenin je ozáření organických kyselin s nízkou molekulovou hmotností UV zářením za vzniku radikálů. Takto vzniklé radikály reagují s ionty některých prvků a tvoří s nimi těkavé sloučeniny, například hydridy, alkylované sloučeniny nebo karbonyly. Těkavé sloučeniny jsou následně zaváděny do detektoru [13–15]. Mezi používané nízkomolekulové kyseliny se řadí octová a mravenčí kyselina [20]. Pro vznik radikálů je možné také využít alkoholy nebo aldehydy [16]. Obecný mechanismus tvorby radikálů lze shrnout rovnicí (2.1).



UV – fotochemickým generováním lze připravit těkavé sloučeniny z přechodných kovů (Cd, Fe, Co, Ni, Os, Hg), nekovů (I, Br) a hydridotvorných prvků (Sn, Bi, Pb, As, Sb, Se, Te) [16–18].

UV – PVG má mnoho výhod oproti chemickému generování těkavých sloučenin. Největší výhodou UV – PVG spočívá ve snížení spotřeby nebezpečných chemikálií, není potřeba přidávat chemická redukční činidla. Tato metoda má tak menší dopad na znečištění životního prostředí. Díky snížené tvorbě vodíku lze metodu snadno zkombinovat s plazmovými zdroji s nízkým výkonem. Obecně lze také říci, že UV – PVG má širší využití a dosahuje často lepších limitů detekce. Nevýhodou jsou interference hydridotvorných prvků a přechodných kovů ovlivňující výsledky stanovení [17,18].

Nejčastější aparatura pro UV – PVG je přizpůsobena pro průtokové uspořádání. Peristaltickou pumpou je roztok vzorku přiváděn do UV – fotochemického reaktoru. UV – fotochemický reaktor se typicky skládá z nízkotlaké rtuťové výbojky, která je obalená křemennou nebo teflonovou kapilárou, kterou proudí vzorek v roztoku nízkomolekulové organické kyseliny. Tento roztok vystavený UV – záření putuje do separátoru fází a jeho rychlost je obvykle umocněna průtokem inertního plynu. Plynná fáze je ze separátoru fází unášena nosným plynem, kterým může být argon nebo dusík, do atomizátoru. Kapalná fáze je odvedena z aparatury do nádoby na odpad. UV – PVG lze kombinovat s AFS, AAS nebo jako derivatizační krok s vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií a prvkově selektivním detektorem [15,19].

### 2.3.2 Interferenty stanovení antimonu

Tato práce je zaměřena na zkoumání nespektrálních interferencí v technice UV – fotochemického generování. Nespektrální interference přímo souvisí s vybranou technikou generování těkavých sloučenin. Tyto interference lze rozdělit podle fáze, ve které k nim dochází. Interference v kapalně fázi pochází buď přímo ze samotné sloučeniny, kdy oxidační číslo analytu neodpovídá standardu, nebo z matrice vzorku. K interferencím v plynné fázi dochází při transportu těkavého hydridu a při jeho atomizaci. Hydridy ostatních hydridotvorných prvků interferují většinou právě v tomto kroku stanovení [20].

Vliv na stanovení při UV – fotochemickém generování mají zejména již zmíněné hydridotvorné prvky ( $\text{Se}^{4+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ), přechodné kovy ( $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), soli minerálních kyselin a některé další látky například L – cystein, acetonitril a merkaptoethanol [20–23].

UV – fotochemické generování těkavých sloučenin se ukazuje jako méně náchylné k interferencím oproti chemickému a elektrochemickému generování, avšak některé interference přetrvávají [19].

### 3 Experimentální část

#### 3.1 Přístroje a materiál

##### Použité přístroje a materiál

- atomový fluorescenční spektrometr PSA Millenium Excalibur (PS Analytical, UK) včetně peristaltického čerpadla
- Sb – Superlampa (Photron, Austrálie)
- atomový absorpční spektrometr s vysokou rozlišovací schopností ContrAA 700 (Analytik Jena, Německo)
- čerpací a spojovací hadičky (TYGON®) o různých vnitřních průměrech
- UV – fotochemický reaktor, nízkotlaká rtuťová UV výbojka (délka 610 mm, průměr 320 mm, 20 W, USHIO, Japonsko) s navinutou PTFE kapilárou o délce 2,5 m a o průměru 1,6 mm (o.d.) x 1 mm (i.d.)
- teflonové těsnící pásy (100% PTFE, 19 × 0,2 mm a 12 × 0,1 mm)
- dávkování vzorku – zdroj napětí – Statron 2223
- digitální průtokoměry – mass flow controller (Cole – Parmer, USA)
  - rozsah 0 – 200 ml·min<sup>-1</sup> (Ar) respektive 0 – 100 ml·min<sup>-1</sup> (H<sub>2</sub>)

#### 3.2 Chemikálie a roztoky

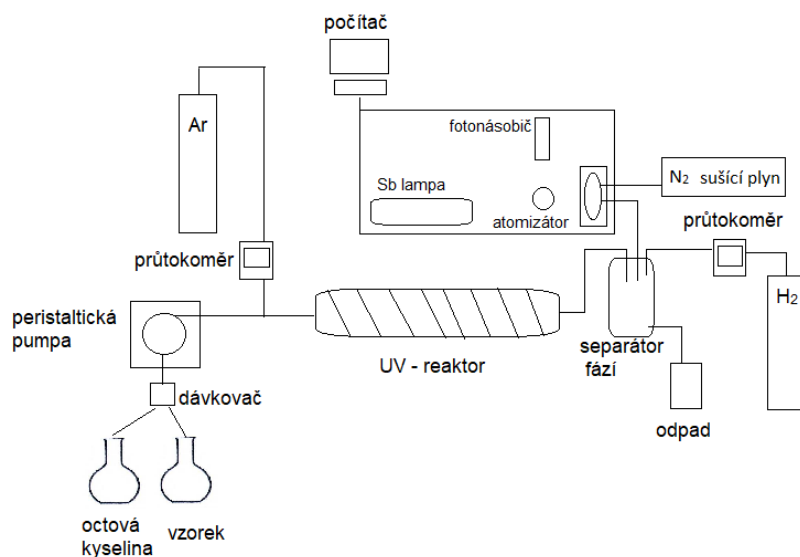
##### Použité chemikálie a roztoky

- deionizovaná voda (MiliQ<sub>PLUS</sub>, Millipor, USA, měrný odpor 18,2MΩcm)
- CH<sub>3</sub>COOH (> 99%) čistoty Suprapure (Merck, Německo)
- pevný Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (99,995%, Sigma – Aldrich, USA) – příprava roztoku standardu Sb<sup>3+</sup>
- pevný Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (99,99%, Sigma – Aldrich, USA) – příprava roztoku standardu Sb<sup>5+</sup>
  - příprava roztoku standardu Sb<sup>3+</sup> byla provedena rozpuštěním pevného Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> v 1M kyselině chlorovodíkové v ultrazvukové lázni za horka
  - příprava roztoku standardu Sb<sup>5+</sup> byla provedena rozpuštěním pevného Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> v čistém 46% NaOH bez uhličitanů v ultrazvukové lázni za horka a doplněním 0,5M roztokem HCl
- pracovní roztoky Sb<sup>3+</sup> a Sb<sup>5+</sup> byly připraveny ředěním 35% kyselinou octovou

- nosný plyn – argon čistoty 4.8. (Linde, Česká republika)
- atomizace v plameni – inertní plyn (argon) - vodík čistoty 3.0. (Linde, Česká republika)
- sušící plyn – dusík čistoty 4.0. (Linde, Česká republika)
- použité roztoky interferentů
  - KCl – čistota p.a. (Sigma – Aldrich, USA)
  - NaNO<sub>3</sub> – čistota p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
  - NaNO<sub>2</sub> – čistota p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
  - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> bezvodý – čistota p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
  - As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (A. R. Grade, Anglie)
  - Na<sub>2</sub>Se O<sub>3</sub> · 5 H<sub>2</sub>O – čistota p.a. (Fluka, Německo)
  - FeCl<sub>3</sub> · 6 H<sub>2</sub>O – čistota p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
  - FeSO<sub>4</sub> · 7 H<sub>2</sub>O – čistota p.a. (Chemapol, Česká republika)
- pro přípravu zásobních roztoků interferentů byly příslušné navážky rozpuštěny v 0,5 M HCl
- pracovní roztoky interferentů byly ředěny 35%<sub>obj</sub> kyselinou octovou

### 3.3 Aparatura pro UV – fotochemické generování

Roztok 35%<sub>obj</sub> kyseliny octové byl nasáván peristaltickou pumpou do aparatury pro UV – fotochemické generování (Obr 3.1). Roztok vzorku antimonu s průtokem 2,5 ml·min<sup>-1</sup> byl dávkován 15 s do proudu 35%<sub>obj</sub> kyseliny octové pomocí dávkovacího ventilu. Nosný plyn (argon) byl přiváděn za dávkovací ventil i peristaltické čerpadlo průtokem 140 ml·min<sup>-1</sup>. Vzorek antimonu byl zaváděn do UV – reaktoru, kde došlo k tvorbě těkavých sloučenin. Takto vzniklé těkavé sloučeniny byly unášeny nosným plynem do separátorů fází, kde došlo k oddělení plynné fáze od kapalné. Plynná fáze putovala spolu s proudem vodíku o průtoku 70 ml·min<sup>-1</sup> do atomizátoru. K atomizaci byl použit argon vodíkový miniaturizovaný difúzní plamen (MDF). Detekce byla prováděna pomocí AFS, kde zdrojem primárního záření byla Sb Superlampa®. Dusík o průtoku 2 obtékající protisměrně kapiláru z Nafionu® 1·min<sup>-1</sup> byl použit jako sušící plyn.



Obr. 3.1 Schéma aparatury pro UV – fotochemické generování těkavých sloučenin antimonu s AFS detekcí

### 3.4 Optimální podmínky

Optimální podmínky (Tab.3.1) byly převzaty z bakalářské práce Dominiky Adámkové. Bylo ověřeno fungování metody za těchto podmínek [24].

Tab 3.1 Optimální podmínky pro stanovení antimonu pro UV-PVG-AFS

Parametr	Optimální hodnoty
<i>průtoková rychlost Ar (ml·min<sup>-1</sup>)</i>	140
<i>průtoková rychlost H<sub>2</sub> (ml·min<sup>-1</sup>)</i>	70
<i>délka reakční cívky (m)</i>	2,5
<i>koncentrace CH<sub>3</sub>COOH (%obj.)</i>	35
<i>průtoková rychlost analytu (ml·min<sup>-1</sup>)</i>	2,5

### 3.5 Statistické vyhodnocení

Data získaná během měření byla následně statisticky zpracována. Pro zjištění střední hodnoty byl použit aritmetický průměr. Směrodatná odchylka výběru byla vypočítána následovně

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

kde  $n$  je počet měření,  $x_i$  je naměřená hodnota a  $\bar{x}$  je střední hodnota. Směrodatná odchylka je v grafech vyjádřena chybovými úsečkami.

Relativní směrodatná odchylka (RSD) charakterizuje náhodné chyby. Opakovatelnost měření byla vyjádřena pomocí RSD. Měření opakovatelnosti bylo provedeno na vzorku o koncentraci uprostřed kalibrační řady a bylo provedeno desetkrát. RSD byla vypočítána podle následujícího vzorce

$$\%RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

kde  $s$  je směrodatná odchylka a  $\bar{x}$  je střední hodnota stanovené koncentrace.

Limit detekce (LOD) a limit stanovitelnosti (LOQ) byly zjištěny opakovaným měřením vzorku o nejnižší možné zaznamatelné koncentraci, měření bylo provedeno desetkrát. LOD udává nejnižší koncentraci analytu, kterou lze danou metodou zaznamenat.

$$LOD = 3 \cdot s$$

kde  $s$  je směrodatná odchylka výsledku stanovené koncentrace.

LOQ udává nejnižší koncentraci analytu, kterou lze danou metodou stanovit s určitou spolehlivostí, obvykle 95 %.

$$LOQ = 10 \cdot s$$

kde  $s$  představuje směrodatnou odchylku výsledku stanovené koncentrace [25]. Vyhodnocení a zpracování dat bylo prováděno v programu Microsoft Office Excel.

## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Poměr rozpustnosti $\text{Sb}^{3+}$ a $\text{Sb}^{5+}$

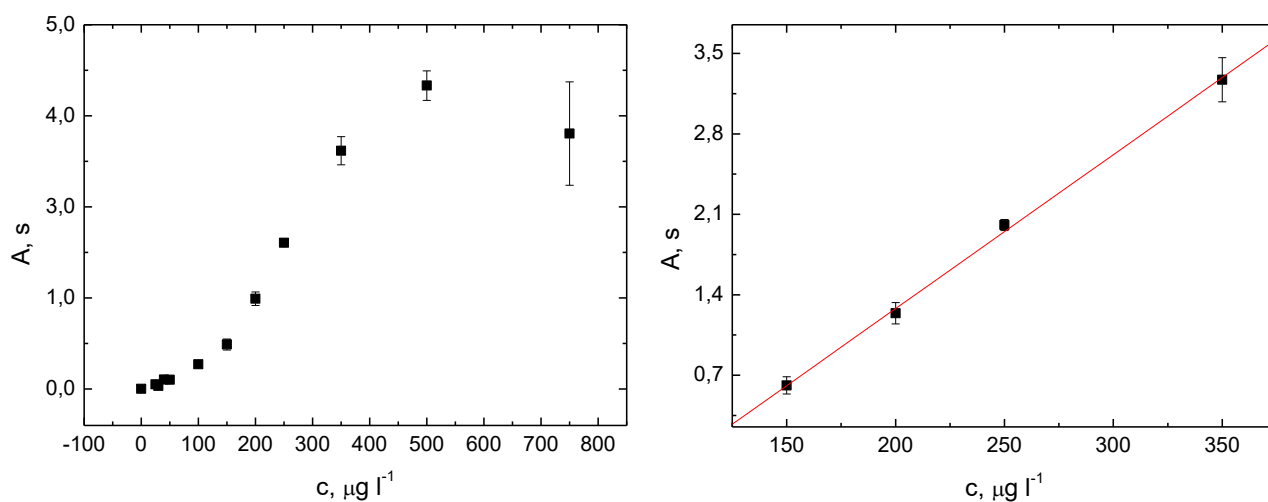
Nedostatečná rozpustnost  $\text{Sb}^{5+}$  vedla k nutnosti zjištění poměru rozpustnosti vůči  $\text{Sb}^{3+}$ . Tento poměr byl změřen pomocí atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ET-AAS). Tato metoda byla zvolena, protože její odezva je nezávislá na oxidačním čísle prvku. Bylo zjištěno, že se z navážky rozpouští pouze 30 %  $\text{Sb}^{5+}$  oproti  $\text{Sb}^{3+}$ , který se rozpouštěl ze 100 %. Tento poměr byl zahrnut při přepočtu koncentrace zásobního roztoku  $\text{Sb}^{5+}$  na skutečnou hodnotu.

### 4.2 Kalibrační závislosti

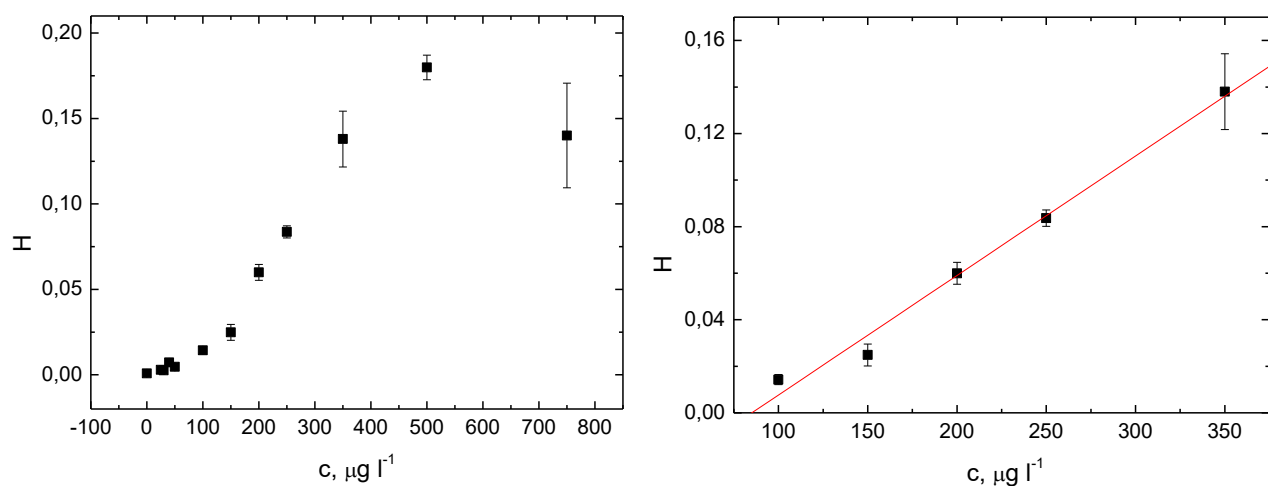
Kalibrační křivky pro  $\text{Sb}^{3+}$  a  $\text{Sb}^{5+}$  byly naměřeny pro roztoky, které byly připraveny vhodným ředěním zásobního roztoku příslušného kationtu. Kalibrační závislosti byly měřeny za optimálních podmínek (Tab 3.1), každé měření bylo opakováno třikrát. Data získaná měřeními byla statisticky zpracována. Doba dávkování analytu byla 15 s. Roztoky byly měřeny od nejvyšší koncentrace k nejnižší. Kalibrační křivky byly zkonstruovány z ploch píků i výšek píků. Vyhodnocení kalibračních závislostí bylo prováděno v programech Microsoft Office Excel a Origin 6.

#### 4.2.1 Kalibrační křivka $\text{Sb}^{3+}$

Kalibrační roztoky  $\text{Sb}^{3+}$  byly připraveny o koncentracích 0, 25, 30, 40, 50, 100, 150, 200, 250, 350, 500 a 750 ppb. Na obr. 4.1 a 4.2 (vlevo v obou případech) je zřetelně vidět různá citlivost v nízkých a vyšších koncentracích Sb.

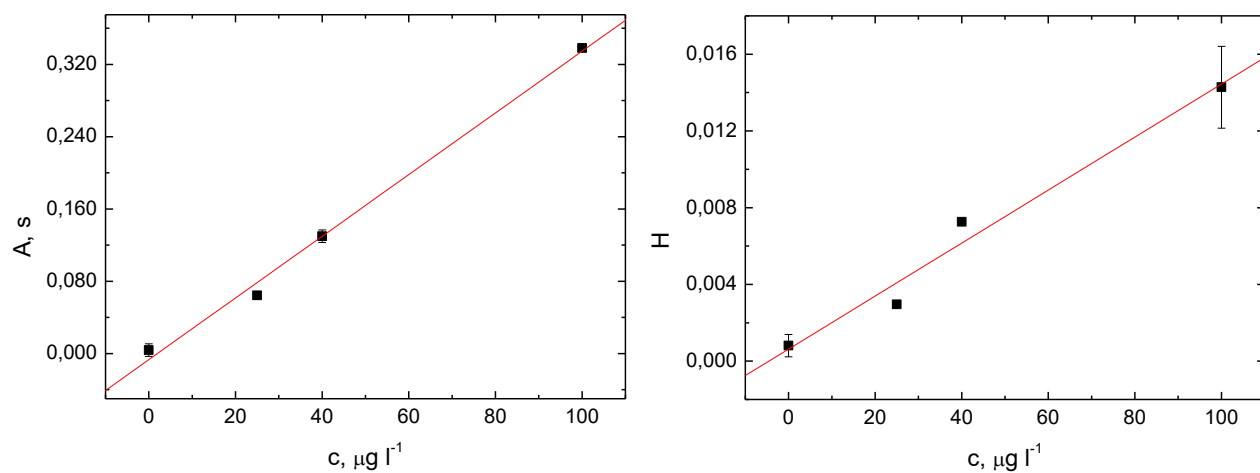


Obr. 4.1 Vlevo: kalibrační závislost  $Sb^{3+}$  z ploch píků; Vpravo: lineární část kalibrační závislosti  $Sb^{3+}$  z ploch píků, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1



Obr. 4.2 Vlevo: kalibrační závislost  $Sb^{3+}$  z výšek píků; Vpravo: lineární část kalibrační závislosti  $Sb^{3+}$  z výšek píků, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1

Lineární části kalibračních závislostí z ploch a výšek píků se u  $Sb^{3+}$  lišily. V obou případech ale byla odezva lineární minimálně v rozmezí 150 – 350 ppb Sb. V tomto rozmezí bylo vybráno 200 ppb jako vhodná koncentrace  $Sb^{3+}$  pro interferenční studii. Odezvy získané pro roztoky této koncentrace byly použity také pro výpočet RSD.

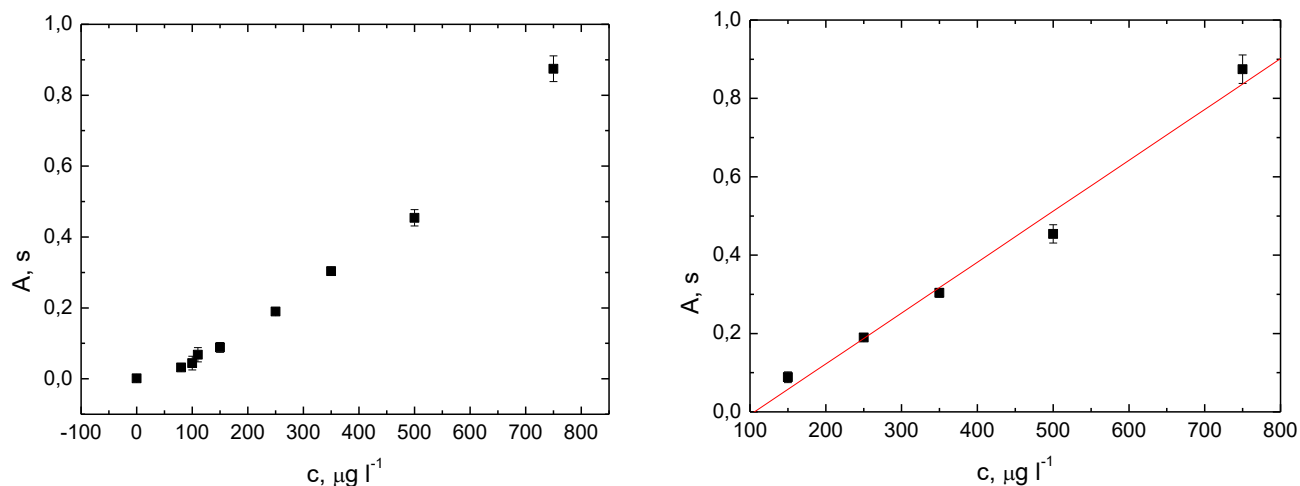


Obr. 4.3 Vlevo: kalibrace pro nízké koncentrace  $\text{Sb}^{3+}$  z ploch píků; Vpravo: kalibrace pro nízké koncentrace  $\text{Sb}^{3+}$  z výšek píků, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1

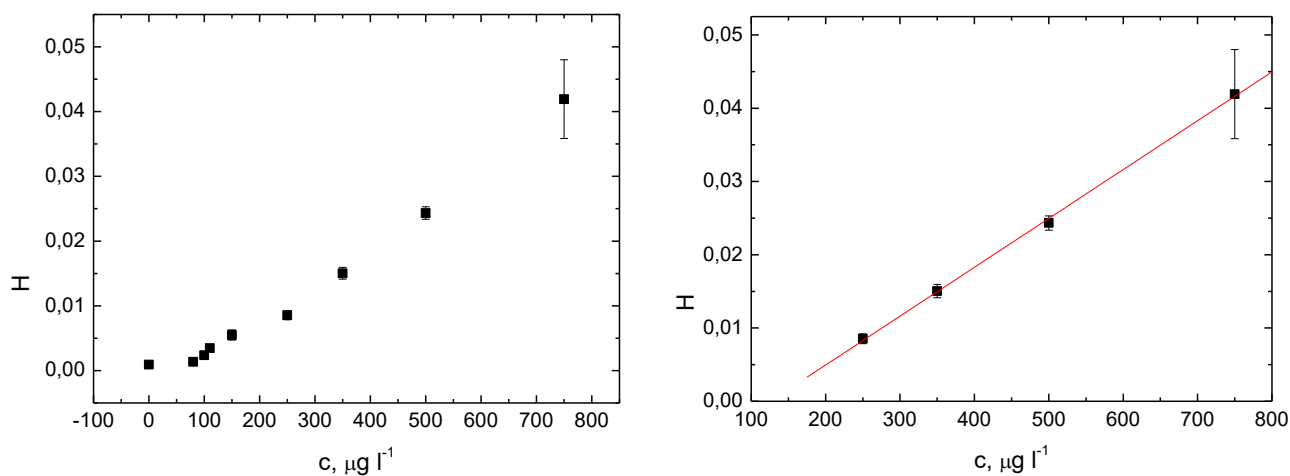
V oblasti nízkých koncentrací byly sestrojeny také kalibrační přímky z ploch a výšek píků, v obou případech v rozmezí 0 – 100 ppb  $\text{Sb}^{3+}$  (Obr.4.3). Z odezev pro 25 ppb  $\text{Sb}^{3+}$  byly určeny limit detekce a limit stanovitelnosti.

#### 4.2.2 Kalibrační křivka $Sb^{5+}$

Kalibrační roztoky  $Sb^{5+}$  byly připraveny o koncentracích 0, 80, 100, 110, 150, 250, 350, 500 a 750 ppb. Celá měřená rozmezí jsou zobrazena na obr. 4.4 a 4.5.

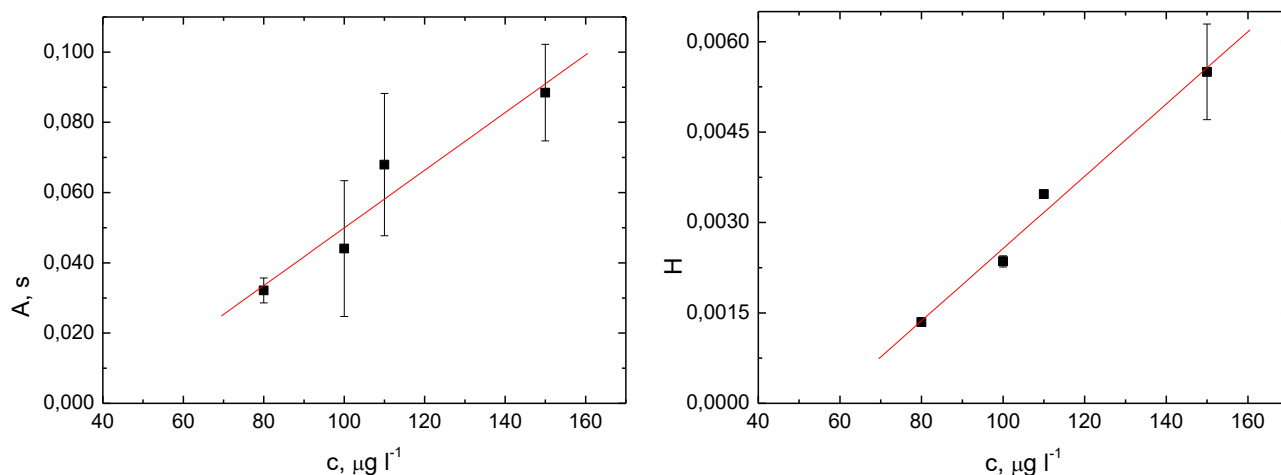


Obr. 4.4 Vlevo: kalibrační závislost  $Sb^{5+}$  z ploch píků; Vpravo: lineární část kalibrační závislosti  $Sb^{5+}$  z ploch píků, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1



Obr. 4.5 Vlevo: kalibrační závislost  $Sb^{5+}$  z výšek píků; Vpravo: lineární část kalibrační závislosti  $Sb^{5+}$  z výšek píků, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1

Lineární části kalibračních závislostí z ploch a výšek píků  $Sb^{5+}$  se opět lišily (Obr. 4.4 vpravo a 4.5 vpravo), ale ležely minimálně v rozmezí 250 – 750 ppb. V tomto rozmezí byla vybrána jako vhodná koncentrace pro interferenční studii 500 ppb  $Sb^{5+}$ . Odezvy pro roztoky o této koncentraci byly použity pro výpočet RSD.



Obr. 4.6 Vlevo: kalibrace pro nízké koncentrace  $Sb^{5+}$  z ploch píků; Vpravo: kalibrace pro nízké koncentrace  $Sb^{5+}$  z výšek píků, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1

Lineární část kalibrační závislosti nízkých koncentrací  $Sb^{5+}$  z ploch a výšek ležela v obou případech v rozmezí 80 – 150 ppb. Z odezvy pro 90 ppb  $Sb^{5+}$  byly určeny limit detekce a limit stanovitelnosti. Směrodatné odchylky z ploch (obr. 4.6 vlevo) jsou velké, což se projevilo i na vypočteném LOD (Tab. 4.1).

Z kalibračních křivek  $Sb^{3+}$  a  $Sb^{5+}$  byly zjištěny základní charakteristiky stanovení shrnuté v Tab 4.1

Tab 4.1 Souhrn charakteristik stanovení  $Sb^{3+}$  a  $Sb^{5+}$  pomocí UV-PVG-AFS

veličina	$Sb^{3+}$		$Sb^{5+}$	
	plocha	výška	plocha	výška
LOD, ppb	23	12	96	26
LOQ, ppb	77	40	320	85
LDR, ppb	77 - 350	40 - 350	320 - 750	85 - 750
RSD, %	12	19	3,6	6,1
citlivost	$34 \cdot 10^{-4} \text{ s} \cdot \text{ppb}^{-1}$	$14 \cdot 10^{-5} \text{ ppb}^{-1}$	$82 \cdot 10^{-5} \text{ s} \cdot \text{ppb}^{-1}$	$60 \cdot 10^{-6} \text{ ppb}^{-1}$
koeficient korelace	0,9975	0,9878	0,9625	0,9626

### 4.3 Interferenční studie

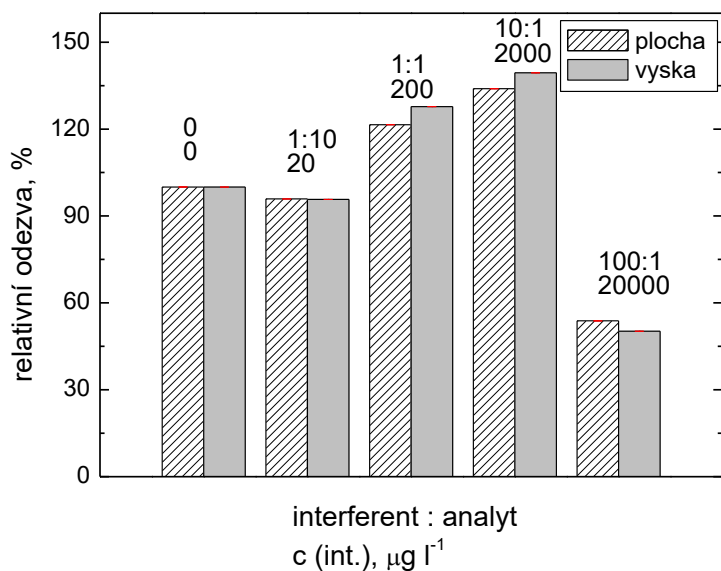
Stěžejní část bakalářské práce byla zaměřena na vliv vybraných individuů na stanovení antimonu pomocí UV-PVG-AFS. Mezi vybrané interferenty patří anionty solí minerálních kyselin ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) hydridotvorné prvky ( $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{4+}$ ) a ionty přechodných kovů ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ). Všechna měření probíhala za optimálních podmínek (Tab 3.1), roztoky modelových vzorků byly dávkovány vždy po dobu 15 s, dávkovaný objem byl definován dále průtokovou rychlostí roztoku. Každé měření bylo provedeno třikrát a data se následně statisticky zpracovala. Vyhodnocení interferenční studie bylo prováděno v programech Microsoft Office Excel a Origin 6.

Koncentrace  $\text{Sb}^{3+}$  při interferenční studii byla 200 ppb a koncentrace  $\text{Sb}^{5+}$  byla 500 ppb. Koncentrace interferentu byly v poměru interferent : analyt 1:10, 1:1, 10:1 a 100:1. Měření probíhalo od nejmenší koncentrace interferentu po největší. Na začátku a na konci každého měření byl změřen příslušný roztok analytu bez přídavku interferentu. Měření analytu bez interferentu na konci sloužilo k zjištění případné kontaminace aparatury daným interferentem.

#### 4.3.1 Soli minerálních kyselin

Anionty solí minerálních kyselin ( $\text{KCl}$ ,  $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{NaNO}_3$  a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) byly vybrány jako interferenty stanovení. Soli minerálních kyselin byly vybrány, protože jejich kyseliny jsou hojně využívány pro přípravu a stabilizaci roztoků [22], ale práce přímo s kyselinami by komplikovala zjištění vlivu jejich koncentrace doprovázenou změnou pH roztoku.  $\text{KCl}$  a  $\text{NaNO}_3$  byly vybrány také proto, že  $\text{Cl}^-$  a  $\text{NO}_3^-$  podléhají konkurenčním radikálovým reakcím, které interferují se stanovením [18].

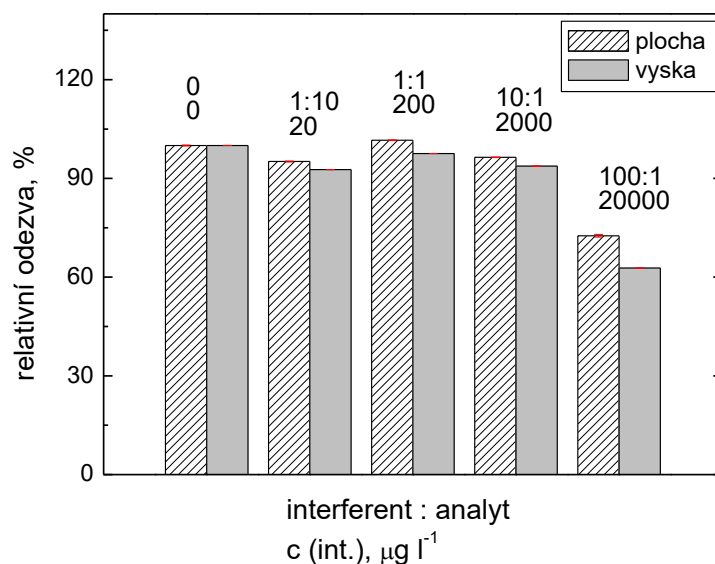
Obr. 4.7 ukazuje vliv  $\text{Cl}^-$  na stanovení  $\text{Sb}^{3+}$  (200 ppb). Při nízkých koncentracích interferentu (20 ppb) je účinek na stanovení zanedbatelný. K nárůstu odezvy dochází do koncentrace 2000 ppb, kde se velikosti signálu zvětší o 40 % oproti původní hodnotě. Při větším přídavku  $\text{Cl}^-$  (20000 ppb) klesne signál na 54 % původní hodnoty. Při opětovném měření s roztokem analytu bez přídavku interferentu došlo k nárůstu signálu na 140 % z původní velikosti plochy píku a na 168 % původní výšky píku. Interference způsobená  $\text{Cl}^-$  tedy nějakou dobu přetrvává.



Obr. 4.7 Vliv  $\text{Cl}^-$  na plochu a výšku píku pro  $\text{Sb}^{3+}$  (200 ppb), odezvy jsou v relativních jednotkách, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1

Autoři předchozí studie zabývající se vlivem HCl na stanovení  $\text{Sb}^{3+}$  došli k závěru, že HCl v nízkých koncentracích nemá vliv na účinnost generování [22]. Výsledky této studie jsou tedy v rozporu s výsledky získanými naším měřením.

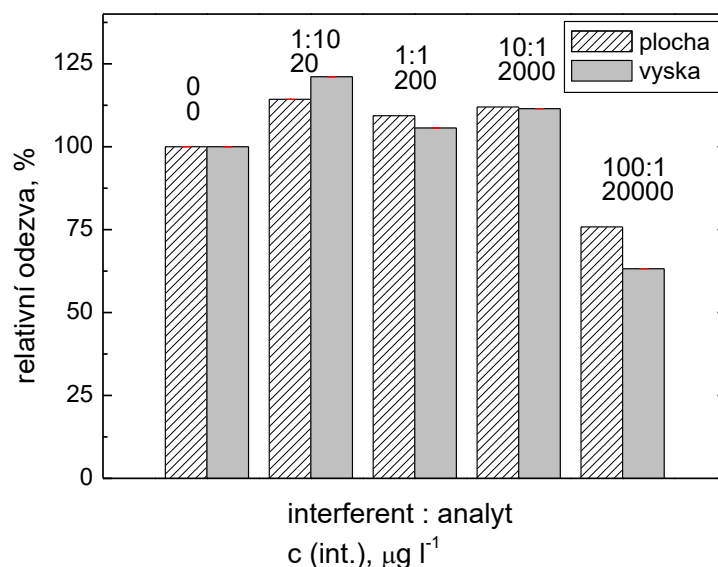
Obr. 4.8 ukazuje vliv  $\text{NO}_2^-$  na stanovení  $\text{Sb}^{3+}$  (200 ppb). Změna plochy a výšky píku až do koncentrace  $\text{NO}_2^-$  2000 ppb nepřesáhla 5 %, tudíž lze vliv dusitanů v nízkých koncentracích na stanovení zanedbat. Pokles signálu byl zaznamenán u koncentrace 20000 ppb a výrazněji ovlivnil výšku píku oproti ploše. Signál pro plochy píku se snížil o 30 %, pro výšku píku se signál snížil o 40 %. Po opětovném změření roztoku analytu bez přídavku interferentu se velikosti signálů zvýšily o 10 % původní hodnoty.



Obr. 4.8 Vliv  $\text{NO}_2^-$  na plochu a výšku píku pro  $\text{Sb}^{3+}$  (200 ppb), odezvy jsou v relativních jednotkách, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1

Výsledky měření neodpovídají předchozím studiím, které prokázaly negativní vliv dusitanů o nízké koncentraci na měření [26].

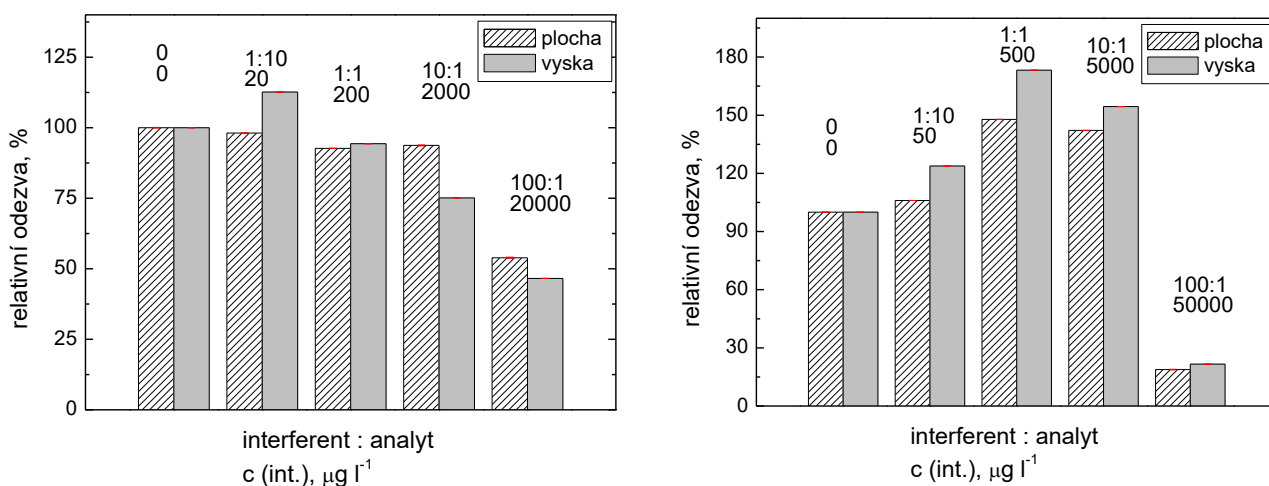
Na Obr. 4.9 je znázorněn vliv  $\text{NO}_3^-$  na stanovení  $\text{Sb}^{3+}$  (200 ppb). Dusičnany zvyšují citlivost stanovení přibližně o 10 %. Vysoké koncentrace způsobují pokles signálů ve stejném rozsahu jako dusitany. Interference má větší vliv na výšku než na plochu píku. Po změření roztoku analytu bez přídavku interferentu se velikosti signálů zvýšily o 10 % původní hodnoty.



Obr. 4.9 Vliv  $\text{NO}_3^-$  na plochu a výšku píku pro  $\text{Sb}^{3+}$  (200 ppb), odezvy jsou v relativních jednotkách, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1

Přítomnost dusičnanů zlepšila citlivost stanovení, pokud nejsou v přílišném nadbytku, tudíž se nepotvrdil závěr z předchozí studie, kde byl vliv dusičnanů zanedbatelný [22] ale ani očekávání, že by mohly dusičnany významně interferovat, jako je tomu např. při stanovení  $\text{Se}^{4+}$  [27].

Porovnání vlivu síranů na stanovení  $\text{Sb}^{3+}$  a  $\text{Sb}^{5+}$  je zobrazeno na Obr. 4.10. Síraný neovlivnily stanovení  $\text{Sb}^{3+}$  o více než 10 %, kromě nejvyšší koncentrace interferentu, kde signál poklesl na 50 % původní hodnoty. Lze pozorovat mírné zlepšení signálu pro výšku píku u vzorku, kde koncentrace síranu odpovídala 20 ppb. Naopak u  $\text{Sb}^{5+}$  lze pozorovat výrazné zlepšení citlivosti stanovení až o 70 % v případě výšky píku u vzorku, kde koncentrace síranu odpovídala 500 ppb. Výrazně horší signály poskytuje stanovení  $\text{Sb}^{5+}$  při nejvyšší koncentraci síranu (50000 ppb), kde signál klesl na 20 % původní hodnoty. Po změření roztoku analytu bez přídavku interferentu se velikosti signálů snížily na 90 % původní hodnoty u stanovení  $\text{Sb}^{3+}$  i  $\text{Sb}^{5+}$ . Tento pokles o 10 % je stále v toleranci a síraný tudíž nijak nekontaminují aparaturu a jejich obsah v jednom vzorku by neměl mít vliv na další vzorky.



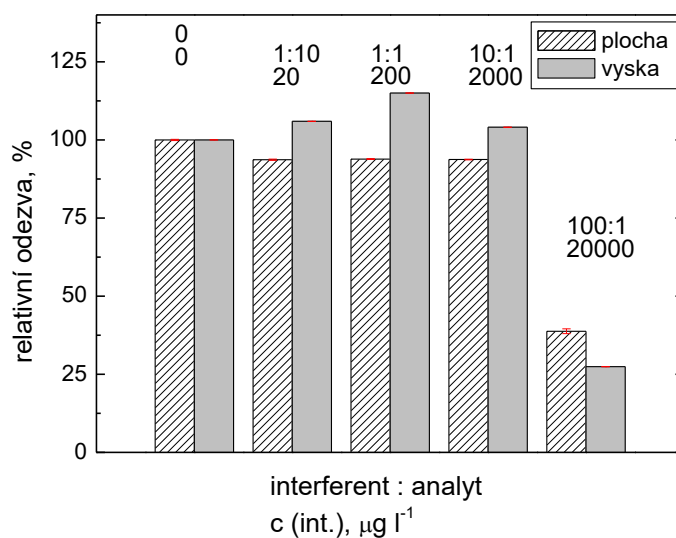
Obr. 4.10 Vlevo: Vliv  $SO_4^{2-}$  na plochu a výšku píku pro  $Sb^{3+}$  (200 ppb); Vpravo: Vliv  $SO_4^{2-}$  na plochu a výšku píku pro  $Sb^{5+}$  (500 ppb), odezvy jsou v relativních jednotkách, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1

Zvýšení signálu po přidavku síranů může být způsobeno tím, že kyselina sírová funguje jako katalyzátor při mnoha organických reakcích [22].

#### 4.3.2 Hydridotvorné prvky

Mezi hydridotvorné prvky byly vybrány  $As^{3+}$  a  $Se^{4+}$ . Hydridy těchto prvků se taktéž generují pomocí UV-PVG, tudíž může docházet ke kompetitivním interferencím především při atomizaci [27].

Obr. 4.11 ukazuje vliv  $As^{3+}$  na stanovení  $Sb^{3+}$  (200 ppb). Plocha píku není výrazně ovlivněna, dochází ke zmenšení, které nepřesahuje 10 %. Výška píku je pozitivně ovlivněna u koncentrace  $As^{3+}$  200 ppb, kdy je vidět zvýšení signálu o 15 %.  $As^{3+}$  interferuje až od koncentrace 20000 ppb. Interference výrazněji ovlivňuje výšku píku, kde signál klesl na 30 % původní hodnoty, zatímco plocha píku klesla na 40 % původní hodnoty. Citlivost metody pro plochu na konci měření (opakování měření s roztokem  $Sb^{3+}$  bez interferentu) zůstala stejná, u výšky lze pozorovat zvýšení o 15 %.

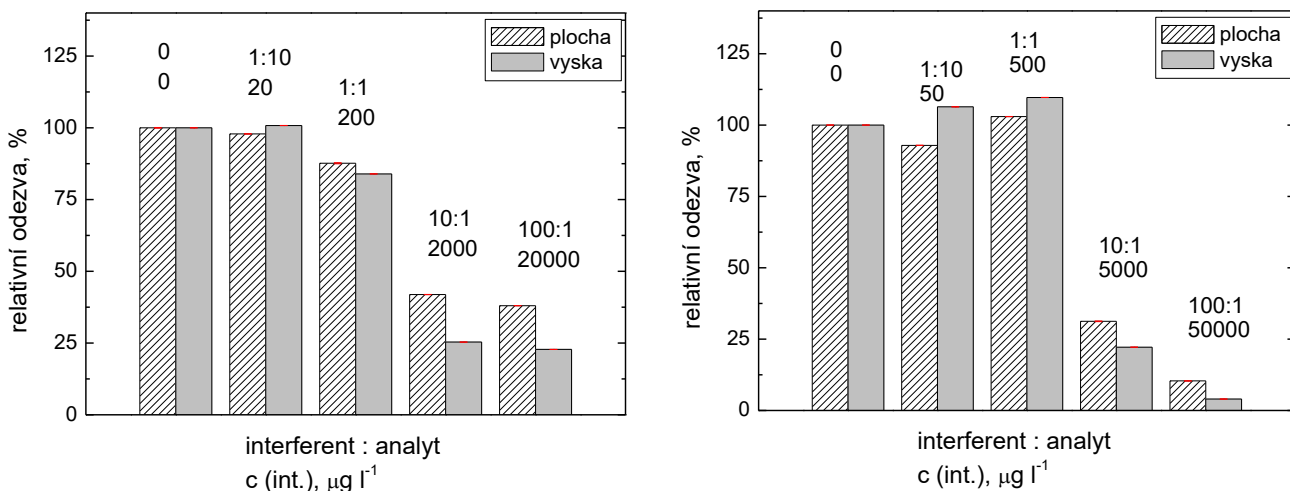


Obr. 4.11 Vliv  $As^{3+}$  na plochu a výšku píku pro  $Sb^{3+}$  (200 ppb), odezvy jsou v relativních jednotkách, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1

Vzhledem k hydridotvorné povaze  $As^{3+}$  by se dalo očekávat, že  $As^{3+}$  bude již od velmi nízkých koncentrací významným interferentem při stanovení Sb. Tento předpoklad se během měření nepotvrdil, arsenitany interferují až při stonásobném nadbytku nad analytem.

$Se^{4+}$  se ukázal jako významnější interferent než  $As^{3+}$ . Negativní vliv  $Se^{4+}$  na  $Sb^{3+}$  (200 ppb) se projevil již při koncentraci interferentu 2000 ppb, ale vyšší koncentrace dále nezhoršovala měřené signály. Plocha píku klesla za uvedených podmínek na 40 %. Výška píku klesla na 25 %. Citlivost měření po provedení této části interferenční studie klesla na 93 %, což bylo opět ověřeno roztokem analytu bez interferentu.

$Se^{4+}$  o koncentraci 500 ppb vykazoval mírné zlepšení signálů  $Sb^{5+}$  (500 ppb). Vyšší koncentrace  $Se^{4+}$  ale měla větší interferenční účinek na  $Sb^{5+}$  než na  $Sb^{3+}$ . Signál pro plochu píku klesl při koncentraci  $Se^{4+}$  5000 ppb na 30 % a při dalším zvýšení koncentrace interferentu klesl signál na pouhých 10 % původní hodnoty. Výška píku byla stejně jako u  $Sb^{3+}$  ovlivněna více. Výška píku klesla na 20 % a při zvýšení koncentrace interferentu klesl signál až na 4 %. Lze očekávat, že tvorbě těkavé sloučeniny antimonu předchází redukce z pětimocného na trojmocný antimon, tudíž je průběh reakce celkově o tento krok pomalejší. Během této doby se může vygenerovat větší množství těkavé sloučeniny interferentu a na stanovení se negativně projevit. Citlivost pro oba signály na konci měření dosahovala 97 %, tudíž  $Se^{4+}$  nekontaminuje aparaturu a nezpůsobil by významné ovlivnění výsledků stanovení dalších vzorků.

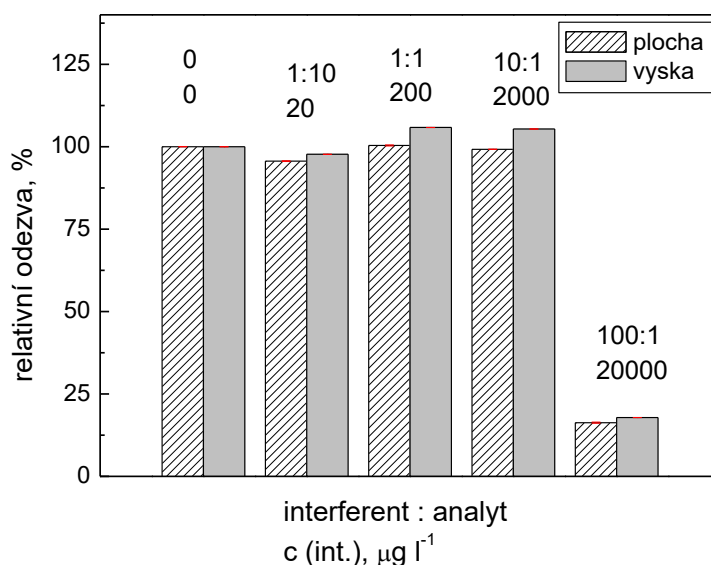


Obr. 4.12 Vlevo: Vliv  $Se^{4+}$  na plochu a výšku píku pro  $Sb^{3+}$  (200 ppb); Vpravo: Vliv  $Se^{4+}$  na plochu a výšku píku pro  $Sb^{5+}$  (500 ppb), odezvy jsou v relativních jednotkách, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1

### 4.3.3 Přechodné kovy

Přechodné kovy vybrané pro tuto studii jsou  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ . Mezi interferenty se řadí, protože se redukují a účastní se dané reakce [16].

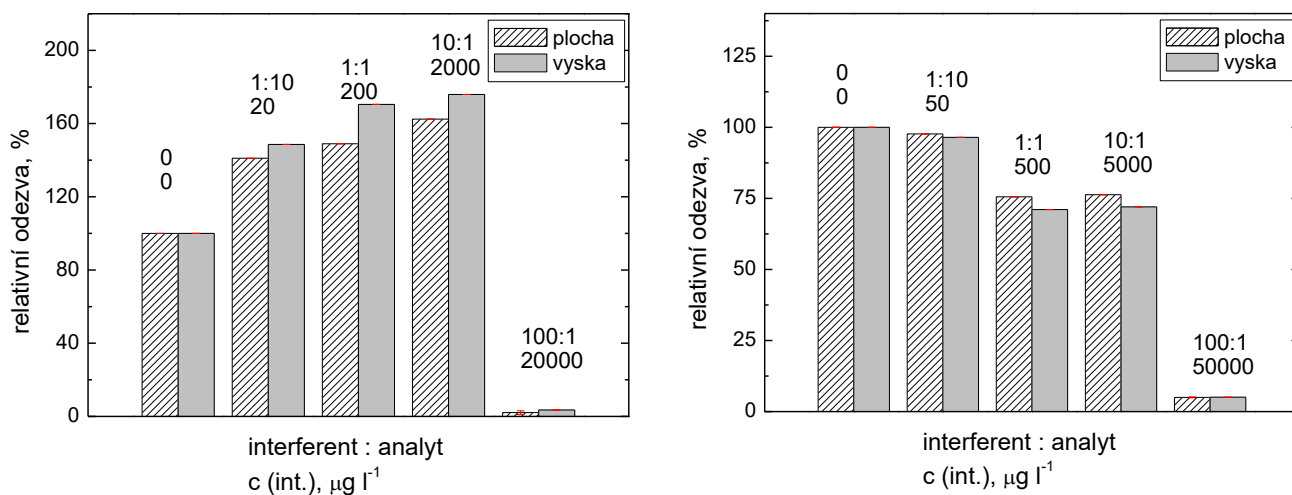
Vliv  $Fe^{2+}$  na stanovení  $Sb^{3+}$  (200 ppb) zobrazený na obr. 4.13 je až do koncentrace 2000 ppb zanedbatelný. Výkyvy signálu nepřesáhly 5 % jak pro výšku píku, tak pro jeho plochu. Výrazný pokles signálu byl zaznamenán u koncentrace  $Fe^{2+}$  20000 ppb. Plocha i výška píku klesly na 17 % původní hodnoty. Citlivost stanovení po dokončení měření klesla na 50 % původní hodnoty. Přetrvávající interferenci bylo nutné odstranit vyčištěním aparatury od nánosů nanočástic železa nebo  $Fe^{2+}$ , důležitým závěrem tohoto experimentu tedy je zjištění, že  $Fe^{2+}$  jsou ireverzibilním interferentem kontaminujícím aparaturu, který by ovlivnil i stanovení následujících vzorků.



Obr. 4.13 Vliv  $Fe^{2+}$  na plochu a výšku píku pro  $Sb^{3+}$  (200 ppb), odezvy jsou v relativních jednotkách, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1

Dle předchozí studie se  $Fe^{2+}$  řadí mezi modifikátory, které neovlivňují citlivost stanovení, toto tvrzení se tímto měřením potvrdilo [28].

Obr. 4.14 ukazuje porovnání vlivu  $Fe^{3+}$  na stanovení  $Sb^{3+}$  (200 ppb) a  $Sb^{5+}$  (500 ppb).  $Fe^{3+}$  výrazně zlepšují stanovení  $Sb^{3+}$ . Se stoupající koncentrací  $Fe^{3+}$  se zvyšuje velikost plochy i výšky píků až do koncentrace 2000 ppb, při této koncentraci dosahuje plocha píku 160 % a výška píku 175 % původní hodnoty. Dalším zvýšením koncentrace  $Fe^{3+}$  dojde k rapidnímu snížení signálů na 3 %. Citlivost na konci měření se v případě plochy píku zvýšila o 70 % a v případě výšky píku se zvýšila o 80 %, tedy byl opět pozorován permanentní vliv, ovšem tentokrát pozitivní. Oproti vlivu na  $Sb^{3+}$  je ovlivnění signálů  $Sb^{5+}$  minimální. Koncentrace  $Fe^{3+}$  (500 ppb a 5000 ppb) snižují signál na 75 %. Při dalším zvýšení koncentrace železitých iontů dochází ke snížení signálů na 5 % původní hodnoty. Zvýšení citlivosti na konci měření nepřesáhlo 5 %. Na rozdíl od  $Fe^{2+}$  způsobují  $Fe^{3+}$  trvalé interference jen pro jeden z oxidačních stavů antimonu. Zmíněný pozitivní vliv by ale mohl být využit pro cílené zvýšení účinnosti generování těkavých sloučenin antimonu.



Obr. 4.14 Vlevo: Vliv  $Fe^{3+}$  na plochu a výšku píku pro  $Sb^{3+}$  (200 ppb); Vpravo: Vliv  $Fe^{3+}$  na plochu a výšku píku pro  $Sb^{5+}$  (500 ppb), odezvy jsou v relativních jednotkách, měřeno za podmínek uvedených v Tab.3.1

Předchozí prováděná studie neprokázala vliv  $Fe^{3+}$  na stanovení antimonu [29]. Prováděné měření zaznamenalo pozitivní vliv  $Fe^{3+}$  pouze na stanovení  $Sb^{3+}$ .

## 5 Závěr

Byl zkoumán vliv osmi vybraných individuí na UV – fotochemické generování těžkých sloučenin antimonu z  $\text{Sb}^{3+}$  s detekcí atomovou fluorescenční spektrometrií. V případech, kdy byla očekávána nebo získána závislost potenciálně užitečná, např. došlo k významnému zvýšení odezvy, byl zkoumán vliv tří vybraných individuí také na stanovení  $\text{Sb}^{5+}$ . Konkrétní chemická individua byla původně vybrána na základě literární rešerše tak, aby zahrnovala všechny nejdůležitější skupiny interferentů. Výsledky se obvykle významně lišily pro oba zkoumané oxidační stavy antimonu.

Největší zlepšení citlivosti stanovení  $\text{Sb}^{3+}$  měl ion  $\text{Fe}^{3+}$ . Citlivost se zvýšila až o 80 %. Pozitivní efekt vykazoval také ion  $\text{Cl}^-$ . Naopak největším interferentem pro stanovení  $\text{Sb}^{3+}$  byl ion  $\text{Se}^{4+}$ , kde k výraznému snížení signálu docházelo u koncentrace 2000 ppb respektive desetinásobku koncentrace  $\text{Sb}^{3+}$ .  $\text{Fe}^{2+}$  se neprokázal jako významný interferent, ale vykazoval paměťový efekt.  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{NO}_3^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  měly na stanovení  $\text{Sb}^{3+}$  zanedbatelný vliv.

Na stanovení  $\text{Sb}^{5+}$  měl nejvíce pozitivní vliv ion  $\text{SO}_4^{2-}$  o koncentraci 500 ppb (1:1 s analytem), kdy došlo k zvýšení signálu o 70 %. Stejně jako u stanovení  $\text{Sb}^{3+}$  se jako největší interferent ukázal ion  $\text{Se}^{4+}$ , který při koncentraci 5000 ppb snížil signál na pouhých 20 % a další zvýšení koncentrace vedlo k poklesu signálu až na 4 %. Obecně lze říci, že interferenty o koncentraci 20000 ppb způsobovaly výrazné snížení signálů jak pro plochy píků, tak pro jejich výšky u obou iontů antimonu.

Cílem práce bylo prozkoumat vliv osmi vybraných individuí na stanovení trojmocného i pětímocného antimonu. Z důvodu nedostatku času (ovlivněno protiepidemickými opatřeními i neočekávaně prodlouženou stavbou v laboratoř) se nepodařilo prozkoumat vliv všech těchto látek na stanovení pětímocného antimonu, ale pouze užšího výběru z nich. Cíle práce tedy byly splněny pouze z větší části nikoliv úplně.

## Seznam odborné literatury

1. Filella, M., Belzile, N., Chen, Y.-W. (2002) Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Sci. Rev.* **57**, 125–76.
2. Li, J., Zheng, B., He, Y., Zhou, Y., Chen, X., Ruan, S., Yang, Y., Dai, C., Tang, L. (2018) Antimony contamination, consequences and removal techniques: A review. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **156**, 125–34.
3. dos Santos, G.S., Silva, L.O.B., Santos Junior, A.F., da Silva, E.G.P., dos Santos, W.N.L. (2018) Analytical Strategies for Determination and Environmental Impact Assessment of Inorganic Antimony Species in Natural Waters Using Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry (HG AFS). *J. Braz. Chem. Soc.* **29**, 185–90.
4. Habala, L., Valentová, J. (2019) Komplexy kovov v medicíne a farmácii - minulosť a súčasnosť I. *Ceska Slov. Farm. Cas. Ceske Farm. Spolecnosti Slov. Farm. Spolecnosti* **67**, 182–91.
5. Butcher, D.J. (2016) Atomic fluorescence spectrometry: A review of advances in instrumentation and novel applications. *Appl. Spectrosc. Rev.* **51**, 397–416.
6. Greenfield, S. (1995) Atomic fluorescence spectrometry: progress and future prospects. *TrAC Trends Anal. Chem.* **14**, 435–42.
7. Corns, W.T., Stockwell, P.B., Ebdon, L., Hill, S.J. (1993) Development of an atomic fluorescence spectrometer for the hydride-forming elements. *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 71–77.
8. Zhou, Z., Luo, H., Hou, X., Li, G., Li, K. (2004) Determination of arsenic in dinosaur skeleton fossils by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Microchem. J.* **77**, 29–35.
9. Liu, M., Ding, L., Liu, J., Mao, X., Na, X., Shao, Y. (2021) Fast and High Sensitive Analysis of Lead in Human Blood by Direct Sampling Hydride Generation Coupled with in situ Dielectric Barrier Discharge Trap. *Anal. Sci. Int. J. Jpn. Soc. Anal. Chem.* **37**, 321–27.
10. Pohl, P. (2004) Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry. *TrAC Trends Anal. Chem.* **23**, 87–101.

11. Long, Z., Luo, Y., Zheng, C., Deng, P., Hou, X. (2012) Recent Advance of Hydride Generation—Analytical Atomic Spectrometry: Part I—Technique Development. *Appl. Spectrosc. Rev.* **47**, 382–413.
12. Brockmann, A., Nonn, C., Golloch, A. (1993) New concept for hydride generation technique: electrochemical hydride generation. *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 397–401.
13. Oliveira, R.M. de, G. Borges, D.L. (2018) UV photochemical vapor generation of noble metals (Au, Ir, Pd, Pt and Rh): a feasibility study using inductively coupled plasma mass spectrometry and seawater as a test matrix. *J. Anal. At. Spectrom.* **33**, 1700–1706.
14. Oliveira, R.M., Soares, B.S., Borges, D.L.G. (2021) A simple dilute-and-shoot approach using UV photochemical vapor generation for the determination of iodine in alcoholic beverages by ICP-MS. *J. Food Compos. Anal.* **95**, 103655.
15. Novakova, E., Horova, K., Cervený, V., Hranicek, J., Musil, S. (2020) UV photochemical vapor generation of Cd from a formic acid based medium: optimization, efficiency and interferences. *J. Anal. At. Spectrom.* **35**, 1380–88.
16. Leonori, D., Sturgeon, R.E. (2019) A unified approach to mechanistic aspects of photochemical vapor generation. *J. Anal. At. Spectrom.* **34**, 636–54.
17. Sturgeon, R.E. (2017) Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **32**, 2319–40.
18. Sturgeon, R.E., Grinberg, P. (2012) Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation. *J. Anal. At. Spectrom.* **27**, 222–31.
19. Rybínová, M., Červený, V., Hraníček, J., Rychlovský, P. (2015) UV-fotochemické generování těžkých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod. *Chem. Listy* **109**, 930–37.
20. Kumar, A.R., Riyazuddin, P. (2010) Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry. *Trac-Trends Anal. Chem.* **29**, 166–76.

21. Casiot, C., Alonso, M.C.B., Boisson, J., Donard, O.F.X., Potin-Gautier, M. (1998) Simultaneous speciation of arsenic, selenium, antimony and tellurium species in waters and soil extracts by capillary electrophoresis and UV detection. *Analyst* **123**, 2887–93.
22. Zheng, C., Ma, Q., Wu, L., Hou, X., Sturgeon, R.E. (2010) UV photochemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. *Microchem. J.* **95**, 32–37.
23. Adámková, D., Červený, V., Hraníček, J., Nováková, E., Univerzita, K. (2020) Studium vlastností UV-fotochemického generování těkavých sloučenin antimonu.
24. Adámková, D. (2018) POROVNÁNÍ RŮZNÝCH PŘÍSTUPŮ KE STANOVENÍ ANTIMONU POMOCÍ ATOMOVÉ FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIE.
25. Ellison, S.L.R., Farrant, T.J., Barwick, V. (2009) *Practical statistics for the analytical scientist: a bench guide* (RSC Publishing, Cambridge, UK) 2nd ed.
26. Romanovskiy, K.A., Bolshov, M.A., Münz, A.V., Temerdashev, Z.A., Burylin, M.Yu., Sirota, K.A. (2018) A novel photochemical vapor generator for ICP-MS determination of As, Bi, Hg, Sb, Se and Te. *Talanta* **187**, 370–78.
27. Nováková, E., Rybínová, M., Hraníček, J., Rychlovský, P., Červený, V. (2018) Comparison of interference in chemical, electrochemical and UV-photochemical generation methods of volatile Se species. *J. Anal. At. Spectrom.* **33**, 118–26.
28. Rodriguez, Y., F. Tyson, J. (2006) Determination of antimony by atomic absorption spectrometry with flow injection hydride generation by a tetrahydroborate-form anion-exchanger. *J. Anal. At. Spectrom.* **21**, 757–62.
29. Guerra, M.B.B., Carapelli, R., Miranda, K., Nogueira, A.R.A., Pereira-Filho, E.R. (2011) Determination of As and Sb in mineral waters by fast sequential continuous flow hydride generation atomic absorption spectrometry. *Anal. Methods* **3**, 599–605.