

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Dominika Kostúrová

Interference při stanovení antimonu elektrochemickým generováním těkavých sloučenin
a atomovou fluorescenční spektrometrií

Interferences in Determination of Antimony by Electrochemical Generation of Volatile
Compounds and Atomic Fluorescence Spectrometry

Bakalářská práce

Vedoucí práce: RNDr Václav Červený, 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 dne 18. srpna 2021

Abstrakt

Antimon je vysoce toxický prvek, který se přirozeně i lidskou činností dostává do životního prostředí ve velmi malých koncentracích. Z tohoto důvodu je zapotřebí stanovovat jeho ultrastopové množství v různých vzorcích jako jsou například voda, půda a biologické materiály. Vzhledem k různorodosti matric takovýchto vzorků, je stanovení antimonu problematické, kvůli častým interferencím.

Cílem této bakalářské práce byl výzkum vlivů různých interferentů na stanovení antimonu elektrochemickým generováním těkavých sloučenin a atomovou fluorescenční spektrometrií.

Dohromady bylo změřeno 18 interferenčních závislostí při stanovení antimonitých a antimoničných iontů. Pro interferenční studii byly vybrány následující ionty SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Fe^{3+} , Fe^{2+} , As^{3+} , Se^{4+} a Bi^{3+} . Nejzajímavější průběh koncentrační závislosti ze všech interferentů měl ion As^{3+} , který by bylo možné využít jako vhodné aditivum pro zvýšení citlivosti stanovení antimonu.

Klíčová slova

Interference, antimon, atomová fluorescenční spektrometrie, elektrochemické generování těkavých sloučenin

Abstract

Antimony is a highly toxic element that enters the environment through natural processes and human activities as well. It is necessary to determine its ultra-trace amounts in various materials such as water, soil and biological samples. Due to the heterogeneity of sample matrices, the determination of antimony is problematic because of frequent interactions.

The aim of this work was to investigate the effects of various interferents on the determination of antimony by electrochemical generation of volatile compounds and atomic fluorescence spectrometry.

In total, 18 interference dependencies were measured in the determination of Sb(III) and Sb(V). The following ions were selected for the interference study: SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , NO_2^- , Fe^{3+} , Fe^{2+} , As^{3+} , Se^{4+} and Bi^{3+} . The As^{3+} ion had the most interesting course of all the interferents and could be used as a suitable additive to increase the sensitivity of antimony determination.

Key words

Interferences, antimony, atomic fluorescence spectrometry, electrochemical generation of volatile compounds

Poděkování

Zde bych chtěla poděkovat všem, kteří se podíleli na vzniku mé bakalářské práce.

Největší díky patří mému vedoucímu práce panu RNDr Václavu Červenému, Ph.D. za laskavý přístup, trpělivost a čas, který mi věnoval.

Dále bych ráda poděkovala své rodině, přátelům, spolužákům a mému příteli za podporu a pomoc při celém mém studiu.

1	ÚVOD	9
1.1	CÍL PRÁCE	9
2	TEORETICKÁ ČÁST	10
2.1	ANTIMON	10
2.2	METODY STANOVENÍ ANTIMONU	10
2.2.1	TITRAČNÍ STANOVENÍ ANTIMONU	10
2.2.2	ELEKTROCHEMICKÁ DETEKCE	11
2.2.3	OPTICKÉ METODY	11
2.2.4	SEPARAČNÍ METODY	12
2.3	ATOMOVÁ FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIE	12
2.3.1	EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘÁDÁNÍ	12
2.4	GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN	12
2.4.1	CHEMICKÉ GENEROVÁNÍ	13
2.4.2	ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ	13
2.4.3	UV-FOTOCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ (UV-PVG)	15
2.5	INTERFERENCE V ELEKTROCHEMICKÉM GENEROVÁNÍ HYDRIDŮ	15
2.5.1	ANIONTY SOLÍ MINERÁLNÍCH KYSELIN	16
2.5.2	PŘECHODNÉ KOVY	16
2.5.3	HYDRIDOTVORNÉ PRVKY	17
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	18
3.1	PŘÍSTROJE A MATERIÁL	18
3.2	CHEMIKÁLIE A ROZTOKY	19
3.3	APARATURA PRO ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ	20
3.3.1	PRŮTOKOVÁ GENERAČNÍ CELA	21
3.3.2	ZÁZNAM SIGNÁLU	22
3.4	EXPERIMENTÁLNÍ PODMÍNKY	23
3.5	STATISTICKÉ VYHODNOCENÍ VÝSLEDKŮ	24
3.5.1	VYHODNOCENÍ INTERFERENCE STUDIE	25
4	VÝSLEDKY A DISKUZE	27
4.1	DOBA DÁVKOVÁNÍ	27
4.2	KALIBRACE PRO PLÁN INTERFERENCE STUDIE	27
4.3	INTERFERENCE STUDIE	29
4.3.1	ANIONTY SOLÍ MINERÁLNÍCH KYSELIN	31
4.3.2	PŘECHODNÉ KOVY	38
4.3.3	HYDRIDOTVORNÉ PRVKY	42
5	ZÁVĚR	49
6	INFORMAČNÍ ZDROJE	50

Seznam zkratk a symbolů

AdSV	Adsorpční stripping voltametrie (Adsorptive Stripping Voltametry)
AFS	Atomová fluorescenční spektrometrie (Atomic Fluorescence Spectrometry)
Anolyt	Roztok smáčeující anodu
CPE	Extrakce s využitím zákalu micelárních roztoků (Extraction Using the Cloud Point of Micellar Solutions)
DPASV	Diferenční pulzní anodická rozpouštěcí analýza (Differential Pulsed Anodic Stripping Voltammetry)
EDL	Bezelektroková výbojka (Electrodeless Discharge Lamp)
EcHG	Elektrochemické generování hydridů (Electrochemical Hydride Generation)
FAAS	Plamenová atomovou absorpční spektrometrie (Flame Atomic Absorption Spectrometry)
GC	plynová chromatografie (Gas Chromatography)
HG	Generování hydridů (Hydride Generation)
HG –AAS	Atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridům (Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation)
HPLC – HG – AFS	Vysokoučinná kapalinová chromatografie spojená s atomovou fluorescenční spektrometrií založena na generování hydridů (High-Performance Liquid Chromatography Coupled to Atomic Fluorescence Spectrometric Based On Hydride Generation)
CHG	Chemické generování hydridů (Chemical Hydride Generation)
ICP – MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry)
Katolyt	Roztok smáčeující katodu

LOD	Mez detekce (Limit of Detection)
LOQ	Mez stanovitelnosti (Limit of Quantitation)
PSA	Chronopotenciometrická rozpouštěcí analýza (Potentiometric Stripping Analysis)
RSD	Relativní směrodatná odchylka (Relative Standard Deviation)
SPE – HG – ETAAS	Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací založenou na generování hydridů spojenou s extrakcí na pevné fázi (Atomic Absorption Spectrometry with Electrothermal Atomization Based On Hydride Generation Coupled with Solid Phase Extraction)
Superlampa®	Výbojka s vysokou září
UV-PVG	UV-fotochemické generování těkavých sloučenin (UV-Photochemical Vapour Generation)

1 Úvod

Obsah antimonu bývá sledován ve slitinách, rudách, ze kterých se vyrábí, dále ve složkách životního prostředí, jako je pitná a odpadní voda, a také v živých organismech, pro které může být antimon nad určitou koncentrací toxický. Stanovení nízkých koncentrací antimonu právě ve složkách životního prostředí a v živých organismech bývá problematické vzhledem ke složitosti a různorodosti matric takovýchto vzorků, jelikož stopová a ultrastopová analýza bývá často ovlivňována interferenty.

1.1 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je výzkum vlivu vybraných chemických individuí na výsledek stanovení antimonu elektrochemickým generováním těkavých sloučenin a atomovou fluorescenční spektrometrií.

Na základě literární rešerše byly vybrány látky, které se obvykle vyskytují ve vzorcích a jejichž vlivy jsou v odborné literatuře obvykle popisovány, i když třeba ne konkrétně pro tento způsob stanovení a pro antimon, tedy pro uvedenou kombinaci technik a iontů sledovaného prvku.

2 Teoretická část

2.1 Antimon

Antimon je toxický stříbřitě bílý kov přirozeně se vyskytující v zemské kůře, a to ve čtyřech mocnostvích. Do životního prostředí se může dostávat např: zvětráváním hornin a sopečnou činností. K znečištění životního prostředí antimonem však přispívá i lidská činnost.

Průmyslově se antimon využívá k výrobě polovodičů, infračervených detektorů, diod a dále je přimícháván do slitin pro další použití. Různé sloučeniny antimonu se pak využívají k výrobě např. výbušnin, pigmentů, rubínového skla, ale také k výrobě léčiv proti parazitárním onemocněním Schistosomóze a Leishmanióze [1].

Jak již bylo zmíněno, jedná se o toxický prvek, jehož toxicita závisí na oxidačním stavu [2]. Perorální expozice představuje překvapivě nižší riziko otravy než inhalace. To je pravděpodobně dáno tím, že koncentrace antimonu v pitné vodě a potravinách je nižší, než jeho koncentrace ve vodě povrchové nebo v ovzduší [3].

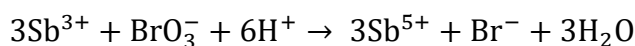
2.2 Metody stanovení antimonu

Z důvodu stanovení stopových (ppm) až ultrastopových (ppb, ppt, ppq) koncentrací antimonu, je třeba používat metody atomové spektrometrie, jako je třeba atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – MS). Tato práce je zaměřena na stanovení antimonu pomocí atomové fluorescenční spektrometrie za účelem systematického základního výzkumu prováděného v laboratoři atomové spektrometrie katedry analytické chemie PřF UK.

Toto však nejsou jediné způsoby stanovení antimonu, a ne ve všech případech stanovujeme pouze stopová množství. Antimon můžeme dále stanovovat také např. titračně, separačními metodami, elektrochemickými a optickými metodami.

2.2.1 Titrační stanovení antimonu

Antimon lze stanovit pomocí odměrného roztoku KBrO_3 v kyselém prostředí HCl . Reakce probíhá podle následujíc rovnice:

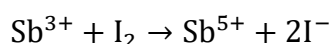


V průběhu reakce mohou vznikat sraženiny $\text{SbCl}(\text{O})$, při nedostatku vody nebo $\text{Sb}_4\text{Cl}_2(\text{O}_5)$ při nadbytku vody, které narušují stanovení. Těmto nežádoucím reakcím lze zabránit přidáním kyseliny vinné a dojde k převedení antimonu do vinanového komplexu.

Jako indikátor lze použít methylooranž, který při titraci způsobuje barevnou změnu z oranžové do odbarvení. Roztok musí být před titrací povařen a titrován za horka, jinak dochází k pomalé bromaci indikátoru a může dojít k přetitrování a vzniku Br_2 podle rovnice:



Dalším titračním činidlem, kterým lze stanovit antimon je I_2 . Reakce probíhá podle rovnice:



I zde, stejně jako u bromatometrie, zabráníme hydrolyze antimonu přidáním kyseliny vinné. Jako indikátor se používá škrobový maz.

Reakce zde probíhá v mírně alkalickém prostředí s pH okolo 8. V kyselém prostředí dochází k opačné reakci, kdy pětimocný antimon oxiduje jodid na jod. Naopak při silně alkalickém pH dochází k disproportionaci jodu a není možné použít škrobový maz [4,5].

2.2.2 Elektrochemická detekce

Pro stanovení antimonu byly vyvinuty různé voltametrické metody.

Nejčastější metoda je diferenční pulzní anodická rozpouštěcí voltametrie (DPASV). Dalšími metodami jsou například chronopotenciometrická rozpouštěcí analýza (PSA) a adsorpční stripping voltametrie (AdSV) [6–8].

2.2.3 Optické metody

Další způsob stanovení antimonu je pomocí optických metod jako jsou například: atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů (HG – AAS), atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací a generováním hydridů spojená s extrakcí na pevné fázi (SPE – HG – ETAAS), extrakce s využitím zákalu micelárních roztoků (CPE) s plamenovou atomovou absorpční spektrometrií (FAAS) a separace technikou disperzní kapalinové extrakce se stanovením FAAS [7].

2.2.4 Separační metody

Separační metody používané ke stanovení antimonu jsou například: vysokoúčinná kapalinová chromatografie spojená s atomovou fluorescenční spektrometrií založená na generování hydridů (HPLC – HG – AFS), extrakce a chromatografická separace po přidání známého množství izotopu ^{123}Sb ke vzorku, ICP – MS a plynová chromatografie (GC) [7].

2.3 Atomová fluorescenční spektrometrie

Atomový fluorescenční spektrometr (AFS) je optická metoda, která je založena na absorpci intenzivního primárního záření ze zdroje (např. Superlampy®) a tím dochází k excitaci volných atomů stanovovaného prvku v plynném skupenství. Následně dochází k jejich deexcitaci na základní energetickou hladinu a uvolnění přebytečné energie opět ve formě elektromagnetického záření. Intenzita fluorescenčního záření je za určitých podmínek úměrná množství atomů stanovovaného prvku v objemu roztoku vzorku.

Jedná se o metodu vhodnou ke kvantitativní i kvalitativní analýze.

2.3.1 Experimentální uspořádání

Atomový fluorescenční spektrometr se skládá ze zdroje záření, pomocné optiky (např. filtru), a detektoru záření. Zdrojem primárního záření může být výbojka s dutou katodou, častěji však výbojka s vysokou září (Superlampa®) nebo bezelektrodová výbojka (EDL). Detektor (nejčastěji fotonásobič s nízkým temným proudem) umístěný nejčastěji kolmo na dráhu paprsku primárního elektromagnetického záření převede sekundární – fluorescenční záření emitované atomy stanovovaného prvku na měřitelný elektrický proud, který vyjadřuje vyhodnotitelný signál v podobě intenzity fluorescence.

2.4 Generování těkavých sloučenin

Jedná se o metodu, kdy dochází k převodu stanovovaného prvku na těkavou sloučeninu. Nejčastěji generované sloučeniny jsou hydridy arsenu, antimonu, bismutu, selenu, teluru, germania, cínu a olova. Jedná se tedy o prvky čtvrté, páté a šesté hlavní skupiny periodické tabulky [9]. Podstatnou výhodou generování hydridů (HG) je

oddělení těkavé sloučeniny od matrice (nejčastěji kapalné), což má za následek snížení interferencí, zvýšení citlivosti, ale také možnost prekoncentrace analytu [10].

V současné době se hojně využívají tři způsoby generování: chemické, elektrochemické a UV-fotochemické.

2.4.1 Chemické generování

Chemické generování hydridů (CHG) je nejčastěji používané generování. Jako redukční činidlo se většinou používá tetrahydroboritan sodný rozpuštěný v roztoku hydroxidu sodného. Toto činidlo funguje jako zdroj vodíku pro chemickou reakci vzniku hydridu příslušného kovu, je však velmi drahé a v roztoku nestabilní, proto je nutné ho připravovat vždy čerstvé, a při jeho nedostatečné čistotě se odezvou pro slepý pokus projeví jeho nežádoucí kontaminace [11,12].

2.4.2 Elektrochemické generování

Elektrochemické generování hydridů (EchG) se skládá ze čtyř po sobě jdoucích kroků:

1. Difuze analytu z roztoku na povrch katody
2. Redukce do elementárního stavu a usazování na povrchu katody
3. Vznik hydridů
4. Difuze hydridů do roztoku [13]

Vznik hydridů probíhá podle přepětí vodíku materiálu katody dvěma mechanismy: elektrokatalytickým nebo elektrochemickým. V případě nízkého přepětí vodíku na platinové, stříbrné nebo zlaté katodě, se na povrchu vytvoří vodíkové atomy, které reagují s analytem v redukovaném stavu. Tento mechanismus se nazývá elektrokatalytický.

Naopak elektrochemický mechanismu se uplatňuje u katody s vysokým přepětím vodíku, kde se nejprve na katodě deprotonizuje oxoniový kation a poté se redukuje příslušný hydridotvorný prvek na povrchu katody. Následně deprotonizovaný oxoniový kation reaguje s hydridotvorným prvkem za vzniku hydridu [14].

Výhodou oproti CHG je, že vodík vzniká v elektrolytickém článku redukcí čistých minerálních kyselin z roztoků, kterými prochází elektrický proud. Redukčním činidlem jsou tedy elektrony vznikající na katodě. Při tomto generování není tedy nutné používat

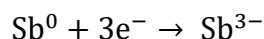
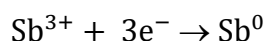
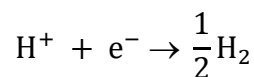
tetrahydroboritan sodný a s tím odpadají i problémy spojené s jeho použitím [1,3,4]. Uvádí se, že u EcHG je pozorován nižší interferenční vliv než u CHG [15].

Nejvýznamnější částí aparatury EcHG je elektrolytická cela. Typově se dělí na bezmembránové cely [16], tubulární cely [9], a tenkovrstvé cely [7,8].

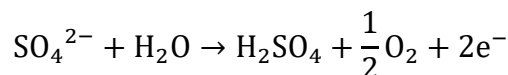
Nejčastěji používané cely jsou tenkovrstvé průtokové cely, které jsou složeny z katodového a anodového prostoru. Těmito prostory proudí v katodové části katodový roztok (katolyt), v anodové části anodový roztok (anolyt). Tyto části generátoru bývají od sebe oddělené iontově výměnnou membránou, skleněnou fritou nebo keramickou porézní trubicí, aby nedošlo k promíchání obou roztoků. Cely jsou většinou vyrobené z plexiskla a anodová i katodová část jsou k sobě většinou připevněny šrouby a utěsněny teflonem [9].

Důležitou roli hraje materiál katody. Katoda by měla být inertní, mít co největší povrch, neměla by ovlivňovat reakce probíhající na jejím povrchu a měla by poskytovat vysokou účinnost generování. Katoda může být vyrobena z různých forem uhlíku, platiny, olova, stříbra, zlata, kadmia a molybdenu. Volba materiálu záleží na analytickém problému. Nejpoužívanějším materiálem jsou různé formy uhlíku a olova [19].

Reakce probíhající na katodě:



Reakce na anodě:



2.4.3 UV-fotochemické generování (UV-PVG)

V této metodě hraje důležitou roli jak UV záření, tak i nízkomolekulární organické kyseliny, které jsou prekurzory radikálů potřebných k tvorbě těkavých sloučenin. Dochází k ozařování roztoků organických kyselin a analytů UV zářením a tím ke vzniku těkavých sloučenin příslušného prvku [20]. Za určitých podmínek jsou těkavými produkty převážně hydridy, za jiných třeba karbonyly, alkylsubstituované specie nebo někdy i nanočástice kovů [21].

2.5 Interference v elektrochemickém generování hydridů

I přestože generování hydridů podstatně snižuje výskyt interferencí, stále může docházet k nespektrálním interakcím v kapalně a plynné fázi. Každý ze způsobů generování těkavých sloučenin je vůči některým interferencím odolnější, vůči jiným naopak méně robustní. Konkrétně v EchHG jsou nejvýznamnější tři druhy interferencí: pasivace elektrody, kompetice redukovatelných látek o místo na povrchu katody a vedlejší reakce v kapalně fázi [10].

Interference v kapalně fázi zahrnují rozklad hydridů koloidními kovy, které vznikly redukcí, a interference na povrchu katody zahrnují soupeření o redukční místa na katodě. Pokud dochází k usazování pevných látek na povrchu katody, má to za následek změnu přepětí vodíku a tím snížení účinnosti EchHG [10,12].

Vlivy různých interferujících látek je složité rozdělit do kategorií vzhledem k rozdílným podmínkám měření. Těmito podmínkami jsou koncentrace analytu a interferentu, materiál použité katody a způsob zavádění vzorku do systému. Při porovnání

výsledků několika autorů je však patrné, že největší vliv má především materiál katody [13].

Důležitou roli při stanovení antimonu hraje také jeho oxidační stav, který způsobuje rozdíly v citlivosti stanovení zejména chemickým generováním hydridů. Sb^{3+} produkuje stiban rychleji, s vyšším výtěžkem a v širším rozsahu pH roztoku vzorku než Sb^{5+} [22]. UV-PVG je v tomto směru robustnější a za nejodolnější je označováno právě EcHG [9].

2.5.1 Anionty solí minerálních kyselin

Do této skupiny interferentů byly vybrány ionty SO_4^{2-} , Cl^- , NO_2^- , a NO_3^- .

Silné oxidanty jako například NO_3^- a Cl_2 mohou narušit generování hydridů tím, že oxidují analyty do oxidačního stavu, ze kterého není možné generování hydridů nebo oxidují dokonce meziprodukty či produkty reakce. U NO_3^- je očekáván větší interferenční efekt [13].

2.5.2 Přechodné kovy

Jako zástupci skupiny přechodné kovy byly pro tuto interferenční studii vybrány ionty Fe^{3+} a Fe^{2+} .

Standardní redoxní potenciály reakcí podílejících se na elektrochemické tvorbě stibanu ($E_{\text{SbO}^+/\text{Sb}}^0 = 0,15\text{V}$; $E_{\text{Sb}/\text{SbH}_3}^0 = -0,51\text{V}$) a potenciály interferujícího iontu ($E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}}^0 = -0,04\text{V}$; $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{V}$) dokládají, že za podmínek tvorby stibanu je možná i redukce Fe^{2+} a Fe^{3+} na Fe^0 . Je tedy možné, že dochází k redukci železa na povrchu katody, což vede k její pasivaci a ke snížení účinnosti generování. Dále je také možné, že se tvoří koloidní forma kovu podél katodového prostoru a dochází k rozkladu vzniklého hydridu. Oba tyto děje mohou vést k obvykle pozorovanému poklesu signálu [10,15].

Zároveň je očekáván větší interferenční vliv Fe^{3+} ve spojení se stanovením Sb^{3+} než u interferentu Fe^{2+} kvůli pravděpodobnosti vzniku sloučeniny Fe-Sb. Při poměru 1:5 ($\text{Sb}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$) dochází k úplnému potlačení signálu (podle [15]). Další zdroje uvádějí, že při poměru 1:100 ($\text{Sb}^{3+}:\text{Fe}^{3+}$) bylo pozorováno 60% až úplné potlačení signálu samozřejmě v závislosti na materiálu katody [3]. V případě Fe^{2+} je očekáváno snížení signálu o přibližně 60 % při poměru koncentrací 1:5, ale podle jiných autorů při poměrech 1:1;

1:10 a 1:100 došlo ve všech případech k poklesu signálu na 20 – 30 % původní velikosti signálu bez interferentu [2,12]. Uvedené výsledky však byly získány za jiných experimentálních podmínek. Zejména se jedná o jiný materiál katody, což podle všeho vede k výrazně odlišným výsledkům.

Dá se tedy předpokládat, že vliv Fe^{3+} bude větší, než vliv Fe^{2+} a dále, že oba tyto interferenty budou snižovat signál antimonu, ale o kolik procent záleží především na materiálu katody.

2.5.3 Hydridotvorné prvky

Mechanismus interference hydridotvorných prvků lze zařadit do kategorie interferencí, které probíhají v kapalně i v plynné fázi [15].

Hydridotvorné prvky, stejně jako kovové ionty, interferují s těkavými formami antimonu. U některých interferentů dochází k jejich redukci. Tyto redukované interferenty poté soutěží na katodě s redukovanými ionty antimonu. Další mechanismus interference může být způsoben depozicí redukovaných forem interferentu na povrchu elektrody. Ovšem vzhledem k malým koncentracím není pravděpodobné, že by došlo k modifikaci celého povrchu elektrody, ale může dojít pouze k lokální změně. Následkem obou těchto procesů je bránění procesu tvorby hydridů antimonu [3]. Předpokládá se tedy, že dojde k poklesu signálu při stanovení antimonu.

Podle některých autorů došlo v kombinaci As^{3+} s antimonem k navýšení signálu. Interferent As^{3+} v poměru 1:10 ($\text{Sb}^{3+}:\text{As}^{3+}$) způsobil navýšení signálu o 40 %. Při dalším navýšení na 1:100 nebyla pozorována změna oproti signálu bez interferentu a při dalším navýšení na 1:1000 došlo k poklesu o 23 % [17].

Dalším interferentem byl Se^{4+} , který v poměrech 1:10, 1:100 a 1:1000 ($\text{Sb}^{3+}:\text{Se}^{4+}$) snižoval signál Sb^{3+} o 28, 46 a nakonec 50 % [23].

Posledním prozkoumaným interferentem této skupiny byl ion Bi^{3+} . Na základě literární rešerše bylo předpokládáno, že signál antimonu při poměru koncentrací 100:1 ($\text{Bi}^{3+}:\text{Sb}^{3+}$) bude téměř nezměněn oproti signálu antimonu bez interferentu.

3 Experimentální část

3.1 Přístroje a materiál

Byly použity následující přístroje a materiál:

- Atomový fluorescenční spektrometr PSA Millenium Excalibur (PS Analytical UK)
 - Skleněný hydrostatický separátor fází s přepadem (PS Analytical UK)
 - Čerpací a spojovací hadičky (TYGON[®], USA) s různými vnitřními průměry
 - Sb – Superlampa[®] (Photron, Australia)
 - digitální průtokoměry typu mass flow controller (Cole – Parmer, USA.) k měření rychlosti průtoku nosného plynu a vodíku, rozsah 0 - 200 ml·min⁻¹
- Průtoková plexisklová elektrochemická cela vlastní výroby s katodovým i anodovým prostorem stejných rozměrů (4×3×100 mm); elektrody: katoda – olověný drát (průměr 2 mm a aktivní povrch 628 mm²), anoda – platinový plíšek (aktivní povrch 65,2 mm²); iontově vodivá membrána Nafion[®] 117 (Sigma – Aldrich, USA)
- laboratorní programovatelný lineární zdroj konstantního proudu (M TECH, Taiwan)
- Teflonové[®] těsnicí pásy (100% PTFE, 12×0,1 mm a 19×0,2 mm)

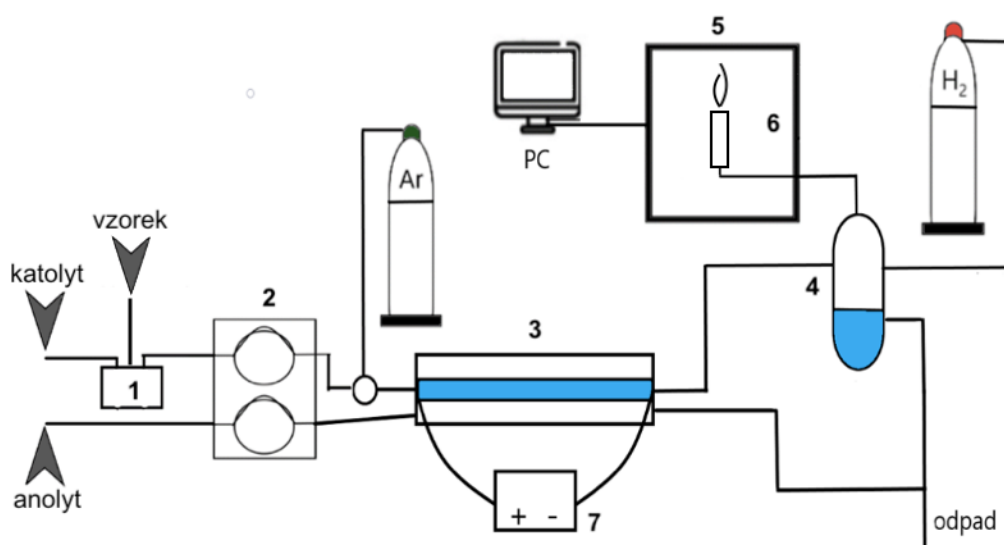
3.2 Chemikálie a roztoky

- Zásobní roztok Sb^{3+} byl připraven z pevného Sb_2O_3 (99,99 %, Sigma – Aldrich, USA) rozpuštěním v 46% NaOH bez uhličitanu za horka v ultrazvukové lázni a doplněním katodovým roztokem (vodný roztok HCl o koncentraci $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- Zásobní roztok Sb^{5+} byl připraven z pevného Sb_2O_5 (99,995 %, Sigma – Aldrich, USA) v 46% NaOH bez uhličitanu za horka v ultrazvukové lázni a doplněním katodovým roztokem (vodný roztok HCl o koncentraci $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)
- Roztoky Sb^{3+} a Sb^{5+} pro kalibrace a interferenční studii byly připravovány ředěním zásobních roztoků
- Pro elektrochemické generování byly připraveny roztoky:
 - Katodový roztok HCl (34 – 37 %, Analpure[®], Česká republika) o koncentraci $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
 - Anodový roztok H_2SO_4 čistoty p.a. (95%, Analytika. Spol s.r.o., Česká republika)
- Pro interferenční studii byly pro roztoky použity:
 - KCl čistoty p.a. (Sigma – Aldrich, USA)
 - Na_2SO_4 bezvodý čistoty p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
 - NaNO_3 čistoty p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
 - NaNO_2 čistoty p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
 - $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ čistoty p.a. (Chemapol, Česká republika)
 - $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ čistoty p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
 - $\text{Na}_2\text{SeO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ čistoty p.a. (Fluka, Německo)
 - As_2O_3 (A.R. Grade, Anglie)
 - Bi v 5 % HNO_3 (v/v) ($1000 \pm 2 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, Astasol[®], Česká republika)

3.3 Aparatura pro elektrochemické generování

Na Obr. 3.1 je schematicky znázorněna aparatura pro elektrochemické generování těkavých sloučenin antimonu. Roztoky katolytu a anolytu byly nasávány do hadiček pomocí peristaltických pump. Čerpací rychlost byla nastavena na $2,2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Vzorek antimonu byl dávkován po dobu 30 sekund pomocí přepínacího ventilu do proudu roztoku HCl. Roztoky dál pokračovaly do elektrochemické cely. Roztok HCl byl vháněn do katodového prostoru elektrochemické cely a roztok H_2SO_4 do anodového prostoru. Do katodového prostoru cely byl také vháněn argon jako inertní nosný plyn o průtokové rychlosti $130 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Nosný plyn unáší vznikající hydridy z cely, aby nedošlo k jejich opětovnému rozpuštění a dalším interakcím v roztoku. Elektrochemická cela byla připojena ke zdroji elektrického proudu, který byl nastaven na 1,2 A (reálný proud odpovídal hodnotě 1,162 A) a vkládané napětí bylo cca 5 V. V separátoru fází byla oddělena těkavá sloučenina antimonu a ostatní plyny od kapalné fáze a byla unášena společně s přidávaným H_2 (o průtokové rychlosti $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$) do atomizátoru.

Detekce AFS probíhala v argon-vodíkovém difúzním plamenu. Sušícím plynem byl dusík o průtokové rychlosti přibližně $2 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$.



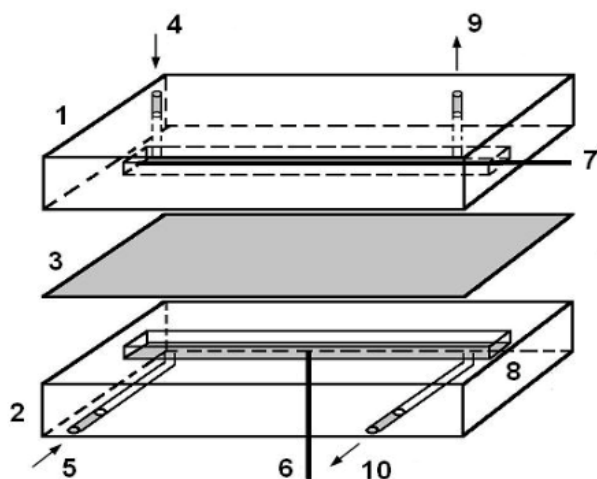
Obr. 3.1 Schéma aparatury pro elektrochemické generování těkavých sloučenin s AFS detekcí; převzato a upraveno z [24].

1 – dávkovací ventil, 2 – peristaltická pumpa, 3 – průtoková generační cela, 4 – separátor fází, 5 – detektor, 6 – atomizátor, 7 – zdroj napětí

3.3.1 Průtoková generační cela

Elektrochemická cela byla vyrobena přímo v laboratoři a je znázorněna na Obr. 3.2. Skládá se ze dvou plexiskel, do kterých byla vyříznuta drážka. Do katodového prostoru byl vložen olověný drát, který na jedné straně prochází skrz plexisklo a tato část drátu, která vychází ven, slouží k přichycení kabelu ze zdroje napětí. Do anodového prostoru byl vložen platinový plíšek, který byl uprostřed spojen s měděným drátem procházejícím plexisklem ven a tato část měděného drátu slouží opět k přichycení druhého kabelu ze zdroje konstantního elektrického proudu.

Oba prostory byly odděleny iontově vodivou membránou (Nafion® 117) a prostor kolem byl utěsněn teflonovými páskami, aby nedošlo k protékání kapaliny a úniku plynu ven z cely. Obě části plexiskel byly spojeny pomocí šesti šroubů.

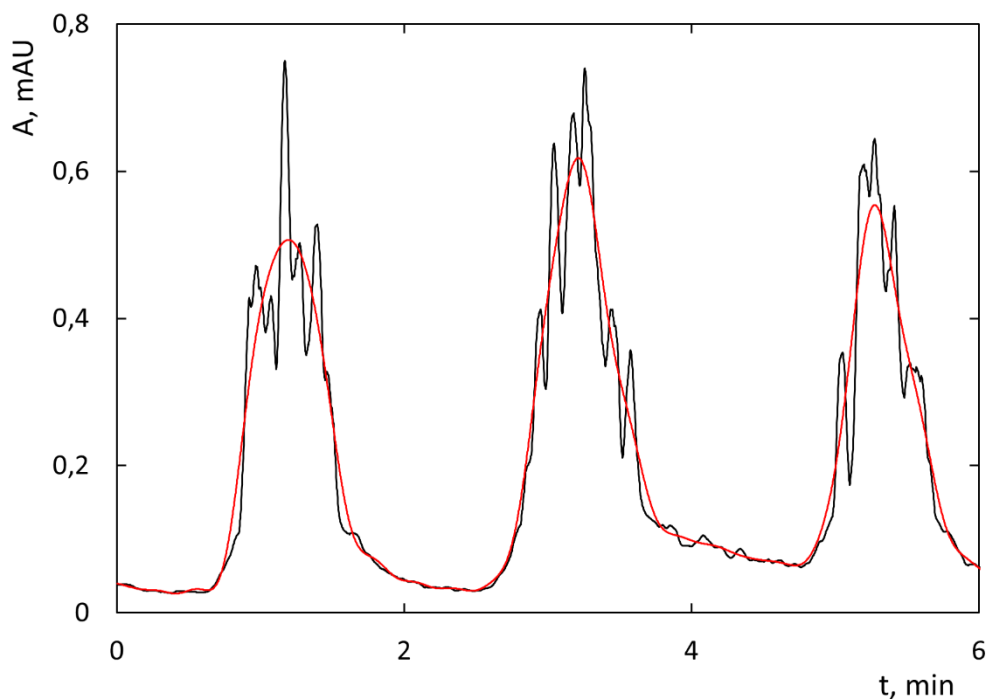


Obr. 3.2 Schéma elektrochemické cely; převzato a upraveno z [24].

1 – plexisklo – katodová část, 2 – plexisklo – anodová část, 3 – Nafionová membrána, 4 – přívod katolytu, 5 – přívod anolytu, 6 – anoda, 7 – katoda, 8 – anodový prostor, 9 – odvod do separátoru fází, 10 – odvod do odpadu

3.3.2 Záznam signálu

Ovládací software AFS neumožňuje pracovat se záznamem signálu. Umí sice vyhodnotit výšku i plochu signálu automaticky, ale výrobcem definované volitelné hodnoty časového okna nebyly pro vyhodnocení signálu vhodné. Z tohoto důvodu byl využit externí software „Záznam HPLC“ vytvořený v laboratoři v grafickém prostředí LabView (National Instruments, USA), který umožňuje získání záznamu v podobě tabulky číselných hodnot, které byly následně zpracovány pomocí programů Microcal Origin 6.0 a MS Office Excel. Nevýhodou tohoto programu však je vyšší šum při měření, a proto je nutné každý záznam vyhladit, aby bylo možné vyhodnotit výšku i plochu píku. Vyhlazení šumu z linie signálu však také vedlo ke snižování vrcholu píku. Z tohoto důvodu není vyhodnocení záznamu přesné a všechny výsledky jsou tak zatíženy přibližně stejnou chybou. Příklad záznamu před vyhlazením a po vyhlazení je na Obr. 3.3.



Obr. 3.3 Záznam měření vzorku Sb^{3+} o koncentraci 100 ppb. Černá křivka ukazuje reálný záznam z měření. Červenou křivkou je vyznačeno vyhlazení původního záznamu pro vyhodnocení (integraci).

3.4 Experimentální podmínky

Podmínky pro experiment byly použity z bakalářské práce Dominiky Adámkové [25]. Tyto podmínky jsou vypsány v Tab. 3.1.

Tab. 3.1 Souhrn optimálních podmínek pro EchHG – AFS (převzato z [25])

Parametr	Optimální hodnoty
Průtoková rychlost Ar ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	130
Průtoková rychlost H_2 ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	40
Generační proud (A)	1,2
Koncentrace HCl ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) v katolytu	0,5
Koncentrace H_2SO_4 ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) v anolytu	2
Průtoková rychlost roztoků ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	2,2

Z uvedené práce byly převzaty téměř všechny již optimalizované podmínky měření. Z důvodu nedostupnosti původního dávkovacího ventilu však bylo nutné použít jiný způsob dávkování vzorku, jehož objem byl odměřován při konstantní průtokové rychlosti nasávané kapaliny časově jako doba přepnutí třicestného ventilu atomového fluorescenčního spektrometru.

3.5 Statistické vyhodnocení výsledků

Z hodnot získaných opakovaným měřením byl vypočten průměr (v případě $n > 7$), nebo medián (v případě $n < 7$), a směrodatná odchylka výběru podle vzorce

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

kde n je počet měření a x_i naměřená hodnota při i -tém měření.

V grafu je střední hodnota znázorněna bodem a směrodatná odchylka pomocí chybových úseček, v jejichž středu je právě bod střední hodnoty.

Relativní směrodatná odchylka (RSD) byla vypočtena pomocí vzorce

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

kde s je směrodatná odchylka a \bar{x} je střední (průměrná) hodnota a vyjadřuje opakovatelnost měření. Hodnoty pro tento výpočet byly získány opakovaným měřením téhož vzorku nacházejícího se ve středu měřitelného rozsahu koncentrací. Měření bylo provedeno 10×.

Hodnoty pro výpočet meze detekce (LOD) a meze stanovitelnosti (LOQ) byly získány opakovaným měřením nejnižší koncentrace analytu, při které bylo ještě možné zaznamenat signál. Měření bylo provedeno 10×.

LOD je nejnižší koncentrace analytu, kterou lze ještě spolehlivě prokázat. Ze získaných hodnot lze LOD vypočítat pomocí vzorce

$$\text{LOD} = \frac{\bar{x} + (3 \cdot s)}{a},$$

kde \bar{x} je průměrná hodnota koncentrace při i -tém měření, s je směrodatná odchylka koncentrace a a je směrnice kalibrační závislosti.

LOQ je nejnižší koncentrace analytu, kterou lze s definovanou přesností ještě spolehlivě stanovit. Výpočet se provádí pomocí vzorce

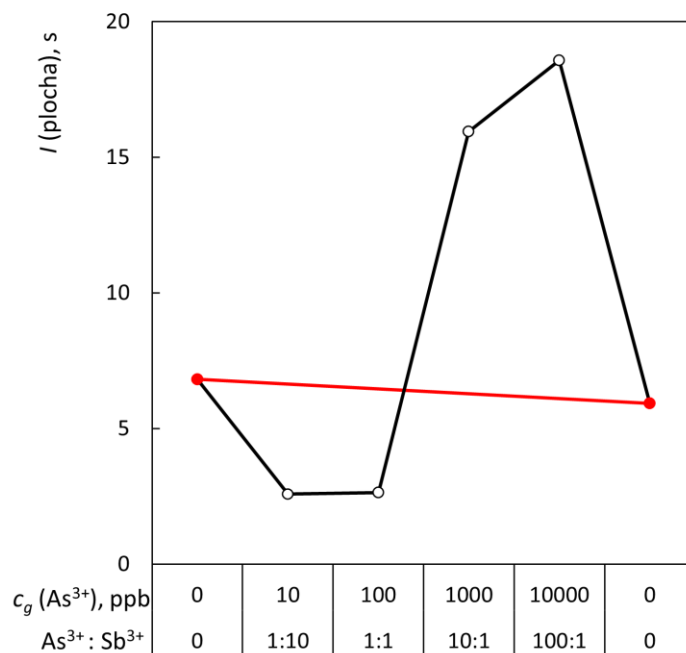
$$\text{LOQ} = \frac{\text{LOD}}{3} \cdot 10,$$

kde LOD je mez detekce.

3.5.1 Vyhodnocení interferenční studie

Vzorky byly měřeny v pořadí koncentrací interferentu 0; 10; 100; 1000; 10000 a opět 0 ppb. Koncentrace antimonu byla ve všech vzorcích 100 ppb pro obě mocnosti. Po měření všech vzorků s interferentem byl roztok bez přídavku interferentů změřen znovu, aby byla vyloučena kontaminace aparatury a zároveň byl zohledněn případný pokles citlivosti stanovení antimonu pro následující měření. Takto byly odhalovány případné paměťové efekty. Všechny vzorky byly proměřeny 3× za sebou a výsledky statisticky zpracovány.

Byla sestavena rovnice přímky závislosti plochy signálu na pořadí vzorků pro měření antimonu bez přídavku interferentů. Z výsledné rovnice, pomocí pořadí měření vzorků bez i s interferenty, byl vypočten teoretický signál vzorků v této posloupnosti (100 %), ke kterému byl skutečně naměřený signál v přítomnosti interferentu vztahován. Byl vypočten procentuální poměr nárůstu nebo poklesu signálu vzorků s interferenty a tyto poměry byly vyneseny do grafů. Grafické znázornění tohoto způsobu vyhodnocení je na Obr. 3.4. Stejně vyhodnocení bylo provedeno i pro výšku signálu všech interferentů.



Obr. 3.4 Grafické vyjádření způsobu vyhodnocení interferenční studie. Podmínky měření shrnuty v Tab. 3.1 Doba dávkování vzorku byla 30 s. Použitý vzorek Sb^{3+} 100 ppb s As^{3+} . Červená přímka označuje velikost plochy píku Sb^{3+} o koncentraci 100 ppb bez interferentu se zohledněním poklesu citlivosti stanovení antimonu. Černá křivka naznačuje změnu velikosti plochy píku při navyšování koncentrace interferentu (As^{3+}).

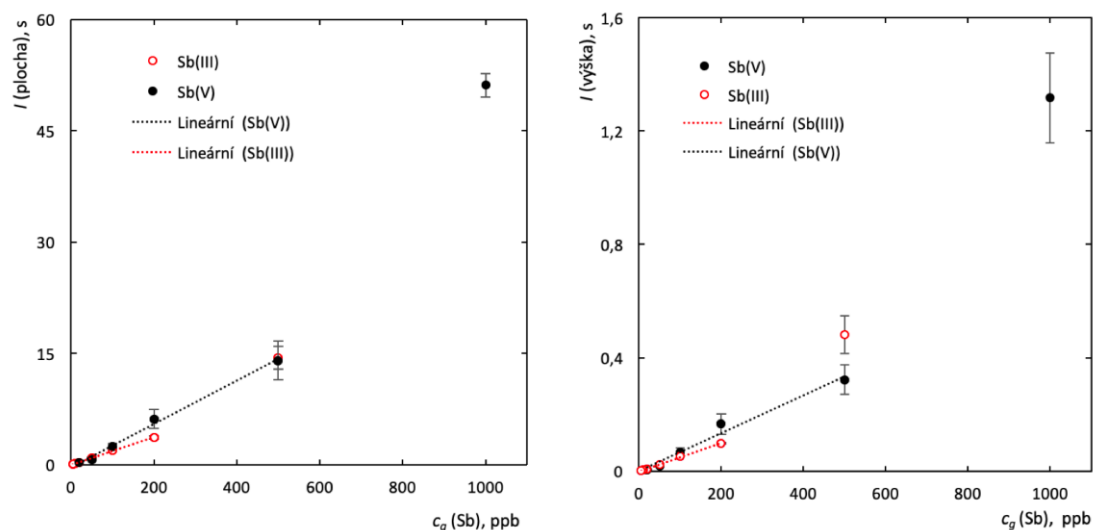
4 Výsledky a diskuze

4.1 Doba dávkování

Jako první byla zjištěna ideální doba přepnutí ventilu pro dávkování vzorku. Dávkování vzorku o koncentraci 100 ppb iontu antimonu probíhalo po dobu 5, 10, 15, 20, 25 a 30 sekund, vždy tři měření pro každý dávkovací čas. Největší signál byl pozorován při dávkování **30 sekund** a tento časový úsek byl používán při všech dalších měřeních, protože při delším přepnutí ventilu sice rostla plocha píku, jeho výška však již byla téměř konstantní. Navíc se enormně prodlužovala doba analýzy.

4.2 Kalibrace pro plán interferenční studie

Ze zásobních roztoků Sb^{3+} a Sb^{5+} byly vhodným ředěním připraveny roztoky o koncentracích 1000, 500, 200, 100, 50, 20, 10 a 5 ppb. Všechny roztoky byly proměřeny 3× za sebou za podmínek v Tab. 3.1 a dávkovací čas byl 30 sekund. Získaná data byla statisticky zpracována a byla z nich sestavena kalibrační závislost plochy nebo výšky píku na koncentraci iontů antimonu (viz Obr. 4.1). Její lineární část byla následně proložena přímkou a následně byly zjišťovány základní charakteristiky stanovení.



Obr. 4.1 Vlevo: Kalibrační závislost velikosti plochy píku na koncentraci antimonu s vyznačenou lineární částí; Vpravo: Kalibrační závislost velikosti výšky píku na koncentraci antimonu s vyznačenou lineární částí

Vzorek Sb^{5+} byl proměřen v rozmezí 1000 – 20 ppb, protože nižší koncentrace nebylo možné proměřit v důsledku rušivých signálů. Lineární část se nachází v rozmezí koncentrací 500 – 20 ppb. Vzorek Sb^{3+} byl proměřen v rozmezí koncentrací 500 – 5 ppb. Koncentraci 1000 ppb u vzorku Sb^{3+} nebylo možné použít, jelikož signál tohoto vzorku překročil kapacitu detektoru. Lineární část se zde nachází v rozmezí koncentrací 200 – 5 ppb.

Z těchto grafů bylo zjištěno LOD, LOQ, a RSD pro Sb^{3+} a Sb^{5+} jak pro výšku, tak i pro plochu píků. Výsledné hodnoty jsou shrnuty v Tab. 4.1.

Tab. 4.1 Hodnoty základních charakteristik stanovení Sb^{3+} a Sb^{5+} vypočtené z kalibrační závislosti

	Sb^{3+}		Sb^{5+}	
	Plocha	Výška	Plocha	Výška
LOD, ppb	3,6	2,3	5,8	8,9
LOQ, ppb	12	7,7	19	30
Citlivost	$0,019 \text{ s} \cdot \text{ppb}^{-1}$	$0,50 \cdot 10^{-3} \text{ ppb}^{-1}$	$0,058 \text{ s} \cdot \text{ppb}^{-1}$	$1,5 \cdot 10^{-3} \text{ ppb}^{-1}$
LDR, ppb	12 – 200	7,7 – 200	19 – 500	30 – 500
RSD	7,6 %	7,8 %	12 %	17%
Koeficient korelace	0,9976	0,9971	0,9682	0,9612

Podle těchto kalibračních závislostí byl sestaven plán pro interferenční studii.

4.3 Interferenční studie

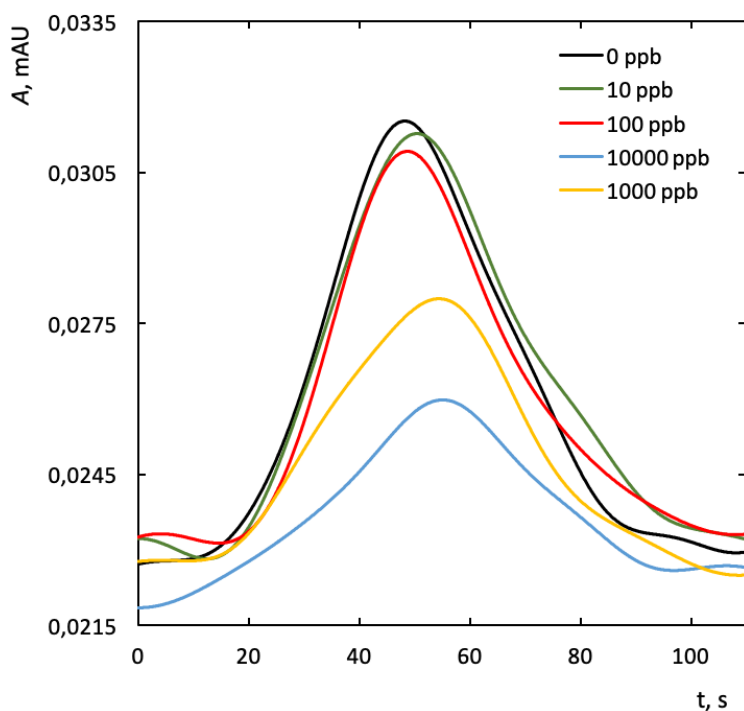
Nejpodstatnější část bakalářské práce byla věnována právě interferencím při stanovení antimonu pomocí EcHG – AFS. Na základě literární rešerše byly vybrány intereferenty, jejichž vlivy byly v odborné literatuře popsány, byť třeba pro jiné stanovované hydridotvorné prvky nebo i jiný způsob generování těkavých sloučenin. Těmito intereferenty byly ionty hydridotvorných prvků As^{3+} , Bi^{3+} a Se^{4+} , kationty kovů Fe^{2+} a Fe^{3+} a anionty SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- a NO_2^- . Podmínky pro měření jsou shrnuty v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorku byla 30 sekund.

Koncentrace Sb^{3+} a Sb^{5+} iontů byla 100 ppb. Zásobní roztoky intereferentů byly připraveny z navážky pevného vzorku, který byl rozpuštěn v $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyselině chlorovodíkové v odměrné baňce. Vzorky intereferentů byly vhodně naředěny ze zásobního roztoku a byly připraveny v koncentracích 10, 100, 1000, 10000 ppb.

Jako první byl proměřen vzorek iontu antimonu o koncentraci 100 ppb bez přídavku intereferentu. Dále měření probíhalo od nejnižší koncentrace intereferentu (10 ppb) k nejvyšší koncentraci (10000 ppb). Nakonec byl znova proměřen vzorek bez přídavku intereferentů, aby bylo zjištěno, jak se mění signál v průběhu měření a zda nedošlo

ke kontaminaci části aparatury interferentem. Všechny vzorky byly měřeny 3× za sebou, záznam byl vyhodnocen v programu Origin 6 a hodnoty byly statisticky zpracovány.

Na obrázku Obr. 4.2 je možné pozorovat změnu velikosti signálu Sb^{3+} o koncentraci 100 ppb při přidavku Fe^{3+} o koncentraci 0; 10; 100; 1000 a 10000 ppb. V grafu je také možné pozorovat pokles citlivosti stanovení antimonu v průběhu měření, který se projevuje poklesem základní linie.

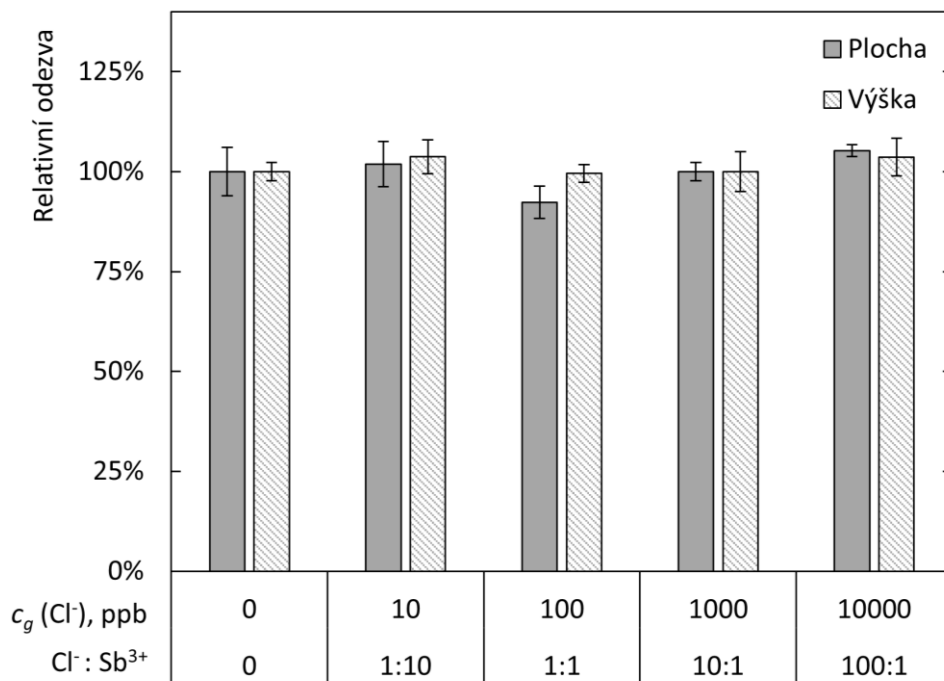


Obr. 4.2 Porovnání změny velikosti signálu 100 ppb Sb^{3+} s přidavkem Fe^{3+} o různých koncentracích

4.3.1 Anionty solí minerálních kyselin

Pro interferenční studii byly vybrány následující soli minerálních kyselin KCl, Na₂SO₄, NaNO₂ a NaNO₃.

Na Obr. 4.3 je možné pozorovat interferenční účinek Cl⁻ iontů na stanovení Sb³⁺ o koncentraci 100 ppb, jehož výkyvy nepřesáhnou 10 % původní plochy ani výšky píku. Interferenční účinek Cl⁻ iontů při stanovení Sb³⁺ je proto zanedbatelný a z toho důvodu je toto stanovení vůči chloridům robustní.

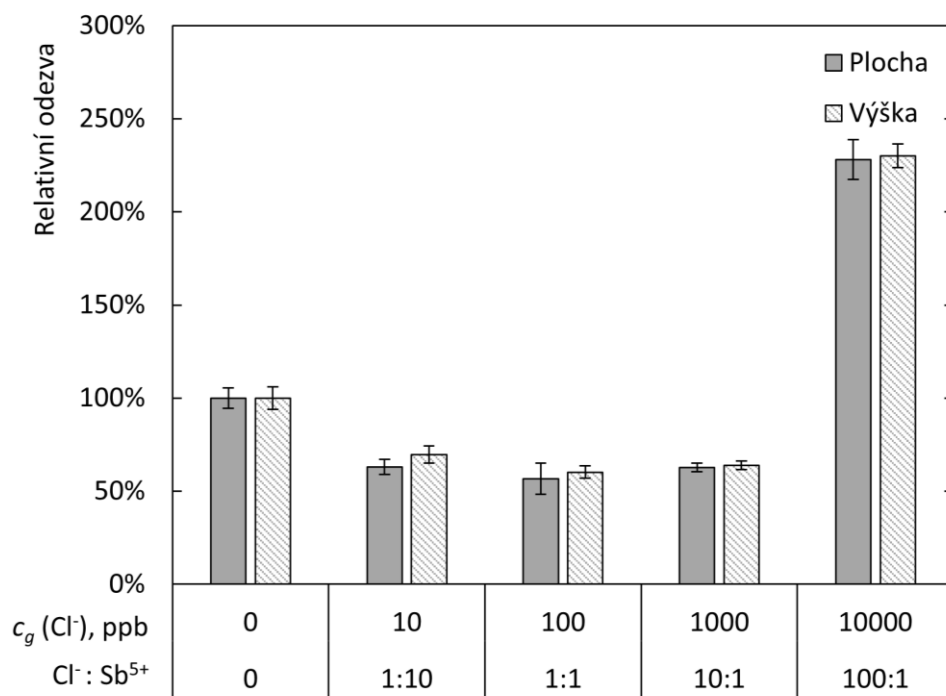


Obr. 4.3 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb³⁺ o koncentraci 100 ppb po přidání Cl⁻ o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb, měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

Citlivost stanovení antimonu v průběhu měření klesla o 7 % pro plochu i výšku.

Na rozdíl od stanovení Sb³⁺ je interferenční účinek Cl⁻ iontů při stanovení Sb⁵⁺ znatelný.

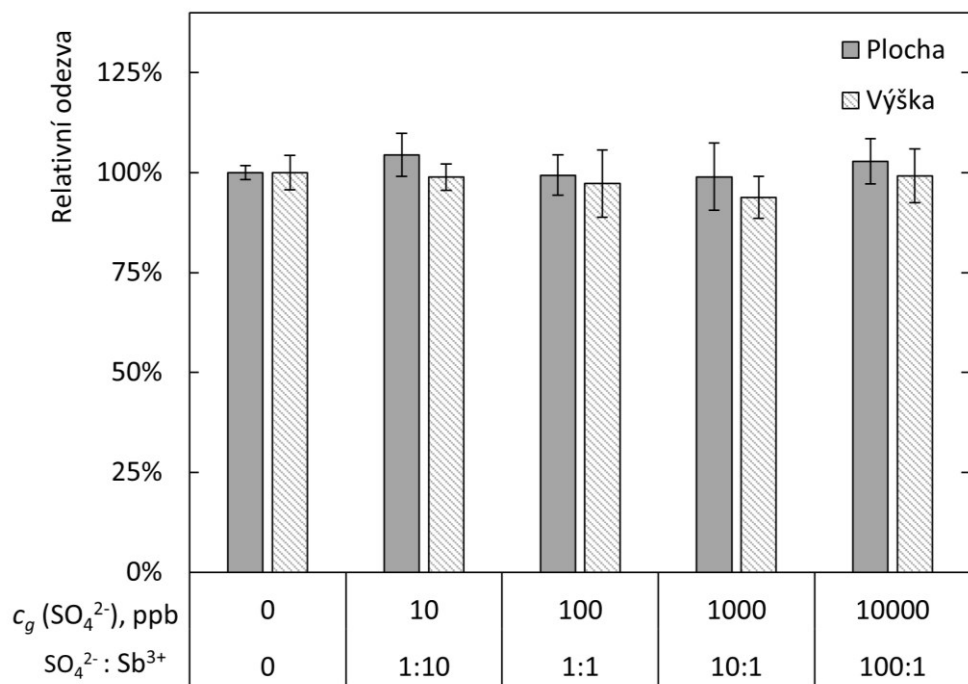
Na Obr. 4.4 je patrný pokles signálu, až do poměru koncentrací 10:1 na přibližně 60 %. Při poměru koncentrací 100:1 dochází k rapidnímu nárůstu odezvy až na 230 % původního signálu bez Cl⁻ iontů.



Obr. 4.4 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{5+} o koncentraci 100 ppb po přidání Cl^- o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb, měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

V průběhu měření této závislosti stoupla citlivost stanovení antimonu o 6 % pro plochu a o 10 % pro výšku píku.

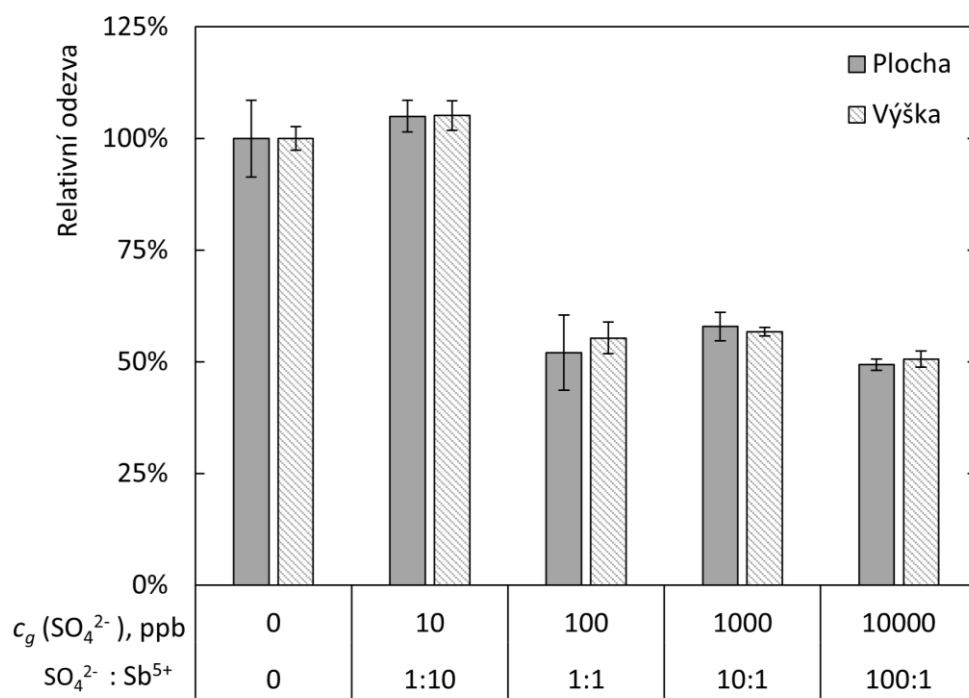
Stanovení antimonitých iontů je ovlivněno síranovými anionty také nevýznamně, jak je zřejmé z Obr. 4.5.



Obr. 4.5 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{3+} o koncentraci 100 ppb po přidání SO_4^{2-} o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

Citlivost stanovení antimonu se v průběhu měření zvýšila pro plochu píku o 4 % a po výšku píku o 1 %.

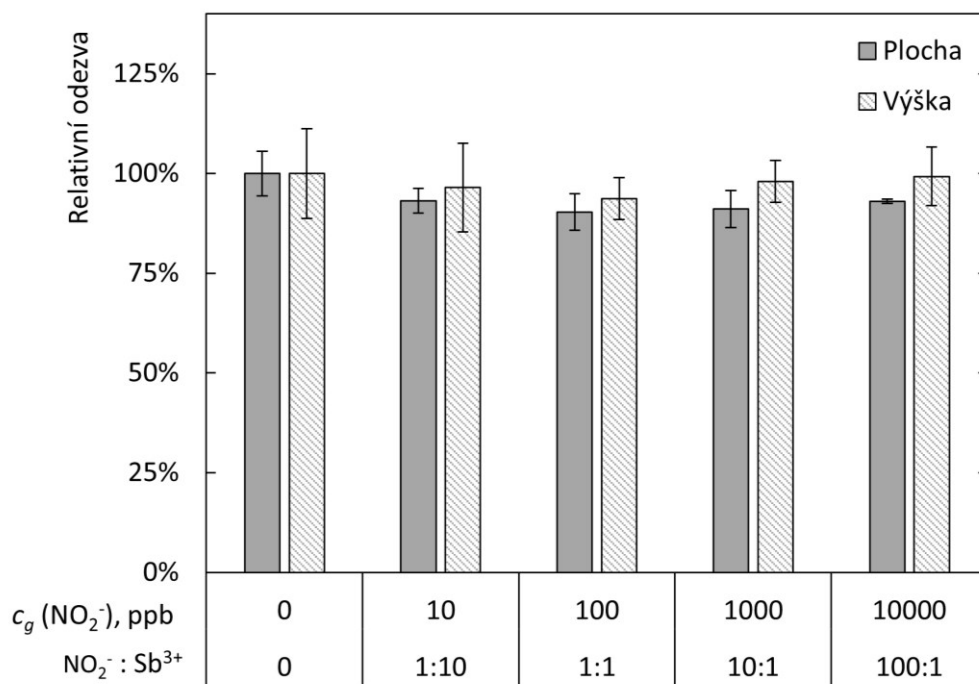
Při stanovení iontů antimoničných je vliv síranů opět mnohem patrnější. Z Obr. 4.6 lze vyčíst, že citlivost stanovení klesne přibližně na polovinu už při stejné koncentraci síranů, jako antimoničných iontů.



Obr. 4.6 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{5+} o koncentraci 100 ppb po přidání SO_4^{2-} o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

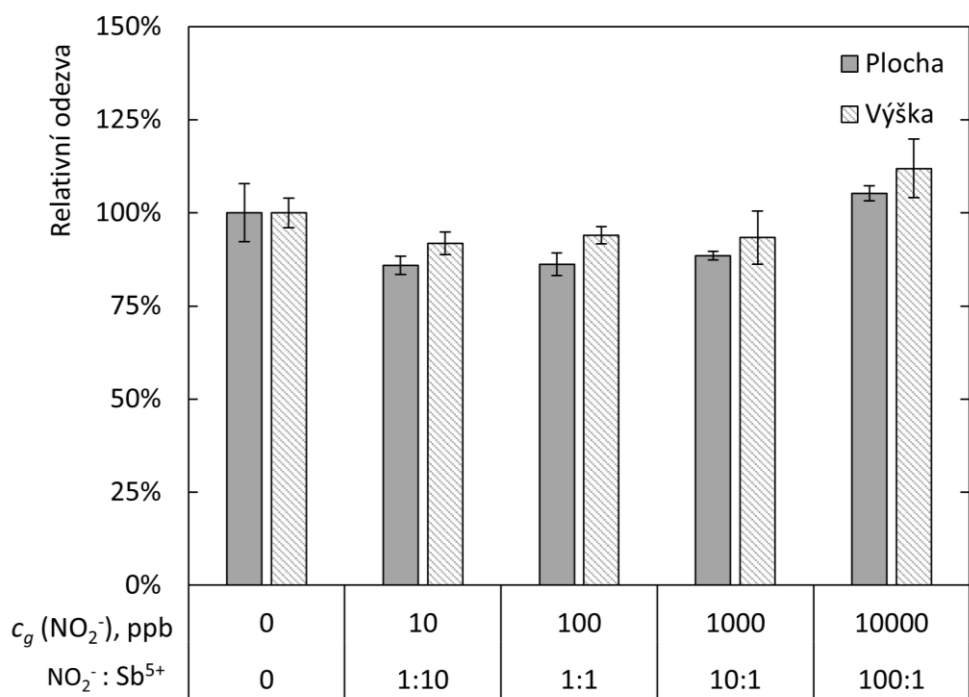
V průběhu měření klesla citlivost stanovení pro plochu o píku 5 % a pro výšku píku o 2 %.

Ve srovnání s chloridy a sírany, přítomnost dusitanů ovlivňuje stanovení obou sledovaných iontů antimonu přibližně stejně a málo. V případě Sb^{3+} (Obr. 4.7) se jedná o pokles citlivosti o nejvýše 10 %, u Sb^{5+} (Obr. 4.8) byl zaznamenán nejprve mírný pokles odezvy pro řádově stejné zastoupení analytu a interferentu a poté mírný nárůst signálu, vždy do 25 % původní hodnoty.



Obr. 4.7 Porovnání relativní plochy (vpravo) a relativní výšky (vlevo) píku pro Sb^{3+} o koncentraci 100 ppb po přidání NO_2^- o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb, měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

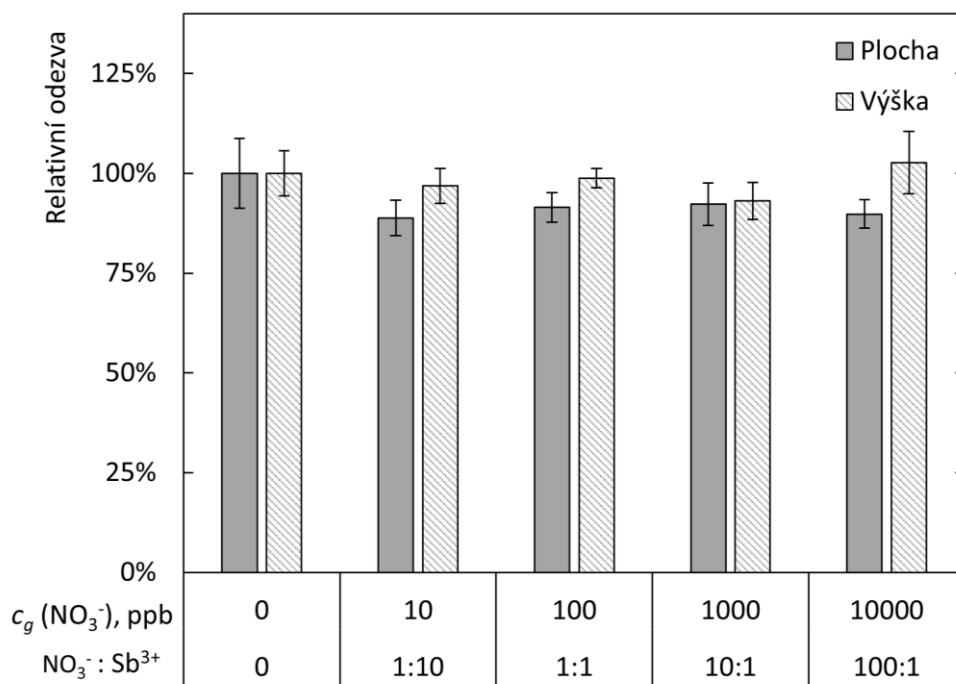
Citlivost stanovení antimonu v průběhu měření této závislosti klesla pro plochu píku o 10 % a pro jeho výšku o 5 %.



Obr. 4.8 Porovnání plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{5+} o koncentraci 100 ppb po přidání NO_2^- o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

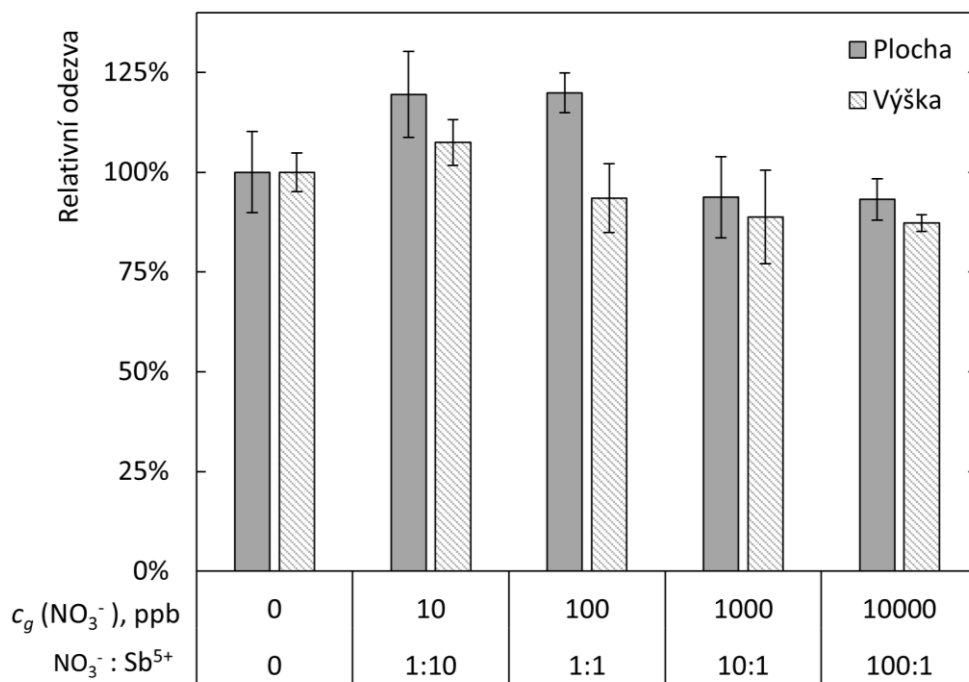
V průběhu měření této závislosti klesla citlivost stanovení antimonu pro plochu píku o cca 25 % a pro jeho výšku o 7 %.

Opačné trendy lze vysledovat u závislosti odezev na obsahu dusičnanového aniontu. Zatímco plocha píku trojmocného antimonu opět nevýznamně (nejvýše o 10 %, viz Obr. 4.9) klesala, pro pětimocný antimon byl pro nižší a stejné koncentrace dusičnanů zaznamenán nejprve mírný nárůst signálu o přibližně 20 % (Obr. 4.10).



Obr. 4.9 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{3+} o koncentraci 100 ppb po přidání NO_3^- o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

Citlivost stanovení antimonu v průběhu měření této závislosti klesla pro plochu o 20 % a pro výšku o 14 %.



Obr. 4.10 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{5+} o koncentraci 100 ppb po přidání NO_3^- o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

V průběhu měření této závislosti stoupla citlivost stanovení antimonu o 8 % pro plochu a o 5 % pro výšku píku.

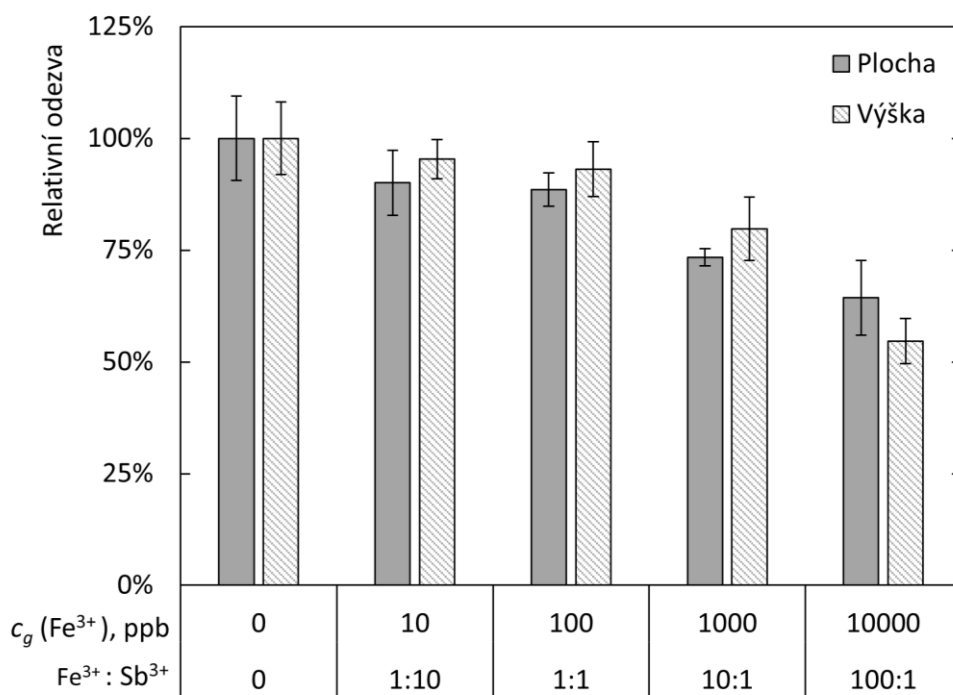
4.3.2 Přechodné kovy

Pro interferenční studii byly vybrány ionty přechodných kovů Fe^{3+} a Fe^{2+} .

Podle předpokladu měl být signál Sb^{3+} po přidavku Fe^{3+} potlačen nebo snížen. Jak je doloženo na Obr. 4.11. , k úplnému potlačení signálu nedošlo ani při nejvyšších koncentracích interferentu. Je však patrné, že postupným navyšováním obsahu interferentu dochází k poklesu přibližně na 50 % původní výšky píku. U plochy píku je trend podobný, ale pokles byl pozorován na 70 % původní hodnoty bez interferentu.

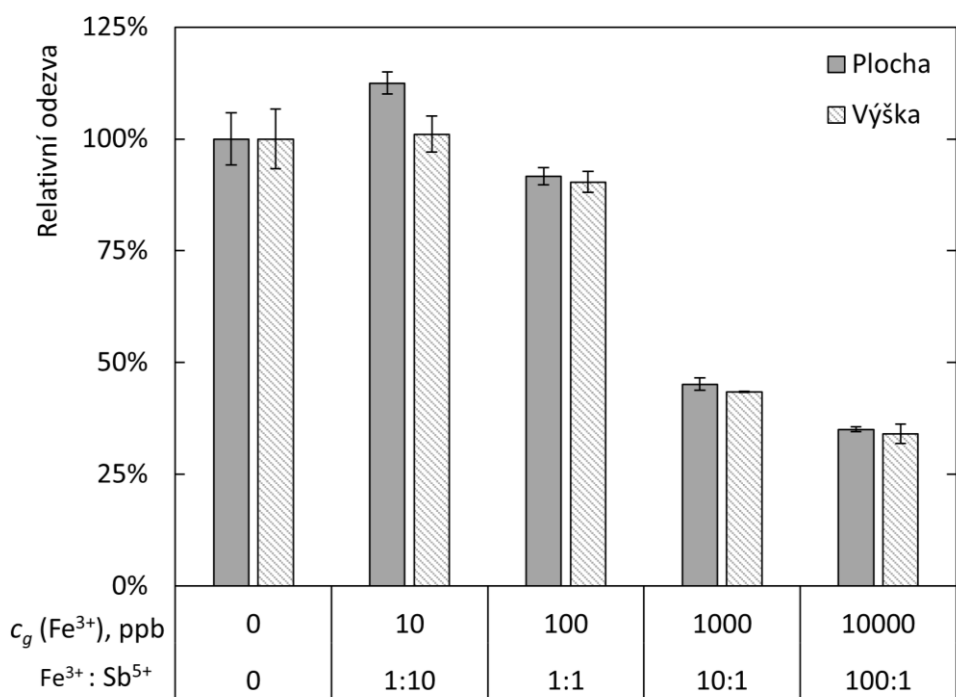
Pokles signálu je s největší pravděpodobností dán inhibicí tvorby stibanu vzhledem k společné depozici železa a antimonu a pravděpodobně i tvorbou sloučeniny na povrchu katody [3,15]. Opět se však potvrzuje významný vliv odlišných experimentálních podmínek, zejména materiálu katody.

Naopak větší pokles signálu můžeme pozorovat u stanovení Sb^{5+} v přítomnosti Fe^{3+} . Při poměru 1:10 ($\text{Fe}^{3+}:\text{Sb}^{5+}$) není u výšky píku pozorována žádná změna, pouze u plochy píku pozorujeme mírné navýšení o přibližně o 12 %. Při zvyšování koncentrací interferentu však dochází nejprve k pozvolnému, ale následně k prudšímu poklesu signálu až na přibližně 35 % původní hodnoty, a to jak pro plochu, tak pro výšku píku (viz Obr. 4.12).



Obr. 4.11. Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{3+} o koncentraci 100 ppb po přidání Fe^{3+} o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

V průběhu měření této závislosti klesla citlivost stanovení antimonu o 35 % pro plochu a o téměř 50 % pro výšku píku, v případě pětimocného antimonu ještě níže: pro plochu o 66 % a pro výšku o 69 %, jak je vidět z Obr. 4.12.

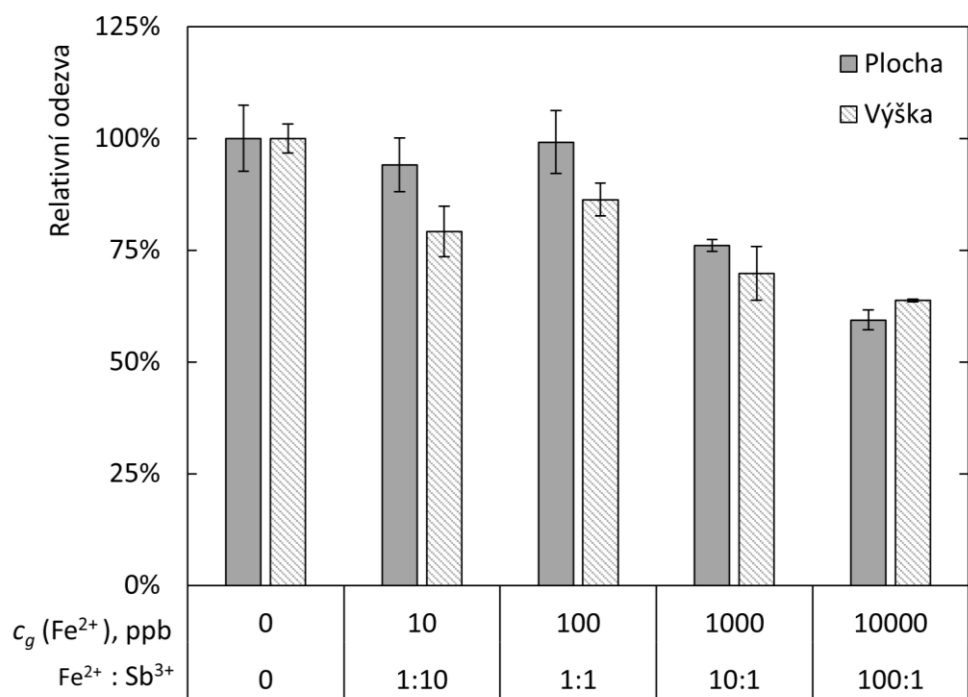


Obr. 4.12 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{5+} o koncentraci 100 ppb po přidání Fe^{3+} o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

Stejně tak jako u Sb^{3+} s interferentem Fe^{3+} mělo také za přítomnosti Fe^{2+} dojít k poklesu signálu. Na Obr. 4.13 můžeme skutečně pozorovat pokles signálu, ale i při poměru koncentrací 100:1 je pokles stále jen na přibližně 60 % velikosti signálu bez interferentu jak pro plochu, tak i pro výšku signálu.

Pokles je tedy pravděpodobně způsoben redukcí Fe^{2+} na katodě, čímž je blokován vznik stibanu. Při porovnání výsledků signálu antimonu s interferenty Fe^{2+} a Fe^{3+} nebylo patrné, že by Fe^{3+} interferoval ve větší míře než Fe^{2+} .

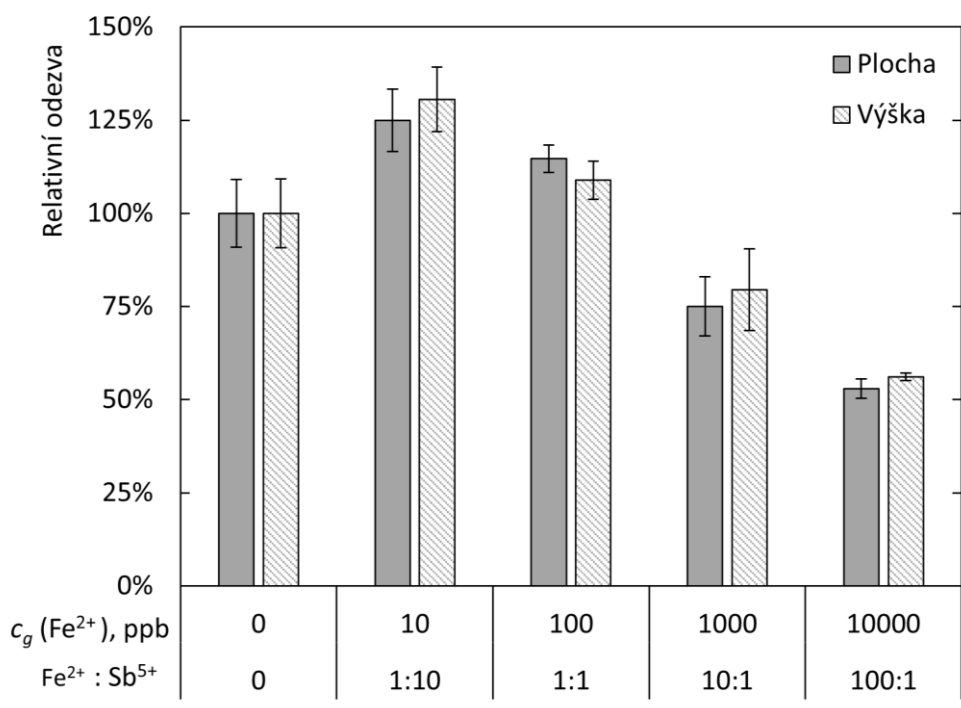
Pro odstranění rušivých vlivů železa je možné použít kolonu Chelex 100 s chelatační pryskyřicí integrovanou do průtokového injekčního systému. Fe^{2+} je v koloně za optimálních podmínek zadržován s účinností 99,9 % a je možné stanovit samotný antimon [26].



Obr. 4.13 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{3+} o koncentraci 100 ppb po přidání Fe^{2+} o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb, Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

Pokles citlivosti stanovení antimonu v průběhu měření je 7 % pro plochu a 22 % pro výšku píku.

Železnaté ionty způsobují (podobně jako ostatní interferenty) mnohem větší odchylky signálu získaného pro antimonické ionty, tentokrát s velmi zajímavým průběhem závislosti na Obr. 4.14. Signál v tomto případě v přítomnosti interferentu řádově stejné koncentrace jako analyt vzrostl o 25 až 30 %, ale ve dvouřádkovém nadbytku železitých iontů klesl na přibližně polovinu původní hodnoty. Citlivost stanovení antimonu klesla v průběhu měření této závislosti o 39 % pro plochu a o 41 % pro výšku.

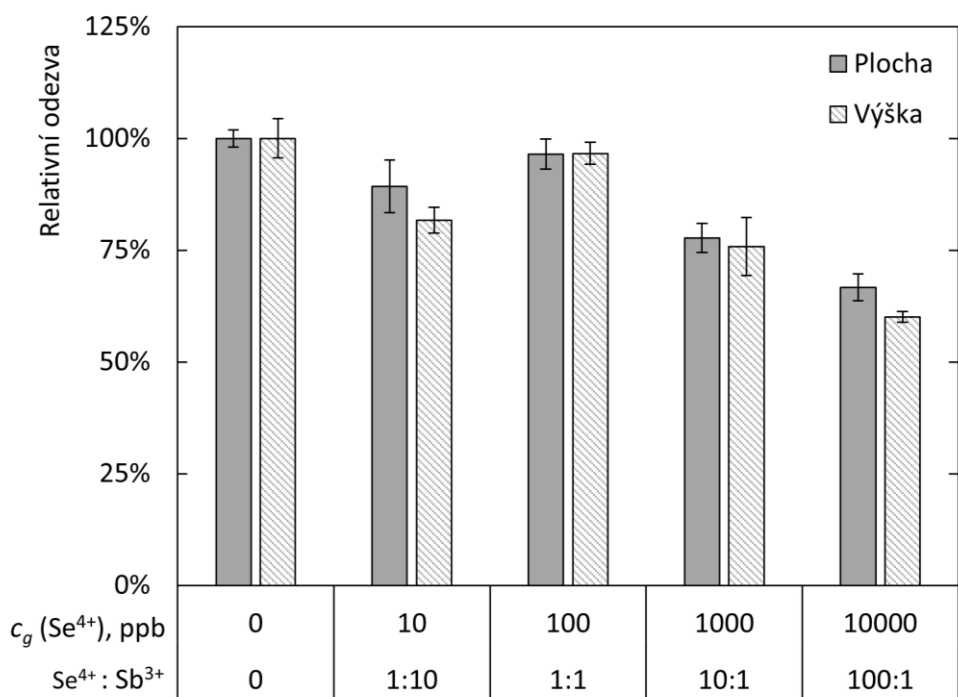


Obr. 4.14 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{5+} o koncentraci 100 ppb po přidání Fe^{2+} o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

4.3.3 Hydridotvorné prvky

Jako zástupci hydridotvorných prvků byly vybrány ionty As^{3+} , Se^{4+} a Bi^{3+} .

Na Obr. 4.15 je možné pozorovat vliv Se^{4+} na stanovení Sb^{3+} , který zcela neodpovídá předpokládanému chování. Při koncentraci 1:10 ($\text{Se}^{4+}:\text{Sb}^{3+}$) došlo k poklesu signálu na přibližně 80 %. Při dalším navyšování koncentrace interferentu na poměr 1:1 došlo k navýšení signálu na původní velikost jako bez interferentu. Při poměru koncentrací 10:1 se signál snížil opět na přibližně 80 % a dále se zvyšující se koncentrací Se^{4+} na 100:1 ($\text{Se}^{4+}:\text{Sb}^{3+}$) došlo k dalšímu snížení signálu na přibližně 60 %. Bylo by vhodné tuto závislost změřit znovu pro ověření jejího neobvyklého průběhu, nelze totiž vyloučit chybu v přípravě roztoku.

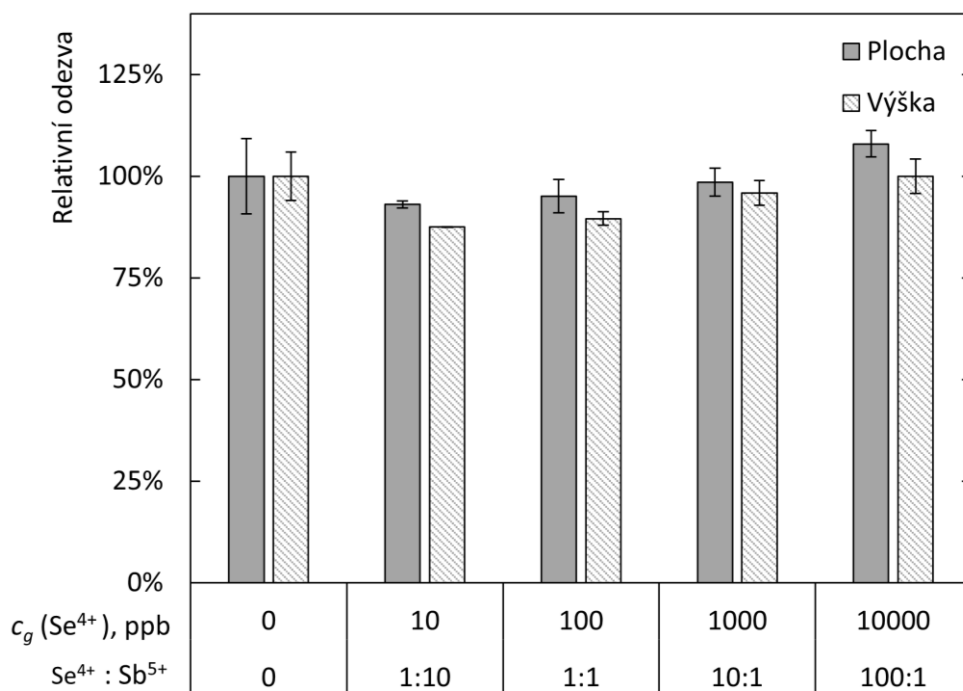


Obr. 4.15 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{3+} o koncentraci 100 ppb po přidání Se^{4+} o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

V průběhu měření této závislosti klesla citlivost stanovení antimonu o 8 % pro plochu a o 16 % pro výšku píku.

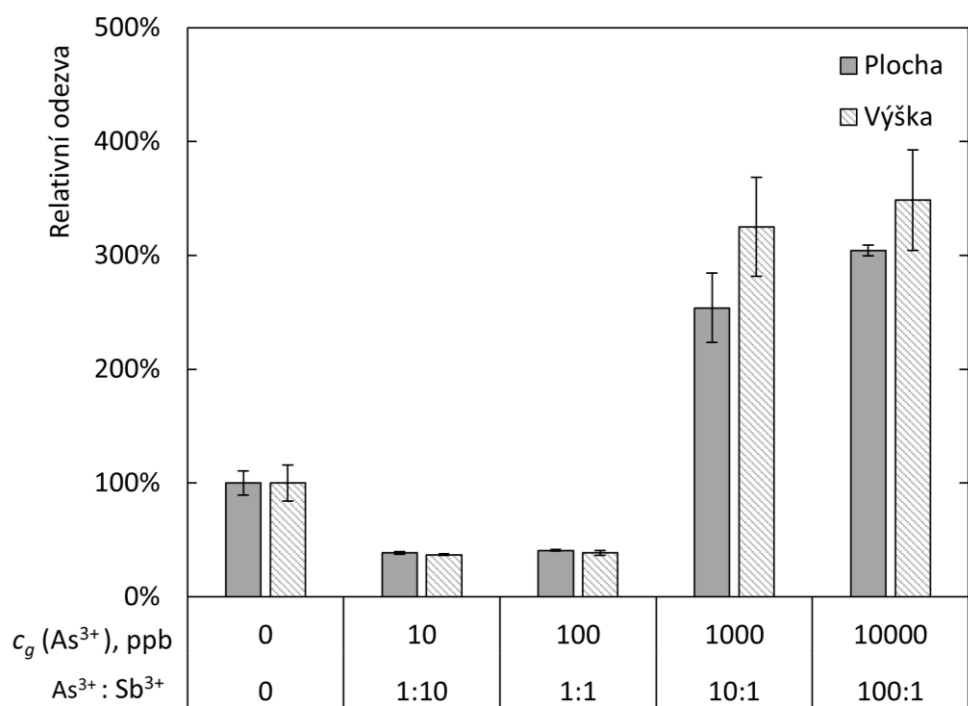
Oproti stanovení Sb^{3+} mají Se^{4+} ionty na stanovení Sb^{5+} menší vliv.

Na Obr. 4.16 je patrný pokles signálu u poměru 1:10 ($\text{Se}^{4+}:\text{Sb}^{5+}$) o přibližně 10 % a poté dochází se zvyšující se koncentrací Se^{4+} k postupnému navýšení signálu na téměř původní hodnotu jako bez interferentu. Citlivost stanovení antimonu v průběhu měření této závislosti klesla o 24 %.



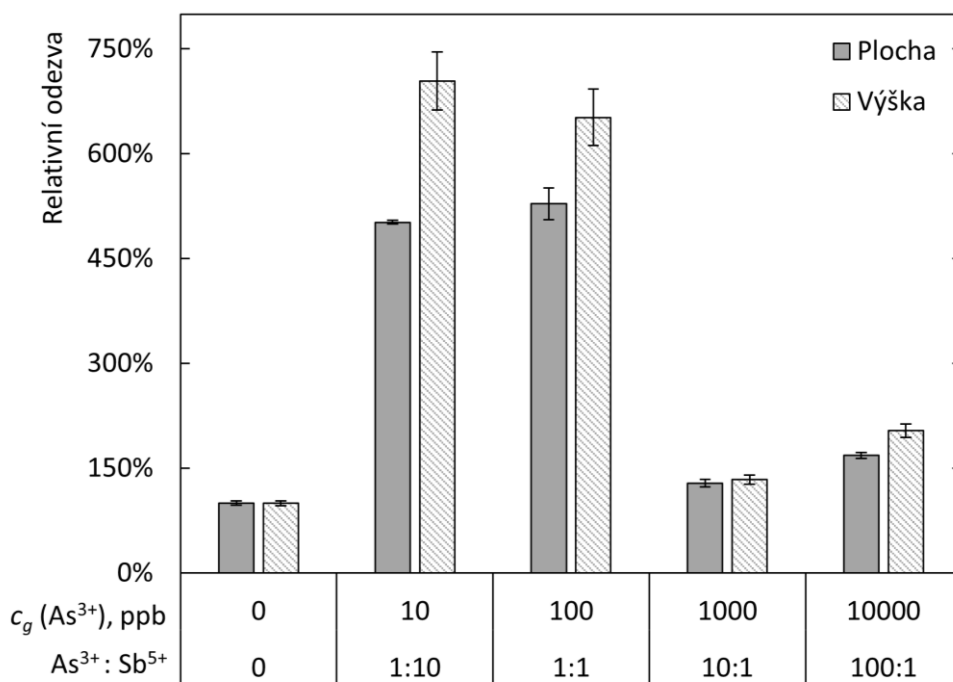
Obr. 4.16 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{5+} o koncentraci 100 ppb po přidání Se^{4+} o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

Při zjišťování vlivu As^{3+} na stanovení Sb^{3+} a Sb^{5+} došlo k nečekanému jevu, který se vymyká předpokladům. Při zvyšování koncentrace interferentu došlo nejprve při poměrech 1:10 a 1:1 ($\text{As}^{3+}:\text{Sb}^{3+}$) k snížení signálu o 60 % a při dalším navyšování na poměr 10:1 došlo k rapidnímu nárůstu na přibližně 250 % pro plochu a 320 % pro výšku píku. Při navýšení poměru na 100:1 se plocha píku zvýšila na cca 300 % a výška píku na 350 % původní hodnoty, viz Obr. 4.17. Citlivost stanovení antimonu v průběhu měření klesla o 13 % pro plochu a o 16 % pro výšku píku.



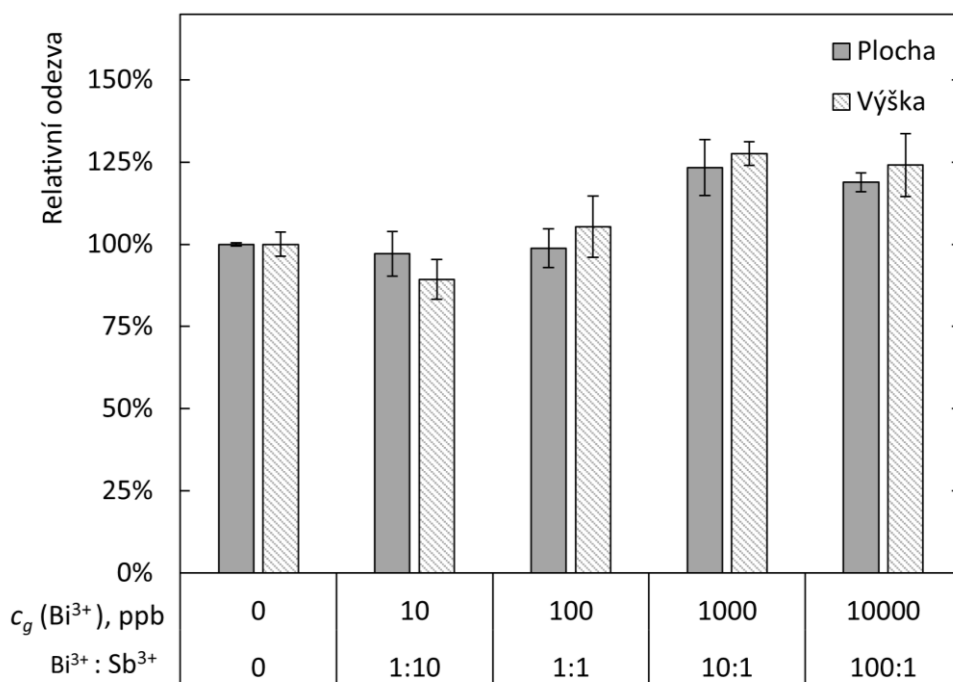
Obr. 4.17 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{3+} o koncentraci 100 ppb po přidání As^{3+} o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

Při měření vzorku Sb^{5+} s interferentem As^{3+} došlo k opačnému efektu než u Sb^{3+} (viz Obr. 4.18). Již při malé koncentraci As^{3+} došlo k rapidnímu skoku signálu. Při poměru 1:10 ($\text{As}^{3+}:\text{Sb}^{3+}$) se signál zvýšil na cca 500 % původní plochy píku a na cca 700 % původní výšky píku. U výšky píku se při poměru 1:1 signál snížil na přibližně 650 % a u plochy píku došlo k mírnému zvýšení na 530 %. Postupné navyšování koncentrace As^{3+} na poměr 10:1 vedlo k výraznému poklesu na 130 % původní odezvy bez interferentu a při poměru 100:1 došlo k mírnému navýšení na 200 % pro výšku píku a 170 % pro plochu píku. Citlivost stanovení antimonu v průběhu měření této závislosti stoupla pro plochu o 2 % a klesla pro výšku o 4 %.



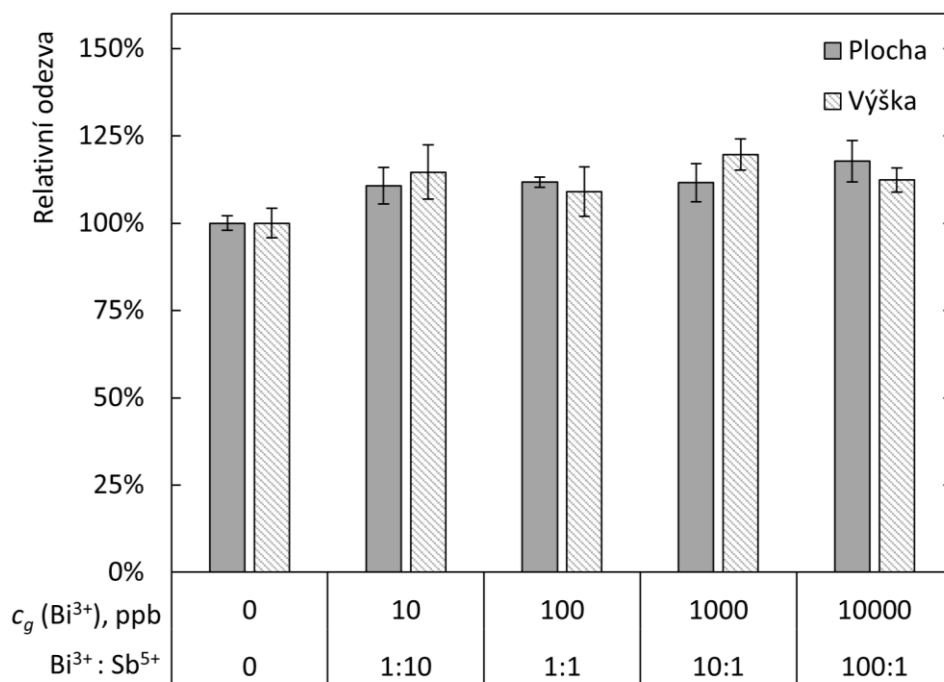
Obr. 4.18 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{5+} o koncentraci 100 ppb po přidání As^{3+} o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

Na Obr. 4.19 je možné pozorovat změnu signálu Sb^{3+} při přidavku interferentu Bi^{3+} . Při poměru koncentrací 1:10 ($\text{Bi}^{3+}:\text{Sb}^{3+}$) došlo k mírnému poklesu výšky píku o 10 %, zatímco plocha signálu zůstává stejná. Při navyšování koncentrace interferentu na poměr 1:1 v případě plochy nedochází k výrazným změnám a výška píku vzrostla oproti vzorku bez interferentu jen o 5 %, což se dá považovat za zanedbatelnou změnu vzhledem k rozsahu chybových úseček vyjadřujících směrodatnou odchylku. Při dalším navýšení koncentrace interferentu na poměr 10:1 je možné pozorovat nárůst plochy i výšky píku na přibližně 125 % a při dalším zvýšení koncentrace Bi^{3+} se signál již zásadně nemění. Citlivost stanovení antimonu v průběhu měření této závislosti stoupla pro plochu o 2 % a klesla pro výšku o 4 %.



Obr. 4.19 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{3+} o koncentraci 100 ppb po přidání Bi^{3+} o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

Přítomnost Bi^{3+} nemá zásadní přínos ani negativní vliv na stanovení iontu Sb^{5+} , jelikož způsobuje navýšení odezvy pouze do 20 %, jak lze usoudit z Obr. 4.20. V průběhu měření této závislosti stoupla citlivost stanovení antimonu o 6 %.



Obr. 4.20 Porovnání relativní plochy (vpravo) a výšky (vlevo) píku pro Sb^{5+} o koncentraci 100 ppb po přidání Bi^{3+} o koncentracích 0, 10, 100, 1000 a 10000 ppb. Měření bylo provedeno za podmínek v Tab. 3.1 a doba dávkování vzorků byla 30 sekund.

5 Závěr

Bylo změřeno 18 interferenčních závislostí při stanovení antimonitých i antimoničných iontů pomocí elektrochemického generování hydridů a atomové fluorescence pro zástupce aniontů, přechodných kovů a hydridotvorných prvků, kteří byli vybráni na základě literární rešerše. Bezpochyby nejzajímavější je vliv arsenitanového iontu, který by mohl potenciálně sloužit (ve stejném koncentračním řádu) jako vhodné aditivum pro výrazné zvýšení citlivosti a to až na dvouapůl až trojnásobek v případě stanovení Sb^{3+} a pěti až sedminásobek u Sb^{5+} . Bismutité ionty zvyšují odezvu pro oba ionty antimonu o 20 až 25 %. Seleničitanové ionty neovlivňují stanovení antimoničných iontů významně, ale snižují citlivost stanovení iontů antimonitých až na 60 %.

Nebylo potvrzeno, že Fe^{3+} interferuje při elektrochemickém generování antimonovodíku více než Fe^{2+} . V přítomnosti těchto iontů přechodných kovů dochází ke snížení na 35 až 55 % původní odezvy.

Vliv dusitanů i dusičnanů lze označit za nevýznamný v celém zkoumaném rozsahu koncentrací. Sírany prakticky neovlivňují stanovení antimonitých iontů, ale signál antimoničných snižují přibližně na polovinu. Chloridy také neovlivňují stanovení antimonitých iontů, avšak při nízké koncentraci chloridových aniontů ve vzorku (až do desetinásobku obsahu analytu) snižují odezvu antimoničných iontů na cca 60 %. Při stonásobném nadbytku chloridů nad Sb^{5+} z neznámé příčiny vzroste jejich signál na 230 % původní hodnoty.

Tyto výsledky potvrzují důležitost správného nastavení optimálních experimentálních podmínek a nezbytnost provádění interferenčních studií při zjišťování robustnosti analytického měřicího postupu v rámci validace metody.

Vysvětlení možných příčin rozdílných tvarů získaných závislostí přesahuje rámec i původní cíle této bakalářské práce a bude předmětem dalšího výzkumu.

6 Informační zdroje

1. Sundar, S., Chakravarty, J. (2010) Antimony toxicity. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **7**, 4267–77.
2. Quentel, F., Filella, M. (2002) Determination of inorganic antimony species in seawater by differential pulse anodic stripping voltammetry: stability of the trivalent state. *Anal. Chim. Acta* **452**, 237–44.
3. Ordoñez, J., Fernández, L., Romero, H., Carrera, P., Alvarado, J. (2015) Electrochemical generation of antimony volatile species, stibine, using gold and silver mercury amalgamated cathodes and determination of Sb by flame atomic absorption spectrometry. *Talanta* **141**, 259–66.
4. Berka, A., Bílý, J. (1993) *Analytická chemie pro posluchače učitelských kombinací s chemií* (Univerzita Karlova, Praha).
5. Bartoš, M., Švancara, I., Šrámková, J. (2014) *Laboratorní cvičení z Analytické chemie I/.*
6. Toghill, K.E., Lu, M., Compton, R.G. (2011) Electroanalytical Determination of Antimony. *Int. J. Electrochem. Sci.* **6**, 3057–76.
7. Chomisteková, Z., Culková, E., Bellová, R., Melicherčíková, D., Durdiak, J., Beinrohr, E., Rievaj, M., Tomčík, P. (2016) Metódy a postupy stanovenia antimónu ako environmentálne významného analytu. *Chem. Listy* **110**, 671–77.
8. Rojas-Romo, C., Arancibia, V. (2015) A Comparative Study of 8-Hydroxyquinoline and 8-Hydroxyquinoline-5-sulfonic Acid for Antimony(III) Determination by AdSV. Substituent Effect on Sensitivity II. *Electroanalysis* **27**, 1262–67.
9. Rychlovský, P., Hraníček, J., Červený, V. (2009) Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chem Listy* **103**, 652–60.
10. Kumar, A.R., Riyazuddin, P. (2010) Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry. *TrAC Trends Anal. Chem.* **29**, 166–76.
11. Saénz, M., Fernández, L., Domínguez, J., Alvarado, J. (2010) Electrochemical generation of lead volatile species as a method of sample introduction for lead determination by atomic absorption spectrometry. *Electroanalysis* **22**, 2842–47.

12. Sáenz, M., Fernández, L., Domínguez, J., Alvarado, J. (2012) Electrochemical generation of volatile lead species using a cadmium cathode: Comparison with graphite, glassy carbon and platinum cathodes. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **71–72**, 107–11.
13. Laborda, F., Bolea, E., Castillo, J.R. (2007) Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 743–51.
14. Denkhaus, E., Beck, F., Bueschler, P., Gerhard, R., Golloch, A. (2001) 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**, 735–43.
15. Bolea, E., Arroyo, D., Cepriá, G., Laborda, F., Castillo, J.R. (2006) Elucidation of interference mechanisms caused by iron on stibine electrochemical generation by differential pulse anodic stripping voltametry. A case study. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **61**, 96–103.
16. Hraníček, J., Červený, V., Rychlovský, P. (2008) Miniaturization of Flow-Through Electrolytic Cells for Electrochemical Generation of Volatile Compound in AAS. *Chem. Listy* **102**.
17. Brockmann, A., Nonn, C., Golloch, A. (1993) New concept for hydride generation technique: electrochemical hydride generation. *J. Anal. At. Spectrom.* **8**, 397.
18. Lin, Y., Wang, X., Yuan, D., Yang, P., Huang, B., Zhuang, Z. (1992) Flow-Injection Electrochemical Hydride Generation Technique for Atomic-Absorption Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **7**, 287–91.
19. Denkhaus, E., Golloch, A., Guo, X.-M., Huang, B. (2001) Electrolytic hydride generation (EC-HG)—a sample introduction system with some special features. *J. Anal. At. Spectrom.* **16**, 870–78.
20. Rybínová, M., Červený, V., Hraníček, J., Rychlovský, P. (2015) UV-fotochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod. *Chem. Listy* **109**, 930–37.
21. Leonori, D., E. Sturgeon, R. (2019) A unified approach to mechanistic aspects of photochemical vapor generation. *J. Anal. At. Spectrom.* **34**, 636–54.
22. Masac, J., Machynak, L., Lovic, J., Beinrohr, E., Cacho, F. (2021) On-line

electrochemical preconcentration and electrochemical hydride generation for determination of antimony by high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. *Talanta* **223**, 121767.

23. Menemenlioğlu, İ., Korkmaz, D., Ataman, O.Y. (2007) Determination of antimony by using a quartz atom trap and electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **62**, 40–47.
24. Adámková, D. (2020) Studium vlastností UV-fotochemického generování těžkých sloučenin antimonu.
25. Adámková, D. (2018) Porovnání různých přístupů ke stanovení antimonu pomocí atomové fluorescenční spektrometrie.
26. Bolea, E., Arroyo, D., Laborda, F., Castillo, J.R. (2006) Determination of antimony by electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry in samples with high iron content using chelating resins as on-line removal system. *Anal. Chim. Acta* **569**, 227–33.