Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza

Sára Prokopová

STANOVENÍ CELKOVÉ ÚČINNOSTI FOTOCHEMICKÉHO GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SPECIÍ ANTIMONU A RTUTI

DETERMINATION OF OVERALL EFFICIENCY OF PHOTOCHEMICAL VAPOR GENERATION FROM ANTIMONY AND MERCURY

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Eliška Nováková, Ph.D.

Praha 2025

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 v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne: 9. 5. 2025

Podpis: _____

Poděkování:

Chtěla bych poděkovat RNDr. Elišce Novákové, Ph.D. za vedení mé práce. Za její trpělivost, ochotu a veškerý čas, který mi věnovala a za poskytnutí rad a vědomostí. Také bych ráda poděkovala mým blízkým za veškerou podporu během psaní této práce.

Abstrakt CZ

Tato bakalářská práce se zabývá stanovením celkové účinnosti generování dříve vyvinutých metod pro stanovení dvou prvků, konkrétně antimonu a rtuti. Celková účinnost generování je určena metodou porovnávání citlivostí zmlžování a generování těkavých specií s detekcí ICP-MS za totožných podmínek.

Nejdříve byly ověřeny optimální podmínky generování a transportu pro stanovení účinnosti těchto dvou prvků ve spojení s technikou AAS. Byly optimalizovány průtokové rychlosti argonu, vodíku a nosných médií. Jsou diskutovány rozdíly mezi podmínkami publikovanými ve zdrojových pracích s jinými technikami detekce a získanými optimálními podmínkami v této práci. Zároveň je diskutován vliv těchto podmínek na samotnou účinnost generování.

V této práci byla úspěšně potvrzena funkčnost technik generování popsaných v pracích, ze kterých bylo vycházeno. Po ověření optimálních podmínek generování obou prvků byly stanoveny celkové účinnost generování. Při UV-fotochemickém generování z třímocného antimonu byla dosažena celková účinnost 44 %. Při fotochemickém generování těkavých specií rtuti z její dvojmocné formy byla dosažena celková účinnost 34 %.

Obě zjištěné účinnosti převyšují účinnosti běžně dostupných zmlžovačů, což umožňuje stanovení toxikologicky významných prvků Sb a Hg s vyšší citlivostí než při použití zmlžování roztoků.

Klíčová slova

Fotochemické reakce, těkavé specie, antimon, rtuť, účinnost

Abstrakt EN

This bachelor's thesis focuses on determining the overall generation efficiency of methods for determination of two elements – antimony and mercury – previously developed in laboratory. The overall efficiency is determined by comparing sensitivity obtained through nebulization and generation of volatile species with ICP-MS detection under identical conditions.

Initially, optimal conditions for generation and transport of both elements were verified with AAS detection. The flow rates of argon, hydrogen and carrier media were optimized. Differences between conditions published in original theses using different detection techniques and optimal conditions obtained in this thesis are discussed. The influence of these conditions on the generation efficiency itself is also discussed.

This thesis successfuly confirmed performance of generation techniques described in the original works. After verifying the optimal generation conditions for both elements, the overall generation efficiencies were determined. For UV-photochemical generation from trivalent antimony, the overall efficiency of 44% has been achieved. For photochemical generation of volatile mercury species from its divalent from, the overall efficiency of 34% has been achieved.

Both efficiencies exceed those of commonly available nebulizers, which enables determination of toxicologically significant elements such as Sb and Hg with higher sensitivity than when using solution nebulization.

Keywords

Photochemical reactions, volatile species, antimony, mercury, efficiency

Obsah

1 Úvod 10
1.1 Cíl práce 10
2 Teoretická část 11
2.1 Antimon 11
2.2 Rtuť 12
2.3 Generování těkavých sloučenin 13
2.3.1 Chemické generování 13
2.3.2 Elektrochemické generování 14
2.3.3 UV-fotochemické generování 15
2.4 Atomová absorpční spektrometrie 16
2.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem 18
3 Experimentální část 20
3.1 Přístroje 20
3.2 Chemikálie 22
3.3 Aparatury pro generování 23
3.3.1 Aparatura pro optimalizaci podmínek pro stanovení účinnosti generování Sb 23
3.3.2 Aparatura pro optimalizaci podmínek pro stanovení účinnosti Hg 24
3.3.3 Aparatura a podmínky pro stanovení účinnosti generování Sb a Hg 25
3.4 Příprava roztoků 28
3.4.1 Roztoky pro ověření optimálních podmínek generování 28
3.4.2 Roztoky pro sledování účinnosti generování 29
3.5 Statistické vyhodnocení 30
4 Výsledky a diskuze 31
4.1 Optimální podmínky 31
4.1.1 Optimalizace podmínek u Sb 31

4.1.2 Optimalizace podmínek u Hg 33
4.2 Kalibrace Sb a Hg 36
4.3 Stanovení účinnosti generování 37
5 Závěr 40
6 Zdroje 41

Seznam použitých zkratek a symbolů

A	Plocha píku
AAS	Atomová absorpční spektrometrie (angl. *Atomic absorption spectrometry*)
AFS	Atomová fluorescenční spektrometrie (angl. *Atomic fluorescence spectrometry*)
CCD	Charge coupled device
CE	Kapilární elektroforéza (angl. *Capillary electrophoresis*)
CPS	Counts per second
EDL	Bezelektrodová výbojka (angl. *Electrodeless discharge lamp*)
F-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací (angl. *Flame atomic absorption spectrometry*)
FF-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací v peci (angl. *Flame furnace atomic absorption spectrometry*)
FIGS	Plamen stíněný inertním plynem (angl. *Flame in gas shield*)
HCL	Výbojka s dutou katodou (angl. *Hollow cathode lamp*)
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie (angl. *High performance liquid chromatography*)
HR-CS-AAS	Atomová absorpční spektrometrie se zdrojem spojitého záření a monochromátorem o vysokém rozlišení (angl. *High–resolution continuum source atomic absorption spectrometry*)
ICP	Indukčně vázané plazma (angl. *Iductively coupled plasma*)
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (angl. *Inductively coupled plasma mass spectrometry*)
MDF	Miniaturní difúzní plamen (angl. *Miniature diffusion flame*)
MS	Hmotnostní spektrometrie (angl. *Mass Spectrometry*)
m/z	Poměr hmotnosti a náboje
OES	Optická emisní spektrometrie (angl. *Optical emission spectrometry*)
PE	Polyethylen (angl. *Polyethylene*)
PP	Polypropylen (angl. *Polypropylene*)
ppb	Počet částic na jednu miliardu (angl. *Parts per billion*)

ppm	Počet částic na jeden milion (angl. *Parts per milion*)
PTFE	Polytetrafluorethylen (angl. *Polytetrafluorethylene*)
PVG	Fotochemické generování (angl. *Photochemical vapor generation*)
QTA	Křemenný atomizátor (angl. *Quartz tube atomizer*)
RSD	Relativní směrodatná odchylka
s	sekunda
THB	Tetrahydridoboritan
TRA	Časově rozlišená analýza (angl. *Time resolved analysis*)
u	Atomová hmotnostní jednotka
UV	Ultrafialové elektromagnetické záření (angl. *Ultraviolet electromagnetic radiation*)
VG	Generování těkavých specií (angl. *Vapor generation*)

1 Úvod

Antimon a rtuť jsou prvky, které jsou známé svojí toxicitou a zároveň jsou přítomné kolem nás v různých chemických formách. Antimon je přítomen v zemské kůře, je hojně využíván při výrobě polovodičů a jeho slitiny slouží k dalšímu zpracování v průmyslu. Rtuť a její sloučeniny jsou několik tisíciletí známé otravami, především její organické sloučeniny, které jsou nejtoxičtějšími organokovovými sloučeninami.

Tyto prvky jsou velmi toxické, proto jsou stanovovány v nízkých koncentracích. K tomu slouží různé citlivé analytické techniky ve spojení s generováním těkavých specií, které umožňuje převedení analytu do plynné formy. Technika UV-fotochemického generování využívá ultrafialové záření působící na roztok s analytem pro vznik radikálů redukující analyt na těkavou formu, např. hydrid.

Tato práce je zaměřena na stanovení celkové účinnosti fotochemického generování těkavých specií právě Sb a Hg. Jedním z důležitých parametrů pro posouzení, zda má metoda významné přednosti oproti zavádění roztoků zmlžováním, je právě celková účinnost generování. Proto byly nejdříve hledány a experimentálně ověřeny optimální podmínky pro generování uvedených dvou prvků. Byly sledovány průtoky plynů (konkrétně argonu a vodíku), kyseliny a mobilní fáze. Detekce byla prováděna atomovou absorpční spektrometrií.

Účinnost generování byla stanovena pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Celková účinnost byla stanovena poměřením citlivostí odezev mezi generováním a zmlžováním roztoků.

1.1 Cíl práce

Cílem této práce je stanovení celkové účinnosti dříve v laboratoři vyvinutých metod fotochemického generování pro stanovení antimonu a rtuti pomocí porovnávání odezev s účinností zmlžování a ICP-MS detekcí.

2 Teoretická část

2.1 Antimon

Antimon, latinsky stibium, je šedý, stříbrný, lesklý polokov s protonovým číslem 51. V periodické tabulce je umístěn v 15. skupině a 5. periodě. Řadí se mezi p prvky, tzv. pentely.

Vyskytuje se v několika oxidačních číslech (-III, 0, III a V). V přírodě se však nejčastěji vyskytuje v mocenstvích +3 a +5 [1]. Třímocný antimon je toxičtější než pětimocný [2].

Antimon a jeho sloučeniny jsou přítomné v zemské kůře a jsou vypouštěny do okolí ve formě prachu, např. vulkanickou činností, lesními požáry, apod. [1] Lze ho také najít v řekách a jezerech, většinou však v jednotkách ng ml^{-1}. V těchto vodách ho lze nalézt jako např. $[Sb(OH)_6]^-$ (mocenství +5) nebo jako např. $Sb(OH)_2$ (mocenství +3) [3].

Antimon ve své elementární formě lze používat k výrobě polovodičů, diod a infračervených detektorů. Většinou je používán na výrobu slitin, které se dále využívají pro výrobu olověných akumulátorů, ložisek a trubek [1]. Také je používán jako katalyzátor při výrobě plastů.

Vzhledem k hojnému průmyslovému využití antimonu je důležité sledovat jeho hladinu v životním prostředí. Za poslední desetiletí došlo až k desetinásobnému nárůstu antimonu, což bylo možné sledovat hlavně v půdách. Jeho toxicita byla porovnávána s olovem, které je také velmi toxické. Antimon je ovšem v půdách významně mobilnější oproti olovu, což může vézt k dlouhodobějším problémům, především ke kontaminacím vod. [2]

Vystavení antimonu a jeho sloučeninám může vést k akutní i chronické toxicitě. Akutní účinky se mohou projevovat zvracením, dehydratací a bolestí svalů. Chronickými účinky může být pneumokonióza, bronchitida, tuberkulóza a mnoho dalších. Je potenciálně karcinogenní a je nejvíce nebezpečný při vdechnutí [1].

Ve středověku byl antimon používán jako lék na různé nemoci. V současnosti je však používán k léčbě dvou nemocí – schistosomózy a leishmaniózy, avšak to zejména

v případech, kdy nejsou k dispozici antiparazitární léčiva nebo při nemožnosti jejich použití [1].

2.2 Rtuť

Rtuť, latinsky hydrargyrum, je lesklý, stříbrný, kovový prvek. Má protonové číslo 80 a patří do skupiny d prvků. Nachází se ve 12. skupině, 6. periodě a je součástí přechodných kovů.

Vyskytuje se ve více oxidačních stavech (0, +I, +II). Nejdůležitější je oxidační stav Hg^0, protože je kapalný – jako jediný kov při standardní teplotě. Tato kapalina je však těkavá a její páry jsou velmi stálé a dlouho se udržují v atmosféře [4].

Rtuť je prvek, který byl a je znám po mnoho let. Před 3000 lety byla v Číně využívána k výrobě červeného inkoustu [4]. I přes to, že toxicita rtuti a jejích sloučenin byla známá, stále byla dlouhou dobu využívána k léčbě různých onemocnění, např. syfilidy. Rtuť a její sloučeniny byly využívány jako antiseptika, kožní masti a laxativa [5]. Sloučeniny rtuti byly také používány při výrobě klobouků v Anglii nebo k výrobě trhavin ve Španělsku [4]. Dnes jsou nejdůležitější její slitiny s dalšími kovy, tzv. amalgámy. Ty jsou využívány v zubní hygieně jako výplně, dále k výrobě výbojek a zářivek [5].

Rtuť existuje v různých formách – elementární, ve formě anorganických solí a ve formě organokovových sloučenin. Ve všech případech je toxická.

Elementární rtuť je nebezpečná svými výpary. Tyto výpary se akumulují v centrální nervové soustavě, je tedy kumulativním jedem, jako je např. kadmium. Může snadno poškodit nervový systém, protože je dobře rozpustná v tucích a může pronikat hematoencefalickou bariérou. Chronická toxicita se projevuje třesem rukou, vypadáváním vlasů, dochází k selhávání ledvin. [5]

Anorganické soli rtuti jsou přítomné v přírodě v různých zbarveních a jsou velmi často používané v průmyslu. Jsou součástí prášků na zuby, krémů a také jsou součástí kapek do očí jako konzervant. Toxicita těchto solí je závislá na rozpustnosti. Sloučeniny s nízkou rozpustností jsou výrazně méně toxické. [5] Mezi tyto sloučeniny patří např. kalomel (Hg_2Cl_2), který je součástí elektrod. Příkladem další sloučeniny je $HgCl_2$, sublimát, což je také sůl s omezenou rozpustností, který je používán k dezinfekci.

Organické sloučeniny rtuti jsou nejtoxičtějšími organokovovými sloučeninami. Jsou neurotoxické pro centrální i periferní nervovou soustavu. Způsobují obrnu, poruchy vidění a sluchu. Patří mezi ně např. methylrtuť (CH_3Hg) a dimethylrtuť [$(CH_3)_2Hg$]. Methylované sloučeniny primárně poškozují právě centrální nervovou soustavu. Ethylované sloučeniny poškozují ledviny kvůli tomu, že jsou rychleji přeměňovány na anorganickou rtuť [4].

2.3 Generování těkavých sloučenin

Generování těkavých sloučenin je metoda, pomocí které je analyt převáděn na těkavou sloučeninu a následně stanovován. Tato metoda je vhodná pro stopové prvky, jako jsou např. antimon, selen, arsen, bismut, cín a mnoho dalších. Tyto prvky jsou převáděny na těkavé hydridy. Pro stanovení rtuti je vhodné využívat tvorbu studených par [6].

Tato metoda má mnoho výhod. Oddělováním analytu z matrice je eliminován vliv některých interferentů, což je výhodné pro zisk přesných výsledků [6]. Také je velmi citlivá, protože účinnost zavádění použitého vzorku je vysoká. Další výhodou je možnost snadné automatizace.

Generování se dělí na tři různé způsoby provedení – chemické (CVG), elektrochemické (EcVG) a UV-fotochemické generování (UV-PVG). U každé z těchto metod dochází ke třem společným krokům – nejdříve probíhá samotné generování neboli převod analytu na těkavou sloučeninu. Následuje transport vzniklé sloučeniny do detektoru pomocí nosného plynu. Posledním krokem je detekce, která může být pomocí spektrometrů AAS, AFS, ICP-MS a dalších.

2.3.1 Chemické generování

Chemické generování těkavých specií (CVG) je první z velmi používaných metod generování v kombinaci s atomovou a hmotnostní spektrometrií. Tímto způsobem mohou být stanovované prvky jako např. germanium, cín, bismut, tellur, zinek a ušlechtilé kovy (měď, stříbro, zlato). Používanými činidly jsou např. tetrahydridoboritany (THB) a také aminborany [7].

Chemické generování pomocí THB bylo prvně provedeno Bramanem et al. v roce 1971 ke stanovení rtuti, arsenu a antimonu pomocí atomové spektrometrie [8]. Dnes je metoda velmi populární a je hojně využívána.

V roce 1996 bylo provedeno chemické generování mědi. Analyt byl redukován tetrahydridoboritanem jako u generování hydridů. Tím bylo zjištěno, že tato metoda by mohla být použita nejen na hydridotvorné prvky. Následovaly snahy tuto metodu aplikovat na více prvků a byl kladen důraz na zavedení co nejvyššího podílu analytu do detektoru k účinné detekci. Bohužel se generování kovů nedokáže vyrovnat generování hydridotvorných prvků. [9] K předpovědi účinnosti se porovnávají systémy se stejným detektorem. Je žádoucí vzít v potaz to, že přesnost a preciznost metody je závislá právě na účinnosti dané metody a také na použitých podmínkách. Proto je důležité, aby parametry u obou metod byly co nejpodobnější.

Nejpřímější odhad účinnosti CVG je možné zjistit při detekci pomocí AAS v grafitové kyvetě (GF-AAS), a to díky minimálním ztrátám při pyrolýze. Takto Luna et al. zjistili účinnost u stříbra, u kterého byla celková účinnost až 13 %. Problematičtější je spojení CVG s ICP a OES nebo MS. Referenční metodou je atomizace a ionizace skrz pneumatický zmlžovač, avšak je závislá na množství zmlžované kapaliny. [9] Velké množství kapaliny zatěžuje plazma. Pro zisk přesnějších výsledků je důležité, aby probíhalo současně generování těkavých specií a také zmlžování. V neposlední řadě nastává problém u dalších technik, jako je QTA-AAS, u které není srovnatelný způsob pro zavádění vzorků kovů. Proto není možné u této techniky přímo porovnávat účinnost.

2.3.2 Elektrochemické generování

Elektrochemické generování těkavých specií (EcVG) je druhou možnou technikou generování. Na rozdíl od CVG nevyužívá tetrahydridoboritan sodný jako činidlo, které je drahé, nestálé a může zavádět nečistoty [10]. Místo toho využívá elektrony, které jsou čerpány z katody v elektrolytické cele. Cela se skládá ze dvou prostorů, katodového a anodového, které jsou od sebe oddělené iontově výměnou membránou nebo porézní skleněnou fritou [11]. Další výhodou, ve srovnání s chemickým generováním, je snížení vlivu oxidačního stavu analytu na výtěžek vznikající těkavé formy [10].

Při elektrochemickém generování dochází k redukci H^+ iontů na molekulární vodík na katodě, na anodě se voda oxiduje na kyslík. Elektrochemické generování hydridů probíhá celkem ve 4 krocích. Prvním krokem je difúze analytu na povrch katody, to je následováno elektrolytickou redukcí analytu adsorbovaného na katodě do elementárního stavu. Ve třetím kroku je tvořen hydrid a v posledním kroku dochází k difúzi vytvořeného hydridu zpět do roztoku. [12]

Na generování jsou potřeba elektrody, které jsou inertní. Často jsou využívány elektrody z ušlechtilých kovů. Pro jisté prvky je však výhodnější použít takové, které mají vysoké přepětí vodíku – např. rtuťové amalgámy či materiály na bázi Pb a Sn. Při výběru elektrody je potřeba brát ohled na absorpci vodíku na kovech. Dobrým materiálem pro elektrody je uhlík, ačkoliv musí být zohledněna jeho porozita. [13]

Při tomto typu generování je důležité si dávat pozor na interferenty. Použití katody např. z olova zaručí vysokou účinnost a produkci hydridu, tedy vysokou citlivost stanovení [12]. To však způsobí, že elektrolytická redukce interferentů může také probíhat snadněji, což může vést právě k rušení detekce.

2.3.3 UV-fotochemické generování

UV-fotochemické generování (UV-PVG) je další technikou generování těkavých sloučenin pro stopové stanovování prvků. Tato technika využívá ozařování vzorku analytu v přítomnosti fotochemického činidla, což v tomto případě je organická kyselina s nízkou molekulovou hmotností [14]. Příkladem takových kyselin jsou kyselina mravenčí, kyselina octová a kyselina propionová [15].

UV-fotochemické generování má mnoho výhod, jednou z nich je možnost používat přechodné prvky ve vyšších koncentracích jako katalyzátory zvyšující účinnost generování. Tato metoda je hojně využitelná, protože takto lze generovat hydridotvorné prvky, přechodné i ušlechtilé kovy a i nekovy [15]. Další důležitou výhodou je eliminace potřeby nestabilních redukčních činidel, která se musí připravovat čerstvá a většinou jsou velmi drahá. Také má zjednodušenou aparaturu oproti elektrochemickému generování. Mohou nastat problémy, pokud jsou přítomné oxidanty ve vzorku, protože způsobují interference [16].

Používané UV záření je rozděleno do 3 oblastí podle vlnových délek. UV-A o vlnových délkách 400–315 nm, UV-B o 315–280 nm a UV-C o 280–100 nm. Ozařování při 200–100 nm je potřeba provádět ve vakuu kvůli molekulové absorpci složek atmosféry, tuto oblast vlnových délek tedy umožňují používat jen vysokoúčinné reaktory s reakčním kanálem procházejícím tělem výbojky. [16]

Jádrem UV fotoreaktoru bývá nízkotlaková rtuťová výbojka. Mechanismus této techniky je založen na rozkládání organických sloučenin působením UV záření. To způsobí přeměnu těchto sloučenin na radikály, jako je $H^{\cdot}$, $CO^{\cdot}$, $CO_2^{\cdot}$ a také hydratované elektrony [17]. Ty dál mohou reagovat s prvky a vytvoří těkavé sloučeniny, které lze dále stanovit. Důležité je podotknout, že účinnost této techniky je obecně vyšší u roztoků nízkomolekulárních organických kyselin.

Tuto techniku můžeme ukázat na příkladu selenu. Guo et al. popsali přeměnu anorganického Se na těkavé sloučeniny pomocí UV-PVG. V přítomnosti nízkomolekulárních organických kyselin dochází k redukci čtyřmocného Se a zároveň se tvoří těkavé specie, jako je H_2Se, SeCO a $(CH_3)_2Se$. Množství jednotlivých produktů je ovlivňováno typem kyseliny a také přítomností dusičnanových iontů, které zvyšují výtěžek SeCO a potlačují tvorbu H_2Se. Důležité je podotknout, že UV alkylace je závislá na koncentraci Se a také na délce ozařování. [18]

Příkladem přírodního procesu, který je analogický PVG, je fotochemická alkylace selenu. V přírodě je neustálým problémem znečišťování vod, kde se nachází selen. Ten je odstraňován uměle vytvořenými mokřady pomocí fotochemické alkylace, čímž dojde k vypaření 10–30 % selenu do atmosféry. Při vhodném výběru organického činidla by bylo možné selektivně syntetizovat specifické organokovové sloučeniny a následně je odstranit UV zářením. [18]

2.4 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je rozšířenou optickou technikou vhodnou pro stanovování koncentrací analytů ve vzorku. Při AAS dochází k absorpci záření volnými atomy prvku ve svém základním stavu a při deexcitaci k nezářivému přechodu při srážkách atomů. Měřen je pokles intenzity záření z primárního zdroje v důsledku absorpce volnými atomy prvků.

Mezi části atomového absorpčního spektrometru patří zdroj záření, atomizátor spojený se systémem pro vnášení vzorku, monochromátor, detektor záření a zařízení pro zpracování signálu. Zdrojem záření může být např. bezelektrodové výbojky, výbojka s dutou katodou a další [19]. Pro různé atomizátory analytu jsou rozlišovány různé techniky AAS. Některé z nich budou popsány níže. Monochromátor slouží k výběru vlnové délky.

Atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací (F-AAS) je jednou z hlavních technik detekce kovů. Kapalný vzorek je nasáván do zmlžovače, čímž vzniká aerosol, který je přiváděn do plamene. Výhodou této techniky je její rychlost a také i cena, např. oproti ICP-MS. Zároveň při této technice není nutné vzorek složitě chemicky upravovat. Nevýhodou je relativně nízká citlivost, což znemožňuje přímé stanovování ultrastopových koncentrací prvků (F-AAS pracuje s roztoky o koncentracích v jednotkách ppm). Zmlžování vzorku není složité, ale je málo účinné. Existuje varianta této techniky, FF-AAS, která má oproti F-AAS vyšší citlivost. Pomocí plamenové pece je zajišťován lepší přenos analytu a dochází k atomizaci většího množství vzorku. Navíc díky způsobu dávkování vzorku je signál méně rušen pozadím. [20]

Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie (ET-AAS) je technika, díky které lze cenově dostupně analyzovat látky v koncentračním řádu jednotek až desítek $\mu g\ l^{-1}$ [21]. Má tedy přibližně o dva až tři řády vyšší citlivost než F-AAS. Jsou používány vyhřívané kyvety, které mohou být z grafitu, skelného uhlíku, wolframu, apod. Nejvíce využívaná je technika atomizace v grafitové kyvetě (GF-AAS). Jejím základem jsou termochemické procesy, díky kterým dochází k vzniku tzv. oblaku volných atomů [19]. Skrz tento oblak volných atomů prochází záření, které je zeslabeno. Kromě uhlíkových pecí jsou používány ještě wolframové pícky nebo kyvety. Ty nejsou tak výhodné jako uhlíkové, ale nehrozí při jejich použití riziko vzniku stabilního karbidu, který by mohl interferovat se stanovením [19].

Atomová absorpční spektrometrie spojená s generováním těkavých specií je technikou vhodnou pro detekci As, Se, Pb, Sn, Hg. Tyto prvky tvoří těkavé hydridy, které se rozkládají při relativně nízkých teplotách [19]. Analyt je převeden na těkavou sloučeninu (hydrid, karbonyl, alkylovanou sloučeninu) nebo atomové páry, které jsou odděleny v separátoru fází od matrice a netěkavých reakčních produktů. Poté dojde

k atomizaci těkavé specie v atomizátoru, kterým může být např. křemenná trubice, MDF a FIGS [22].

Samostatnou variantou atomové absorpční spektrometrie je HR-CS-AAS využívající zdroj spojitého záření a monochromátor o vysokém rozlišení. Zdrojem záření je Xe výbojka, která má vysokou intenzitu záření, díky které je možné dosahovat vysokých detekčních limitů a zároveň nízkého šumu. Výhodou je možnost výběru libovolné vlnové délky v rozsahu 190–900 nm. V HR-CS-AAS je na rozdíl od čárových zdrojů záření citlivost (respektive charakteristická koncentrace) funkcí spektrální šířky pásu na pixel a počtu použitých pixelů. [23] Tato metoda má možnost použít k záznamu 200 pixelů CCD snímače, ale samotná atomová čára jich potřebuje pouze v řádu jednotek. Proto je možné ostatní pixely využít k něčemu jinému. Použitím CCD lze tedy sledovat i okolí atomové čáry, což rozšiřuje informaci o spektrálním prostředí. Ve výjimečných případech lze detekovat více prvků najednou, ale pro takový účel je nutné nalézt dvě vhodné čáry o citlivostech nacházejících se v rozmezích do přibližně 0,2 nm. [24]

2.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

ICP-MS, neboli hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, je další analytickou technikou vhodnou pro detekci prvků. Díky této metodě je lze identifikovat a určit jejich atomovou hmotnost [25].

ICP-MS využívá střídavé elektromagnetické pole pro udržování Ar plazmatu dosahujícího teplot až 10 000 K [26]. Molekuly analytů jsou dodáním energie atomizovány, ionizovány a následně hmotnostním analyzátorem rozděleny na základě poměru hmotnosti m a náboje z. Ionty poté dopadají na převodník, kde jsou přeměněny na měřitelný signál. Je získáváno tzv. hmotnostní spektrum, což je závislost mezi zastoupením iontů na poměru hmotnosti a náboje (m/z) [25].

Přístroj se skládá ze systému pro zavedení vzorku (automatický dávkovač, peristaltická pumpa, zmlžovač a mlžná komora), zdroje iontů (což je v tomto případě indukčně vázané plazma), elektrostatických čoček (vedou a zaostřují svazek iontů), rozhraní mezi vysokotlakou a vakuovou částí, detektoru iontů. Vzorek se běžně

do systému zavádí v kapalné fázi, ale je možné zavádět i plyny a nebo pevné látky (avšak u těch je potřeba nejprve pevnou fázi převést na tuhý aerosol např. laserovou ablaci) [27].

Použitím autosampleru a peristaltické pumpy je vzorek nasáván do zmlžovače. Následně je smíchán s plynným Ar pro vznik aerosolu, který následně putuje do mlžné komory. Aerosol prochází analytickým kanálem Ar plazmatu, které způsobuje odpaření kapiček aerosolu, následné rozložení na jednotlivé atomy a nakonec ionizaci prvků. Argon díky svému vysokému ionizačnímu potenciálu způsobí, že prvky účinně ionizují a vzniknou kladně, ideálně jednou nabité ionty. Tyto ionty na výstupu z plazmatu vstupují do vzorkovacího kužele (angl. *sampler*). V mezikuželovém prostoru se dostávají do oblasti se sníženým tlakem a po průchodu skrz druhý kužel (angl. označen *skimmer*) putují až do části přístroje s hlubokým vakuem. Zde se nachází iontové čočky, hmotnostní analyzátor a detektor. Čočky zaostřují a směřují proud iontů na detektor a také odklánějí nežádoucí částice. [27]

Tato technika má různé výhody i nevýhody. Např. ICP-MS je oproti ICP-AES výhodná tím, že má nízké detekční limity [28]. Zároveň nespotřebovává velké množství vzorku. Vzorek však musí být rozpuštěný a zároveň nesmí obsahovat více než 3 % rozpuštěných solí. Nevýhodou této metody je její cena např. oproti F-AAS, která je levnější a také má nízké nároky na kvalifikaci personálu [28].

Tím, že ionizační mechanismy nejsou ovlivňovány chemickým prostředím prvků, jsou získávány konzistentní citlivosti, což je značně výhodné. Pro snížení či odstranění vlivu interferentů lze použít hmotnostní analyzátor s vysokým rozlišením nebo např. kolizní a reakční cely [26].

3 Experimentální část

3.1 Přístroje

Atomový absorpční spektrometr s vysokou rozlišovací schopností ContrAA 700 (Analytik Jena, Německo) ovládaný softwarem ASpect CS

Peristaltické čerpadlo: Masterflex L/S (Cole–Parmer Instrument Company, USA)

Šesticestný dávkovací ventil (IDEX, USA) s PTFE dávkovací smyčkou 555 µl (Sb), 170 µl (Hg)

PP injekční stříkačka o objemu 12 ml

UV-fotochemický reaktor v podobě nízkotlaké rtuťové výbojky (délka 565 mm, průměr 32 mm), s navinutou PTFE kapilárou – délka 250 cm, vnitřní objem 1,3 ml (Sb), respektive délka 150 cm a vnitřní objem 0,78 ml (Hg)

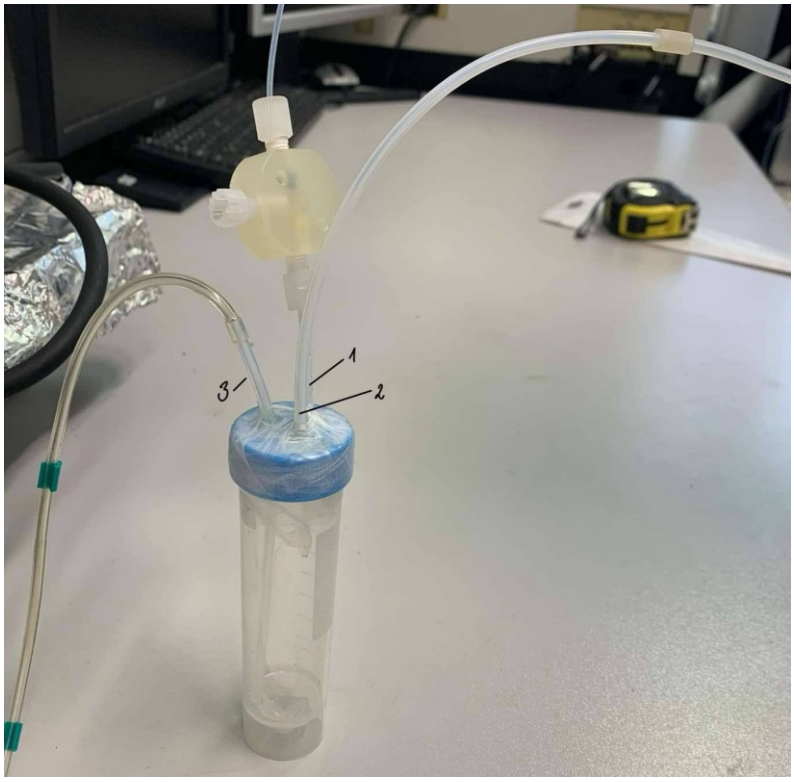
Hadičky TYGON o různých vnitřních průměrech (žlutá 1,42 mm, oranžová 0,89 mm)

Plynotěsné teflonové těsnící pásky, spojky různých typů z PE, PP, PTFE

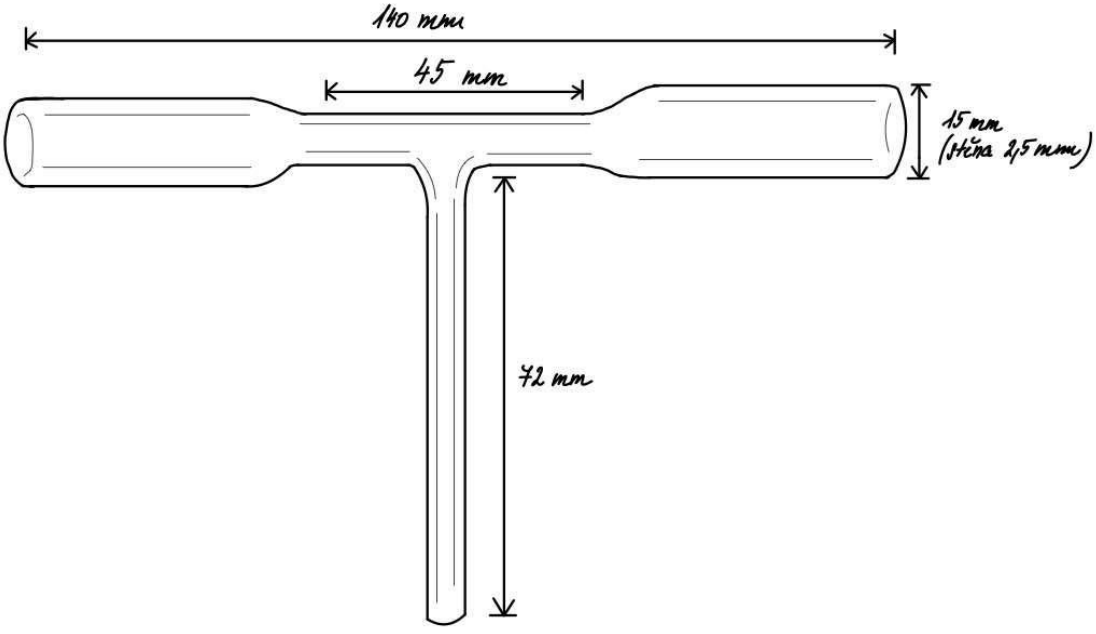
Digitální regulovatelné průtokoměry (typu mass flow controller, Cole-Parmer, USA), pro regulaci průtoku Ar byl použit průtokoměr s rozsahem 0–200 ml min^{-1}, pro průtok H_2 s rozsahem 0–100 ml min^{-1}

Separátor fází (Obr. 1) - vyroben z 50 ml polypropylenové centrifugační zkumavky, okolo výstupů utěsněn zalepením epoxidovým lepidlem a obalením parafilmem, do separátoru vedou tři vstupy/výstupy realizované vlepením teflonové hadičky o vnějším průměru 3,2 mm

Atomizátor (Obr. 2) - křemenná detekční trubice ve tvaru T vyhřívaná externě pícKou řízenou přístrojem



Obr. 1: Separátor fází. 1 – přívod směsi z reaktoru, 2 – odvod těkavých specií, 3 – odvod kapalné fáze, který byl umístěn tak, aby v separátoru zůstávalo 5 ml kapaliny



Obr. 2: Atomizátor. Nákres trubice tvaru T s uvedenými rozměry

3.2 Chemikálie

Deionizovaná voda (MiliQPLUS, Millipore, USA, měrný odpor 18,2 MΩcm)

CH_3COOH (>99%, čistota Analpure, Analytika, ČR)

Pevný CH_3COONa (čistota p.a., ≥ 99%, Merck, Německo) – Mr = 82,03 g mol^{-1} – pro přípravu mobilní fáze pro optimalizaci Hg

HNO_3 (67-69%, čistota Analpure, Analytika, ČR)

Sb_2O_3 roztok – pevný Sb_2O_3 rozpuštěný v 1M HCl v ultrazvukové lázni, doplněný 35%$_{obj}$ CH_3COOH; c = 1017,3 mg dm^{-3}; připravený Bc. Klárou Jelínkovou v rámci její diplomové práce (předpokládaný termín obhajoby: jaro 2025) – používán pro přípravu roztoků s třímocným Sb

$HgCl_2$ roztok – 1000 mg dm^{-3}, připravený Bc. Dominikou Kostúrovou v rámci její diplomové práce (předpokládaný termín obhajoby: podzim 2025) – používán pro přípravu roztoků s dvoumocnou Hg

Roztok Pd (CRM AN8042(C), Analytika, ČR) – koncentrace 100,0 ± 0,2 mg l^{-1}; k přípravě interního standardu – byl připraven roztok o koncentraci 10 µg l^{-1} naředěním 2% HNO_3

Argon (4.8 – 99,998%, Linde, ČR) – inertní nosný plyn

Vodík (3.0 – 99,90%, Linde, ČR) – reakční plyn pro atomizaci v QT-AAS

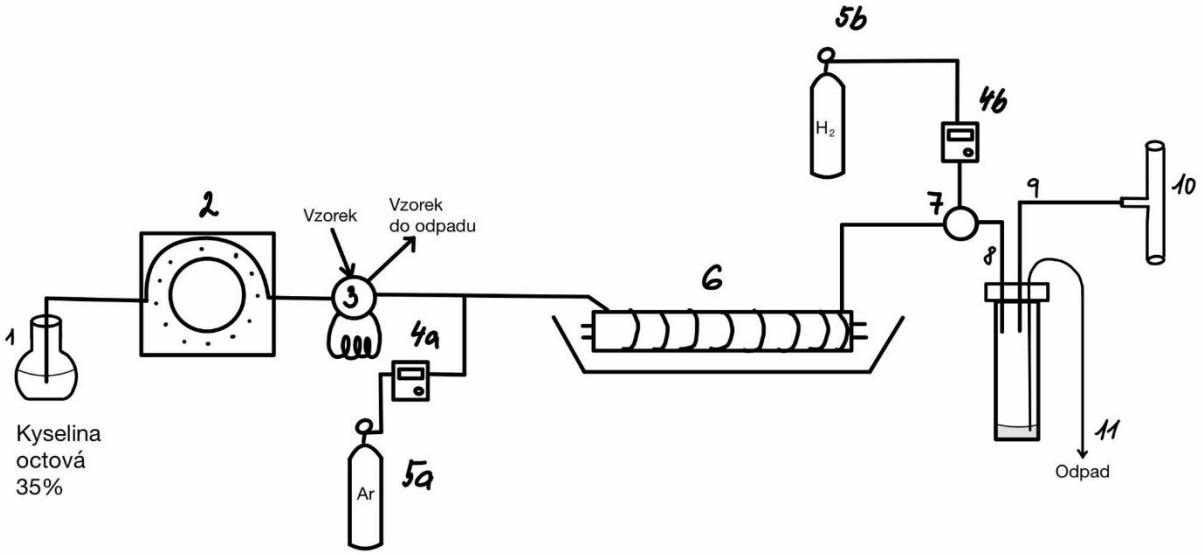
3.3 Aparatury pro generování

3.3.1 Aparatura pro optimalizaci podmínek pro stanovení účinnosti generování Sb

Na Obr. 3 je znázorněné schéma aparatury použité pro ověření optimálních podmínek a ke stanovení celkové účinnosti generování těkavé specie Sb z Sb^{3+}. Pomocí peristaltické pumpy a tygonové hadičky o průměru 1,42 mm byla nasávána $35\%_{obj}$ CH_3COOH k šesticestnému ventilu. Skrz tento ventil a dávkovací smyčku o objemu 555 µl byl pomocí injekční stříkačky dávkován vzorek připravený taktéž v $35\%_{obj}$ CH_3COOH. Přebytek vzorku byl následně odváděn do odpadu.

Za šesticestný ventil byl přiváděn nosný plyn argon, jehož průtoková rychlost byla řízena digitálním průtokoměrem. Vzorek byl zaváděn do reaktoru v podobě PTFE kapiláry omotané okolo UVC výbojky, jejíž dominantní emisní čára má vlnovou délku 254 nm. Zde docházelo k tvorbě těkavých sloučenin, které byly unášeny do separátoru fází spolu s kapalinou. V separátoru poté byly následně od kapalného odpadu odděleny.

Do separátoru fází (viz Obr. 1; oddíl 3.1) byl přiváděn vodík, jehož průtoková rychlost byla také řízena digitálním průtokoměrem, ale o rozsahu 0–100 ml min^{-1}. Plynná fáze s vodíkem byla transportována do křemenného atomizátoru, který byl vyhříván na teplotu 950 ºC. Kapalná fáze byla čerpána do odpadu pomocí peristaltické pumpy. Analytickou koncovkou byla HR-CS-AAS a detekce probíhala při vlnové délce 217,5815 nm s rozlišením 1,37 pm/pixel. (viz oddíl 3.5; str. 30)



Obr. 3: Schéma aparatury pro ověření podmínek PVG a stanovení celkové účinnosti PVG Sb.
1 – odměrná baňka s kyselinou; 2 – peristaltická pumpa; 3 – šesticestný dávkovací ventil s dávkovací smyčkou; 4a a 4b – digitální průtokoměry; 5a a 5b – láhve se stlačenými plyny; 6 – UV-fotochemický reaktor; 7 – trojcestná spojka; 8 – separátor fází; 9 – odvod těkavých specií; 10 – křemenná trubice ve tvaru T; 11 – odpad

3.3.2 Aparatura pro optimalizaci podmínek pro stanovení účinnosti Hg

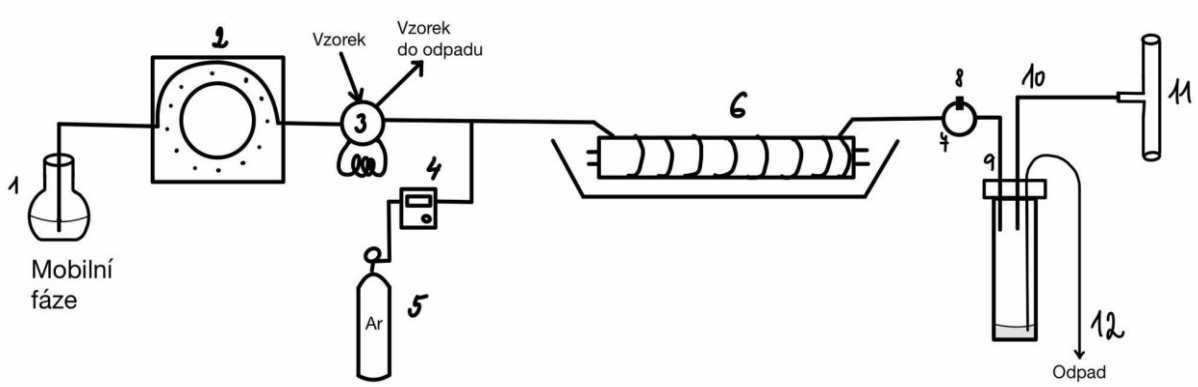
Na Obr. 4 je znázorněné schéma aparatury použité pro ověření optimálních podmínek a ke stanovení celkové účinnosti generování atomárních par Hg z Hg^{2+}. Tato aparatura je velmi podobná předchozí, ale s několika odlišnostmi.

Pomocí peristaltické pumpy byla nasávána připravená mobilní fáze (složení je podrobně popsáno v Tab. 2; viz oddíl 3.4.1; str. 29) k šesticestnému ventilu. Pro čerpání byla použita tygonová hadička o průměru 0,89 mm, tedy menší než u Sb, protože byl dle prací, ze kterých tato práce vychází, nižší průtok kapaliny.

Byla použita dávkovací smyčka o objemu 170 µl, jejímž prostřednictvím byl dávkován vzorek. Délka PTFE hadičky omotané okolo UVC výbojky byla zkrácena z 250 cm na 156 cm, čímž došlo ke zmenšení vnitřního ozařovaného objemu reaktoru z 1,3 ml na 0,78 ml.

Separátor byl stejný jako při optimalizaci Sb, avšak do něj nebyl přiváděn vodík – vstup na třícestné spojce určený pro přívod H_2 byl zablokován záslepkou. Plynná fáze byla transportována do křemenného atomizátoru vyhřívaného na teplotu 150 ºC. Kapalná fáze byla peristaltickou pumpou čerpána do odpadu stejnou rychlostí jako v případě Sb. V důsledku

byla částečně odčerpávána i plynná fáze. Detekce probíhala při vlnové délce 253,6519 nm s rozlišením 1,60 pm/pixel. (viz oddíl 3.5; str. 30)



Obr. 4: Schéma aparatury pro ověření podmínek PVG a stanovení celkové účinnosti Hg.
1 – odměrná baňka s mobilní fází; 2 – peristaltická pumpa; 3 – šesticestný dávkovací ventil s dávkovací smyčkou; 4 – digitální průtokoměr; 5 – láhev se stlačeným plynem; c UV-fotochemický reaktor; 7 – trojcestná spojka; 8 – záslepka; 9 – separátor fází; 10 – odvod těkavých specií; 11 – křemenná trubice ve tvaru T; 12 – odpad

3.3.3 Aparatura a podmínky pro stanovení účinnosti generování Sb a Hg

Na Obr. 5 je fotografie aparatury použité pro ověření optimálních podmínek a ke stanovení celkové účinnosti generování těkavé specie Sb z Sb^{3+} před připojením výstupu ze separátoru fází k ICP-MS. Aparatura pro Hg z Hg^{2+} byla podobná. Měla stejné odlišnosti, které byly mezi aparaturami pro ověření podmínek PVG.

Na rozdíl od běžného uspořádání pro generování byl použit druhý dávkovací ventil, který byl zapojen v přívodní cestě pro přívod vzorku do zmlžovače. Tímto ventilem byl dávkován definovaný objem modelového vzorku obsahujího Sb^{3+} nebo Hg^{2+} rozpuštěné ve 2% HNO_3. Zároveň byl pomocí peristaltické pumpy přístroje ICP-MS nasáván roztok 2% HNO_3 s roztokem interního standardu, kterým byl 5 $\mu g\,dm^{-3}$ Pd. Tyto roztoky byly po celou dobu měření zmlžovány za pomocí zmlžovače a Scottovy mlžné komory. Těkavé specie byly přiváděny ze separátoru fází vstupem pro ředící plyn, který byl umístěn mezi mlžnou komorou a plazmovou hlavicí.

Aby nedocházelo ke změnám podmínek v plazmatu, generování a zmlžování probíhalo současně. V průběhu měření odezev v módu generování (pomocí ventilu 1; viz Obr. 5) byl do plazmatu kromě interního standardu zmlžován pouze slepý vzorek (tedy 2% HNO_3).

V průběhu měření odezev v módu zmlžování (pomocí ventilu 2) procházel UV fotochemickým generátorem pouze nosný tok (pro Sb to byla 35% CH_3COOH, pro Hg mobilní fáze).

Určení celkové účinnosti generování je založeno na pracích od S. Musila et al. [29], [30], [31]. Stanovení je pomocí rovn. 1., která je také převzata z těchto prací. V této rovnici ε_{PVG} představuje celkovou účinnost generování, transportu a ionizace fotochemicky generovaných těkavých specií. ε_N představuje celkovou účinnost zmlžování transportu a ionizace analytu. a_{PVG} citlivost fotochemického generování. a_N citlivost zmlžování.

$$\varepsilon_{PVG} = \varepsilon_N \cdot (\frac{a_{PVG}}{a_N}) \qquad \text{(rovn.1)}$$

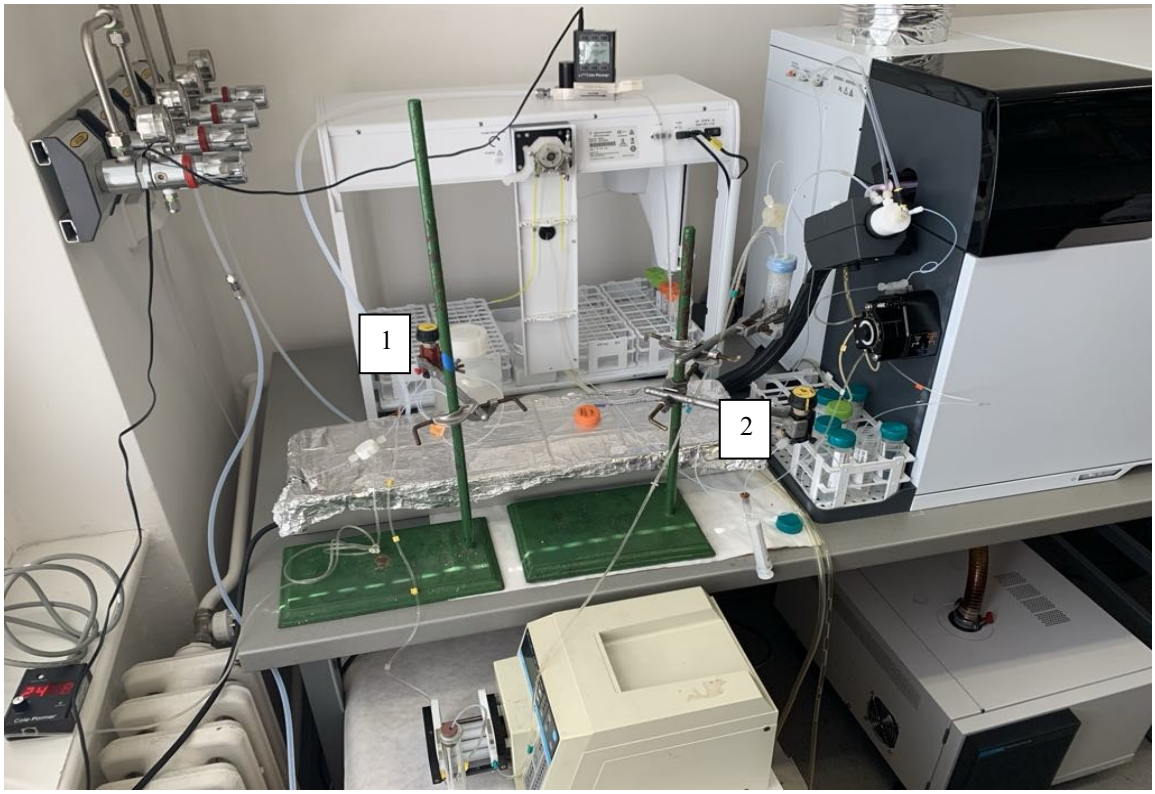
Provozní podmínky ICP-MS jsou uvedeny v Tab. 1. Samotnému měření předcházela kvalifikace přístroje, což znamenalo naladění pozice plazmové hlavice, iontových čoček a hmotového rozsahu analyzátoru pomocí roztoku obsahujícího 1 μg dm^{-3} Li, Y, Tl, Co a Ce tak, aby bylo zajištěno správné rozlišení a také maximální citlivost. Na závěr ladění byl vygenerován a zkontrolován výstupní souhrn.

Za podmínky umožňující měření byla považována citlivost vyšší než 3000 *counts* (integrační doba 0,1 s, to je 30 000 CPS), s RSD < 3 % u Y a Tl, RSD < 3,5 % u Li. Dále maximální 2% zastoupení dvojnásobně nabitých iontů a oxidů vznikajících v plazmatu, což bylo měřeno prostřednictvím ionizace a oxidace Ce. A také přiřazení hmotnostní osy s odchylkou maximálně 0,05 u.

Byly zvoleny hmoty *m/z* = 123 (Sb) a *m/z* = 202 (Hg). Nemohl být zvolen izotop Sb s nejvyšším zastoupením (*m/z* = 121; 57,2%) – kvůli možnému ovlivnění polynomickou interferencí $^{105}Pd^{16}O$ v důsledku použití Pd jako interního standardu. Tato interference byla nalezena ve zdroji Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS [32]. Proto byl zvolen izotop 123 se zastoupením 42,8 %.

Tab. 1: Provozní podmínky ICP-MS.

Parametr	
Výkon RF generátoru, W	1550
Průtok zmlžovacího plynu (Ar), $dm^3\ min^{-1}$	0,90 (Sb); 0,98 (Hg)
Hloubka vzorkování analytického kanálu plazmatu, mm	8
Typ zmlžovače	MicroMist
Předpokládaná účinnost zmlžování, %	8,0
Teplota mlžné komory, °C	2
Průtok 2% HNO_3, $cm^3\ min^{-1}$	0,31
Průtok interního standardu, $cm^3\ min^{-1}$	0,08
Průtok plynu do kolizně–reakční cely	Bez plynu
Měřené izotopy (přirozené zastoupení)	^{123}Sb(42,8%),^{202}Hg (29,9%),^{105}Pd(IS)
Vzorkovací časy, s	0,1 (Sb, Hg); 0,05 (Pd)
Měřící mód	TRA



Obr. 5: Fotografie aparatury pro stanovení účinnosti generování připojené k hmotnostnímu spektrometru zobrazenému vpravo. Ventil 1 sloužil ke generování, ventil 2 sloužil k zmlžování.

3.4 Příprava roztoků

3.4.1 Roztoky pro ověření optimálních podmínek generování

Pro měření s Sb byly připravovány roztoky ředěné 35%$_{obj}$ CH_3COOH. Roztok 35%$_{obj}$ CH_3COOH byl připraven ředěním z koncentrované CH_3COOH deionizovanou vodou. Modelové roztoky obsahující Sb^{3+} byly připravovány do odměrných baněk ředěním zásobního roztoku Sb_2O_3 o koncentraci 1017,3 mg dm^{-3} (viz oddíl 3.2; str. 22) doplněním touto 35%$_{obj}$ CH_3COOH po rysku. Zásobní roztok byl pipetován do malého množství kyseliny, aby se předešlo sorpci Sb na stěny baňky.

Pro měření s Hg (respektivě Hg^{2+}) byly připravovány roztoky s reakční směsí. Složení reakční směsi pro PVG (nazýváno v práci konzistentně stejně jako mobilní fáze, ačkoliv nebyla prováděna chromatografická separace) bylo převzato z práce O. Linharta [33]. Mobilní fáze se skládala z CH_3COOH, CH_3COONa, ethanolu a 2-merkaptoethanolu v poměrech uvedených v Tab. 2 (viz str. 29). Kvůli špatnému výpočtu byla připravena a použita nižší koncentrace CH_3COOH – místo 20 mmol l^{-1} obsahovala mobilní fáze 10 mmol l^{-1}. Chyba byla zjištěna až v pokročilejším stádiu práce a bylo rozhodnuto, že i přes ní bude pokračováno. Tato chyba byla využita k zjištění robustnosti metody. Důsledkem byla změna pH roztoku CH_3COOH/CH_3COONa z místo původně zamýšlených 4,75 na 5,02. Nejdříve bylo připraveno 500 ml 10mM CH_3COOH ředěním 100% CH_3COOH deionizovanou vodou. Poté bylo připraveno 500 ml 20 mmol CH_3COONa. Tyto dva roztoky byly smíchány v poměru 1:1.

V dalším kroku byly smíchány všechny složky mobilní fáze v poměru 60:40:0,1 v poměru vypočtených objemů. Vlivem objemové kontrakce byl výsledný objem menší než součet objemů jednotlivých složek. Modelové roztoky pro jednotlivá měření byly připravovány ředěním roztoku $HgCl_2$ o koncentraci 1000 mg dm^{-3} (viz oddíl 3.2; str. 22) doplněním mobilní fází po rysku.

Tab. 2: Složení mobilní fáze pro optimalizaci podmínek generování Hg a stanovení účinnosti generování

Parametr	Hodnota
Koncentrace CH_3COOH/CH_3COONa, mmol l^{-1}	10/20
Objemové procento ethanolu (v/v), %	40
Objemové procento 2–merkaptoethanolu (v/v), %	0,1
pH	5,02

3.4.2 Roztoky pro sledování účinnosti generování

Pro stanovení celkové účinnosti byly použity roztoky o různých koncentracích. Pro měření účinnosti generování Sb z Sb^{3+} byly použity roztoky o koncentracích 0, 5, 10 a 20 µg dm^{-3}. Pro zmlžování Sb byly ředěny roztoky ze stejného standardu, ale byl ředěn 2% HNO_3. Byly použity koncentrace 0, 10, 25, 50 a 100 µg dm^{-3}.

Kvůli vkládání vysokého napětí na elektronovém násobiči ICP-MS v pulzním módu počítání dopadajících iontů by neměly být výrazně a opakovaně přesahovány odezvy $5 \cdot 10^5$ CPS, protože dlouhodobě takto vysoké hodnoty značně zkracují životnost přístroje. Rozmezí koncentrací Sb bylo tedy omezeno dosažením maxima píku v rozmezí $5 \cdot 10^5 – 1 \cdot 10^6$ CPS.

Pro stanovení účinnosti generování Hg z Hg^{2+} byly použity roztoky $HgCl_2$ ředěné mobilní fází o koncentracích 0, 25, 50 a 100 µg dm^{-3}. Pro zmlžování Hg byly připraveny roztoky ze stejného standardu ředěné 2% HNO_3. Byly použity koncentrace 0, 10, 20, 50 a 100 µg dm^{-3}. Veškeré použité koncentrace pro zmlžování a generování jsou přehledně shrnuty v Tab. 3.

Tab. 3: Použité koncentrace modelových roztoků pro PVG a zmlžování.

c (Sb), µg dm^{-3}		c (Hg), µg dm^{-3}	
PVG	Zmlžování	PVG	Zmlžování
0	0	0	0
5	10	25	10
10	25	50	20
20	50	100	50
–	100	–	100

3.5 Statistické vyhodnocení

Jednotlivá měření byla prováděna v triplikátech, případně ve vícero opakováních, pokud byly mezi jednotlivými dávkováními v průběhu měření pozorovány výrazné rozdíly orientačních odezev ve formě výšky píku.

Samotné signály byly ručně integrovány v programu Microsoft Office Excel ve vytvořené výpočetní tabulce, kde docházelo ke korekci základní linie. Vyhodnocovanou odezvou byly plochy píku.

Při měření s detekcí AAS byl odezvou integrovaný součet absorbancí ze tří středových pixelů snímače (tzv. *peak volume selected absorbance*). Při stanovování účinnosti generování byla odezvou plocha píku při vybraném *m*/*z* dělená průměrnou odezvou interního standardu ve shodném časovém okně.

Výsledky pro optimalizace podmínek jsou uváděny jako průměry získaných absorbancí doprovázených směrodatnou odchylkou. Výsledky pro kalibrace a celkovou účinnost byly ve formátu ploch píků také doprovázených směrodatnou odchylkou.

Výpočty průměru a směrodatné odchylky byly provedeny podle rovnic 2 a 3. Aritmetický průměr je značen $\bar{x}$. Počet měření je označen n a naměřené hodnoty x_i. Směrodatná odchylka je značena σ.

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^{n} x_i}{n} \qquad \text{(rovn. 2)}$$

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n}} \qquad \text{(rovn. 3)}$$

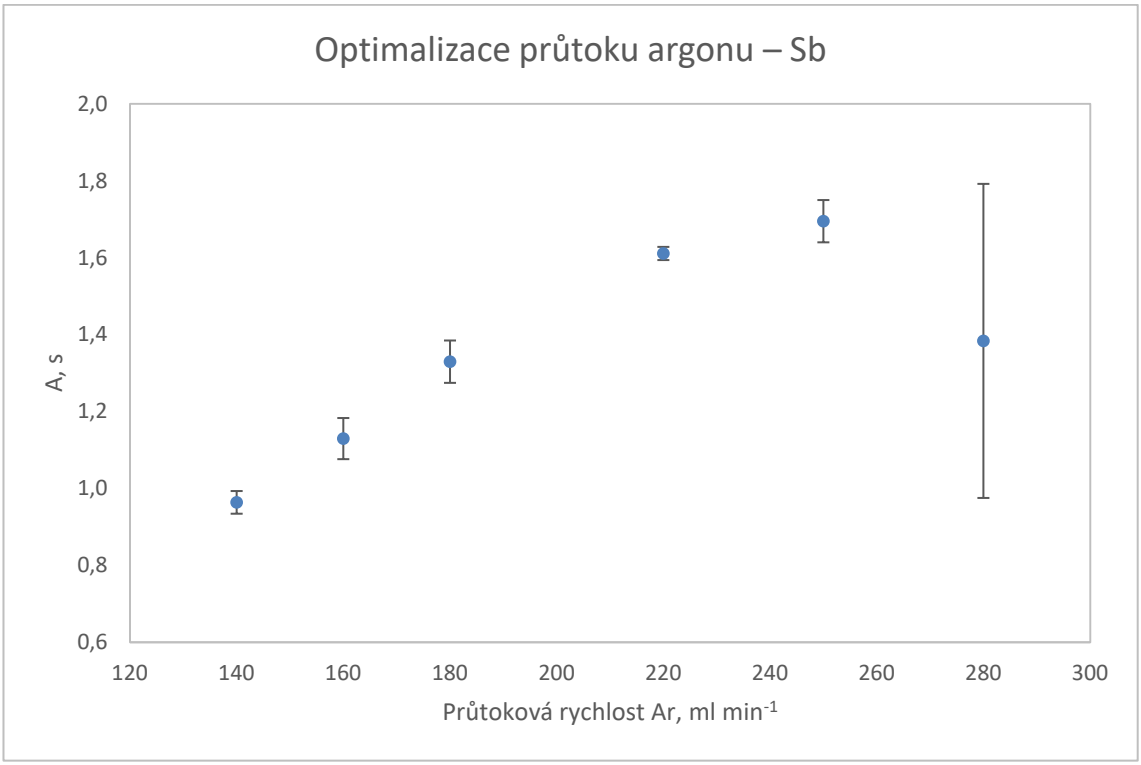
4 Výsledky a diskuze

4.1 Optimální podmínky

4.1.1 Optimalizace podmínek u Sb

Podmínky generování těkavých specií Sb byly převzaty z práce A. Klečkové [34], která vycházela z práce D. Adámkové [35]. Před stanovením celkové účinnosti generování bylo nejprve provedeno jejich ověření. Pro ověření a optimalizaci podmínek byla používána koncentrace Sb^{3+} 500 µg dm^{-3}. Koncentrace kyseliny byla převzata, ale byly ověřeny průtokové rychlosti plynů a vzorku. V této práci byla používána atomová absorpční spektrometrie. Původní práce využívaly k detekci atomovou fluorescenční spektrometrii, která může mít odlišné požadavky na průtok nosného plynu a také atomizačního plynu vodíku. Se změnou těchto dvou průtoků může dále souviset změna optimální průtokové rychlosti vzorku systémem.

První byla prověřena průtoková rychlost argonu. Dle původních prací by měl být optimální průtok Ar 140 ml min^{-1}. Z tohoto důvodu byla počáteční průtoková rychlost nastavena na tuto hodnotu, která byla postupně zvyšována až na 280 ml min^{-1}.



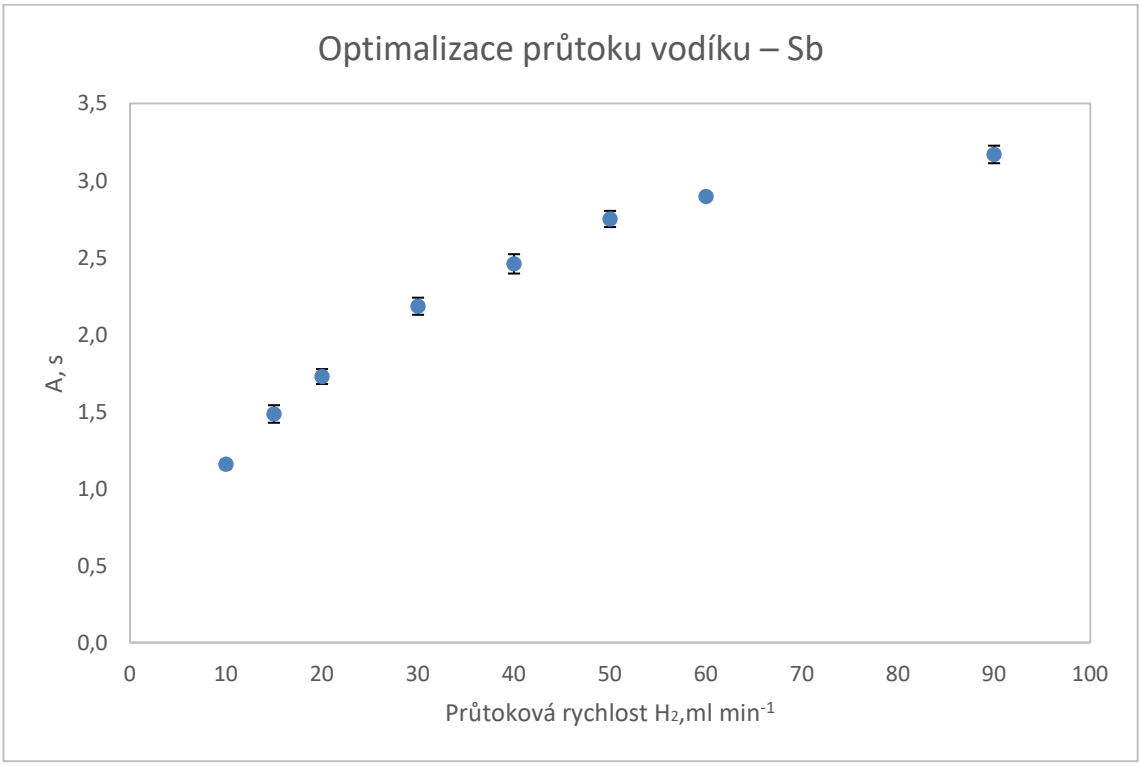
Obr. 6: Závislost odezvy Sb na průtokové rychlosti argonu.

Průtoková rychlost (H_2) 9 ml min^{-1}; Průtoková rychlost (35%$_{obj}$ CH_3COOH) 2,5 ml min^{-1}; c (Sb^{3+}) = 500 µg dm^{-3}; c(CH_3COOH) = 35%$_{obj}$; V(reaktor) = 1,3 ml; V(dávkovací smyčka) = 555 µl

Výsledky jsou uvedeny na Obr. 6. Do průtokové rychlosti 250 ml min^{-1} byl sledován nárůst signálu. U vyšších hodnot byla pozorována horší opakovatelnost výsledků. Hodnota optimálního průtoku byla tedy jiná, než z prací, ze kterých bylo vycházeno. Jako optimální byl zvolen průtok 250 ml min^{-1}.

Dalším zkoumaným parametrem byla průtoková rychlost vodíku. Začínalo se na průtokové rychlosti 10 ml min^{-1}, která byla postupně zvyšována. Při zvyšování průtokové rychlosti byl sledován stálý, ovšem nelineární, nárůst. Nejvyšší kontrolovanou rychlostí byla 90 ml min^{-1}. Vyšší rychlost už nemohla být otestována kvůli rozsahu digitálního průtokoměru. Vzhledem ke tvaru signálu na Obr. 7 lze při dalším zvyšování průtoku očekávat dosažení plató či pokles. Proto bylo vyhodnoceno, že nejvyšší účinnosti stanovení by bylo dosaženo při průtoku 90 ml min^{-1}, ale takto vysoké průtoky H_2 nelze zavádět do Ar plazmatu. Za účelem stanovení účinnosti generování byla kalibrace s AAS i s ICP-MS změřena při hodnotě 10 ml min^{-1}.

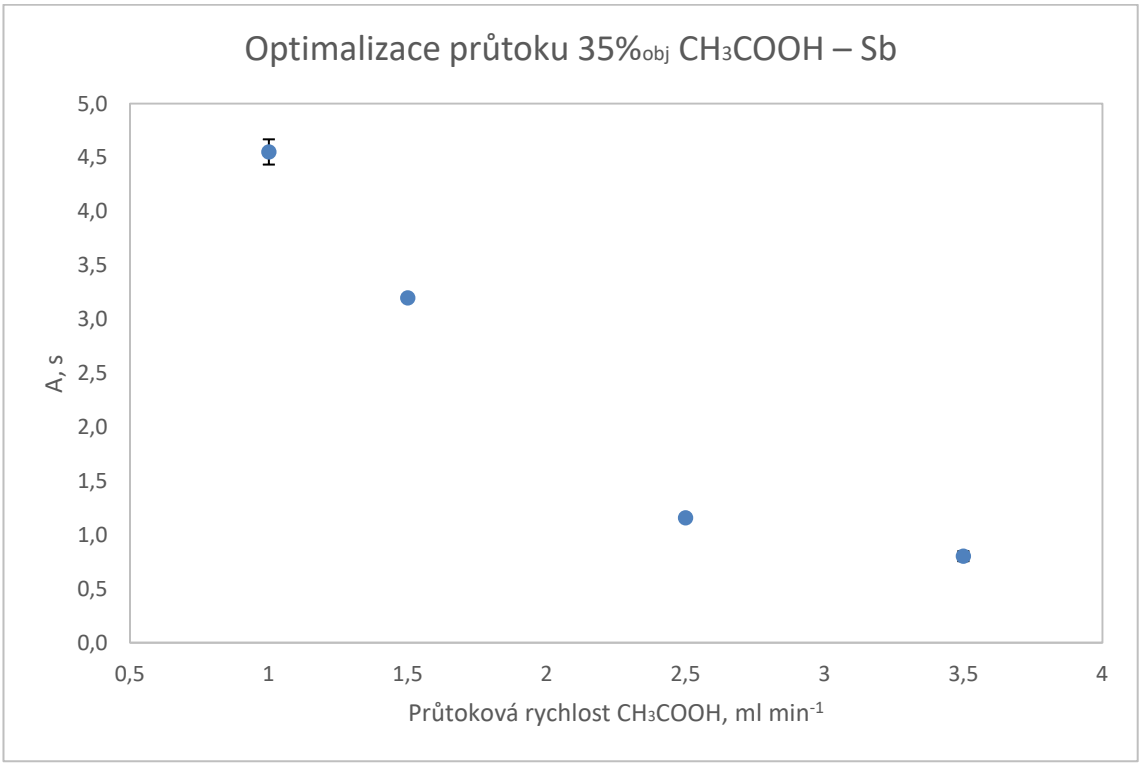
Účinnost dosažitelnou při 90 ml min^{-1} lze vypočítat na základě poměru odezev s AAS při uvedených dvou průtocích. Tento experiment byl proveden následující den a bylo zjištěno, že průměrná odezva při 10 ml min^{-1} byla 0,171 s a při 90 ml min^{-1} byla 0,323 s. Lze tedy říci, že při 90 ml min^{-1} je účinnost 1,9krát vyšší než při 10 ml min^{-1}.



Obr. 7: Závislost odezvy Sb na průtokové rychlosti vodíku.

Průtoková rychlost (Ar) 250 ml min^{-1}; Průtoková rychlost (35%$_{obj}$ CH_3COOH) 2,5 ml min^{-1}; c (Sb^{3+}) = 500 µg dm^{-3}; c(CH_3COOH) = 35%$_{obj}$; V(reaktor) = 1,3 ml; V (dávkovací smyčka) = 555 µl

Třetím ověřovaným parametrem byla průtoková rychlost 35%$_{obj}$ CH_3COOH. Začínalo se na průtokové rychlosti 2,5 ml min^{-1}, která byla postupně snižována. Z Obr. 8 je vidět, že nejvyšší signál byl pozorován u průtokové rychlosti 1 ml min^{-1}. Nižší průtokové rychlosti už nebylo možné s použitou hadičkou dosáhnout kvůli rozsahu rychlostí peristaltické pumpy. Při nižších průtokových rychlostech (zároveň po delší době ozařování) by mohlo být dosaženo vyšší celkové účinnosti generování. V Tab. 4 (viz oddíl 4.1.2; str. 35) jsou shrnuty optimální podmínky pro kalibraci Sb.



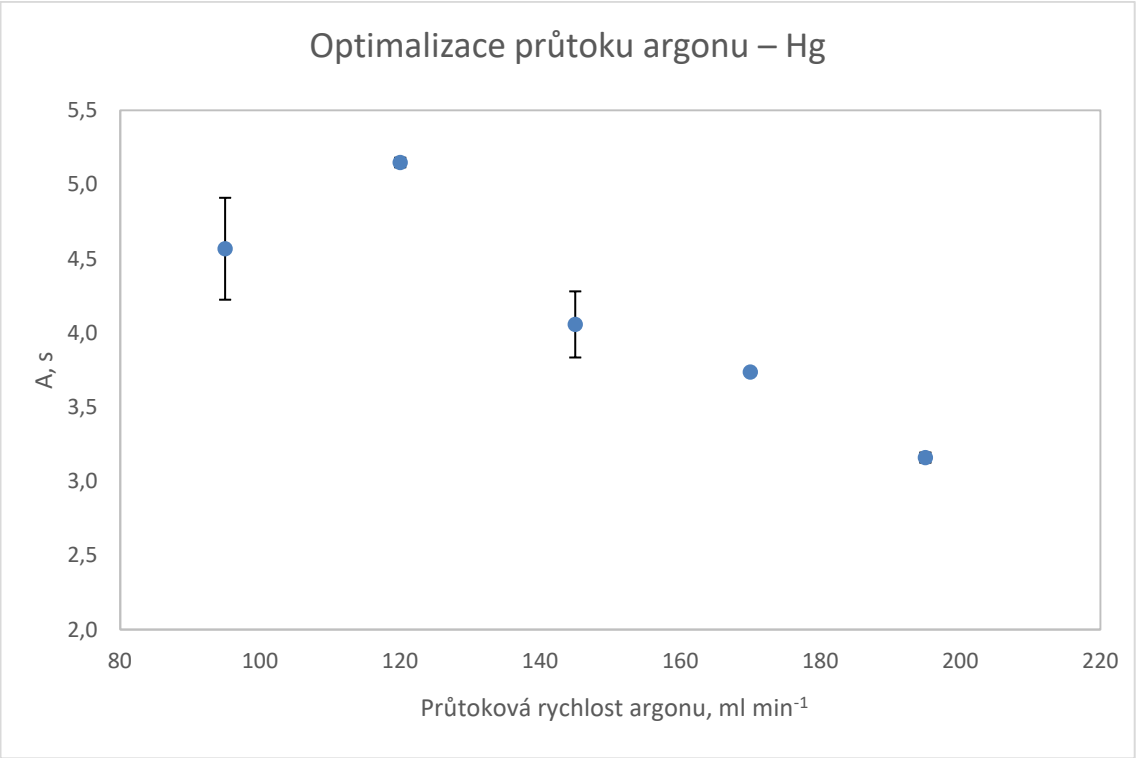
Obr. 8: Závislost odezvy Sb na průtokové rychlosti vodíku.
Průtoková rychlost (Ar) 250 ml min^{-1}; Průtoková rychlost (35%$_{obj}$ CH_3COOH) 2,5 ml min^{-1}; c (Sb^{3+}) = 500 µg dm^{-3}; c(CH_3COOH) = 35%$_{obj}$; V(reaktor) = 1,3 ml; V (dávkovací smyčka) = 555 µl

4.1.2 Optimalizace podmínek u Hg

Podmínky generování těkavých specií Hg byly převzaty z práce O. Linharta [33] a byly také prověřeny.

Pro optimalizaci podmínek byla používána koncentrace Hg^{2+} 250 µg dm^{-3}. Výsledky jsou na Obr. 9. Nejdříve byla prověřena průtoková rychlost argonu. Dle práce O. Linharta měřené se stejnou technikou detekce byla očekávaná optimální průtoková rychlost 95 ml min^{-1}.

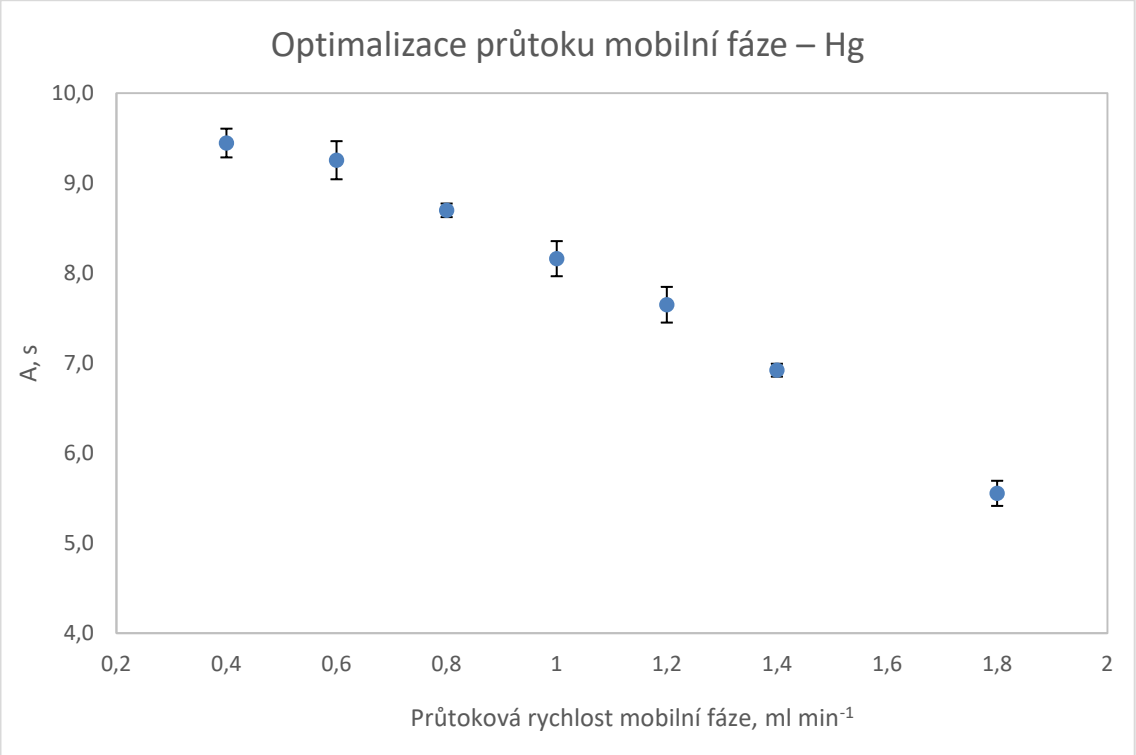
Začínalo se na 95 ml min^{-1} a postupně se rychlost zvyšovala až do hodnot 195 ml min^{-1}. Nejvyšší signály byly pozorovány při rychlosti 120 ml min^{-1}, která byla zvolena jako optimální.



Obr. 9: Závislost odezvy Sb na průtokové rychlosti vodíku.
Průtoková rychlost (Ar) 250 ml min^{-1}; Průtoková rychlost (35%$_{obj}$ CH_3COOH) 2,5 ml min^{-1}; c (Sb^{3+}) = 500 µg dm^{-3}; c(CH_3COOH) = 35%$_{obj}$; V(reaktor) = 1,3 ml; V (dávkovací smyčka) = 555 µl

Průtoková rychlost vodíku u Hg nemusela být testována, protože vodík nebyl zaváděn do aparatury. Hg produkuje těkavé páry, které není nutno atomizovat. Proto byla následně ověřena optimální průtoková rychlost mobilní fáze (viz Obr. 10).

Začínalo se na průtokové rychlosti 1,8 ml min^{-1} a byla postupně snižována, dokud se nedosáhlo nejnižší průtokové rychlosti dosažitelné kombinací hadičky a peristaltické pumpy. Nejvyšší signály byly pozorovány u rychlosti 0,4 ml min^{-1}, která byla zvolena jako optimální. Tato průtoková rychlost je blízká průtokové rychlosti 0,3 ml min^{-1} použité v práci O. Linharta [33], která byla zaměřena na chromatografickou separaci specií Hg spojenou s postkolonovou derivatizací na těkavé specie a detekcí AAS. V Tab. 4 jsou shrnuty optimální podmínky získané v této práci a použité pro kalibraci a stanovení účinnosti Hg.



Obr. 10: Závislost odezvy Hg na průtokové rychlosti mobilní fáze.
Průtoková rychlost (Ar) 120 ml min^{-1}; Průtoková rychlost (MF) 1 ml min^{-1}; c (Hg^{2+}) = 250 µg dm^{-3}; V (reaktor) = 0,78 ml; V (dávkovací smyčka) = 170 µl; Složení mobilní fáze viz ***Tab.*** *2, str. 29*

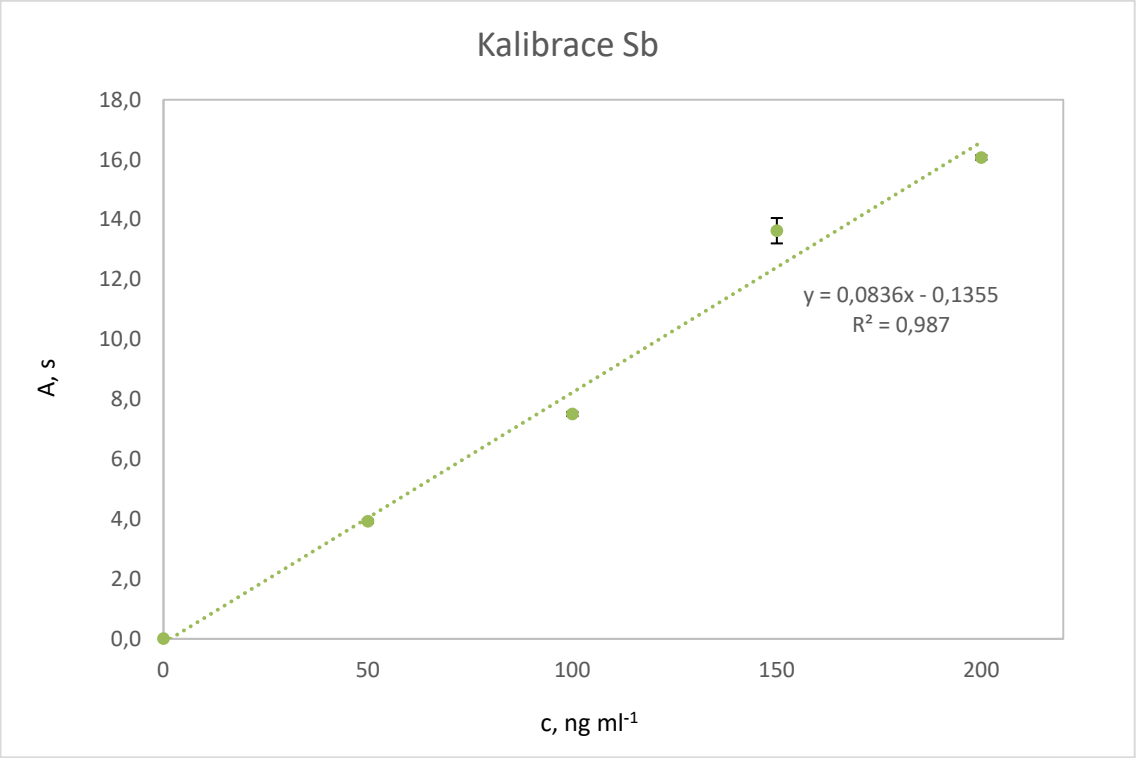
Tab. 4: Shrnutí optimálních podmínek pro měření kalibrace.

Průtoková rychlost	Sb, ml min^{-1}	Hg, ml min^{-1}
Argon	250	120
Vodík	10	–
Kyselina / Mobilní fáze	1	0,4

4.2 Kalibrace Sb a Hg

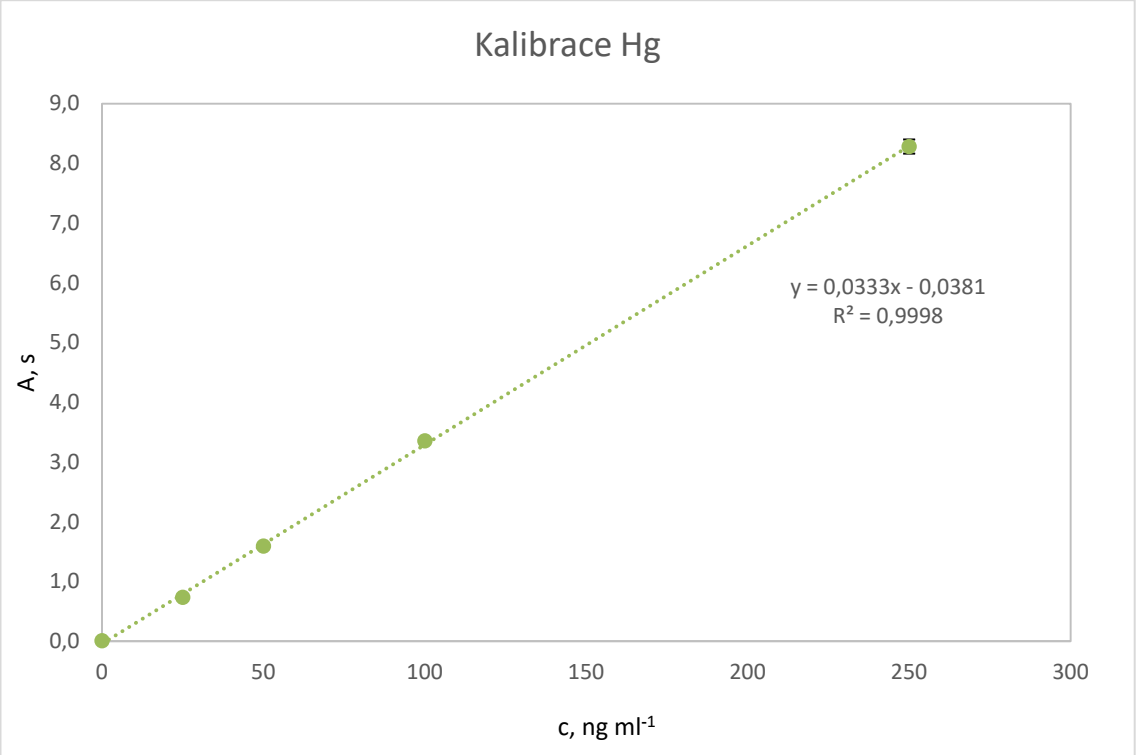
Následovaly měření kalibrace pro antimon a rtuť. Nejdříve byla provedena kalibrace Sb při optimálních podmínkách (viz Tab. 4) s detekcí AAS. Byly použity koncentrace antimonu 0, 50, 100, 150, 200, 350 a 500 µg dm^{-3}.

U koncentrací 350 a 500 µg dm^{-3} došlo k překročení maxima lineárního dynamického rozsahu, což se projevilo snížením opakovatelnosti měření a také už nedocházelo k vysokým změnám signálu. Pro samotnou kalibraci byly použity koncentrace 0–200 µg dm^{-3}.



Obr. 11: Kalibrační závislost Sb v rozsahu 0–200 µg dm^{-3}.
Průtoková rychlost (Ar) 250 ml min^{-1}; Průtoková rychlost (H_2) 10 ml min^{-1}; Průtoková rychlost (35%$_{obj}$ CH_3COOH) 1 ml min^{-1}; c(CH_3COOH) = 35%$_{obj}$; V(reaktor) = 1,3 ml; V (dávkovací smyčka) = 555 µl; λ = 217,581 nm; rozlišení 1,37 pm/pixel.

Poté byla provedena kalibrace Hg při optimálních podmínkách (viz Tab. 4, str. 35). Byly použity koncentrace rtuti 0, 25, 50, 100 a 250 µg dm^{-3}. U vyšších koncentrací by bylo dosaženo hodnot za maximum lineárního dynamického rozsahu, proto maximální použitá koncentrace byla 250 µg dm^{-3}. Při měření účinnosti byla maximální použitá koncentrace 100 µg dm^{-3}.



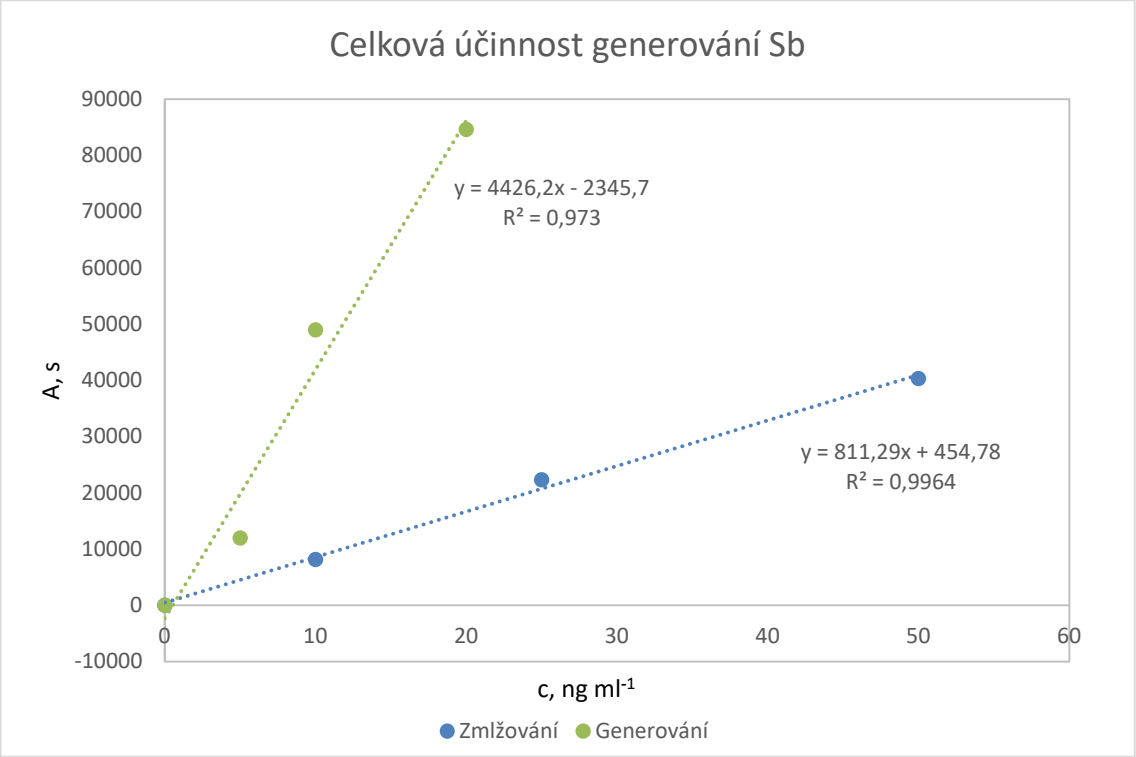
Obr. 12: Kalibrační závislost Hg v rozsahu 0–250 µg dm^{-3}.
Průtoková rychlost (Ar) 120 ml min^{-1}; Průtoková rychlost (mobilní fáze) 0,4 ml min^{-1}; V (reaktor) = 0,78 ml; V (dávkovací smyčka) = 170 µl; rozlišení 1,6 pm/pixel; λ = 253,652 nm; Složení mobilní fáze viz Tab. 2, str. 29

4.3 Stanovení účinnosti generování

Pomocí ICP-MS byla stanovena účinnost generování těkavých specií. Byla sledována závislost mezi směrnicí získanou generováním a zmlžováním roztoků Sb a Hg. Podmínkou porovnání jsou shodné podmínky ionizace v plazmatu včetně zatížení plazmatu rozprašovaným aerosolem. Proto byl experiment prováděn za současného zmlžování kapalných roztoků a přívodu produktů z generátoru těkavých specií.

První byla stanovena celková účinnost generování Sb. Použité koncentrace pro generování i zmlžování jsou v Tab. 3 (viz oddíl 3.4.2.; str. 29). Byl použit postup popsaný v oddílu 3.3.3. Byly získány lineární závislosti odezvy na koncentraci a následně zjištěny jejich směrnice. Tyto směrnice byly dány do poměru a(PVG)/a(N), který činil 5,5. Za předpokladu účinnosti zmlžování 8 %, která byla určena na základě práce D. Nentvicha [36] a také práce A. Hadbavníkové [37], byla získána celková účinnost generování 44 %. Při optimalizaci průtokové rychlosti vodíku bylo pozorováno 1,9násobné zvýšení při nárůstu průtoku vodíku

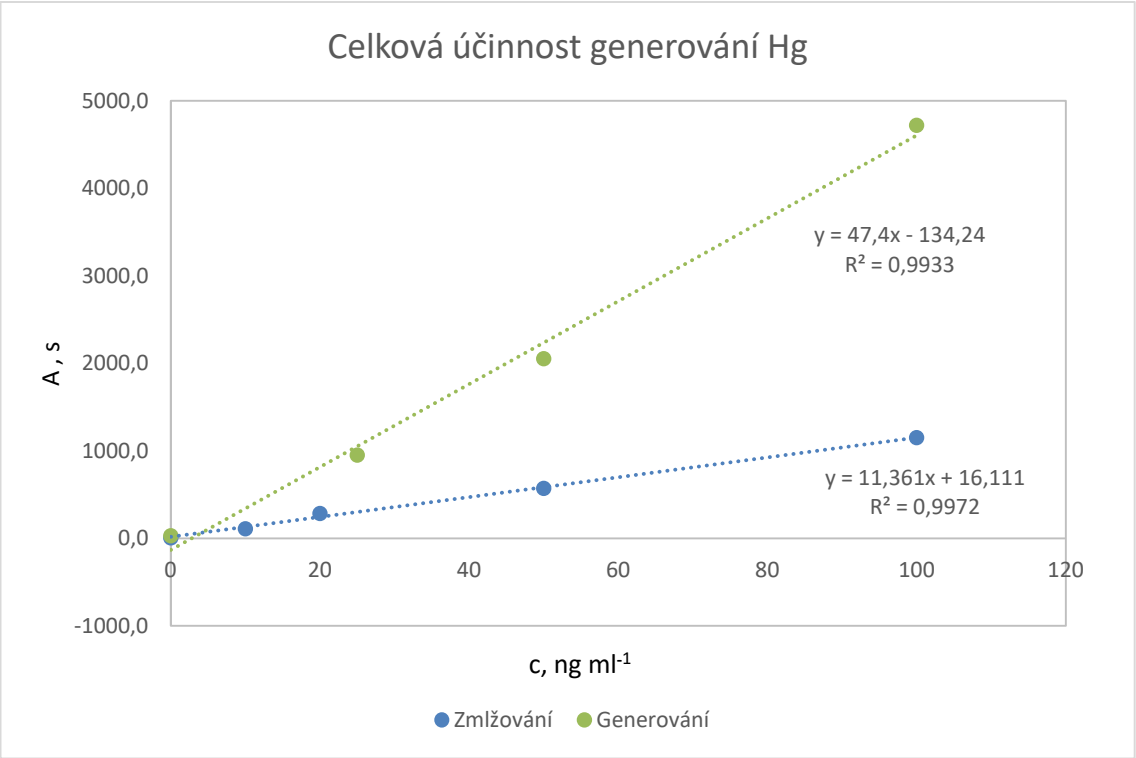
z 10 ml min^{-1} na 90 ml min^{-1}, což by odpovídalo účinnosti 84 %. Je důležité podotknout, že není jisté, zda zvýšená odezva nesouvisí jen s účinnější atomizací těkavých specií Sb v křemenném atomizátoru. Takto vysoký průtok vodíku ovšem nelze do plazmatu zavádět.



Obr. 13: Závislost poměru ploch píku Sb a průměru Pd na koncentraci vzorků.
Pro generování (zelená křivka) byly použity koncentrace Sb 0–20 µg dm^{-3}. Pro zmlžování (modrá křivka) byly použity koncentrace Sb 0–100 µg dm^{-3}
Průtoková rychlost (Ar) 250 ml min^{-1}; Průtoková rychlost (H_2) 10 ml min^{-1}; Průtoková rychlost (35%$_{obj}$ CH_3COOH) 1 ml min^{-1}; c(CH_3COOH) = 35%$_{obj}$; V(reaktor) = 1,3 ml; V (dávkovací smyčka) = 555 µl; V (zmlžování) = 555 µl
Provozní podmínky pro ICP-MS jsou popsány v Tab. 1 (oddíl 3.3.3, str. 27) a použité koncentrace roztoků v Tab. 3 (oddíl 3.4.2, str. 29).

Poté byla stanovena celková účinnost generování rtuti. Použité koncentrace pro generování i zmlžování jsou v Tab. 3 (viz oddíl 3.4.2; str. 29). Byly zjištěny směrnice, jejichž poměr byl 4,2. Za předpokladu 8% účinnosti zmlžování, tedy celková účinnost fotochemického generování Hg byla 34 %. Je pravděpodobné, že mírně odlišné pH a koncentrace octanového pufru neměly zásadní vliv na účinnost, protože dominantním fotochemickým činidlem bude pravděpodobně ethanol. Částečné ztráty těkavé specie mohly být způsobeny odtahem plynné

fáze ze separátoru fází, tedy skutečná účinnost generování může být ve skutečnosti vyšší. Získaná celková účinnost je v tomto případě střízlivým odhadem.



Obr. 14: Závislost poměru ploch píku Hg a průměru Pd na koncentraci vzorků.

Pro generování (zelená křivka) byly použity koncentrace Hg 0–100 µg dm^{-3}. Pro zmlžování (modrá křivka) byly použity koncentrace Hg 0–100 µg dm^{-3}.

Průtoková rychlost (Ar) 120 ml min^{-1}; Průtoková rychlost (mobilní fáze) 0,4 ml min^{-1}; V(reaktor) = 0,78 ml; V (dávkovací smyčka) = 170 µl; V (zmlžování) = 170 µl; Složení mobilní fáze viz Tab. 2, str. 29.

Provozní podmínky pro ICP-MS jsou v Tab. 1 (oddíl 3.3.3, str. 27) a použité koncentrace roztoků v Tab. 3 (oddíl 3.4.2, str. 29).

5 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo stanovení celkové účinnosti generování těkavých specií antimonu a rtuti. Pro oba prvky byly optimalizovány podmínky generování s využitím AAS detekce. Účinnost generování byla stanovena pomocí ICP-MS.

U Sb bylo zjištěno, že optimální průtok Ar je 250 ml min^{-1}, průtok H_2 90 ml min^{-1}, průtok 35%$_{obj}$ CH_3COOH 1 ml min^{-1}. Z praktických důvodů bylo ovšem pracováno s průtokem H_2 10 ml min^{-1}. Nižší průtoky fotochemického činidla nebyly snadno dosažitelné s použitým vybavením, proto je možné, že mohlo být dosaženo celkově vyšší účinnosti generování. U Hg byly optimální podmínky stanoveny takto – průtok argonu je 120 ml min^{-1}, průtok mobilní fáze je 0,4 ml min^{-1}. Nedocházelo k zavádění vodíku. Tyto podmínky byly následně využity k měření kalibračních závislostí a stanovení účinnosti generování.

Stanovení účinnosti bylo založeno na porovnání odezev získaných při generování těkavých specií a při jejich zmlžování. Celková účinnost fotochemického generování těkavých specií Sb byla 44 %, Hg 34 %. U obou prvků došlo k navýšení účinnosti jejich zavádění do detektoru oproti zmlžování.

Tyto účinnosti jsou odhady účinností metod založených na fotochemickém generování vytvořených dříve v laboratoři, protože neproběhly za stejných podmínek. Přesné určení účinnosti by muselo být provedeno s totožnými aparaturami za podmínek použitých v citovaných pracích.

6 Zdroje

[1] Sundar, S.; Chakravarty, J. Antimony Toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2010, 7, 4267–4277. doi.org/10.3390/ijerph7124267.

[2] Shtangeeva, I.; Bali, R.; Harris, A. Bioavailability and Toxicity of Antimony. *Journal of Geochemical Exploration*, 2011, 110, 40–45. doi.org/10.1016/j.gexplo.2010.07.003.

[3] Leonori, D.; Sturgeon, R. E. A Unified Approach to Mechanistic Aspects of Photochemical Vapor Generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34, 636–654. doi.org/10.1039/C8JA00354H.

[4] Clarkson, T. W.; Magos, L. The Toxicology of Mercury and Its Chemical Compounds. *Critical Reviews in Toxicology*, 2006, 36, 609–662. doi.org/10.1080/10408440600845619.

[5] Langford, N.; Ferner, R. Toxicity of Mercury. *Journal of Human Hypertension*, 1999, 13, 651–656. doi.org/10.1038/sj.jhh.1000896.

[6] Yan, X.–P.; Ni, Z.–M. Vapour Generation Atomic Absorption Spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 1993, 291, 89–105. doi.org/10.1016/0003–2670(94)851301.

[7] Pitzalis, E.; Angelini, D.; Mascherpa, M. C.; D'Ulivo, A. Insight into the Mechanisms Controlling the Chemical Vapor Generation of Cadmium. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33, 2160–2171. doi.org/10.1039/C8JA00294K.

[8] D'Ulivo, A. Mechanisms of Chemical Vapor Generation by Aqueous Tetrahydridoborate. Recent Developments toward the Definition of a More General Reaction Model. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 119, 91–107. doi.org/10.1016/j.sab.2016.03.003.

[9] Matoušek, T. The Efficiency of Chemical Vapour Generation of Transition and Noble Metals. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388, 763–767. doi.org/10.1007/s00216–006–1017–x.

[10] Nováková, E.; Rychlovský, P.; Resslerová, T.; Hraníček, J.; Červený, V. Electrochemical Generation of Volatile Form of Cadmium and Its in Situ Trapping in a Graphite Furnace. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 117, 42–48. doi.org/10.1016/j.sab.2016.01.003.

[11] Arbab–Zavar, M. H.; Chamsaz, M.; Youssefi, A.; Aliakbari, M. Mechanistic Aspects of Electrochemical Hydride Generation for Cadmium. *Analytica Chimica Acta*, 2006, 576, 215–220. doi.org/10.1016/j.aca.2006.06.015.

[12] Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo, J. R. Electrochemical Hydride Generation as a Sample–Introduction Technique in Atomic Spectrometry: Fundamentals, Interferences, and Applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388, 743–751. doi.org/10.1007/s00216–006–1037–6.

[13] Denkhaus, E.; Golloch, A.; Guo, X.–M.; Huang, B. Electrolytic Hydride Generation (EC–HG)—a Sample Introduction System with Some Special Features. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2001, 16, 870–878. doi.org/10.1039/B100185J.

[14] Nováková, E.; Rybínová, M.; Hraníček, J.; Rychlovský, P.; Červený, V. Comparison of Interference in Chemical, Electrochemical and UV–Photochemical Generation Methods of Volatile Se Species. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33, 118–126. doi.org/10.1039/C7JA00208D.

[15] Zheng, C.; Ma, Q.; Wu, L.; Hou, X.; Sturgeon, R. E. UV Photochemical Vapor Generation–Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Conventional Hydride Generation Elements. *Microchemical Journal*, 2010, 95, 32–37. doi.org/10.1016/j.microc.2009.09.010.

[16] Sturgeon, R. E. Photochemical Vapor Generation: A Radical Approach to Analyte Introduction for Atomic Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32, 2319–2340. doi.org/10.1039/C7JA00285H.

[17] Jeníková, E.; Nováková, E.; Ruxová, H.; Musil, S.; Hraníček, J. UV–Photochemical Vapor Generation of Tellurium in a Thin–Film Photoreactor with Fast Stripping of Volatile Compounds. *Monatshefte für Chemie*, 2022, 153, 811–819. doi.org/10.1007/s00706–022–02954–4.

[18] Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J. Photochemical Alkylation of Inorganic Selenium in the Presence of Low Molecular Weight Organic Acids. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37, 5645–5650. doi.org/10.1021/es034418j.

[19] Bings, N. H.; Bogaerts, A.; Broekaert, J. A. C. Atomic Spectroscopy: A Review. *Analytical Chemistry*, 2010, 82, 4653–4681. doi.org/10.1021/ac1010469.

[20] Wu, P.; He, S.; Luo, B.; Hou, X. Flame Furnace Atomic Absorption Spectrometry: A Review. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2009, 44, 411–437. doi.org/10.1080/05704920903018585.

[21] Berndt, H.; Schaldach, G. Simple Low–Cost Tungsten–Coil Atomiser for Electrothermal Atomic Absorption Spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1988, 3, 709. doi.org/10.1039/ja9880300709.

[22] Ferreira, S. L. C.; Bezerra, M. A.; Santos, A. S.; Dos Santos, W. N. L.; Novaes, C. G.; De Oliveira, O. M. C.; Oliveira, M. L.; Garcia, R. L. Atomic Absorption Spectrometry – A Multi Element Technique. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 100, 1–6. doi.org/10.1016/j.trac.2017.12.012.

[23] Heitmann, U.; Welz, B.; Borges, D. L. G.; Lepri, F. G. Feasibility of Peak Volume, Side Pixel and Multiple Peak Registration in High–Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 2007, 62, 1222–1230. doi.org/10.1016/j.sab.2007.10.011.

[24] Welz, B. High–Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Perform Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2005, 381, 69–71. doi.org/10.1007/s00216–004–2891–8.

[25] SKOOG, Douglas A.; WEST, Donald M.; HOLLER, F. James a CROUCH, Stanley R. *Analytická chemie.* Vydání: první. Praha: Vysoká škola chemicko–technologická v Praze, 2019. ISBN 978–80–7592–043–0.

[26] Clases, D.; Gonzalez De Vega, R. Facets of ICP–MS and Their Potential in the Medical Sciences—Part 1: Fundamentals, Stand–Alone and Hyphenated Techniques. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2022, 414, 7337–7361. doi.org/10.1007/s00216–022–04259–1.

[27] Ammann, A. A. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP MS): A Versatile Tool. *Journal of Mass Spectrometry*, 2007, 42, 419–427. doi.org/10.1002/jms.1206.

[28] Wilschefski, S.; Baxter, M. Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry: Introduction to Analytical Aspects. *Clinical Biochemist Reviews*, 2019, 40, 115–133. doi.org/10.33176/AACB–19–00024.

[29] Šoukal, J.; Sturgeon, R. E.; Musil, S. Efficient Photochemical Vapor Generation of Molybdenum for ICPMS Detection. *Analytical Chemistry*, 2018, 90, 11688–11695. doi.org/10.1021/acs.analchem.8b03354.

[30] Musil, S.; Vyhnanovský, J.; Sturgeon, R. E. Ultrasensitive Detection of Ruthenium by Coupling Cobalt and Cadmium Ion–Assisted Photochemical Vapor Generation to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2021, 93, 16543–16551. doi.org/10.1021/acs.analchem.1c03739.

[31] Vyhnanovský, J.; Yildiz, D.; Štádlerová, B.; Musil, S. Efficient Photochemical Vapor Generation of Bismuth Using a Coiled Teflon Reactor: Effect of Metal Sensitizers and

Analytical Performance with Flame-in–Gas-Shield Atomizer and Atomic Fluorescence Spectrometry. *Microchemical Journal*, 2021, 164, 105997. doi.org/10.1016/j.microc.2021.105997.

[32] May, Thomas W.; Wiedmeyer, Ray H.: A Table of Polyatomic interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 1998, 19, 150–155.

[33] Linhart O., Disertační práce, Speciační analýza arsenu a rtuti pomocí postkolonového generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod. Praha; 2018.

[34] Klečková A., Bakalářská práce, Kompatibilita stanovení antimonu UV-fotochemickým generováním těkavých sloučenin a atomovou fluorescenční spektrometrií s potenciálními složkami matrice. Praha; 2022.

[35] Adámková D., Diplomová práce, Studium vlastností UV-fotochemického generování těkavých sloučenin antimonu. Praha; 2020.

[36] Nentvich D., Diplomová práce, Interference při fotochemickém generování těkavých specií Se s využitím TiO_2 jako fotokatalyzátoru. Praha; 2024.

[37] Hadbavníková A., Diplomová práce, Využití komerčního multimódového systému zavádění vzorku jako generátoru těkavých sloučenin. Praha; 2022.