

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Kateřina Horová

UV-FOTOCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH  
SLOUČENIN KADMIA PRO DETEKCI ATOMOVĚ  
SPEKTROMETRICKÝMI METODAMI

UV-photochemical generation of cadmium volatile compounds  
with atomic spectrometric detection

Diplomová práce

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

Praha 2019

## 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

.....

Bc. Kateřina Horová

## Abstrakt

Cílem diplomové práce bylo vyvinout a optimalizovat metodu pro UV-fotochemické generování těkavé sloučeniny kadmia ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií. Byla zde testována dvě konstrukční uspořádání, která se lišila materiálem vedení okolo nízkotlaké rtuťové výbojky. Pro oba systémy byly experimentálně stanoveny optimální podmínky, kdy mezi optimalizovanými parametry byl výběr fotochemického činidla a jeho koncentrace, průtokové rychlosti kapaliny i plynů a délka reakční cívky. Po stanovení těchto optimálních parametrů byly zjištěny základní charakteristiky stanovení. Z naměřených dat vyplynulo, že UV-fotoreaktor s křemennou kapilárou poskytuje nižší limity detekce a tudíž je vhodnější pro generování těkavé sloučeniny kadmia. Při tomto uspořádání a s použitím heptahydrátu síranu železnatého jako chemického modifikátoru byl získán limit detekce  $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , limit stanovitelnosti  $7,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , lineární dynamický rozsah LOD-50  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a opakovatelnost 0,35 %. V práci byla také vypracována interferenční studie a stanovení účinnosti generování těkavé sloučeniny kadmia. Při interferenční studii byly zjištěny vlivy minerálních kyselin (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), solí kyselin (NaNO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>) a přechodných kovů (Co, Ni, Cu). Na základě literárních podkladů byl sledován také vliv iontů Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Se a Te jako možných modifikátorů reakce. Účinnost UV-fotochemického generování těkavé sloučeniny kadmia byla určena u systému s chemickým modifikátorem na 4,5 %.

### Klíčová slova

Kadmium, UV-fotochemické generování těkavých sloučenin, atomová fluorescenční spektrometrie

## Abstract

The aim of this master's thesis has been to develop and optimize the method of UV-photochemical vapor generation of cadmium volatile compounds for atomic fluorescence spectrometry. Two configurations with different materials wrapped around the low-pressure mercury vapor lamp were tested. I experimentally determined optimal conditions for both systems; the optimized parameters included selection of photochemical reagent and its concentration, flow rate of liquids and gases, and the length of the reaction coil. After finding the optimal parameters I determined the figures of merit of the method. I found from the measured data that UV-photoreactor with the quartz capillary provided lower limits of detection and thus was more suitable for generation of cadmium volatile compounds. With this arrangement and using the ferrous sulphate heptahydrate as the chemical modifier I obtained limit of detection  $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , limit of determination  $7,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , linear dynamic range LOD- $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  and repeatability 0,35 %. I also carried out the interference study in my thesis and determined the generation efficiency of cadmium volatile compounds. The interference study shows the influence of mineral acids (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub>), their salts (NaNO<sub>2</sub>, NaNO<sub>3</sub>) and transition metals (Co, Ni, Cu). Based on literature review I also studied the influence of ions Fe<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup>, Se and Te as the possible reaction modifiers. The efficiency of UV-photochemical vapor generation of cadmium volatile compounds was found to be 4,5 % in the system with the chemical modifier.

### Key words

Cadmium, UV-photochemical vapor generation, atomic fluorescence spectrometry

## Poděkování

Tímto bych ráda poděkovala své školitelce RNDr. Elišce Novákové, PhD. za její vedení, cenné poznámky, vhodné dotazy, ochotu a trpělivost. Bez její odborné pomoci by tato diplomová práce nemohla vzniknout.

Také bych ráda poděkovala své rodině a přátelům za jejich podporu během mých studií.

# OBSAH

Seznam použitých zkratk a symbolů .....	9
1. Úvod.....	11
1.1 Cíl práce.....	11
2. Teoretická část .....	12
2.1 Kadmium .....	12
2.1.1 Obecné informace .....	12
2.1.2 Výskyt a příprava .....	12
2.1.3 Toxicita .....	13
2.1.4 Metody stanovení kadmia .....	14
2.2 Atomová spektrometrie .....	15
2.2.1 Atomová absorpční spektrometrie .....	16
2.2.2 Atomová emisní spektrometrie .....	16
2.2.3 Atomová fluorescenční spektrometrie .....	17
2.2.3.1 Experimentální uspořádání v atomové fluorescenční spektrometrii .....	18
2.2.3.2 Využití atomové fluorescenční spektrometrie.....	19
2.3 Generování těkavých sloučenin.....	20
2.3.1 Chemické generování těkavých sloučenin.....	20
2.3.2 Elektrochemické generování těkavých sloučenin .....	22
2.4 UV-fotochemické generování těkavých sloučenin.....	23
2.4.1 Reakční mechanismus UV-PVG.....	24
2.4.2 Experimentální módy v UV-PVG.....	25
2.4.2.1 Metody kolekce .....	26
2.4.3 Experimentální uspořádání UV-PVG .....	28
2.4.3.1 Transportní cesty .....	28
2.4.3.2 UV-fotoreaktory .....	29
2.4.3.3 Separátory fází.....	31
2.4.3.4 Detekční zařízení.....	32
2.4.4 Experimentální podmínky UV-PVG.....	33
2.5 Interference v technice generování těkavých sloučenin .....	34
2.5.1 Interference v UV-PVG .....	35

2.6 Účinnost generování těkavých sloučenin .....	36
3. Experimentální část.....	38
3.1 Použité přístroje a materiál .....	38
3.2 Použité standardy a chemikálie .....	39
3.3 Použitý software .....	40
3.4 Experimentální uspořádání .....	40
3.5 Pracovní postup .....	43
3.6 Zpracování naměřených dat.....	43
4. Výsledky a diskuze .....	45
4.1 Konstrukce UV-fotoreaktoru s teflonovou hadičkou .....	45
4.1.1 Optimalizace napájení zdroje záření .....	45
4.1.1.1 Optimalizace napájecího proudu výbojky .....	46
4.1.1.2 Optimalizace proudu pomocného výboje.....	47
4.1.2 Optimalizace fotochemického činidla.....	48
4.1.2.1 Molekulová absorpční spektra potenciálních fotochemických činidel .....	48
4.1.2.2 Optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí.....	49
4.1.2.3 Optimalizace ostatních potencionálních fotochemických činidel .....	50
4.1.3 Výměna separátoru fází .....	52
4.1.3.1 Optimalizace kyseliny mravenčí s novým separátorem fází .....	52
4.1.4 Optimalizace průtokové rychlosti kapaliny .....	53
4.1.5 Optimalizace průtokové rychlosti plynů .....	54
4.1.5.1 Optimalizace průtokové rychlosti vodíku .....	55
4.1.5.2 Optimalizace průtokové rychlosti argonu .....	56
4.1.5.3 Průtok vodíku před reaktorem.....	57
4.1.6 Optimalizace délky reakční cívky.....	58
4.1.7 Základní charakteristiky měření při použití UV-fotoreaktoru s teflonovou hadičkou .....	59
4.1.8 Vliv sloučenin nalezených v literatuře.....	61
4.1.8.1 Vliv $\text{Se}^{4+}$ a $\text{Te}^{4+}$ iontů.....	61
4.1.8.2 Vliv $\text{Fe}^{2+}$ a $\text{Fe}^{3+}$ iontů .....	61
4.1.8.3 Základní charakteristiky měření v systému s přidanými $\text{Fe}^{2+}$ ionty při použití UV-fotoreaktoru s teflonovou hadičkou .....	63
4.2 Konstrukce UV-fotoreaktoru s křemennou kapilárou .....	64

4.2.1 Optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí.....	65
4.2.2 Optimalizace průtokové rychlosti kapaliny .....	66
4.2.3 Optimalizace místa zavádění a průtokové rychlosti plynů .....	67
4.2.3.1 Optimalizace průtokové rychlosti argonu .....	67
4.2.3.2 Optimalizace průtokové rychlosti vodíku .....	68
4.2.4 Základní charakteristiky měření při použití UV-fotoreaktoru s křemennou kapilárou .....	69
4.2.5 Základní charakteristiky měření v systému s přidanými Fe <sup>2+</sup> ionty při použití UV-fotoreaktoru s křemennou kapilárou .....	70
4.2.6 Vliv sloučenin nalezených v literatuře.....	72
4.2.6.1 Vliv Tritonu X-100.....	72
4.3 Interferenční studie .....	73
4.3.1 Studie interferencí kyselin a solí kyselin .....	73
4.3.1.1 Vliv kyseliny chlorovodíkové .....	73
4.3.1.2 Vliv kyseliny sírové .....	74
4.3.1.3 Vliv kyseliny dusičné .....	75
4.3.1.4 Vliv dusičnanu sodného a dusitanu sodného.....	76
4.3.2 Studie interferencí přechodných kovů .....	77
4.3.2.1 Absorpční spektra Fe <sup>2+</sup> , Co <sup>2+</sup> , Ni <sup>2+</sup> , Cu <sup>2+</sup> .....	78
4.3.2.2 Vliv Co <sup>2+</sup> .....	79
4.3.2.3 Vliv Ni <sup>2+</sup> .....	79
4.3.2.4 Vliv Cu <sup>2+</sup> .....	80
4.4 Účinnost generování těkavé sloučeniny kadmia.....	82
5. Závěr .....	84
Seznam použité literatury.....	86



## Seznam použitých zkratek a symbolů

$\sigma$	Směrodatná odchylka měření
<i>A</i>	Absorbance
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
AFS	Atomová fluorescenční spektrometrie
<i>c</i>	Koncentrace
CCP	Kapacitně vázané plazma
CE	Kapilární elektroforéza
CF	Kontinuální průtok
CVG	Chemické generování těkavých sloučenin
CRM	Certifikovaný referenční materiál
DF	Atomizátor s dvojitým plamínkem (dual flame atomizátor)
DBD	Dielektrický bariérový výboj
DCP	Stejnoseměrné plazma
EcVG	Elektrochemické generování těkavých sloučenin
EDL	Bezelektrodové výbojky
EPA	Agentura pro ochranu lidského zdraví a životního prostředí
FI	Flow injection
FIF	Flame-in-flame atomizátor
FIGS	Stíněný miniaturizovaný plamenový atomizátor (flame-in-gas shield)
<i>Fr</i>	Průtoková rychlost
GC	Plynová chromatografie
GF	Grafitová kyveta
GF-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s atomizací v grafitové kyvetě
HEPO	Vysokoučinný foto-oxidační reaktor
HG	Generování hydridů

HPLC	Vysokoučinná kapalinová chromatografie
<i>I</i>	Intenzita fluorescence
<i>I<sub>NPV</sub></i>	Napájecí proud výbojky
<i>I<sub>PPV</sub></i>	Proud pomocného výboje
ICP	Indukčně vázané plazma
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
<i>L</i>	Délka reakční cívky
LDR	Lineární dynamický rozsah
LOD	Limit detekce
LOQ	Limit stanovitelnosti
MDF	Miniaturní difúzní plamínek
MIP	Mikrovlnně indukované plazma
MIP-OES	Optická emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem
PTFE	Teflon (polytetrafluorethylen)
PVC	Polyvinilchlorid
QTA	Křemenný atomizátor (quartz tube atomizer)
R	Koeficient korelace
RSD	Relativní směrodatná odchylka měření
SPE	Extrakce na tuhé fázi
SRM	Selected reaction monitoring
TF	Tenkvrstvý reaktor
THB	Tetrahydridoboritan
UV	Ultrafialové záření
UV-PVG	UV-fotochemické generování těkavých sloučenin
$\tilde{x}$	Medián

# 1. Úvod

## 1.1 Cíl práce

Cílem diplomové práce bylo vyvinutí metody pro UV-fotochemické generování těžké sloučeniny kadmia ve spojení s atomovou spektrometrií. Byly použity dvě experimentální konstrukce UV-fotoreaktoru, kdy v prvním uspořádání bylo využito teflonové hadičky a v druhém uspořádání křemenné kapiláry. Detekčním zařízením byl atomový fluorescenční spektrometr.

První část diplomové práce se zaměřovala na optimalizaci experimentálního uspořádání aparatury, kdy byly optimalizovány tyto parametry: fotochemické činidlo, průtoková rychlost kapaliny, průtokové rychlosti plynů (transportního i atomizačního plynu) a délka reakční cívky při použití teflonové hadičky. Po nalezení optimálních podmínek byly změřeny kalibrační závislosti a vypočítány základní charakteristiky stanovení. Dále zde byly studovány vlivy látek vycházejících z literatury, zda-li by bylo možné využití chemického modifikátoru při generování těžké sloučeniny kadmia. Mezi těmito látkami byl sledován vliv iontů železa, selenu, telluru, a také neionogenního tenzidu Tritonu X-100, který by mohl být využit pro zvýšení účinnosti separace fází.

Druhá část diplomové práce byla věnována interferenční studii, kdy se sledoval vliv potenciálních interferentů na UV-fotochemické generování kadmia. Byly studovány vybrané látky, které by mohly mít negativní vliv na generování, mezi které se řadily hydridotvorné prvky, minerální kyseliny a soli kyselin. Mezi kyselinami byl sledován vliv HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a HNO<sub>3</sub>. Jako soli kyselin byly vybrány NaNO<sub>2</sub> a NaNO<sub>3</sub>. A kromě hydridotvorných prvků byl studován vliv iontů přechodných kovů Co, Ni a Cu.

Třetí částí diplomové práce bylo stanovení účinnosti UV-fotochemického generování. Účinnost generování a separace fází byla určena nepřímou metodou – prostřednictvím stanovení Cd v odpadu po generování při zapnutém či vypnutém zdroji UV-zářením.

## 2. Teoretická část

### 2.1 Kadmium

#### 2.1.1 Obecné informace

Kadmium, latinsky *cadmium*, je chemický prvek patřící do skupiny přechodných kovů v 5. periodě 12. skupiny dle periodického systému prvků. Jeho název pochází ze slova *cadmia*, což je historické latinské označení pro kalamín, anebo také *kadmia*, což je řecký výraz pro zemi. Symbol pro jeho označení je Cd a bylo objeveno roku 1817 německým chemikem Friedrichem Stromeyerem<sup>1</sup>. Jeho elektronová konfigurace je  $[\text{Kr}] 5s^2 4d^{10}$  a ve sloučeninách se vyskytuje v oxidačním čísle II.

Výskyt kadmia v zemské kůře je přibližně 0,16 ppm. V přírodě se nachází v rudách společně se zinkem, kdy v zinkové rudě je obsaženo okolo 0,2-0,4 % samotného kadmia. Vzhledem k zaplněné sféře d-orbitalů závisí jeho stereochemie v komplexních sloučeninách na samotné velikosti a polarizační schopnosti kationtu  $\text{Cd}^{2+}$  a na stereochemii ligandů. Komplexy kadmia tvoří převážně tetraedrické či oktaedrické uspořádání<sup>2</sup>.

Jeho využití spočívá převážně v elektrolytickém pokovování, kdy se tenká vrstva kadmia nanese na kovové materiály a slouží tak ke zpomalení koroze a proti působení okolních vlivů, například proti alkalickým roztokům či mořské vodě. Význam má také při výrobě lehce tavitelných slitin. Izotop  $^{113}\text{Cd}$  se používá v kontrolních tyčích a stínění v jaderných reaktorech kvůli své vysoké kapacitě pro absorpci tepelných neutronů. V nízkých množstvích se také sloučeniny kadmia přidávají do polymerizačních katalyzátorů či polovodičových zařízení<sup>3</sup>. Dále se používá v běžných bateriích či některých typech solárních článků (jako  $\text{CdTe}$ )<sup>4</sup>.

#### 2.1.2 Výskyt a příprava

Kadmium se řadí do kategorie neušlechtilých kovů. S kyselinami reaguje za vzniku vodíku či jiného produktu redukce dané kyseliny<sup>5</sup>. Lehce se rozpouští v kyselině dusičné, ale také i v kyselině chlorovodíkové a sírové. Na vzduchu se jeho svrchní vrstva oxiduje v důsledku vzdušné vlhkosti. Díky tomu může být využíván pro ochranu povrchů proti korozi<sup>6</sup>.

V přírodě se kadmium přirozeně vyskytuje v minerálech, jako jsou greenockit  $\text{CdS}$ , otavit  $\text{CdCO}_3$  a také monteponit  $\text{CdO}$ . Kadmium jako kov je bílý a lesklý, ve sloučeninách se však může zabarvovat (např. žlutý  $\text{CdS}$ , hnědý  $\text{CdO}$ ,...).<sup>7</sup>

Sloučeniny kadmia se vyskytují ve formách  $\text{CdX}_2$ . Mezi známé sloučeniny s kyslíkem se řadí oxid kademnatý  $\text{CdO}$ , který vzniká při spalování kovového kadmia jako hnědý prášek anebo také tepelným rozkladem uhličitanu kademnatého či dusičnanu kademnatého. Dále pak hydroxid kademnatý  $\text{Cd(OH)}_2$ , jež vzniká jako bílá sraženina při přidání alkalického hydroxidu do roztoku kademnatých solí.

Kadmium se mimo to připravuje ve formách halogenidů, například chlorid kademnatý  $\text{CdCl}_2$  se získává rozpouštěním kadmia v kyselině chlorovodíkové. Termodynamická stálost stoupá u halogenidů od chlorokomplexů až k jodokomplexům, kadmium mimo to snadno tvoří autokomplexy v koncentrovaných vodných roztocích. Kademnaté ionty také snadno tvoří pevné komplexy s halogenidovými ionty či s neutrálními částicemi, jako je například amoniak.

Další sloučeniny se tvoří převážně s donorovými atomy, jako jsou síra, dusík a kyslík. Sulfid kademnatý  $\text{CdS}$  vzniká probubláváním kademnatých iontů sulfanem či žíháním oxidu kademnatého se sírou. Síran kademnatý  $\text{CdSO}_4$  se vyrábí rozpouštěním uhličitanu kademnatého ve zředěné kyselině sírové. Připravit lze dusičnany či dusitany, dusičnan kademnatý  $\text{Cd(NO}_3)_2$  se nejlépe připraví reakcí uhličitanu kademnatého se zředěnou kyselinou dusičnou. A v neposlední řadě uhličitan kademnatý  $\text{CdCO}_3$  se sráží ve formě bílé sraženiny v roztoku kademnatých iontů s přidáváním uhličitanových iontů do daného roztoku<sup>8,9</sup>.

### 2.1.3 Toxicita

Kadmium je pro lidské tělo neesenciálním prvkem a je toxické jak pro něj, tak i pro mnoho jiných organismů. Lidské tělo obsahuje v průměru okolo 0,4 mg na jeden kilogram a u kuřáků okolo 0,8 mg kadmia na jeden kilogram hmoty. Denní příjem v potravinách se pohybuje okolo 0,03 mg, přičemž toleranční limit je přibližně 0,07 mg (cit.<sup>10</sup>). Jeho letální dávka bývá udávána 1,5-9,0 g, a k intoxikaci stačí množství 3-330 mg. Kadmium se řadí mezi prvky uznané jako karcinogeny. Chronická intoxikace kadmiem přijímaným z jídla či pití může vést k rakovině prsu či ke kardiovaskulárním onemocněním<sup>11</sup>.

Do těla se dostává například v hutním průmyslu, kdy zaměstnanci mohou v některých případech vdechovat prach s obsahem kadmia (otrava oxidem kademnatým známá jako horečka slévačů). Jiným způsobem intoxikace je potrava. Kadmium se akumuluje převážně v ledvinách, játrech a slinivce břišní, ale také i v pohlavních žlázách. Například v ledvinách stoupá koncentrace kadmia až do věku okolo 50 let. Z organismu se vylučuje velice pozvolna a to s poločasem 10-30 let. Převážně dochází k vylučování ledvinami, v menší míře i potem, vlasy a nehty<sup>12</sup>.

Při akutních intoxikacích při orálním podání mohou kademnaté soli vyvolat nadměrné slinění, zvracení a gastrointestinální poruchy, jako jsou pálení a křeče žaludku či průjmy. Při inhalaci kademnaté páry způsobují bolesti hlavy a dráždí cesty dýchací, což může vést od kašle až k edému plic či nekróze plicní epitelové tkáně<sup>13</sup> a smrti.

Při chronických intoxikacích kadmium způsobuje anémii, žluté zbarvení u zubních krčků, pocity sucha v dýchacím ústrojí, bolesti v oblasti obratlů a při dlouhodobé expozici i poškození kostní dřevě<sup>10</sup>. V bílkovinách se váže na cysteinové skupiny -SH a inhibuje enzymy mající -SH skupiny či v biologicky důležitých molekulách nahradí atom Zn (případně i jiné dvojmocné ionty např. Cu a Fe) a sám se naváže na jeho místo. Zapříčiňuje také inhibici insulinu v metabolismu cukrů a tím zvyšuje hladinu cukrů v krvi a v moči. V těle může při dlouhodobé expozici docházet také k albuminurii, která je způsobena pravděpodobně poškozením proximálních částí ledvinových kanálků<sup>14</sup>.

V historii je nejznámější plošnou otravou kadmiem případ, který se stal v Japonsku a byl pojmenován jako nemoc Itai-Itai, kdy došlo ke kontaminaci tamní rýže sloučeninami kadmia. Intoxikace se projevovala poškozením jater, plic a měkčutím kostí<sup>15</sup>.

#### **2.1.4 Metody stanovení kadmia**

Pro stanovení kadmia jsou využívány různé metody. V dokumentech Agentury pro ochranu životního prostředí EPA (Environmental Protection Agency), jež je americkou agenturou pro ochranu lidského zdraví a životního prostředí, je uvedena například technika hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem<sup>16</sup> (ICP-MS), se kterou bylo dosaženo detekčních limitů ve skenovacím módu (scanning mode) pro vodné roztoky  $0,5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a pro půdy  $0,2 \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , v módu SRM (selected reaction monitoring) byl detekční limit pro vodné roztoky  $0,03 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Další uvedenou technikou je atomová emisní

spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem<sup>17</sup> (ICP-OES), kde byl detekční limit pro vodný roztok  $2,3 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Dále dle literatury bylo kadmium stanoveno technikou chemického generování těkavých sloučenin s detekcí AFS. Z vodné matrice zde byly stanoveny kademnaté ionty v reakci s tetraethylboritanem sodným ( $\text{NaBEt}_4$ ) s detekčním limitem  $0,2 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$  (cit.<sup>18</sup>). S touto technikou byly také v pozdějších letech stanoveny kademnaté ionty s reakcí s tetrahydridoboritanem draselným v prostředí  $\text{HCl}$ , kdy se detekční limit snížil až na  $10 \text{ pg}\cdot\text{ml}^{-1}$  (cit.<sup>19</sup>).

Při stanovení těkavé sloučeniny kadmia pomocí UV-fotochemického generování těkavých sloučenin s detekcí v atomovém absorpčním spektrometru ve článku Nóbregy a kol.<sup>20</sup> limit detekce vyšel na  $2 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . V jiném článku publikovaném autory Stanisz a kol.<sup>21</sup> byl při použití stejné techniky s toutéž detekcí, avšak z prostředí kyseliny propionové po extrakci na pevnou fázi stanoven detekční limit na  $25 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Mechanismus při UV-fotochemickém generování těkavé sloučeniny kadmia není znám, avšak předpokládá se, že výsledné těkavé sloučeniny jsou pravděpodobně hydridy nebo methylované sloučeniny ( $\text{CdH}_2$ ,  $\text{Cd}(\text{CH}_3)_2$ ), případně atomární kadmium  $\text{Cd}^0$  nebo shluky nanočástic. Pokusy o zjištění formy této sloučeniny nebyly úspěšné vzhledem k tomu, že výsledná sloučenina je tepelně nestabilní. Při chemickém generování těkavé sloučeniny kadmia v prostředí tetrahydridoboritanu bylo zjištěno, že produkt reakce se rozkládá na  $\text{Cd}^0$  (cit.<sup>22</sup>).

## 2.2 Atomová spektrometrie

Spektrometrické metody se řadí mezi analytické metody, při kterých dochází k výměně energie mezi elektromagnetickým zářením a analyzovanou látkou. V atomové spektrometrii jsou atomy schopny měnit vlastní energetický stav buď absorpcí, anebo emisí záření, kdy dochází k elektronovým přechodům valenčních elektronů. Atomová spektra jsou čarová a atomy jsou vždy měřeny v plynném stavu, jelikož k výměně energie může dojít jedině tehdy, nacházejí-li se atomy pouze v plynné fázi a ne navázané ve sloučeninách.

## 2.2.1 Atomová absorpční spektrometrie

Atom je schopný přijmout záření o určité energii, díky které může dojít k excitaci valenčního elektronu ze základního energetického stavu do stavu vyššího. Poté se tento elektron navrácí zpět do základního stavu a během toho procesu se nadbytečná energie buď opět vyzáří zářivým přechodem, anebo se vydá nezářivým přechodem jako kinetická energie, což je nezářivé předání energie atomům a molekulám okolního plynného média. Zářivá emise je v atomové absorpční spektrometrii nežádoucí.

Množství absorbovaného záření o určité vlnové délce se vyjadřuje pomocí Bouguerova-Lambertova-Beerova zákona<sup>23</sup> (1):

$$\Phi_{\lambda} = \Phi_{0,\lambda} \cdot 10^{-a_{\lambda} b N} \quad (1)$$

kde:  $\Phi_{\lambda}$  je propuštěný monochromatický tok záření po absorpenci,  $\Phi_{0,\lambda}$  je vstupní tok monochromatického záření,  $a_{\lambda}$  je monochromatický absorpční koeficient [ $\text{cm}^2$ ],  $b$  je tloušťka absorpčního prostředí [ $\text{cm}$ ] a  $N$  je počet volných atomů v objemové jednotce [ $\text{cm}^{-3}$ ].

## 2.2.2 Atomová emisní spektrometrie

U atomové emisní spektrometrie dochází po excitaci do vyššího energetického stavu ke spontánnímu vyzáření na základní energetický stav či pouze do některého z nižších energetických stavů. U dané interakce látky se zářením se během emise vyzáří kvantum energie  $h\nu$  na rozdíl od absorpce, kdy se tato energie přijímá.

Pro výpočet kvanta emitovaného záření se používá vztah Scheibenův-Lomakinův, který se vyjadřuje pomocí zářivého toku,  $\Phi$  (2):

$$\log \Phi = b \log c + \log a \quad (2)$$

kde:  $\Phi$  je zářivý tok,  $a, b$  jsou konstanty dané pro danou emisní čáru a  $c$  je koncentrace analytu [ $\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ]<sup>24,25</sup>.



### 2.2.3 Atomová fluorescenční spektrometrie

Atomová fluorescenční spektrometrie je analytická technika založená na jevu, při kterém vysoce intenzivní světelný zdroj poskytuje atomům analytu dostatečnou excitační energii. Elektronům měřeného atomu absorbují tuto energii a jsou excitovány do vyšší energetické hladiny. Po tomto procesu se elektrony navrací zpět do základního energetického stavu a při této relaxaci vyzařuje fluorescenční záření. To je následně snímáno detektorem atomového fluorescenčního spektrometru<sup>26</sup>. Intenzita fluorescence pak závisí na intenzitě excitačního zdroje, koncentraci atomů a typu atomizátoru, kvantové účinnosti fluorescence a rozsahu samoabsorpce v atomizátoru<sup>27</sup>.

Fluorescenční zářivý tok lze vypočítat použitím vztahu (3):

$$\Phi_f = (\Omega/4\pi) \cdot \varphi \cdot \Phi_a \quad (3)$$

kde:  $\Phi_f$  je zářivý tok fluorescence,  $\Omega$  je velikost prostorového úhlu,  $4\pi$  je prostorový úhel,  $\varphi$  je kvantová účinnost fluorescence a  $\Phi_a$  je absorbovaný tok primárního záření.

Vztah lze zjednodušeně zapsat (4):

$$\Phi_f = K' \cdot (\Phi_0 - \Phi) \quad (4)$$

kde:  $\Phi_f$  je zářivý tok fluorescence,  $K'$  je konstanta zahrnující kvantovou účinnost a prostorový úhel,  $\Phi_0$  je zářivý tok dopadající na vzorek a  $\Phi$  je zářivý tok prošlý vzorkem.

V případě, kdy je dopadající záření  $\Phi_0$  na stanovovaný prvek konstantní, pak lze vztah upravit a dostáváme rovnici, ze které je patrné, že intenzita záření během fluorescence je úměrná koncentraci stanovované látky ve vzorku. Vztah lze tedy zapsat jako (5):

$$\Phi_f = K' \cdot c \quad (5)$$

Tato rovnice však platí pouze pro nízké koncentrace stanovovaného prvku v analyzovaném roztoku, jelikož se zvyšující se koncentrací bude stoupat i absorbance vzorku a klesat transmitance<sup>28</sup>.

### 2.2.3.1 Experimentální uspořádání v atomové fluorescenční spektrometrii

V atomové fluorescenční spektrometrii je využíván přístroj analogický k atomovému absorpčnímu spektrometru, avšak se zdrojem excitačního záření mimo optickou osu přístroje. Měření se provádí v kolmém směru k excitačnímu zdroji záření. Fluorescence je viditelná od zapnutí tohoto excitačního zdroje až po jeho vypnutí<sup>29</sup>.

Citlivost systému AFS souvisí převážně s intenzitou zdroje záření. Jako zdroje záření jsou zde využívány především bezelektrodové výbojky (EDL), spektrální obloukové lampy či výbojky s dutou katodou. Ideálním zdrojem by byl barvivový laser s upravitelnou vlnovou délkou. Při měření může být využito monochromátoru pro nastavení určité vlnové délky, avšak lze pracovat i bez disperzních prvků, případně použít barevné filtry u měření ve viditelné oblasti. Pro vznik vhodného prostředí pro pozorování fluorescence se využívá ve většině případů plamene, u přístrojů bez disperzních prvků pak stíněného plamene, anebo doutnavého výboje. Při detekci záření je potřebné mít co nejvíce citlivé fotoelektrické násobiče s malým šumem, vzhledem k nízkým hodnotám emitovaného záření<sup>30</sup>.

U AFS by měl ideální atomizátor poskytovat vysokou atomizační účinnost, malé spektrální pozadí, nízkou spotřebou energie, dlouhou životnost a toleranci pro složité matrice vzorků. Jako nejčastěji používané atomizátory se uplatňují plamenové. Atomizace se v AFS provádí v prostředí vodík-vzduch, anebo v křemenné trubici s použitím atomizačního prostředí vodík-argon s přídavkem kyslíku. V komerčních přístrojích se většinou využívá atomizátor ve formě miniaturizovaného plamenového atomizátoru (MDF), ve kterém bývá jako atomizační prostředí argon-vodík, či flame-in-gas shield (FIGS)<sup>31</sup>, u kterého je plamen chráněn vnějším průtokem argonu proti prostupu kyslíku z okolní atmosféry, anebo atomizátor s duálním plamínkem (DF). Dále jsou používány elektrotermické atomizátory, se kterými je spojená vysoká účinnost díky vysoce účinnému převedení malého množství vzorku a nízkým detekčním limitům. Mezi těmito atomizátory je využíváno grafitové pece (GF) či wolframové cívky (W-coil). Jako další atomizační prostředí se využívá plazmatu, nejčastěji ve formě indukčně vázaného plazmatu (ICP), anebo dielektrického bariérového výboje (DBD), kterého lze dosáhnout i za atmosférického tlaku, při nízkých teplotách a s nízkou spotřebou energie. DBD mohou vytvářet různé aktivní radikály s použitými plyny (Ar, N<sub>2</sub>, He), což může atomy analytu účinně disociovat, atomizovat a ionizovat i při nízkých teplotách plazmatu. Mezi tyto atomizátory využívajícími plazmatu se řadí i mikrovlně

indukované plazma (MIP), plazma tvořené stejnosměrným proudem (DCP), kapacitně vázané plazma (CCP), aj.<sup>32</sup>.

### 2.2.3.2 Využití atomové fluorescenční spektrometrie

Metoda AFS je vhodná pro stanovování Zn, Cd a Hg, jelikož tyto prvky mohou být atomizovány v relativně chladných plamenech vodík-vzduch. Navíc jsou v praxi k dispozici intenzivní čárové zdroje pro jejich stanovení. Výhodou čárových zdrojů je to, že emitovaná čára fluorescenčního záření je specifická pro daný stanovovaný prvek<sup>33</sup>. Touto metodou lze také snadno stanovovat látky, které tvoří těkavé sloučeniny, například As, Se, Sb či Te. Sloučeniny stanovovaných prvků jsou atomizovány v miniaturizovaném plamenovém atomizátoru a fluorescenční záření je následně detegováno fotonásobičem.

Atomová fluorescenční spektrometrie se v poslední době spojuje hlavně s generováním těkavých hydridů a jiných těkavých specií<sup>28</sup>. Dochází zde z větší části k eliminaci spektrální interference, jelikož doprovodné látky zůstávají v reakčním roztoku a neprostupují do plynné fáze<sup>27</sup>. Použití této metody je mimoto také finančně méně nákladné na rozdíl od jiných metod atomové spektrometrie (např. ICP-MS) a dosahuje se vysoké citlivosti stanovení. Je zde umožněno spojení s kontinuálními průtokovými systémy. Často se uplatňuje ve spojení s vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií, která slouží k prekoncentraci a oddělení specií stanovovaného prvku<sup>34</sup>.

Metoda HG-AFS byla využita například pro stanovení Sb v přírodních vodách<sup>35</sup>, při stanovení As v mořských řasách po extrakci na tuhou fázi (SPE)<sup>36</sup>, či například pro stanovení organických sloučenin arsenu v krmivech pro hospodářská zvířata spojeném s vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC) jako méně finančně náročnou alternativou ke spojení HPLC s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (HPLC-ICP-MS)<sup>37</sup>. HG-AFS lze také využít při stanovení více hydridotvorných prvků v analyzovaném roztoku vedle sebe, v tomto případě byla například vyvinuta metoda pro stanovení arsenu a kadmia v přírodních vodách s použitím nanočástic železa v magnetickém poli pro jejich separaci a prekoncentraci<sup>38</sup>.

## 2.3 Generování těkavých sloučenin

Generování těkavých sloučenin je založeno na procesu, kdy netěkavé či částečně těkavé sloučeniny (ionty kovů, organokovové sloučeniny) podléhají chemickým, fyzikálním, anebo biologickým dějům vedoucím k přenosu těkavé sloučeniny z fáze kapalně do fáze plynné. Tvorba těkavých par pro účely analytické aplikace má v mnohých případech stejné způsoby vzniku jaké probíhají i v přírodě, například generování hydridů a halogenidů, tvorba karbonylů kovů či generování elementárních výparů rtuti a kadmia<sup>39</sup>. Při generování iontových, kovových či organokovových látek se tímto způsobem tvoří hydridy, alkyly, halogenidy, karbonyly či studené páry samotných kovů (například Hg či Cd). Avšak u kadmia je sporné, zda-li se jedná o těkavou sloučeninu, jako je  $\text{CdH}_2$ , anebo jinou těkavou formu, např. studené páry<sup>40</sup>.

Generování těkavých sloučenin je v analytické chemii technika pro zavádění vzorku, kdy je dosaženo velmi účinného oddělení vzorku od vlastní matrice ve formě plynné sloučeniny a jejího transportu do detektoru, přičemž se docílí odstranění či omezení spektrálních interferencí. Mezi výhody této metody patří její jednoduchost, nákladová nenáročnost, lze ji snadno automatizovat a dosáhne se zde vysoké citlivosti a selektivity<sup>41</sup>. Pro stopové a ultrastopové analýzy se tato technika používá nejčastěji ve spojení s atomovou absorpční a fluorescenční spektrometrií či hmotnostní spektrometrií<sup>42</sup>.

Rozlišují se tři typy generování těkavých sloučenin. Jednou z možností je chemické generování těkavých sloučenin (CVG). Při této metodě se využívá jako redukční činidlo tetrahydridoboritan sodný<sup>43</sup>. Druhou možností je elektrochemické generování těkavých sloučenin (EcVG), kdy se k redukci analytu využívá elektrického proudu v prostředí minerálních kyselin. A poslední možností je UV-fotochemické generování těkavých sloučenin (UV-PVG), kdy je vzorek ozařován UV-zářením v přítomnosti nízkomolekulárních organických kyselin či alkoholů a aldehydů<sup>44</sup>.

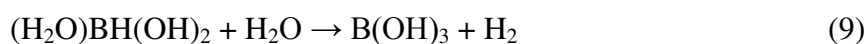
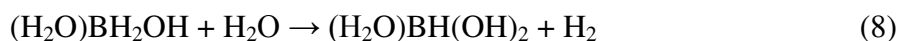
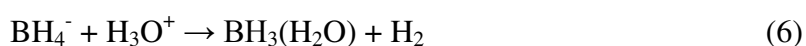
### 2.3.1 Chemické generování těkavých sloučenin

První a nejrozšířenější technikou generování hydridů je chemické generování, kdy se těkavá sloučenina generuje za pomoci tetrahydridoboritanu (THB) v prostředí minerálních kyselin, nejčastěji HCl. Pro zvýšení účinnosti u generování přechodných

a ušlechtilých kovů může být také využíváno například diethyldithiokarbamátu sodného, či u některých prvků (As, Sb, Hg, Se a Bi) se využívá nevodných fází<sup>43</sup>. Technika se používá pro stanovení stopových a ultrastopových množství prvků, mezi které se řadí prvky skupin IVA-VIA, As, Sb, Bi, Se, Te, Ge, Sn a Pb. Také sem patří prvky, které mohou vytvářet jiné produkty než přechodné kovy, a to In, Tl, Cu, Cd, Ag, Au, Ni a Zn<sup>45</sup>. U metody CVG je však také známo několik nevýhod, mezi které patří interference tvořené přítomností iontů přechodných kovů (Cu, Ni, Co), které snižují účinnost a reprodukovatelnost generování, dále produkce nebezpečného odpadu z redukčních činidel a účinnost, která je ovlivněna oxidačními stavy analytů ve vzorcích<sup>46</sup>. THB je mimo jiné nestabilní ve vodném prostředí a musí být připravován pokaždé čerstvý v alkalickém roztoku. Často také obsahuje i další kontaminanty<sup>47,48</sup>.

Generování těkavé sloučeniny se provádí ve vhodném chemickém reaktoru, kde se smísí analyzovaný vzorek s okyseleným roztokem THB. Po smísení roztoků dochází k hydrolytickému rozkladu tetrahydridoboritanu, jehož rozkladné produkty reagují s analytem a vytváří společně těkavou sloučeninu. Velkou roli zde hraje pH roztoku, které je důležité pro aktivaci analytu a při tvorbě boranových komplexů. Při optimálním pH dochází k rychlé tvorbě analyt-boranového komplexu a následným konečným produktům<sup>49</sup>.

Reakcí THB v kyselém prostředí dochází k postupné hydrolyze (6-9) na kyselinu boritou a vodík. Kyselé prostředí je nutné pro postupný rozklad THB, čím je prostředí více kyselé, tím k rozkladu dochází pomaleji. Každý z vytvořených meziproductů s vazbou B-H může poté reagovat s analytem a tvořit hydridové specie<sup>50</sup>:



Mechanismy, kterými může docházet k převedení analytu na těkavou sloučeninu, bylo v literatuře navrženo více. Jako první byl navržen reakční mechanismus nascentního vodíku<sup>51</sup>, který byl v pozdějších letech vyvrácen a nahrazen novými modely. V současnosti se předpokládá, že může docházet k tvorbě těkavého hydridu pomocí postupného přímého přenosu vodíku z boranové specie na analyt. Tím se vytváří komplexy hydrid-kov, jako

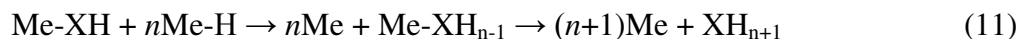
reakční meziprodukty, dokud nejsou všechny ligandy kovu nahrazeny vodíkem do výsledného produktu<sup>52</sup>.

### 2.3.2 Elektrochemické generování těkavých sloučenin

Elektrochemické generování těkavých sloučenin je založeno na redukci analytu elektrickým proudem v prostředí minerálních kyselin. Jelikož zde není využíváno redukčního činidla, lze u této metody dosáhnout velice nízkých hodnot limitů detekce a stanovitelnosti a dochází zde k výraznému snížení rizik interferencí. Technika se používá pro generování hydridů As, Bi, Cd, Ge, Sb, Se, Te, Sn a elementární rtuť<sup>53</sup>.

Elektrochemická cela pro generování těkavých sloučenin je složena z katodového a anodového prostoru, které jsou ve většině případů odděleny iontově propustnou membránou. Anoda bývá platinová a materiál katody se může lišit podle druhu analytu, nejčastěji bývá také platinová, avšak může být i například ze skelného uhlíku či grafitu. U tenkovrstvých uspořádání může být katoda vyrobená z olova, zlata, stříbra, amalgamového stříbra či pyrolytického uhlíku. Jako katolyty se při elektrochemickém generování používají minerální kyseliny (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) a jako anolyt se využívá kyselina sírová<sup>53,54</sup>.

Generování těkavých sloučenin probíhá na povrchu katody ve třech krocích. Nejprve dochází k sorpci prvku tvořícího hydrid na povrch katody. Následně probíhá jeho redukce v kyselém prostředí na jeho elementární formu, kdy dochází k reakci mezi deponovaným prvkem a atomárním vodíkem. Nakonec probíhá desorpce vytvořeného hydridu od povrchu katody. Reakce probíhající na katodě lze zapsat v reakcích (10,11):



(Me = povrch katody, X = prvek tvořící hydrid)

Postupné reakce lze pak shrnout do konečné reakce (12). Jde o reakci, kdy dochází k přenosu náboje prvku uloženého na katodě a následnou reakcí s oxoniovými kationty<sup>55,56</sup>.



## 2.4 UV-fotochemické generování těkavých sloučenin

Oproti druhým dvěma způsobům generování těkavých sloučenin byla později vyvinuta metoda UV-fotochemického generování hydridů (photo-CVG, PVG), kdy je spotřebováváno minimální množství činidla, a těkavé sloučeniny jsou tvořeny pomocí ozařování ultrafialovým zářením. Je to metoda, která je jednoduchá, rychlá a šetrná k životnímu prostředí při generování jak hydridů (As, Bi, Sb, Se, Te), tak studených par rtuti a kadmia, karbonylů přechodných kovů (Ni, Co, Fe) i těkavých (methylovaných) sloučenin nekovů (I, Br). Další výhodou této metody je to, že má značnou toleranci vůči vysokým koncentracím některých přechodných kovů<sup>57</sup>.

UV-fotochemické generování těkavých sloučenin je založeno na procesu, kdy se stanovované ionty redukuje pomocí fotochemického činidla za využití ultrafialového záření na těkavé sloučeniny. Pro UV-PVG se využívají UV-fotoreaktory, které jsou složeny ze zdroje UV-záření, většinou nízkotlaké rtuťové výbojky, které emitují záření při 253,7 nm, či vysokotlaké rtuťové výbojky. Okolo výbojky bývá namotaná transportní cesta, skrz kterou proudí vzorek, který je během cesty ozařován UV-zářením. Vygenerovaná těkavá sloučenina je převedena z kapalně fáze do plynné a dále oddělena od kapaliny v separátoru fází<sup>58</sup>.

Jako reakční médium se uplatňují nízkomolekulární organické kyseliny, jako jsou například kyselina mravenčí, octová či propionová<sup>46</sup>. Tyto kyseliny v analyzované směsi vytváří radikály<sup>59</sup> schopné redukovat některé prvky a převádět je na těkavé sloučeniny (hydridy, karbonyly, methylované a ethylované těkavé sloučeniny). Výhodou využití organických kyselin při této metodě je jejich snadná degradace, navíc je jejich spotřeba nízká, a tudíž zde vzniká pouze malé množství odpadního materiálu.

Další výhodou při UV-PVG je snadná realizovatelnost aparatury, vyšší limity detekce a zvýšená stabilita plazmatu bez tvorby vodíku při použití plazmových atomizátorů či ionizačních zdrojů (u ICP-MS, ICP-OES, DBD atomizátorů, apod.)<sup>60</sup>. Dochází zde také k menším interferencím, které vytvářejí přechodné kovy (Fe, Co, Ni, Cu) a naopak ke zvýšeným interferencím způsobeným rozpuštěným kyslíkem, dusičnanovými a dusitanovými ionty. Tyto interference mohou zapříčinit následující děje: v případě přechodných kovů fotooxidaci nízkomolekulárních kyselin (kyseliny octové či mravenčí), a v případech kyslíku a dusičnanových i dusitanových iontů problémy při tvorbě radikálů a jejich rychlejší vymírání důsledkem jejich afinity k hydratovaným elektronům a atomům

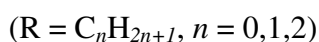
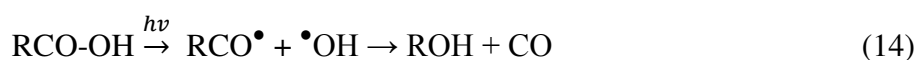
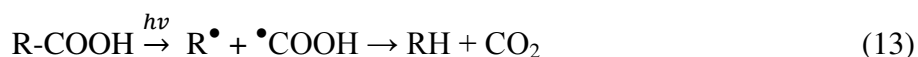
vodíku<sup>61</sup>. Oproti jiným technikám generování těkavých sloučenin se zde docílí eliminace chemických aditiv, komplexních boranových činidel a silných minerálních kyselin<sup>42</sup>.

Technika UV-fotochemického generování těkavých sloučenin již byla využita v různých maticích, například pro stanovení železa ve vodných i biologických vzorcích, jódu v biologických vzorcích a půdě či rtuti ve vodných vzorcích a biologických vzorcích<sup>62</sup>.

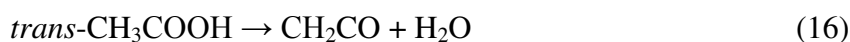
### 2.4.1 Reakční mechanismus UV-PVG

Reakční mechanismus při UV-PVG není v mnohých případech plně objasněn. Předpokládá se však, že UV-ozářováním nízkomolekulárních organických kyselin vznikají volné reaktivní radikály, které pak nadále reagují se studovaným analytem a redukují ho za vzniku jeho těkavé sloučeniny. Jak již bylo zmíněno výše, mezi nejčastější fotochemická činidla se řadí kyselina mravenčí, octová a propionová. Kyselina mravenčí obvykle poskytuje stabilní hydridy a karbonyly, naopak kyseliny octová a propionová vytvářejí methylované a ethylované specíe<sup>63</sup>.

Rozklad nízkomolekulárních organických kyselin lze popsat anaerobním fotolytickým rozkladem na příslušné uhlovodíky, CO<sub>2</sub>, CO a H<sub>2</sub>. Kdy první popsaná reakce (13) je šestkrát pravděpodobnější než reakce druhá (14) a se zvyšující se délkou alifatického řetězce je druhá reakce (14) méně pravděpodobná<sup>64</sup>:

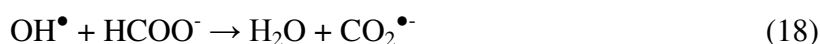
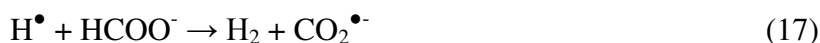


Reakční mechanismus však nemusí být shodný s výše popsanými reakcemi. Podle energetických výpočetních studií byl navržen alternativní mechanismus, dle kterého může mít fotochemické činidlo nižší redukční schopnost a tudíž výsledné produkty reakcí (15,16) jsou energeticky více výhodné než samotná tvorba radikálů, kdy z kyseliny mravenčí vzniká oxid uhelnatý a z kyseliny octové keten<sup>65</sup>.





Nový přístup k možnému mechanismu radikálové redukce fotochemického činidla byl navržen pány Leonorim D. a Sturgeonem R. E. ve článku zabývajícím se mechanistickými aspekty UV-PVG<sup>22</sup>. Zde je předpokládáno, že při ozařování vody vznikají mimo solvatovaných elektronů ( $e_{aq}^-$ ) a  $H^+$  také radikály  $H^\bullet$  a  $OH^\bullet$ . Ty pak reagují s jednoduchými alifatickými alkoholy nebo karboxylovými kyselinami na vysoce reaktivní radikál  $CO_2^{\bullet-}$ , který se považuje za klíčovou redukující specii při generování těkavé sloučeniny. V závislosti na využitém fotochemickém činidle dochází nakonec přes tento karbonyl anion radikál k reakcím vedoucím ke tvorbě  $H_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $HCHO$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_4$  a  $C_2H_6$ .



Jak již bylo zmíněno dříve, při UV-fotochemickém generování těkavých sloučenin může docházet s určitými látkami k interferencím. Pokud je v roztoku kyseliny mravenčí přítomen silný oxidant, například peroxid vodíku, dusičnanové či dusitanové ionty, může docházet v důsledku navýšení  $HO^\bullet$  radikálů k tvorbě dalších karbonylových radikálů  $CO^\bullet$ , což může mít za následek inhibici tvorby příslušných hydridů. Radikály  $HO^\bullet$  spotřebovávají radikály  $H^\bullet$ , které vytváří příslušný hydrid. Mechanismus těchto kompetitivních reakcí (19-23) byl navržen Guo a kol., kteří pozorovali při UV-fotochemickém generování těkavých sloučenin selenu trojnásobnou tvorbu  $SeCO$  a inhibici tvorby  $SeH_2$  v přítomnosti  $HNO_3$ <sup>66,67</sup>:

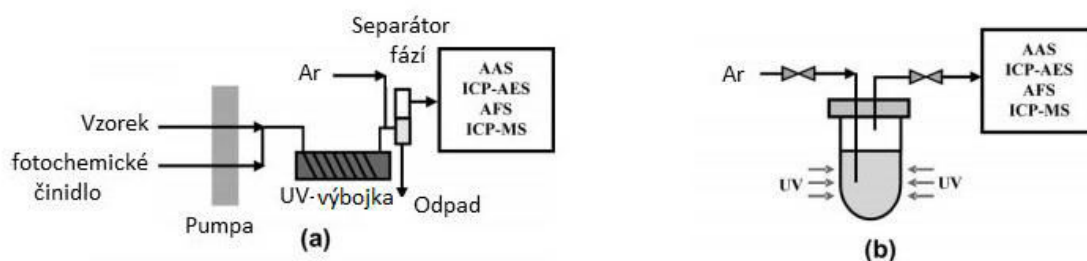


## 2.4.2 Experimentální módy v UV-PVG

Generování hydridů lze provádět v různém uspořádání. Klasické chemické generování se může realizovat v dávkovém módu či průtokovém módu, do kterého se řadí CF mód

(continuous-flow) a FI mód (flow-injection). UV-PVG se většinou vykonává v CF nebo FI módu, dávkové uspořádání se při UV-PVG využívá jen výjimečně<sup>68</sup>. Výhodou FI módu oproti CF je to, že jej lze snadno automatizovat, minimalizuje se spotřeba vzorku, činidel a množství odpadu<sup>39</sup>.

Při průtokovém uspořádání je vzorek analytu předem smíchan s fotochemickým činidlem. Směs je následně pomocí transportní cesty vedena do reakční cívky omotané okolo nízkotlaké či vysokotlaké rtuťové UV-výbojky, kde dochází k ozařování vzorku a převedení analytu z kapalně fáze do plynné, než je směs vedena do separátoru fází a dále do detektoru. U dávkového uspořádání dochází k redukci analytu většinou v křemenné trubici s UV-lampou, kde se odděluje kapalná fáze od plynné a plynná je dále vedena do detekčního zařízení. Schémata těchto uspořádání jsou uvedena na Obr. 2.1 (cit.<sup>69</sup>).



Obr. 2.1: Schémata experimentálních módů pro UV-PVG upraveno dle Yin a kol.<sup>69</sup>.

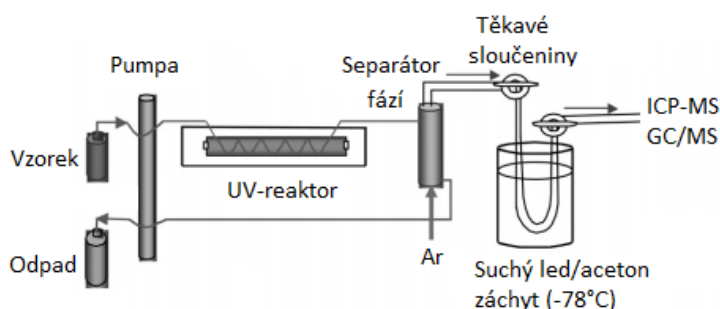
A – průtokové uspořádání, B – dávkové uspořádání.

Průtokové módy se používají při UV-PVG nejčastěji, jelikož generování je při nich účinnější než při dávkovém módu. Při průchodu reakční cívkou a ozařování vzorku UV-zářením je minimalizováno jeho zahřívání, protože lze regulovat podmínky dobou ozařování vzorku. U dávkového módu je převedení analytu z kapalně fáze na plynnou a jeho samotná redukce méně účinná. Je zde potřeba dodržování delší doby ozařování vzorku, kdy může docházet ke katalytickému rozkladu analytu<sup>70</sup>.

#### 2.4.2.1 Metody kolekce

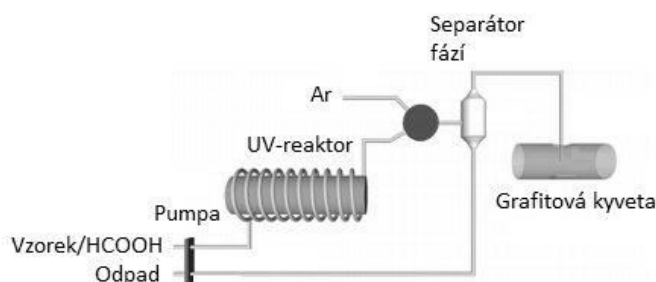
Kolekční metody slouží ke zvýšení citlivosti a snížení limitu detekce. Při UV-PVG se nejčastěji využívá kryogenní kolekce v kapalném N<sub>2</sub> či směsi suchého ledu a acetonu, anebo záchyt *in situ* v grafitové kyvetě. U obou typů po proběhnutí kolekce analytu následuje jeho uvolnění a následná detekce<sup>39,71</sup>.

Kryogenní záchyt neboli kolekce vymrazováním probíhá obvykle v U-trubicí ponořené do suchého ledu a acetonu či do kapalného dusíku, který bývá napojen za separátor fází, ze kterého do něj proudí pouze plynná složka obsahující studovaný analyt. Příkladem může být publikace autorů Grinberg a kol.<sup>72</sup>, kteří použili ke kryogennímu záchytu U-trubicí ponořenou do suchého ledu a acetonu, kdy plynná fáze ze separátoru fází procházela dál do U-trubice, kde byla při přibližně  $-78^{\circ}\text{C}$  těkavá sloučenina zachytávána. Po uplynutí požadované doby záchytu byla U-trubice přesunuta do horké vodní lázně ( $35\text{--}40^{\circ}$ ) a těkavá sloučenina byla v důsledku ohřevu opět uvolněna do plynné fáze a odnášena dále do detektoru.



Obr. 2.3: Schéma pro spojení UV-PVG s kryogenním záchytem upravené dle Grinberg a kol.<sup>72</sup>.

Záchyt *in situ* v grafitové kyvetě bývá spojen s AAS detekcí (GF-AAS). Záchyt probíhá v grafitové kyvetě, kam je odnášena plynná fáze přímo ze separátoru fází, a dochází v něm ke kolekci studovaného analytu. Po uplynutí doby záchytu se grafitová kyveta zahřeje a dojde k atomizaci analytu a jeho následné detekci. Tato technika byla využita například ve článku Zheng a kol.<sup>73</sup>, kteří se zabývali stanovením niklu pomocí UV-PVG s AAS detekcí. Během doby záchytu měli grafitovou kyvetu vyhřívanou na  $300^{\circ}\text{C}$ , po uplynutí doby záchytu provedli pyrolýzu při  $800^{\circ}\text{C}$ , načež zahřáli kyvetu na  $2300^{\circ}\text{C}$  pro atomizaci analytu a po detekci byla pec vyčištěna při teplotě  $2500^{\circ}\text{C}$ .

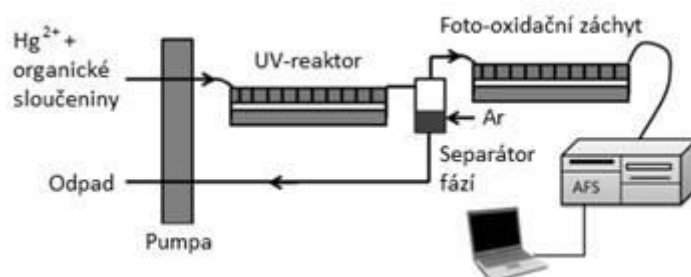


Obr. 2.2: Schéma UV-PVG s následnou kolekcí *in situ* v GF upravené dle He a kol.<sup>47</sup>.

Dále existují i jiné metody kolekce. Řadí se mezi ně kolekce do absorpčního media, což je metoda, při které je těkavá sloučenina zachycena v příslušném absorbentu. Tato technika byla využita například na zachycení arsenu v roztoku dusičnanu stříbrného. Je vhodná pro vzorky, které je nutné delší dobu uchovávat. Metoda je však časově náročná a náchylná ke kontaminacím v daném absorpčním médiu.

Tlaková kolekce se řadí mezi starší techniku a byla hojně využívána okolo roku 1970. Kolekční nádoba je složena z balónku či uzavřené nádoby, do které je pod tlakem vodíku vyvíjeného redukcí tetrahydridoboritanu při chemickém generování zachytávána těkavá sloučenina. Metoda však není vhodná pro všechny těkavé sloučeniny, jelikož může docházet k nedostatečné stabilitě vznikající látky, které pak mohou být v průběhu kolekce ztraceny. Navíc je v dnešní době využíváno více citlivých a vhodných kolekčních technik<sup>74</sup>.

V některých článcích se lze také setkat s foto-oxidačním záchytem využitým na kolekci rtuti. Tato technika byla uvedena například ve článku Zhang a kol.<sup>75</sup>, kde se snažili vyvinout metodu pro odstranění rtuti ze znečištěné vody pomocí UV-PVG s foto-oxidační kolekcí a následnou detekcí pomocí AFS.



Obr. 2.4: Schéma pro UV-PVG s foto-oxidačním záchytem upravené dle Zhang a kol.<sup>75</sup>.

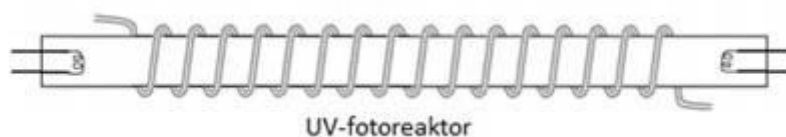
## 2.4.3 Experimentální uspořádání UV-PVG

### 2.4.3.1 Transportní cesty

Transportní cesty jsou tvořeny různými typy a tloušťkou hadiček, které mohou být pospojovány mezi sebou T-spojками či přepínacími ventily. Pro peristaltická čerpadla a další spojovací cesty se mohou používat tygonové hadičky<sup>76,77</sup>. Transportní cesty bývají většinou tvořeny z inertního materiálu, například teflonovými hadičkami (PTFE), případně na některé spoje mohou být použity i hadičky z polyvinylchloridu (PVC)<sup>78,79</sup>. Transportní cesty mohou být mimo jiné důvodem ztratit těkavé sloučeniny, z toho důvodu je důležité, aby byly co nejkratší.

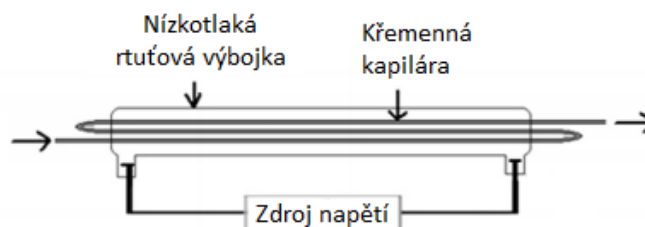
### 2.4.3.2 UV-fotoreaktory

Nejčastěji používaným typem UV-fotoreaktoru jsou nízkotlaké<sup>80,81</sup> či vysokotlaké<sup>46</sup> rtuťové válcovité výbojky, lišící se tloušťkou i délkou od několika centimetrů po desítky centimetrů, omotané teflonovou hadičkou<sup>82,83</sup> nebo křemennou kapilárou<sup>84,85</sup>.



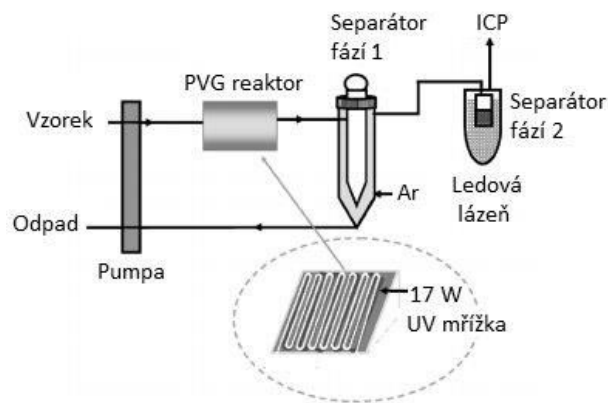
Obr. 2.5: Schéma trubicového UV-fotoreaktoru omotaného reakční cívkou převzaté z literatury (Jesus a kol.<sup>77</sup>).

Dalším typem je průtokový reaktor tvořený nízkotlakou UV-výbojkou, skrz kterou vede křemenná trubička<sup>86</sup> a vysokoučinný foto-oxidační reaktor (HEPO), který je složený z nízkotlaké rtuťové UV-výbojky s úzkou křemennou kapilárou vedoucím skrz zdroj UV-záření. Vysoká účinnost těchto typů reaktorů je závislá na tom, že záření prochází ke vzorku pouze jednou křemennou stěnou a vzorek je tak ozařován ze všech směrů. HEPO reaktor byl využit například ve článku de Jesus a kol.<sup>87</sup>, který se zabýval stanovením rtuti v benzínu pomocí UV-PVG ve spojení s GF-AAS. Další použití bylo například také při generování těkavých specií přechodných kovů<sup>58</sup> či nekovů<sup>88</sup>.



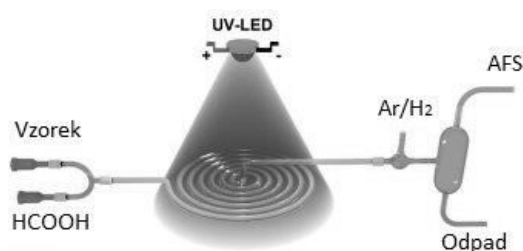
Obr. 2.6: Schéma HEPO reaktoru upraveno dle de Jesus a kol.<sup>87</sup>.

Dále se může používat mřížkový UV-fotoreaktor. Tento typ reaktoru byl použit v práci autorů Zheng a kol.<sup>89</sup>, kteří se zabývali UV-fotochemickým stanovením železa ve spojení s ICP-OES. UV-fotoreaktor v této práci byl zhotoven z nízkotlaké rtuťové mřížkové výbojky, na které byla zkonstruována křemenná kapilára kopírující geometrii dané mřížky.



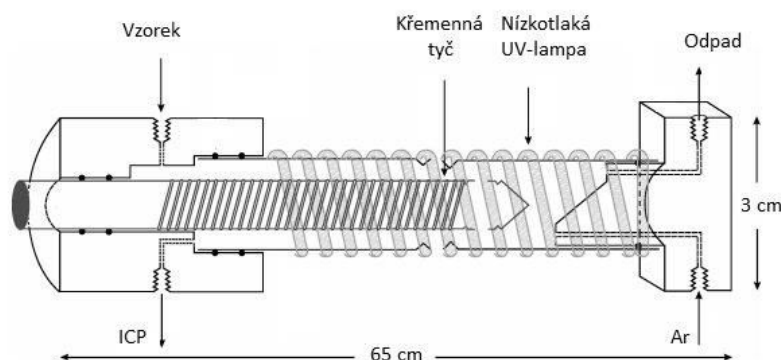
Obr. 2.7: Mřížkový reaktor převzatý upraveno dle Zheng a kol.<sup>89</sup>.

Dalším typem je UV-LED reaktor skládající se většinou z křemenné cívky stočené do rovinné spirály, na kterou je z vrchní části zaměřena UV-LED. Tento typ byl použit například ve článku Zou a kol.<sup>90</sup>, který se zabýval UV-fotochemickým generováním těkavé sloučeniny selenu s nanoseným fotokatalyzátorem *nano-TiO<sub>2</sub>* na povrchu křemenné reakční cívky s detekcí AFS. Tohoto typu reaktoru bylo použito v současnosti zatím jen pro těkavé specie Hg a Se.



Obr. 2.8: Schéma UV-PVG reaktoru s UV-LED, upraveno dle Zou a kol.<sup>90</sup>.

Posledním často využívaným typem UV-fotoreaktoru je tenkovrstvý reaktor (*thin-film reactor*), který slouží jako separátor fází a zároveň jako UV-fotoreaktor. Jeho použití má několik výhod, mezi které patří rychlá a účinná separace těkavých sloučenin v důsledku tenkého filmu kapaliny, rychlé pronikání UV-záření do roztoku vzorku, flexibilita doby ozařování, snížení vlivu interferentů kvůli rychlému oddělení plynné fáze od kapalné a možnosti použití fotokatalyzátoru, který může být nanesen na povrchu křemenné trubice reaktoru. Tento reaktor byl použit například v práci Zheng a kol.<sup>91</sup>, kde byla studována jeho aplikace ve spojení s UV-PVG a detekcí ICP-OES.



Obr. 2.9: Schéma tenkovrstvého fotoreaktoru (TF-PVG) upraveno dle Zheng a kol.<sup>91</sup>.

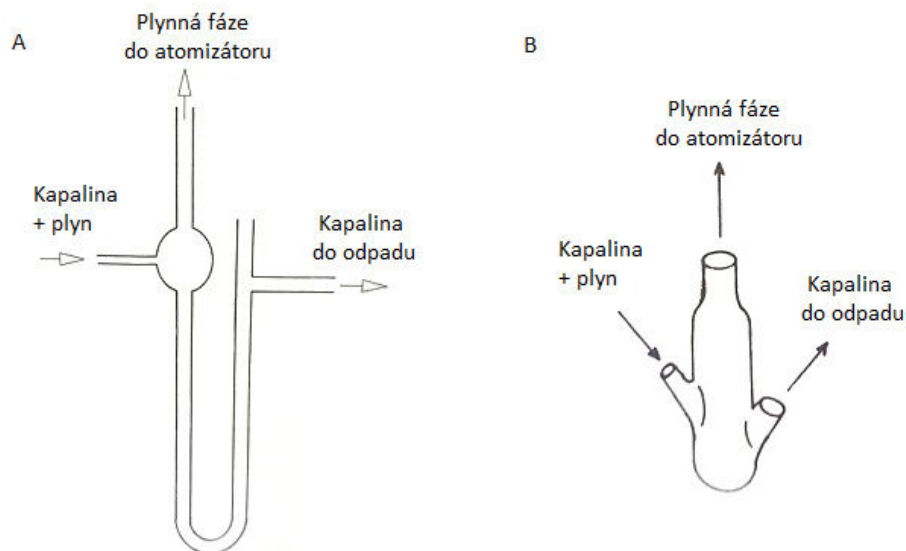
### 2.4.3.3 Separátory fází

Separátor fází slouží k oddělení kapalné fáze od plynné, skládá se převážně z malé nádoby, do které je zavedena přívodní cesta pro průtok kapalné fáze s plynnou z UV-fotoreaktoru. Kapalná fáze je následně další cestou odváděna do odpadu a plynná fáze pokračuje dále do detekčního zařízení. Hlavními třemi typy separátorů fází jsou hydrostatický separátor fází, separátor fází s nuceným odtahem a membránový separátor fází.

Hydrostatický separátor fází je nejčastěji tvořený křemennou či skleněnou trubicí ve tvaru U, do které je přiváděna směs kapalné a plynné fáze. Plynná fáze je odnášena horní cestou do detekčního zařízení a kapalná fáze spadá dolů do sloupce kapaliny, který vyrovnává malé změny tlaku mezi přívodním ramenem a odchozí cestou pro plynnou fázi. Kapalná fáze je udržována na konstantní hladině skrze rovnováhu s atmosférickým tlakem. Tento typ separátoru má také veliký mrtvý objem oproti ostatním. Některé hydrostatické separátory fází také mohou umožňovat zavádění plynů pod povrch kapaliny, kdy bublinky onoho nosného plynu mohou napomáhat účinné separaci analytu z kapalné fáze.

Separátor fází s nuceným odtahem je tvořen třemi cestami, kdy jednou cestou je přívodní rameno pro směs z UV-fotoreaktoru, druhou cestou je odvod plynné fáze do detektoru a poslední třetí cestou je odpadní rameno, kterým je kapalina odčerpávána z daného separátoru fází pomocí peristaltického čerpadla. Tento typ separátoru zvládá vyšší působení přetlaku mezi vstupním a výstupním ramenem než je tomu u hydrostatického separátoru. Další výhodou tohoto separátoru je menší mrtvý objem. Ovšem pokud je odčerpávání kapalné fáze do odpadu vyšší než její přísun, může docházet ke ztrátám těkavé sloučeniny.

Membránové separátory fází jsou založené na difúzi plynu přes polopropustnou membránu, která propustí plyn a nikoliv kapalnou fázi. Membrány jsou tvořené obvykle z PTFE či silikonové pryže, a jsou schopné odstranit z plynné fáze i jemný sprej, který by mohl být rušivý v detekčním zařízení<sup>74</sup>.



Obr. 2.10: Druhy separátorů fází upravené dle literatury (cit.<sup>74</sup>).

A – hydrostatický separátor fází, B – separátor fází s nuceným odtahem.

#### 2.4.3.4 Detekční zařízení

Detekce při generování těkavých sloučenin může být založena na různých technikách. Využívá se atomové absorpční spektrometrie (AAS), atomové fluorescenční spektrometrie (AFS), optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) či hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).

Technika AAS je vhodná pro stanovení jednotlivých prvků. AFS je oproti tomu technika s vysokou citlivostí, nízkými náklady, jednoduchostí i snadností ovládání a s lepší možností současného stanovení více prvků než je tomu tak v AAS<sup>92</sup>. Nižší detekční limity dosahované v AFS umožňují naředění vzorku a tím omezení vlivu interferencí. AFS dosahuje stejné a někdy i vyšší citlivosti než ICP-MS, vhodnější metodou je především pro prvky s vysokým ionizačním potenciálem (Hg, As, Se)<sup>46</sup>. PVG-ICP-MS byla použita například pro stanovení ušlechtilých kovů (Au, Ir, Pd, Pt, Rh) v mořské vodě<sup>93</sup>. Pro zvýšení citlivosti a eliminování rušivých složek matrice bývají techniky AAS, AFS i ICP-MS spojovány se separačními metodami jako je kapilární elektroforéza (CE), vysokoúčinná kapalinová



chromatografie (HPLC), či plynová chromatografie (GC), které mají vysokou účinnost a relativně krátkou dobu separace. Dokonce i samotné UV-PVG může být použito jako derivatizační technika před plynovou chromatografickou separací pro speciální analýzu<sup>94,95</sup>.

U AAS se využívá různých druhů on-line atomizace, mezi které patří atomizace v křemenné trubici (QTA), miniaturní difúzní plamínek (MDF), Flame-in-Gas-shield atomizátor (FIGS), Flame-in-Flame atomizátor (FIF), multiatomizátor, atomizace v grafitové kyvetě (GF), a další. U off-line atomizace lze využít záchytu v křemenném atomizátoru, který se většinou spojuje s následnou elektrotermickou atomizací. U AFS se především využívá atomizace pomocí MDF, avšak mohou být také použity FIGS atomizátory a výjimečně záchyt *in situ* v GF pro laserově excitační AFS<sup>96</sup>.

U technik optické emisní spektrometrie lze jako ionizační a atomizační prostředí použít také mikrovlnně indukovaného plazmatu (MIP-OES). Tato technika ve spojení s generováním těkavých sloučenin snižuje detekční limity, které jsou následně srovnatelné s technikou atomové absorpční spektrometrie s atomizací v grafitové kyvetě (GF-AAS). MIP OES byla zatím využita pouze pro stanovení As, Bi, Ge, Sb a Sn<sup>97</sup>.

#### 2.4.4 Experimentální podmínky UV-PVG

Pro zjištění optimálních experimentálních podmínek k dosažení nejvyšší citlivosti stanovení analytu se musí provádět optimalizace UV-PVG systému, mezi které se řadí typ a koncentrace nízkomolekulární kyseliny, doba ozařování vzorku (doba setrvání vzorku pod UV-zářením) a rychlosti průtoků kapaliny, nosného i atomizačního plynu<sup>98</sup>. Parametry bývají zjišťovány experimentálně podle konkrétní aparatury, typu analytu, detekčního zařízení a konkrétních laboratorních podmínek.

Jako fotochemické činidlo se může při UV-PVG využít více druhů látek o různých koncentracích. Lze použít nízkomolekulární kyseliny (mravenčí, octová, propionová, šťavelová, citrónová, aj), aldehydy (formaldehyd, acetaldehyd), alkoholy (methanol, ethanol, glycerol) či tetramethylamoniumhydroxid<sup>69</sup>. Ve většině prací se používají převážně jen nízkomolekulární organické kyseliny, nejčastěji kyselina mravenčí či octová.

Doba ozařování vzorku je závislá především na experimentálním uspořádání UV-fotoreaktoru. Při použití teflonové hadičky, která je méně propustná pro UV-záření, je transportní cesta dlouhá většinou okolo jednotek metrů a ozařování trvá od několika sekund

po několik minut. Při použití UV-fotoreaktoru s křemennou kapilárou se používá většinou kratších rozměrů kvůli vysoké propustnosti křemene, vedení je dlouhé okolo několika desítek centimetrů a doba ozařování je v rozmezí jednotek až desítek sekund. Optimální doba setrvání vzorku pod UV-zářením je důležitá, jelikož při krátké době ozařování může docházet k nedostatečnému generování těkavé sloučeniny a při dlouhé době naopak k rozkladu těkavých produktů<sup>99</sup>.

Plyny, které jsou při UV-PVG používány, jsou nosné a atomizační. Jako nosný plyn se při UV-PVG využívá ve většině případů Ar, avšak v některých pracích se lze setkat i s He (cit.<sup>100</sup>) v objemových průtocích desítek až několik set ml·min<sup>-1</sup>. Jako atomizační plyn slouží při detekci těkavých sloučenin H<sub>2</sub>. V důsledku omezeného vývoje vodíku při tvorbě těkavých sloučenin je dodáván do systému zvlášť, většinou v objemových průtocích desítek ml·min<sup>-1</sup>. Při technice HG-AFS je přítomnost vodíku nutná pro atomizaci těkavé sloučeniny v plameni Ar/H<sub>2</sub> (cit.<sup>83</sup>).

## 2.5 Interference v technice generování těkavých sloučenin

Interference při generování těkavých sloučenin mohou být spektrální i nespektrální. Spektrální interference jsou způsobeny absorpcí záření volnými atomy jiných specií mimo studovaného analytu a v technice generování těkavých sloučenin nebývají příliš časté. Nespektrální interference jsou způsobeny vlivem komponent vzorku v závislosti na signálu analytu a bývají obecně závažnější než spektrální interference<sup>74</sup>.

Nespektrální interference se mohou vyskytovat jak v kroku samotného generování těkavé sloučeniny, tak při přechodu těkavé sloučeniny z kapalně do plynné fáze a také při atomizaci v detekčním zařízení. Rozsah interferencí je závislý na technice generování těkavé sloučeniny, výběru a koncentraci redukčního činidla, pořadí míchání reagujících složek a typu atomizátoru.

Interference v kapalně fázi jsou způsobeny vlivem matrice, kdy mohou být v roztoku analytu přítomny jiné složky rušící tvorbu těkavé specie (např. přítomnost jiných přechodných kovů). Přechodné kovy mohou snižovat citlivost generování těkavé sloučeniny a reprodukovatelnost, a tím vést k nesprávným výsledkům analýzy.

Interference v plynně fázi jsou způsobeny buď těkavou sloučeninou jiného prvku či tvorbou spreje, kdy může docházet k sorpci interferentů na povrchu transportních cest

a rušení atomizace těkavé sloučeniny v atomizátoru. Při atomizaci může docházet k interferencím s jinými látkami či částicemi, které mimo jiné mohou také snižovat množství volných vodíkových radikálů a reagovat s nimi, či samotný interferent může reagovat s analytem a napomáhat k jeho rozkladu<sup>68</sup>.

U chemického generování těkavých sloučenin dochází k silným interferencím od přechodných kovů, kdy dochází k reakci mezi vytvořeným hydridem analytu a redukovanými kovy či komplexy boritan-kov. Redukce kovů je však mnohem pomalejší než reakce analytu na hydrid, tudíž lze tuto interferenci zkrácením doby jejich kontaktu minimalizovat. Interference od přechodných kovů jsou tudíž vyšší při použití dávkového módu než CF módu<sup>101</sup>. Velmi významné jsou také interference od ostatních hydridotvorných prvků<sup>102</sup>. Vhodnou metodou, jak se vyhnout vlivu interferencí, je chemické maskování, kdy se maskují interferující ionty kovů např. L-cysteinem či thiomocovinou. Mimo maskovacích reakcí se mohou také využít reakce, které odstraní ionty kovu jejich vysrážením v podobě hydroxidů či extrakce kovů jako stabilních komplexů po komplexaci iontů s komplexačním činidlem<sup>103</sup>.

### 2.5.1 Interference v UV-PVG

Interferenční studie v metodě UV-PVG mohou zahrnovat jak anorganické tak i organické látky a vždy se zaměřují na látky očekávané v daném vzorku. Při studiu interferencí organických látek se většinou studuje vliv methylovaných sloučenin, fenolu, toluenu, ethanolu, methanolu, aj. Při studiu vlivu anorganických interferentů se interferenční studie zaměřují na tři různé skupiny prvků či sloučenin. V první skupině se hodnotí vliv iontů kovů (Zn, Ni, Fe, Pb, Cr, Cu) a hydridotvorných prvků (As, Se, Te, Sn). Další skupinou jsou alkalické kovy a kovy alkalických zemin (Na, K, Mg, Ca, Sr, Ba). A poslední skupinou jsou anionty kyselin ( $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), kde mezi nejdůležitější patří dusičnany, které se často přidávají jako konzervační látky do referenčních materiálů<sup>104,105</sup>.

Ve většině případů nemůže být UV-PVG využito při analýzách biologických a geologických vzorků v důsledku složitosti matric, které často obsahují oxidační činidla a jiné inhibitory reakcí. Těmto interferencím se lze v některých případech vyhnout delší dobou ozařování či větším naředěním analyzovaného vzorku<sup>103</sup>.

UV-fotochemické generování těkavých sloučenin je velmi citlivé na silně oxidující látky, především dusičnany a dusitany. Mechanismus interference není přesně znám,

ale předpokládá se, že za zastavení redukce analytu na těkavou sloučeninu může snížení množství vodíkových radikálů a vygenerovaných volných elektronů. Vlivem UV-záření se z  $\text{NO}_3^-$  aniontů vytváří fotoredukci  $\text{NO}_2^-$ . Bylo zjištěno, že interferenční účinek  $\text{NO}_2^-$  je pro UV-PVG více zásadní než  $\text{NO}_3^-$ , jelikož interference přichází při 10-20x nižší koncentraci než u dusičnanových aniontů. Vyřešení této interference není jednoduché, jelikož je obtížné odstranění dusičnanů z vodného roztoku. Nejčastěji bylo používáno odpaření analyzovaného roztoku a jeho nové rozpuštění ve vhodném činidle, jako další alternativa se nabízí separace pomocí iontové chromatografie. Při nízkých koncentracích rušivých iontů je možné využití přídavku kyseliny amidosulfonové, která odstraňuje interference dusičnanů v kyselých roztocích<sup>61</sup>.

## 2.6 Účinnost generování těkavých sloučenin

Cílem zjištění účinnosti generování je určit jaké procentuální zastoupení analytu se převedlo z kapalně fáze do plynné a bylo transportováno dále do atomizátoru jako těkavá sloučenina, a jaká část analytu zůstala nepřeměněna v kapalně fázi. Je žádoucí, aby účinnost generování byla co nejvyšší. Pro některé hydridotvorné prvky se při CVG předpokládá, že je účinnost jejich generování rovna 100 %. U PVG je účinnost podstatně nižší. Závisí při tom na konstrukci aparatury, typu analytu a optimalizaci experimentálních podmínek.

Účinnost UV-PVG lze zjistit několika způsoby. Prvním přístupem k určení účinnosti generování je stanovení koncentrace v odpadu z generování a její porovnání s koncentrací v původním vzorku. Tato metoda k určení účinnosti generování byla využita například ve článku Zheng a kol.<sup>91</sup>, kteří studovali účinnost generování u UV-fotochemického generování (TF-PVG)  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Se}^{5+}$ ,  $\text{Te}^{5+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{I}^-$  v tenkovrstvém reaktoru, účinnosti generování jim vyšly mezi 49-75 %.

Druhým způsobem je srovnání mezi technikami UV-PVG a CVG ve stejné či sobě nejbližší optimalizovaném systému a z výsledků se poté vypočítá relativní účinnost generování u UV-PVG. Metoda je vhodná, pokud lze předpokládat, že účinnost CVG dosahuje 100 %. Ve článku Zheng a kol.<sup>46</sup> byla zjišťována účinnost generování UV-PVG u iontů  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Sn}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Bi}^{3+}$ , kdy byly účinnosti stanoveny mnohem nižší oproti konvenčnímu CVG a pohybovaly se v rozmezí 0-30 %. Například u vzorku  $\text{Cd}^{2+}$  s použitím fotochemického činidla kyseliny octové byla v tomto článku účinnost generování vyhodnocena na 1 %. Tento

přístup však nelze použít pro všechny prvky, jelikož některé analyty lze jen velmi obtížně vygenerovat pomocí CVG (např. Fe, Co, Ni, I).

Třetím přístupem k zjišťování účinnosti generování je UV-PVG spojené s *in-situ* záchytem v GF a detekcí AAS. Tato metoda byla použita například ve článku Zheng a kol.<sup>106</sup>, kteří touto metodou zjišťovali účinnost generování těžké sloučeniny niklu. Výsledná účinnost je vypočítána ze dvou různých frakcí, kdy jednou frakcí byl roztok stanovovaného analytu přímo vstříkovaný do grafitové kyvety a stanoven pomocí AAS a druhou frakcí byl roztok analytu získaný po UV-ozařování. Porovnává se hmotnost analytu atomizovaného v kyvetě po *in-situ* záchytu s hmotností analytu nadávkovaného přímo. Z výsledných hodnot obsahu analytu ve frakcích je vypočítána účinnost daného generování.

## 3. Experimentální část

### 3.1 Použité přístroje a materiál

Tuhé standardy a chemikálie byly navažovány na analytických váhách Sartorius (Sartorius, Německo).

Detekce těkavé sloučeniny kadmia byla prováděna na atomovém fluorescenčním spektrometru PSA Millennium Excalibur (PS Analytical, UK). Zdrojem záření byla Superlampa pro stanovení Cd (Photron Lamps, Austrálie).

Pro proměření molekulových absorpčních spekter potenciálních fotochemických činidel a potenciálních interferentů byl použit UV-VIS spektrometr Specord PLUS (Analytik Jena, Německo).

Pro stanovení těkavé sloučeniny kadmia a železa po průchodu UV-fotoreaktorem sloužil atomový absorpční spektrometr ContrAA 700 (Analytik Jena, Německo).

Pro stanovení účinnosti generování byl použit atomový absorpční spektrometr GBC 933AA (GBC Scientific Equipment, Austrálie) obsahující EHT Cd výbojku (Heraeus, Německo).

Pro regulaci průtoků plynů byly využity dva typy průtokoměrů Mass flow controller (Cole-Parmer, USA), kdy pro přívod vodíku byl používán průtokoměr s průtokovými rychlostmi  $0-100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a pro přívod argonu s průtokovými rychlostmi  $0-500 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Pro experimenty byly aplikovány dva typy UV-fotoreaktorů. První typ byl vyroben z nízkotlaké rtuťové výbojky (20 W, délka 60 cm, Ushio, Japonsko) těsně omotané PTFE hadičkou (o různé délce). Druhým typem byla nízkotlaká rtuťová výbojka (6 W, délka 15 cm) omotaná křemennou kapilárou (100 cm). Výbojky byly umístěny v napájecím zdroji a zakryty hliníkovou fólií kvůli ochraně analytiků.

Pro měření zde byly využity dva typy PTFE hadiček (Sigma-Aldrich, USA), s rozdílnými vnitřními průměry, sloužících jako reakční cívky ovinuté okolo nízkotlaké rtuťové výbojky. Nejdříve byly používány PTFE hadičky (o.d. 1,58 mm, i.d. 1,0 mm) a poté PTFE hadičky (o.d. 1,58 mm, i.d. 0,8 mm).

Transportní cesty vedené přes peristaltické čerpadlo zde byly realizovány tygonovými hadičkami (Cole-Parmer, USA) o různých průměrech. Vygenerované těkavé

sloučeniny byly transportovány PTFE kapilárami a roztoky tygonovými hadičkami různých průměrů.

Dále byly v aparatuře použity trojcestné spojky a třícestné přepínací ventily. Trojcestné spojky se využívaly pro přívody plynů do proudu reakční směsi. Přepínací ventil byl použit pro přepínání mezi fotochemickým činidlem a roztokem vzorku.

## 3.2 Použité standardy a chemikálie

Pro přípravu a ředění roztoků byla používána deionizovaná voda o měrném odporu 18,2 MΩ·cm, která byla získána úpravou vody v zařízení Milli Q<sub>PLUS</sub> (Millipore, USA).

Zásobní standard  $\text{Cd}^{2+}$  iontů byl připraven navážením pevného standardu  $\text{CdCl}_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$  (p.a, Lachner, Česká republika) a rozpuštěním v deionizované vodě.

Potenciální fotochemická činidla pro UV-fotochemické generování byla připravována z níže uvedených roztoků ředěním deionizovanou vodou do příslušných koncentrací.

Kyselina mravenčí,  $\geq 98\%$  (Sigma-Aldrich, USA)

Kyselina octová,  $\geq 99,8\%$ , (Sigma-Aldrich, USA)

Kyselina propionová,  $\geq 99,5\%$ , (Sigma-Aldrich, USA)

Formaldehyd, 36-38% roztok, stabilizovaný (p.a., Lachner, Česká republika)

Sušícím plynem u AFS byl použit dusík čistoty 4.0 (Linde Gas a.s., Česká republika).

Nosným plynem u AFS byl použit argon čistoty 4.8 (Linde Gas a.s., Česká republika).

Atomizačním plynem u AFS byl použit vodík čistoty 3.0 (Linde Gas a.s., Česká republika).

Plyn použitý pro atomizaci v plameni u AAS byl acetylen čistoty 98,5% rozpuštěný v acetonu (Linde Gas a.s., Česká republika).

Pro další experimenty za účelem zvýšení citlivosti měření byly použity následující látky, ze kterých byla na analytických vahách navážena přesná navážka, jež byla následně rozpuštěna a doplněna deionizovanou vodou na objem o příslušné koncentraci.

Telluričitan sodný (Sigma-Aldrich, USA)

Pentahydrát seleničitanu sodného (Sigma-Aldrich, USA)

Heptahydrát síranu železnatého (Lachema, Česká republika)

Chlorid železitý (p.a, Lachner, Česká republika)

Pro experiment, při kterém byl použit detergentní přípravek Triton X-100, bylo pipetováno do odměrné baňky přesné množství Tritonu X-100 a doplněno po rysku deionizovanou vodou. Roztok byl protřepán a následně vložen na 5 min do ultrazvukové lázně, která napomohla k jeho úplnému rozpuštění.

Triton<sup>®</sup> X-100 (Merck, Německo)

Pro interferenční studii byly použity tyto chemikálie:

Kyselina chlorovodíková,  $\geq 37\%$  (Fluka<sup>®</sup>, Německo)

Kyselina sírová, 95-97% (Merck, Německo)

Kyselina dusičná, 65% (p.a., Merck, Německo)

Dusičnan sodný (p.a., Lachner, Česká republika)

Dusitan sodný (p.a., Lachner, Česká republika)

Hexahydrát chloridu kobaltnatého (p.a., Lachema, Česká republika)

Hexahydrát chloridu nikelnatého (p.a., Lachema, Česká republika)

Síran měďnatý bezvodý (p.a., Lachema, Česká republika)

### 3.3 Použitý software

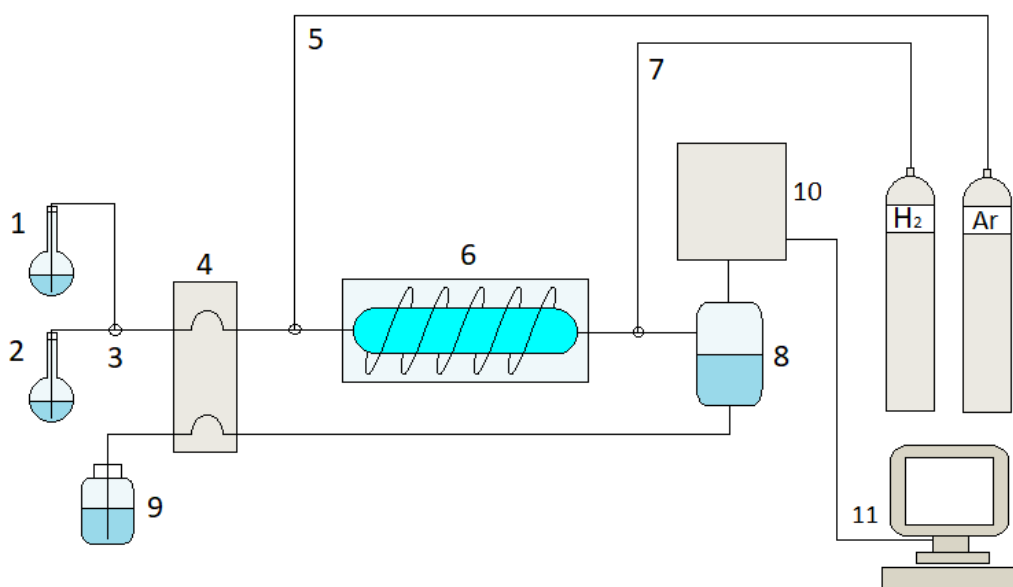
Zpracování signálu získaného z atomového fluorescenčního spektrometru PSA Millennium bylo prováděno v programu Millennium (PS Analytical, UK). Pro následné zpracování naměřených dat byl použit Microcal Origin 6.0 Professional (OriginLab Corporation, USA).

### 3.4 Experimentální uspořádání

Aparatura (viz obr. 3.1) byla složena z peristaltického čerpadla, které určovalo rychlost proudění fotochemického činidla a vzorku. Pro první experimenty se mezi baňkami přecházelo manuálně, kdy byla manuálně přendávána čerpací hadička mezi roztoky transportního rozpouštědla a vzorku. Později se mezi nimi přepínalo pomocí třicestného ventilu. Za peristaltické čerpadlo byla napojena trojcestná spojka, do které byl přiváděn nosný plyn, jehož rychlost byla hlídána průtokoměrem. Reakční směs byla dále vedena do UV-



fotoreaktoru, ze kterého byla odváděna do separátoru fází, před který byl pomocí další trojcestné spojky zapojen přívod vodíku, jež byl také regulován pomocí průtokoměru. Pro první experimenty byl použit hydrostatický separátor fází, který byl následně vyměněn za chlazený separátor fází s nuceným odtahem. Kapalná fáze byla odváděna do odpadu a plynná fáze se poté odnášela do sušící trubice a následně do AFS. Jako nosný plyn byl použit argon a jako sušící plyn dusík. Jako atomizátor zde sloužil miniaturizovaný difúzní plamenový atomizátor s atomizačním prostředím plamínku ve vodíkovo-argonové atmosféře. UV-fotoreaktor byl vyroben z nízkotlaké rtuťové výbojky dlouhé 60 cm (20W), okolo které byla při prvních experimentech namotána 2,5 m dlouhá teflonová hadička. Pro experimenty s křemennou kapilárou byla použita stálá délka 100 cm. Pro spoje přes peristaltické čerpadlo a cestu ze separátoru fází do odpadu byly zavedeny tygonové hadičky.



Obr. 3.1: Schéma aparatury.

- 1 – zásobník UV-fotochemického činidla, 2 – zásobník vzorku, 3 – trojcestný přepínací ventil,  
 4 – peristaltické čerpadlo, 5 – přívod argonu, 6 – UV-fotoreaktor, 7 – přívod vodíku,  
 8 – separátor fází, 9 – odpad, 10 – atomový fluorescenční spektrometr, 11 – vyhodnocovací  
 zařízení.

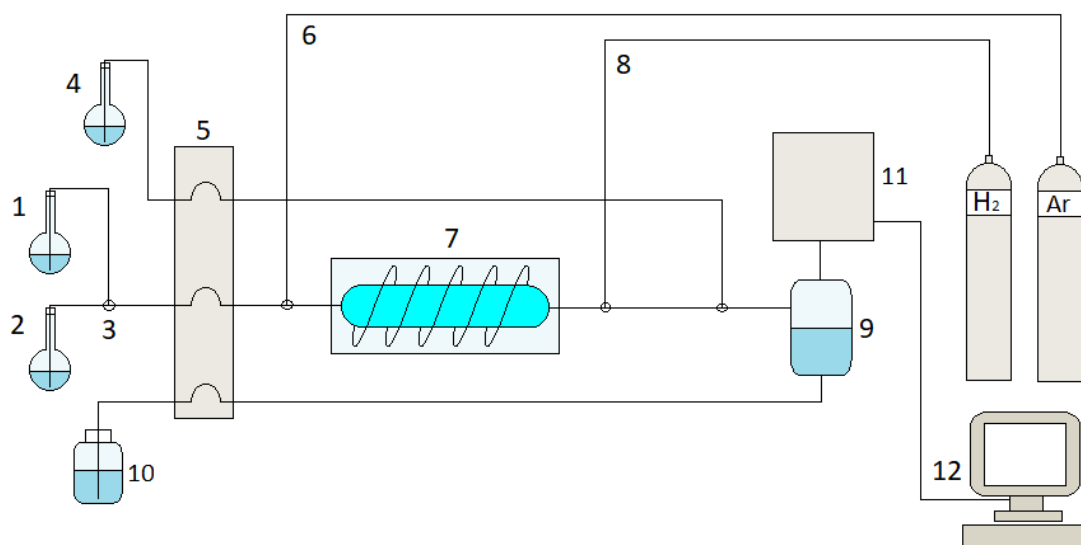
Pro experimenty, kdy se studoval vliv zavádění a rychlosti atomizačního plynu, byla aparatura složena tak, že byl z aparatury na obr 3.1 odstraněn přívod vodíku za reaktorem a byl přidělán přívod vodíku před reaktor a pomocí průtokoměru se určovala rychlost

proudění plynu do aparatury. Studovány byly průtoky pouze před UV-fotoreaktorem a za ním, nebyl studován vliv při rozdělení průtoků vodíku do obou míst zároveň.

Pro experimenty, ve kterých se studoval vliv rychlosti a zavádění transportního plynu, byla aparatura složená oproti aparatuře uvedené na obr. 3.1 tak, že se zavedly dvě vstupní cesty pro přívod argonu do aparatury a to před UV-fotoreaktor a za něj. Poté se pomocí průtokoměrů regulovala rychlost přívodu argonu do aparatury v daných vstupních místech. Byl studován vliv přívodu jak před UV-fotoreaktorem, tak i za ním, a i pro obě zaváděcí místa zároveň.

Při experimentech, kdy se studoval vliv iontů  $\text{Fe}^{2+}$  na generování těkavé sloučeniny kadmia, byla aparatura oproti aparatuře na obr. 3.1 přeskládána tak, že místo napojení aparatury od separátoru fází do atomového fluorescenčního spektrometru byla tato cesta napojena na atomový absorpční spektrometr, na kterém byla analyzována výstupní plynná složka po generování těkavé sloučeniny.

Při studiu vlivu Tritonu X-100 byla do aparatury napojena další cesta přes trojcestnou spojku, která byla napojena za přívod vodíku a před separátor fází. Touto cestou byl do aparatury přiváděn roztok Tritonu X-100 přes peristaltické čerpadlo (viz obr. 3.2).



Obr. 3.2: Schéma aparatury při studiu vlivu tritonu X-100.

- 1 – zásobník UV-fotochemického činidla, 2 – zásobník vzorku, 3 – trojcestný přepínací ventil, 4 – zásobník tritonu X-100, 5 – peristaltické čerpadlo, 6 – přívod argonu, 7 – UV-fotoreaktor, 8 – přívod vodíku, 9 – separátor fází, 10 – odpad, 11 – atomový fluorescenční spektrometr, 12 – vyhodnocovací zařízení.

### 3.5 Pracovní postup

Postup měření byl vykonán vždy ve stejném pořadí. Po zapnutí atomového fluorescenčního spektrometru byla sestavená aparatura proplachována po dobu přibližně 10 minut deionizovanou vodou a poté přibližně 15 minut fotochemickým činidlem.

Na začátku každého měření byla prováděna aktivace transportních cest, kdy bylo aparaturou vedeno střídavě fotochemické činidlo a roztok kadmia (koncentrace 0,5-20 mg·l<sup>-1</sup>), v závislosti na reakčním modifikátoru, v příslušném fotochemickém rozpouštědle. Aktivace byla prováděna za účelem nasorbování kademnatých iontů na vnitřní povrch transportních cest, aby při měření nedocházelo ke ztrátám těkavé sloučeniny. Tato akce trvala většinou okolo 5-30 minut, tedy do doby, než intenzita fluorescence přestala narůstat a zůstávala na konstantní hladině. Po odstavení přístroje na delší dobu či při výměně některé z transportních cest, například při výměně reakční cívky, bylo třeba delší aktivace (60-90 min).

Po aktivaci se již přecházelo k vlastnímu měření. Všechna měření byla prováděna metodou kontinuální průtokové analýzy. Při spuštění sběru dat se otočilo třicestným prepínacím ventilem, a místo fotochemického činidla byl do aparatury veden roztok vzorku. V měřicím okně se sledovala změna signálu a po jeho ustálení se prepínací ventil otočil zpět a do aparatury bylo nasáváno pouze fotochemické činidlo. Každé měření trvalo 2 minuty.

Po dokončení práce byla aparatura opět proplachována fotochemickým činidlem a poté deionizovanou vodou. Následně byla aparatura sušena průtokem plynů a vzduchu, dokud na vnitřních površích transportních cest zůstávaly patrné žádné kapičky kapaliny.

### 3.6 Zpracování naměřených dat

Není-li uvedeno jinak, každé měření bylo prováděno 5x a z těchto hodnot byl vybrán medián. Směrodatná odchylka dat byla vypočítána ze vztahů (22, 23), tyto odchylky jsou v grafech vyznačeny jako chybové úsečky v okolí mediánu.

$$R = x_{max} - x_{min} \quad (22)$$

$$s = R \cdot k_n \quad (23)$$

kde:  $R$  je rozpětí získané z rozdílu nejvyšší a nejnižší naměřené hodnoty,  $s$  je směrodatná odchylka, a  $k_n$  je tabelovaný koeficient.

Základní charakteristiky měření byly vypočítávány z příslušných kalibračních křivek. Nejdříve byly experimentálně stanoveny optimální podmínky pro daný měřicí systém a poté byla proměřena kalibrační závislost jako závislost velikosti intenzity fluorescence na koncentraci kadmiových iontů v roztocích. Byla vynesena kalibrační přímka (24). Citlivost metody byla odečtena z této rovnice jako směrnice přímky.

$$y = a + bx \quad (24)$$

kde:  $y$  je rovno odezvě přístroje, tedy naměřené intenzitě fluorescence,  $a$  vyjadřuje úsek na ose  $y$ , a  $b$  vyjadřuje směrnici přímky, tedy citlivost metody.

Mez detekce (LOD), která určuje nejmenší množství analytu ve vzorku, jež může být detegováno, byla stanovena z měření roztoku o nejnižší koncentraci, která byla odlišitelná od šumu základní linie. Vybraný roztok o dané koncentraci, jenž dával nejnižší odezvu signálu, byl za sebou 10x proměřen. Výsledné hodnoty intenzit fluorescence byly přepočítány pomocí kalibrační přímky na koncentrace analytu, ze kterých se vypočítala směrodatná odchylka. Výsledná mez detekce se poté získala výpočtem ze vztahu (25).

Mez stanovitelnosti (LOQ), která určuje nejnižší koncentraci daného analytu ve vzorku, jež může být stanovena s definovaným stupněm přesnosti, byla stanovena stejným způsobem a vypočítána ze vztahu (26).

$$LOD = 3 \cdot \sigma \quad (25)$$

$$LOQ = 10 \cdot \sigma \quad (26)$$

kde: LOD je limit detekce, LOQ je limit stanovitelnosti,  $\sigma$  je směrodatná odchylka.

Koncentrace roztoku kadmia pro určení opakovatelnosti měření byla volena tak, aby se nacházela mezi 1/2 a 2/3 lineárního dynamického rozsahu. Tento vybraný roztok byl následně 10x změřen a ze získaných intenzit fluorescence byly pomocí rovnice kalibrační přímky vypočítány příslušné koncentrace, ze kterých byla získána směrodatná odchylka výběru. Tato odchylka byla vynásobena stem pro získání RSD v %<sup>107</sup>.

## 4. Výsledky a diskuze

### 4.1 Konstrukce UV-fotoreaktoru s teflonovou hadičkou

Pro prvotní experimenty byla sestavena aparatura pro UV-fotochemické generování těžké sloučeniny kadmia s UV-fotoreaktorem tvořeným nízkotlakou rtuťovou výbojkou těsně omotanou teflonovou hadičkou. Pro počáteční experimenty byla použita délka teflonové cívky 2,5 m.

Po sestavení aparatury byly hledány prvotní experimentální podmínky, především průtoky kapaliny a plynů. Poté se začaly vykonávat jednotlivé optimalizace měřicího systému.

Předběžné experimenty byly prováděny na aparatuře, kdy se během měření přemísťovala hadička z roztoku kyseliny do roztoku vzorku manuálně. Tato měření poskytovala signály, kdy při měření vystupovaly na začátku a na konci signálu vyvýšené vlny (píky), které byly způsobeny pravděpodobně přítomností vzduchu při přendávání hadiček mezi měřeným roztokem a roztokem kyseliny. Jako možná příčina se jeví adsorpce kadmia na stěně kapiláry a její následné uvolňování kyslíkem. Při těchto měřeních byla použita koncentrace kadmia  $10,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ , jejíž signál byl pozorovatelný. Pro další měření byla snížena koncentrace kademnatých iontů na  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ .

Měření bylo následně zopakováno s přidáním trojcestného ventilu na začátek aparatury, kdy se za pomoci přepínací páčky vyměňoval roztok kyseliny za roztok vzorku bez přístupu vzduchu. Tato úprava odstranila píky na začátku a konci signálu.

#### 4.1.1 Optimalizace napájení zdroje záření

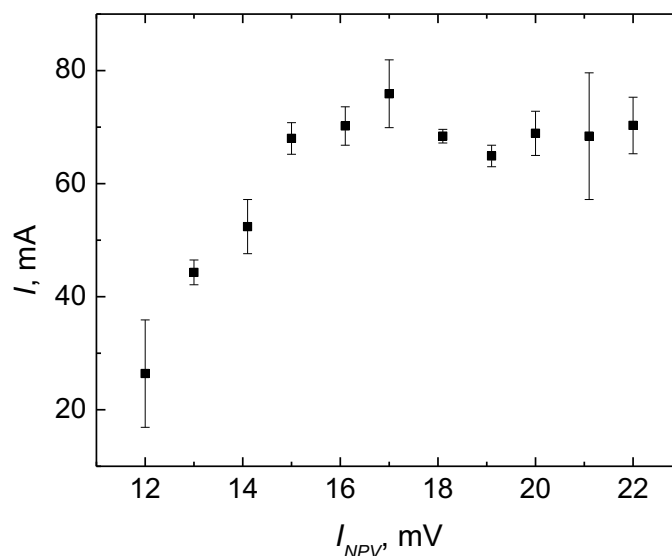
Jelikož k přístroji, na kterém byla měření prováděna, nebylo dostupné nastavení parametrů napájení zdroje záření pro stanovení kadmia, bylo nejprve nutné parametry napájení zoptimalizovat.

Pro optimalizaci napájecího proudu výbojky byl připraven roztok kyseliny mravenčí o koncentraci  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a roztoky kademnatých iontů o koncentracích  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$  a  $2,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$  v roztoku  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny mravenčí.

Bylo měřeno se zesílením signálu 1000. Průtoková rychlost argonu byla  $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a průtoková rychlost vodíku  $50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Průtok kapaliny byl nastaven na  $3,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Všechna měření byla prováděna 3x, délka měření byla nastavena na 120 s.

#### 4.1.1.1 Optimalizace napájecího proudu výbojky

Proud pomocného výboje byl nastaven na 15,0 mA. Následně byla proměřena závislost napájecího proudu na odezvě signálu od hodnot 12,0 až 22,0 mA (viz obr. 4.1). Toto rozpětí bylo zvoleno na základě doporučení výrobce zdroje a napájecích proudů doporučených výrobcem pro ostatní prvky.



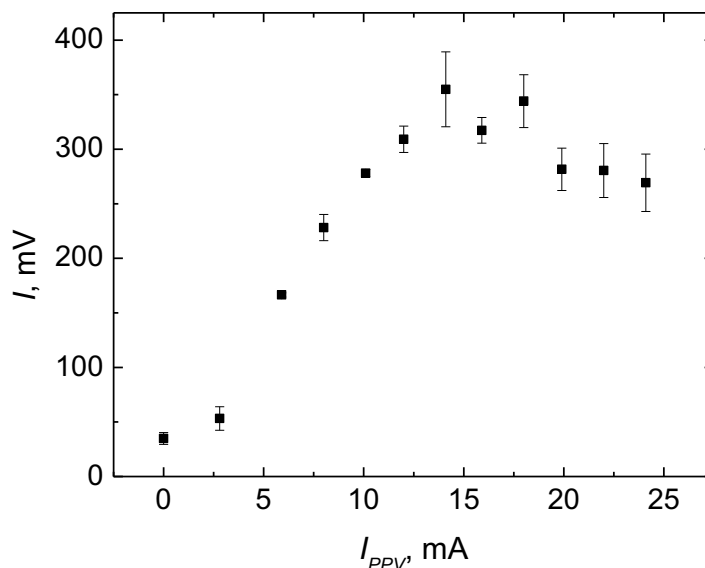
Obr. 4.1: Vliv napájecího proudu výbojky na odezvu signálu.

$$c(Cd^{2+}) = 1,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}, c(HCOOH) = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, Fr(Ar) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, \\ Fr(H_2) = 50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, Fr(kapalin) = 3,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, L(PTFE \text{ hadičky}) = 250 \text{ cm}, \\ I_{PPV} = 15 \text{ mA}, \text{ zesílení signálu } 1000.$$

Při nízkých hodnotách napájecího proudu byly zaznamenávány nízké hodnoty signálu. Počínaje 15,0 mA bylo dosaženo více méně konstantní odezvy, resp. odezvy přestaly dále narůstat. Jako optimální hodnota napájecího proudu výbojky byla zvolena hodnota 16,0 mA, kdy se dosáhlo téměř konstantního signálu a lze předpokládat, že použitá superlampa nebude příliš namáhána a opotřebovávána.

#### 4.1.1.2 Optimalizace proudu pomocného výboje

Napájecí proud výbojky byl nastaven na 16,0 mA. Poté byla proměřena závislost proudu pomocného výboje na odezvě signálu od 0 do 24,1 mA (viz obr. 4.2).



Obr. 4.2: Vliv pomocného proudu výboje na odezvu signálu.

$$c(\text{Cd}^{2+}) = 1,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}, c(\text{HCOOH}) = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, \\ Fr(\text{H}_2) = 50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, Fr(\text{kapalin}) = 3,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, L(\text{PTFE hadičky}) = 250 \text{ cm}, \\ I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}, \text{ zesílení signálu } 1000.$$

Tato měření byla prováděna při koncentraci kademnatých iontů  $2,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Cd}^{2+}$ , jelikož při předchozím měření byla odezva signálu příliš nízká. Při malých hodnotách proudu pomocného výboje byly dosaženy nízké odezvy a se vzrůstajícím proudem rostla citlivost, dokud závislost nedosáhla maxima při 14,0 mA, poté docházelo opět k poklesu. Jako optimální hodnota napájecího proudu pomocného výboje byla vybrána hodnota 12,0 mA, která dávala vysokou hodnotu intenzity fluorescence s malou směrodatnou odchylkou a neopotřebovala příliš příslušnou superlampu. Zvolený proud pomocného výboje zároveň zohledňuje doporučení výrobce, že nejlepšího poměru mezi citlivostí měření a životností výbojky je dosahováno při napájecím proudu pomocného výboje o 2-3 mA nižším než jaký poskytuje nejvyšší odezva.

## 4.1.2 Optimalizace fotochemického činidla

V odstavci 2.4.4 bylo uvedeno, že jako fotochemická činidla jsou využívány převážně nízkomolekulární kyseliny, alkoholy či aldehydy. Z těchto látek vykazují nejvyšší účinnost kyseliny, se kterými bývají dosahovány nejlepší výsledky pro hydridotvorné a přechodné prvky. Pro následující experimenty byly vybrány kyselina mravenčí, octová a propionová a dále formaldehyd, jejichž molekulová absorpční spektra jsou uvedeny na obr. 4.3.

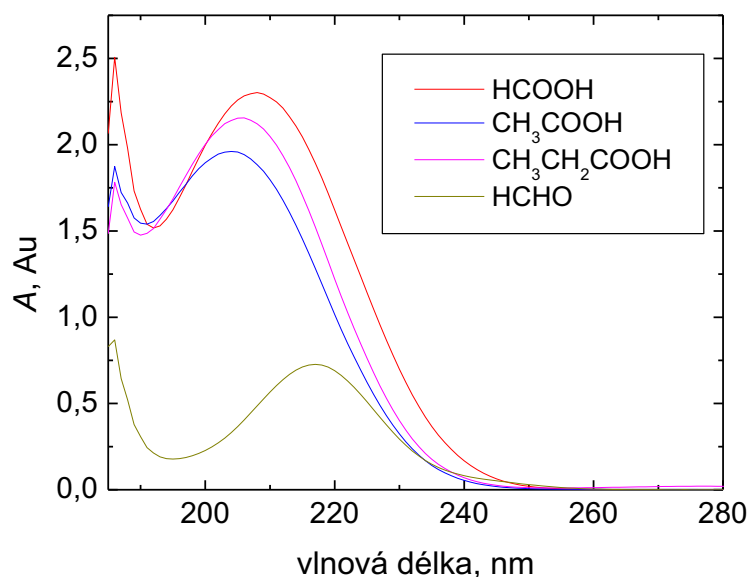
Vždy byly připraveny roztoky potenciálních fotochemických činidel o koncentraci 0,25; 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0; 4,0 a 5,0 mol·dm<sup>-3</sup> a k tomu roztoky kadmiových iontů o koncentraci 2,0 mg·l<sup>-1</sup> Cd<sup>2+</sup> v příslušném fotochemickém činidle.

### 4.1.2.1 Molekulová absorpční spektra potenciálních fotochemických činidel

Nejdříve byla změřena molekulová absorpční spektra vhodných roztoků potenciálních fotochemických činidel za účelem zjištění překryvu jejich absorpčních pásů s emisním pásem rtuťové výbojky při 253,7 nm. Je pravděpodobné, že daná fotochemická činidla UV-zářením absorbují a po excitaci tímto zářením se rozkládají na radikály, avšak správný mechanismus UV-fotochemického generování není stále plně objasněn.

Jak lze vidět na změřeném spektru (viz obr. 4.3), nejvyšším překryv molekulového absorpčního spektra potenciálního fotochemického činidla s emisním pásem nízkotlaké rtuťové výbojky nastal při použití kyseliny mravenčí. Kvůli posunu pásu kyseliny mravenčí k vyšším vlnovým délkám v absorpčním spektru dochází k vyšší absorpci při 257,3 nm. Ostatní studovaná činidla mají překryv minimální. Z toho důvodu je možné, že jejich použití při generování těkavé sloučeniny kadmia nemusí být vhodné.





Obr. 4.3: Molekulová absorpční spektra potenciálních fotochemických činidel.

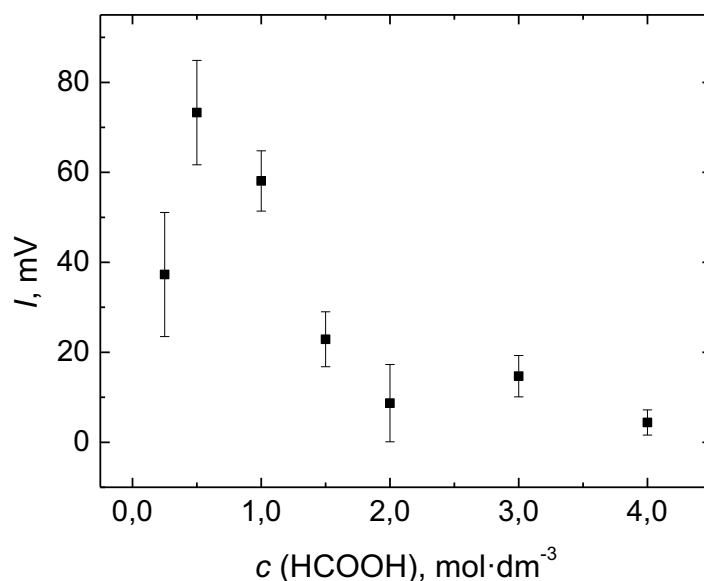
$$c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c(\text{CH}_3\text{COOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3},$$

$$c(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c(\text{HCHO}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, l(\text{kyvety}) = 1,00 \text{ mm},$$

$$\lambda = 185 - 280 \text{ nm}.$$

#### 4.1.2.2 Optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí

Jako první se prováděla optimalizace kyseliny mravenčí, která je dle literatury primárně využívána jako fotochemické činidlo při UV-PVG. Nejnižší měřená koncentrace kyseliny mravenčí dávala signály s vysokou směrodatnou odchylkou a naopak vysoké koncentrace kyseliny mravenčí obsahující malou směrodatnou odchylku měření vykazovaly nízké odezvy. Nejvyšší citlivost byla dosažena při použití koncentrace kyseliny mravenčí  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (viz obr. 4.4), která byla vybrána jako nejvhodnější a následně používána pro další experimenty.



Obr. 4.4: Vliv koncentrace kyseliny mravenčí na odezvu signálu.

$$c(\text{Cd}^{2+}) = 2,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}, Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, Fr(\text{H}_2) = 50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1},$$

$$Fr(\text{kapalin}) = 3,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, L(\text{PTFE hadičky}) = 250 \text{ cm}, I_{NPV} = 16,0 \text{ mA},$$

$$I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}, \text{ zesílení signálu } 1000.$$

#### 4.1.2.3 Optimalizace ostatních potencionálních fotochemických činidel

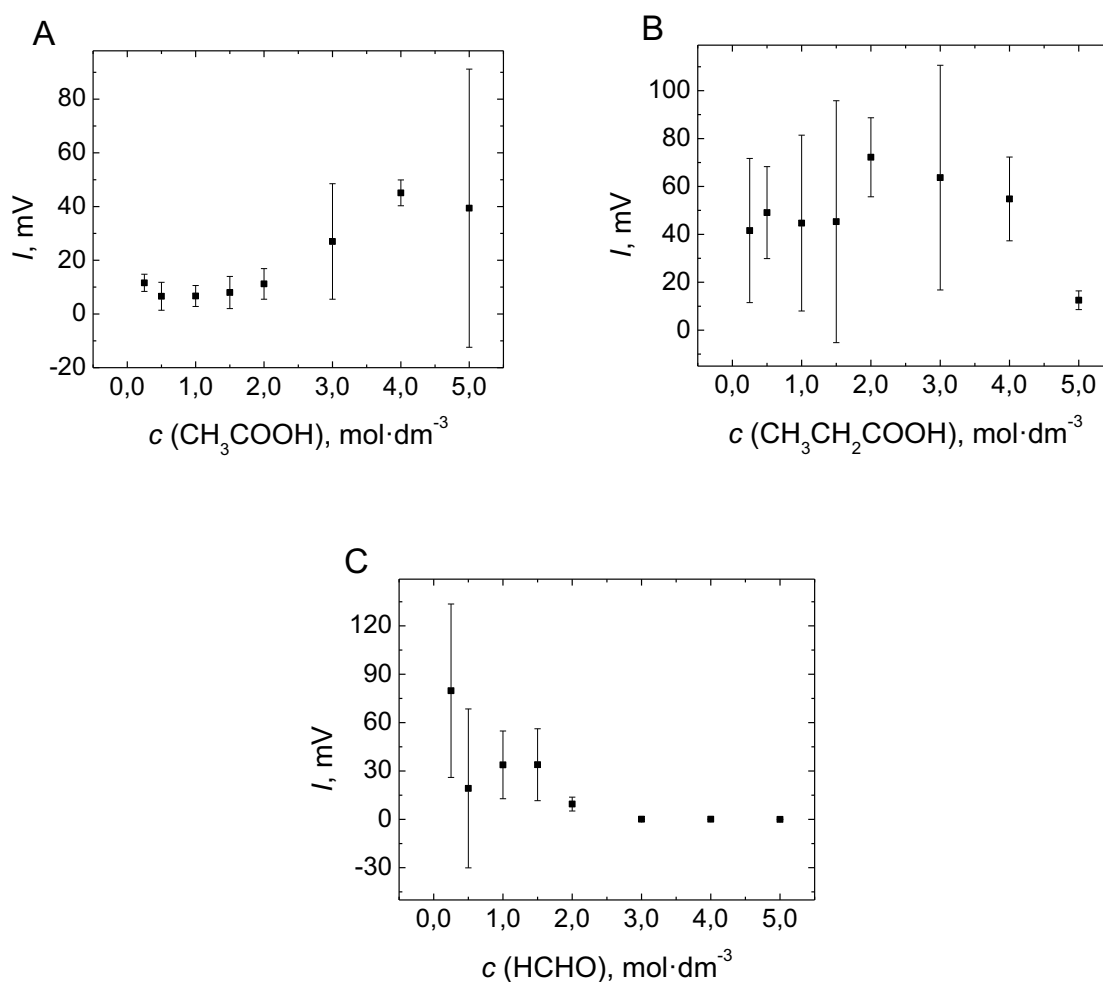
Mezi ostatními potencionálními fotochemickými činidly byl studován vliv kyseliny octové a propionové a formaldehydu.

Za nízkých koncentrací kyseliny octové vycházely signály pohybující se v okolí nuly, které se rovnaly šumu základní linie. Při vyšších koncentracích kyseliny octové se začaly tvořit ve snímaném signálu vlny, jež byly pravděpodobně způsobeny rázy plynu či jiným jevem než vznikem a atomizací těkavé sloučeniny. Vycházely tedy falešné signály způsobující posunutí šumu základní linie nad nulové hodnoty (viz obr. 4.5A).

Při měření pro optimalizaci kyseliny propionové vycházely kolísavé signály, podobné těm, které byly naměřeny i při použití kyseliny octové. Linie signálu byla narušena vlnami, které byly pravděpodobně způsobeny rázy plynu proudící aparaturou či jiným jevem než atomizací těkavé sloučeniny (viz obr. 4.5B).

Během měření optimalizace koncentrace formaldehydu docházelo při nízkých koncentracích k hrbolatému průběhu signálu, které i v tomto případě mohlo být způsobeno rázy plynu. Při vyšších koncentracích, od koncentrace  $1,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  formaldehydu se signál postupně narovnáává. Od koncentrace formaldehydu  $3,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  byl pozorovatelný pouze šum základní linie a odezva signálu se vyrovnala k nulovým hodnotám (viz obr. 4.5C).

Z těchto důvodů nebyla ani kyselina octová, propionová i formaldehyd vhodný pro generování těkavé sloučeniny kadmia.



Obr. 4.5: Vliv koncentrace kyseliny octové (A), kyseliny propionové (B) a formaldehydu (C) na odezvu signálu.

$$c(\text{Cd}^{2+}) = 2,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}, \quad Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, \quad Fr(\text{H}_2) = 50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1},$$

$$Fr(\text{kapalin}) = 3,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, \quad L(\text{PTFE hadičky}) = 250 \text{ cm}, \quad I_{NPV} = 16,0 \text{ mA},$$

$$I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}, \quad \text{zesílení signálu } 1000.$$

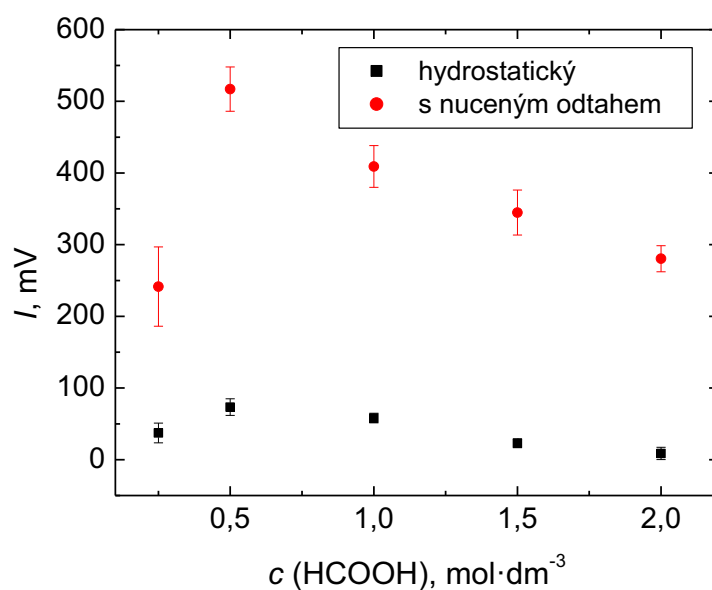
### 4.1.3 Výměna separátoru fází

Při prvotních experimentech s optimalizací koncentrace různých nízkomolekulárních organických kyselin se zjistilo, že reakční směs proudící do separátoru fází má příliš vysokou teplotu a docházelo ke zkapalňování vodní páry na stěnách trubice odvádějící těkavou sloučeninu dále k detektoru. V kondenzovaných kapičkách vody se mohla vygenerovaná těkavá sloučenina kadmia opět rozpouštět, čímž by klesla účinnost jejího transportu do atomizátoru a tudíž i citlivost měření.

Namísto hydrostatického separátoru byl v laboratoři vyroben chlazený separátor fází s nuceným odtahem. Vodík, který se dříve zaváděl přímo do separátoru fází, byl nyní nahrazen sestavením, kdy byla před separátor vložena trojcestná spojka, do které byla z jedné strany přiváděna reakční směs, z druhé strany vodík a vše bylo vedeno do separátoru fází, z něhož byla kapalná směs odváděna pomocí peristaltického čerpadla do odpadu. Separátor s nuceným odtahem byl vložen do nádoby s vodou a ledem pro chlazení reakční směsi, aby bylo zamezeno zkapalňování vody na stěnách trubice odvádějící těkavou sloučeninu. Díky nucenému odtahu by také měla být snížena směrodatná odchylka způsobená rázy plynu. Od této úpravy tedy bylo očekáváno jak zlepšení citlivosti, tak i reprodukovatelnosti měření.

#### 4.1.3.1 Optimalizace kyseliny mravenčí s novým separátorem fází

Po výměně separátoru fází byla opět provedena optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí, tentokrát v koncentracích 0,25; 0,5; 1,0; 1,5 a 2,0 mol·dm<sup>-3</sup>. Měření nyní dávala lepší odezvy a bylo dosaženo jak nižších směrodatných odchylek, tak desetinásobného zvýšení signálu (viz obr. 4.6). Jako ideální koncentrace kyseliny mravenčí se opět ukázala 0,5 mol·dm<sup>-3</sup>, se kterou se měřilo i nadále.



Obr. 4.6: Vliv koncentrace kyseliny mravenčí na odezvu signálu s použitím skleněného hydrostatického separátoru fází a separátoru fází s nuceným odtahem.

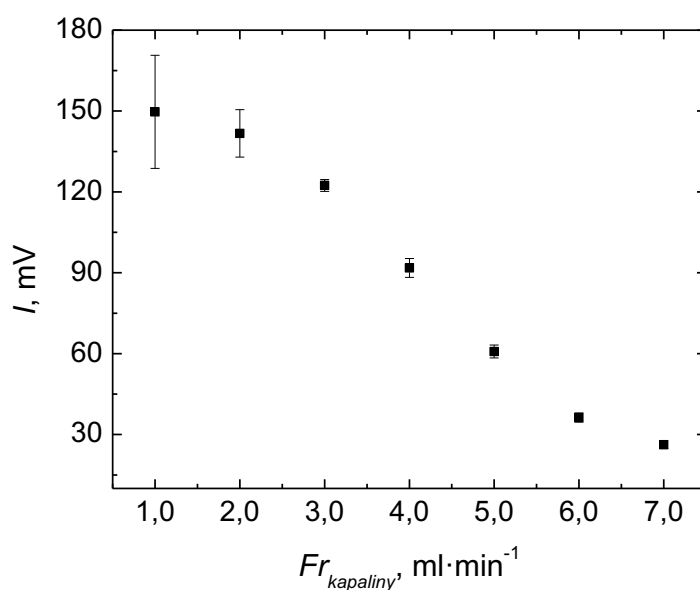
$$c(\text{Cd}^{2+}) = 2,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}, \quad Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, \quad Fr(\text{H}_2) = 50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1},$$

$Fr(\text{kapalin}) = 3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, \quad L(\text{PTFE hadičky}) = 250 \text{ cm}, \quad I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}, \quad I_{PPV} = 12,0 \text{ mA},$   
zesílení signálu 1000.

#### 4.1.4 Optimalizace průtokové rychlosti kapaliny

Doba, kterou setrvává reakční směs v UV-fotoreaktoru, ovlivňuje citlivost následujícím způsobem. Obecně platí, že citlivost generování stoupá s rychlejším průchodem vzorku až do doby, kdy dochází opět ke snižování účinnosti přeměňování solvatovaných kademnatých kationtů na těkavou sloučeninu.

Následně byla změřena závislost odezvy signálu na průtokové rychlosti kapaliny reaktorem (viz obr. 4.7) v rozmezí  $1,0\text{--}7,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Citlivost byla pro tato měření nastavena na hodnotu 100.



Obr. 4.7: Vliv průtoku kapaliny na odezvu signálu.

$c(Cd^{2+}) = 2,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(HCOOH) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(Ar) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $Fr(H_2) = 50 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $L(PTFE \text{ hadičky}) = 250 \text{ cm}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ ,  
 zesílení signálu 100.

Během měření při průtokové rychlosti  $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  byly pozorovatelné nejvyšší hodnoty signálu, avšak směrodatná odchylka byla příliš veliká. Se zvyšující se rychlostí průtoku kapaliny odezva signálu téměř lineárně klesala. Snižování intenzity fluorescence s rostoucí rychlostí průtoku vzorku byla pravděpodobně v důsledku toho, že se snižovala doba potřebná pro generování těkavé sloučeniny a nedocházelo k vysokému převedení analytu z kapalně fáze do plynné. Jako optimální hodnota pro průtokovou rychlost byla zvolena hodnota  $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , která měla vysokou citlivost a nižší směrodatnou odchylku v měření.

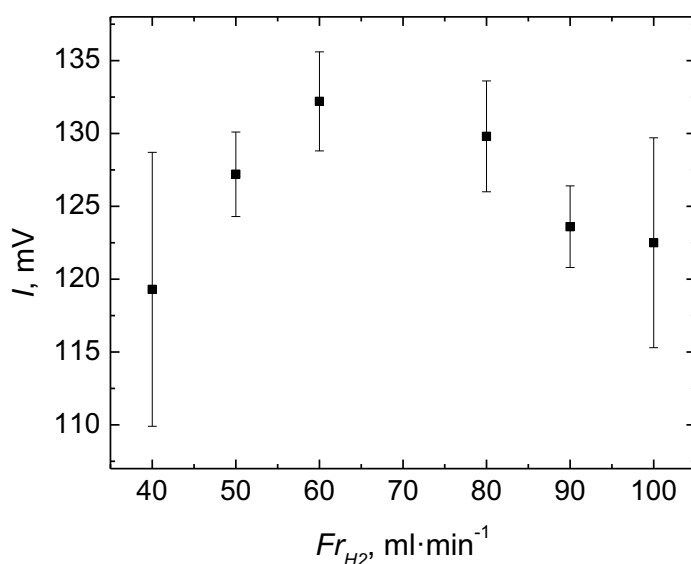
#### 4.1.5 Optimalizace průtokové rychlosti plynů

Optimalizace průtokových rychlostí plynů se prováděla za účelem zvýšení účinnosti generování a následné atomizace sloučeniny v plameni. Průtoková rychlost argonu byla studována kvůli transportu těkavé sloučeniny kadmia z roztoku kademnatých iontů do plynného skupenství a následnému přenesení aparaturou až do atomizátoru. Průtoková rychlost vodíku se sledovala za účelem zajištění atomizace těkavé sloučeniny v plameni.

Při samotném generování nedochází k dostatečné tvorbě vodíku, který je využíván pro hoření plamene a atomizaci těžké sloučeniny, proto se musí dodávat externě. Přítomnost vodíku během transportu může také napomáhat k vyšší účinnosti reakce, anebo ke stabilizaci samotné těžké sloučeniny (viz kap. 2.4.4).

#### 4.1.5.1 Optimalizace průtokové rychlosti vodíku

Jako první byla proměřena závislost odezvy signálu na průtokové rychlosti vodíku dávkovaného mezi reaktor a separátor fází (viz obr. 4.8). Průtoková rychlost argonu byla pro všechna měření nastavena na  $200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .



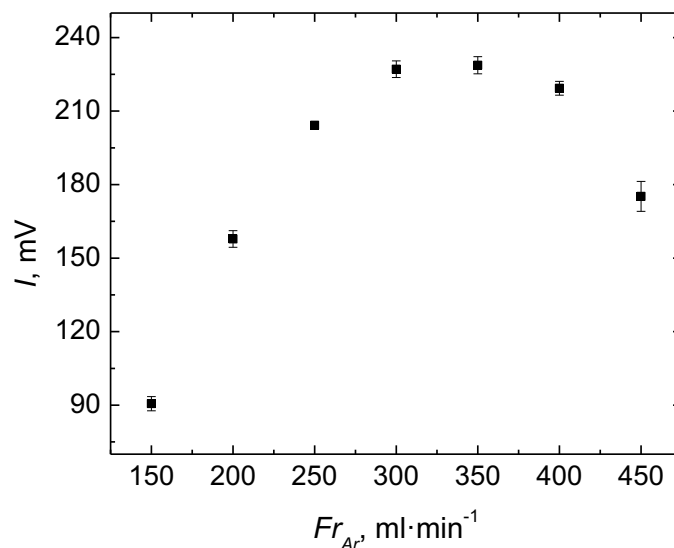
Obr. 4.8: Vliv průtokové rychlosti vodíku na odezvu signálu.

$c(\text{Cd}^{2+}) = 2,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{kapaliny}) = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{PTFE hadičky}) = 250 \text{ cm}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ ,  
 zesílení signálu 100.

Začínalo se na hodnotě průtoku vodíku  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , avšak při této hodnotě docházelo k zhasínání plamene. Průtok vodíku  $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  dával nižší signály s vysokou směrodatnou odchylkou. Se zvyšujícím se objemovým průtokem vodíku rostla citlivost měření a poté opět postupně klesala, pravděpodobně v důsledku vyššího naředění studovaného analytu. Jako ideální průtoková rychlost vodíku se určila  $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### 4.1.5.2 Optimalizace průtokové rychlosti argonu

Pro měření průtokové rychlosti argonu byl nastaven průtok vodíku na  $60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Měření byla prováděna od hodnot průtoku argonu  $150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  po  $500 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (viz obr. 4.9).



Obr. 4.9: Vliv průtokové rychlosti argonu na odezvu signálu.

$c(\text{Cd}^{2+}) = 2,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(\text{H}_2) = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{kapaliny}) = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{PTFE hadičky}) = 250 \text{ cm}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ ,  
zesílení signálu 100.

Závislost průtoku argonu na odezvě signálu měla konkávní tvar, kdy při nízkých objemech argonu bylo dosaženo nízké citlivosti, která postupně s přibývajícím objemem stoupala až ho hodnoty  $350 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , poté opět začala citlivost měření klesat. Při nejvyšší rychlosti průtoku argonu, tedy při  $500 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , již docházelo k zhasínání plamene, tato průtoková rychlost by vyžadovala zvýšení průtoku vodíku. Při nízkých průtocích nosného plynu pravděpodobně docházelo k nedostatečnému přechodu těkavé sloučeniny do plynné fáze a mohlo docházet k opětovnému rozkladu v kapalně fázi kvůli nízkému obsahu plynu a pomalé rychlosti. Naopak u vysokých rychlostí byla zkrácena doba pro reakci v UV-fotoreaktoru a těkavá sloučenina se nemusela stihnout během transportu vytvořit. Navíc při vysokých průtocích nosného plynu docházelo k vysokému naředění těkavé sloučeniny,



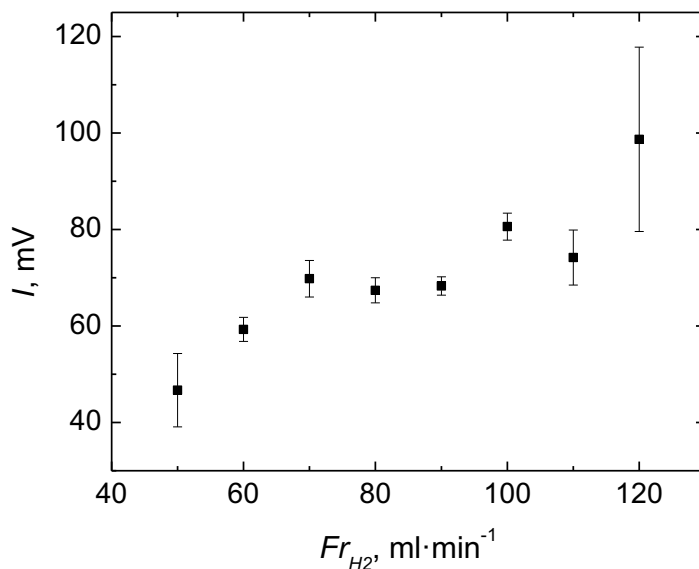
což mohlo mít za následek snížení citlivosti měření. Jako ideální průtoková rychlost argonu byla zvolena hodnota  $300 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 4.1.5.3 Průtok vodíku před reaktorem

Tyto experimenty byly prováděny za účelem zjištění, zda-li bude přítomnost vodíku během reakce zvyšovat účinnost přeměny kadmnatých iontů na těkavou sloučeninu a účinnost jejího transportu či nikoliv. Vodík by v tomto případě také mohl napomáhat ke stabilizaci samotných sloučenin kadmia, jelikož probíhající reakce při UV-fotochemickým generování jsou založeny na radikálových mechanismech.

Pro tyto experimenty byla pozměněna aparatura tak, že za trojcestnou spojku s přívodem argonu byla napojena ještě jedna spojka, do které byl přiveden průtok vodíku. Za reaktorem před separátor fází byla trojcestná spojka pro přívod vodíku vyjmuta a nahrazena přímou spojkou spojující reaktor se separátorem fází.

Pro tato měření byla použita průtoková rychlost argonu  $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a průtoková rychlost kapaliny  $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Průtoková rychlost vodíku byla měřena v rozmezí  $50\text{-}120 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (viz obr. 4.10).



Obr. 4.10: Vliv průtokové rychlosti vodíku před UV-fotoreaktorem na odezvu signálu.

$$c(\text{Cd}^{2+}) = 2,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}, \quad c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, \quad Fr(\text{Ar}) = 300 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1},$$

$$Fr(\text{kapaliny}) = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, \quad L(\text{PTFE hadičky}) = 250 \text{ cm}, \quad I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}, \quad I_{PPV} = 12,0 \text{ mA},$$

zesílení signálu 100.

Při těchto experimentech byla zjištěna přibližně poloviční citlivost než při použití předchozího uspořádání, kdy byl přívod vodíku zapojen až za reaktor. Při průtoku vodíku  $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  byla před příchodem signálu těkavé sloučeniny viditelná nízká vlna vysoká okolo několika jednotek intenzity fluorescence. Při vyšších průtokových rychlostech už docházelo k deformacím celého signálu, kdy se během měření objevovaly vyšší a pravidelné vlny. Ty mohly být způsobeny při průtoku většího množství plynu do reaktoru, kdy docházelo k příliš velkému tlaku v teflonové hadičce.

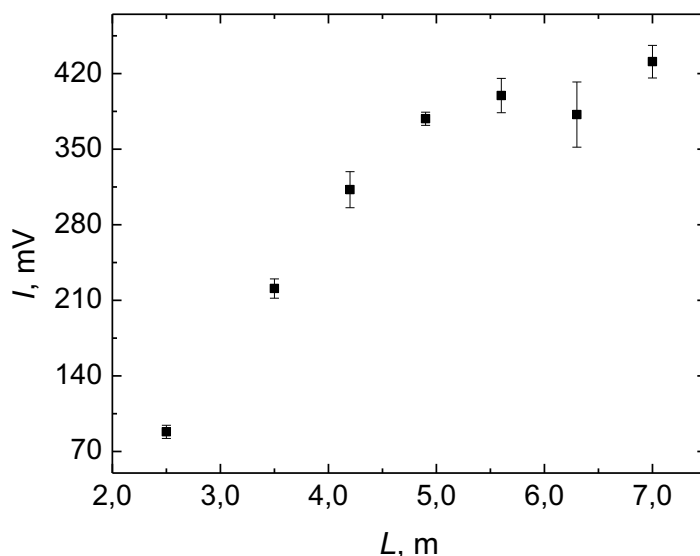
Předpoklad pro vyšší účinnost při generování těkavé sloučeniny se nepotvrdil. Pro další měření byl přívod vodíku opět zapojen až za reaktor před separátor fází, kdy docházelo k účinnějšímu generování těkavé sloučeniny.

#### **4.1.6 Optimalizace délky reakční cívky**

Optimalizace délky reakční cívky se provádí za účelem zvýšení účinnosti generování těkavé sloučeniny. Čím je reakční cívka delší, tím déle setrvává reakční směs v UV-fotoreaktoru. Délka měření je také závislá na délce reakční cívky, jelikož s délkou se prodlužuje i doba měření. Je vhodné proto nalézt optimální délku reakční cívky, která bude dávat vysokou účinnost za přijatelný čas měření.

Teflonová hadička dlouhá 7,0 m byla namotána na rtuťovou výbojku s vysokou září. Před vlastním měřením byl její povrch aktivován. Následně probíhala měření s roztokem kademnatých iontů  $2,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  v  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kyselině mravenčí s postupně zkracující se délkou teflonové hadičky. Zkracování bylo prováděno rozmotáním této hadičky z UV-výbojky, následně z ní byla určitá část odstřižena a takto zkrácená teflonová hadička byla zpět namotána na UV-výbojku.

Pro tato měření byla použita průtoková rychlost argonu  $300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a průtoková rychlost vodíku  $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Délka reakční cívky byla postupným odstřiháváním proměřena v rozsahu 7,0-2,5 m (viz obr. 4.11).



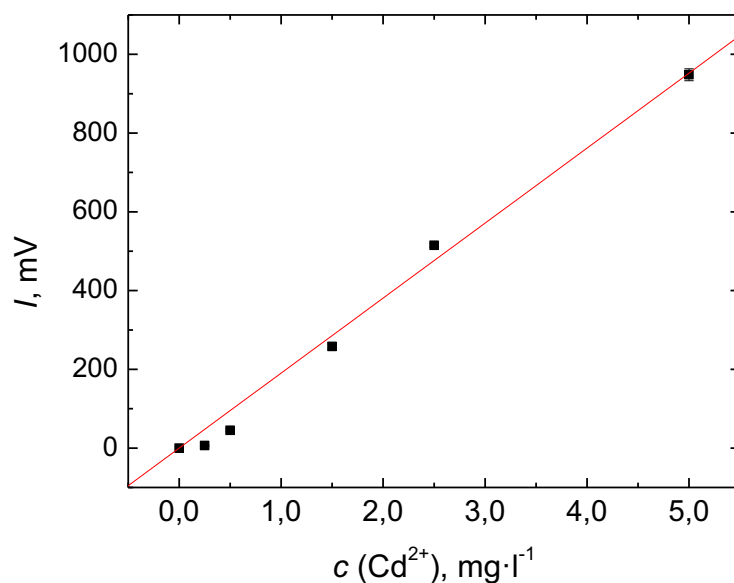
Obr. 4.11: Vliv délky reakční cívky na odezvu signálu.

$c(\text{Cd}^{2+}) = 2,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(\text{Ar}) = 300 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{H}_2) = 60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ ,  
 zesílení signálu 100.

Od 2,5 m do 4,9 m je viditelná stoupající tendence účinnosti generování, která je téměř lineární. Od délky 5,6 m se tato závislost stává postupně konstantní a citlivost dále neroste. Při větších délkách reakční cívky by již docházelo k prodlužování doby analýzy, tudíž byla jako nejvhodnější vybrána délka teflonové hadičky 5,5 m, se kterou byly prováděny následující experimenty.

#### 4.1.7 Základní charakteristiky měření při použití UV-fotoreaktoru s teflonovou hadičkou

Po zjištění optimálních parametrů měření byla naměřena kalibrační závislost (viz obr. 4.12) a zjištěny základní charakteristiky měření při použití daného systému (viz tab. 4.1). Koncentrace kademnatých iontů v kalibračních roztocích byla proměřena v intervalu  $0,05\text{-}10,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , kdy za lineární závislost lze považovat rozmezí  $0,1\text{-}5,0 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ .



Obr. 4.12: Kalibrační závislost stanovení kadmnatých iontů technikou UV-PVG-AFS s PTFE hadičkou.

$c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(\text{Ar}) = 300 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{H}_2) = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{kapaliny}) = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{PTFE hadičky}) = 550 \text{ cm}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ ,  
 zesílení signálu 100.

Tab. 4.1: Základní charakteristiky stanovení Cd technikou UV-PVG-AFS.

Parametr	
Citlivost ( $\text{mV}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{l}$ )	196,2
R	0,997
LOD ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	0,03
LOQ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	0,10
Opakovatelnost (%)	4,30
LDR ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	LOQ - 5,0

## 4.1.8 Vliv sloučenin nalezených v literatuře

### 4.1.8.1 Vliv $\text{Se}^{4+}$ a $\text{Te}^{4+}$ iontů

Dle článku od Xu a kol.<sup>108</sup>, kde bylo využito kademnatých iontů jako fotokatalyzátoru při generování těkavých sloučenin selenu, byl vyzkoušen experiment použití selenu a telluru jako chemických modifikátorů při generování těkavých sloučenin kadmia. Na druhou stranu je na místě podotknout, že se selen v roztoku vyskytuje jako aniontové specie a kadmium jako kademnaté kationty. Je pravděpodobné, že vliv *in-situ* vzniku CdSe a CdTe na generování těkavých sloučenin kadmia bude jiný než na generování těkavých sloučenin selenu a telluru. Byly připraveny roztoky  $\text{Se}^{4+}$  a  $\text{Te}^{4+}$  ze standardů  $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Se}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{Na}_2\text{O}_3\text{Te}$  o koncentraci  $1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , ze kterých byly následně připraveny roztoky o koncentracích 0; 1,0; 2,0; 4,0; 6,0; 10,0 a  $20,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  seleničitých a telluričitých iontů.

Při měření obou dvou takto připravených roztoků byl pozorován okamžitý pokles signálu až na nulové hodnoty intenzity fluorescence. Po změření roztoků s přídavkem seleničitých i telluričitých iontů bylo opět vyzkoušeno proměření roztoku bez jejich přídavku obsahujícím pouze kademnaté ionty, avšak odezva signálu se již nevrátila k původním hodnotám a to ani při čištění a promývání transportní cesty. Teflonová hadička musela být vyměněna za novou.

Ze změřených závislostí lze usuzovat, že seleničité i telluričité ionty jsou při stanovení kadmia interferenty. Předpokládaný vznik CdSe a CdTe nevratně zanáší reaktor a znemožňuje generování těkavých sloučenin kadmia.

### 4.1.8.2 Vliv $\text{Fe}^{2+}$ a $\text{Fe}^{3+}$ iontů

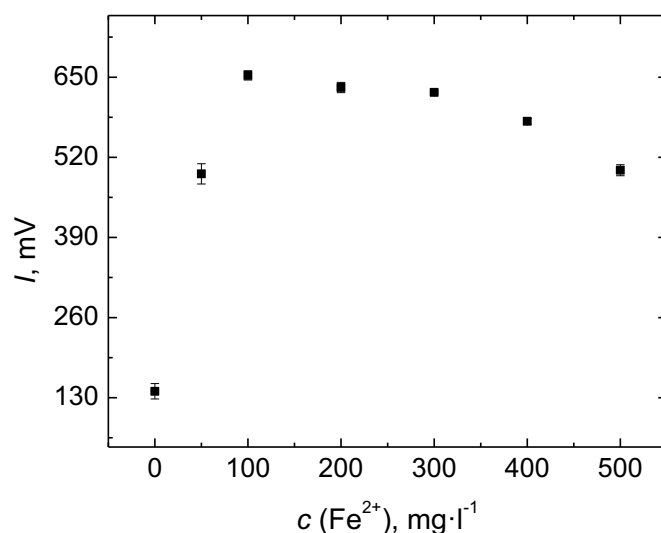
Dle článku od autorů He a kol.<sup>109</sup>, kteří využívali kombinaci  $\text{Fe}^{3+}$  iontů v kombinaci s fotokatalyzátorem  $\text{TiO}_2$  pro zvýšení účinnosti generování těkavé sloučeniny telluru, byl vyzkoušen experiment, během kterého se přidávaly k roztoku kademnatých iontů i ionty železité nebo železnaté.

Roztoky železnatých a železitých iontů byly připraveny ze standardních sloučenin  $\text{FeSO}_4\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a  $\text{FeCl}_3$  jako roztoky o koncentraci  $1,0 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ , ze kterých byly připravovány jednotlivé roztoky o koncentracích 0, 50, 100, 200, 300, 400 a  $500 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  daných iontů. Pro tato měření byla použita nižší koncentrace, a to  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$   $\text{Cd}^{2+}$  iontů.

V experimentu byly vyzkoušeny vlivy železnatých a železitých iontů přidávaných k systému tvořeného nalezenými optimálními parametry měření. K roztoku s kademnatými ionty bylo přidáváno 0-500 mg·l<sup>-1</sup> Fe<sup>2+</sup> či Fe<sup>3+</sup> iontů.

Při měření železitých iontů byl pozorován s jejich přibývajícím obsahem pokles v intenzitě fluorescence. Při měření každého z připravených roztoků o různé koncentraci docházelo ke snižování signálu. Při následném měření s roztokem obsahujícím pouze kademnaté ionty bez přídavku železitých se signál opět postupně zvyšoval. Lze proto usuzovat, že se s nejvyšší pravděpodobností jedná o interferenci s paměťovým efektem.

Naopak při měření s železnatými ionty došlo již při jejich nejnižším přídavku k trojnásobnému nárůstu odezvy detektoru (viz obr. 4.13). S přibývajícím obsahem železnatých iontů byla odezva konstantní, než začalo docházet k jejímu poklesu při vyšších koncentracích železnatých iontů v roztoku.



Obr. 4.13: Vliv přídavku Fe<sup>2+</sup> iontů při generování těkavé sloučeniny kadmia.

$$c(\text{Cd}^{2+}) = 1,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}, c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, Fr(\text{Ar}) = 300 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1},$$

$$Fr(\text{H}_2) = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, Fr(\text{kapaliny}) = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, L(\text{PTFE hadičky}) = 550 \text{ cm},$$

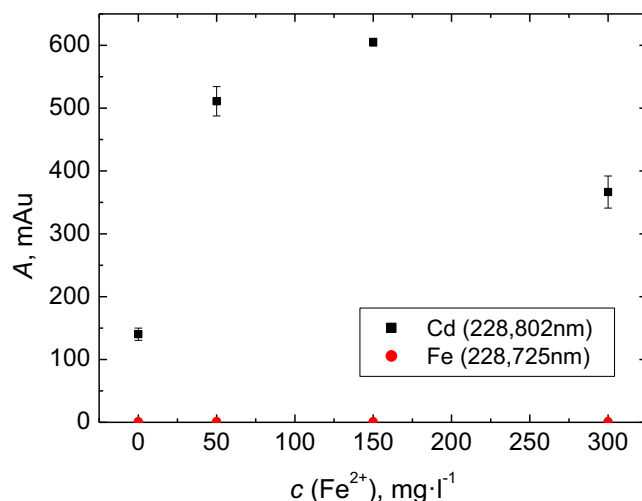
$$I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}, I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}, \text{ zesílení signálu } 100.$$

Po změření této závislosti byly roztoky se železnatými ionty o koncentracích 0, 50, 150 a 300 mg·l<sup>-1</sup> proměřeny také s detekcí atomovým absorpčním spektrometrem s vysokým rozlišením ContrAA 700. Toto měření bylo provedeno za účelem zjištění, zda dochází

ke spektrální interferenci železa, která má za následek nárůst signálu k rozptylu záření na vygenerovaných částicích železa, či zda se jedná o zvýšenou účinnost generování.

Nejdříve bylo prováděno měření při spektrální čáře kadmia při 228,802 nm a následně bylo zopakováno při spektrální čáře železa při 228,725 nm (viz obr. 4.14). Disperze přístroje je 1,26 pm/pixel, tedy přístroj měří v rozmezí  $\pm 12$  pm. Pro měření byly nastaveny průtoky plynů na stejné hodnoty, jako při měření pomocí AFS, tedy průtok argonu byl nastaven na  $300 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a vodíku  $60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Během měření docházelo k detekci signálu pouze při spektrální čáře kadmia, při spektrální čáře železa nebyl detegován žádný signál. Z tohoto lze usuzovat, že v daném systému opravdu dochází k podporování tvorby těkavé sloučeniny kadmia a železnaté ionty v systému figurují jako modifikátor analytu.



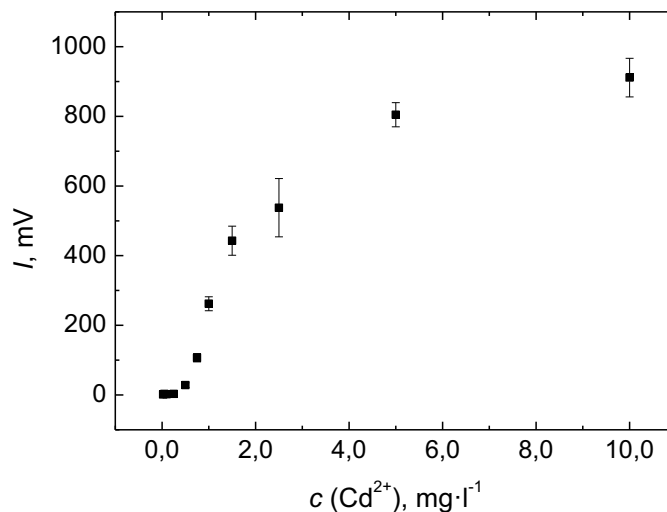
Obr. 4.14: Vliv přidavku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů na generování těkavé sloučeniny kadmia pomocí AAS při spektrální čáře kadmia (228,802 nm) a železa (228,725 nm).

$$c(\text{Cd}^{2+}) = 1,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}, c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, Fr(\text{Ar}) = 300 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, \\ Fr(\text{H}_2) = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, Fr(\text{kapaliny}) = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, L(\text{PTFE hadičky}) = 550 \text{ cm}.$$

#### 4.1.8.3 Základní charakteristiky měření v systému s přidanými $\text{Fe}^{2+}$ ionty při použití UV-fotoreaktoru s teflonovou hadičkou

Dále byla proměřena pro tento systém kalibrační závislost, která nevyšla lineární (viz obr. 4.15). Použitá koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  iontů byla  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , a koncentrační rozpětí

$\text{Cd}^{2+}$  iontů bylo od 0,02-10,0  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Kvůli sigmoidálnímu tvaru kalibrační závislosti nebyly pro tento systém vypočítávány základní charakteristiky měření.



Obr. 4.15: Kalibrační závislost generování těkavé sloučeniny kadmia při přidavku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů technikou UV-PVG-AFS.

$$c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}, c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, Fr(\text{Ar}) = 300 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1},$$

$$Fr(\text{H}_2) = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, Fr(\text{kapaliny}) = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, L(\text{PTFE hadičky}) = 550 \text{ cm},$$

$$I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}, I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}, \text{ zesílení signálu } 100.$$

## 4.2 Konstrukce UV-fotoreaktoru s křemennou kapilárou

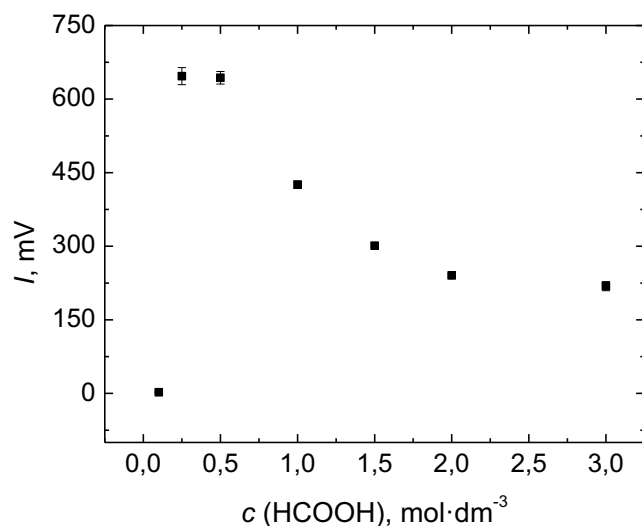
Pro následující experimenty byl vyměněn UV-fotoreaktor těsně ovinutý PTFE hadičkou za UV-fotoreaktor s křemennou kapilárou. Tato výměna byla provedena za účelem zjištění, zda-li dojde ke zvýšení účinnosti generování těkavé sloučeniny kadmia. Teflonové hadičky bývají méně propustné pro UV-záření a tím mohou snižovat přeměnu sledovaného analytu na těkavou sloučeninu. Naopak křemenné kapiláry jsou pro UV-záření vysoce propustné, tudíž by pro generování těkavé sloučeniny mohly být vhodnější. Díky jejich propustnosti může docházet k rychlejší přeměně analytu a tudíž ke kratšímu času analýzy. Křemenná kapilára je však z mnohem křehčího materiálu než jak tomu je u PTFE hadiček, tudíž zde byl kladen důraz na opatrnost během zvyšování průtokové rychlosti kapaliny i plynů. Mimo snížení limitů detekce bylo také cílem nalezení kalibrační závislosti o lineárním průběhu.



S křemenným reaktorem byl ověřen vliv parametrů, které měly pozitivní výsledky v systému s PTFE hadičkou.

#### 4.2.1 Optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí

Po předchozích experimentech v uspořádání s UV-fotoreaktorem omotaným teflonovou hadičkou se ukázalo, že nejvíce vhodné fotochemické činidlo pro generování těžké formy kadmia je kyselina mravenčí. Z tohoto důvodu byl pro tento reaktor zkoumán pouze vliv koncentrace kyseliny mravenčí a nikoliv ostatních zkoušených potenciálních fotochemických činidel, jako tomu bylo dříve. Koncentrace, při kterých byla kyselina mravenčí zkoumána, byly v rozmezí 0,1-3,0 mol·dm<sup>-3</sup> (viz obr. 4.16).



Obr. 4.16: Vliv koncentrace kyseliny mravenčí na odezvu signálu.

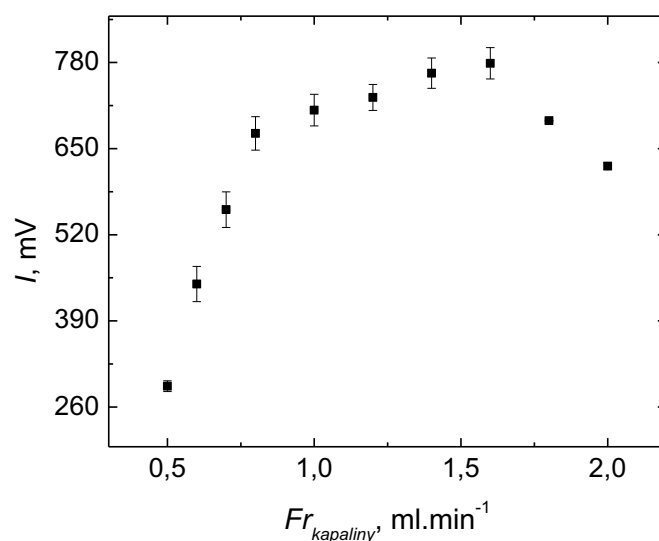
$c(\text{Cd}^{2+}) = 2,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{kapalin}) = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ ,  
zesílení signálu 100.

Při měření nejnižší hodnoty koncentrace byly získávány nulové hodnoty intenzity fluorescence, po kterých následoval rychlý nárůst odezvy signálu hned při dalším měření koncentrace 0,25 mol·dm<sup>-3</sup>. Zde byla získána nejvyšší hodnota intenzity fluorescence.

Poté byl pozorován se zvyšující se koncentrací kyseliny mravenčí pokles odezvy signálu. Jako nejvhodnější koncentrace byla vybrána koncentrace  $0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

#### 4.2.2 Optimalizace průtokové rychlosti kapaliny

Rychlost objemového průtoku kapaliny byla sledována v rozmezí hodnot  $0,5$ - $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (viz obr. 4.17).



Obr. 4.17: Vliv rychlosti průtoku kapaliny na odezvu signálu.

$c(\text{Cd}^{2+}) = 2,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  $I_{\text{NPV}} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{\text{PPV}} = 12,0 \text{ mA}$ ,  
zesílení signálu 100.

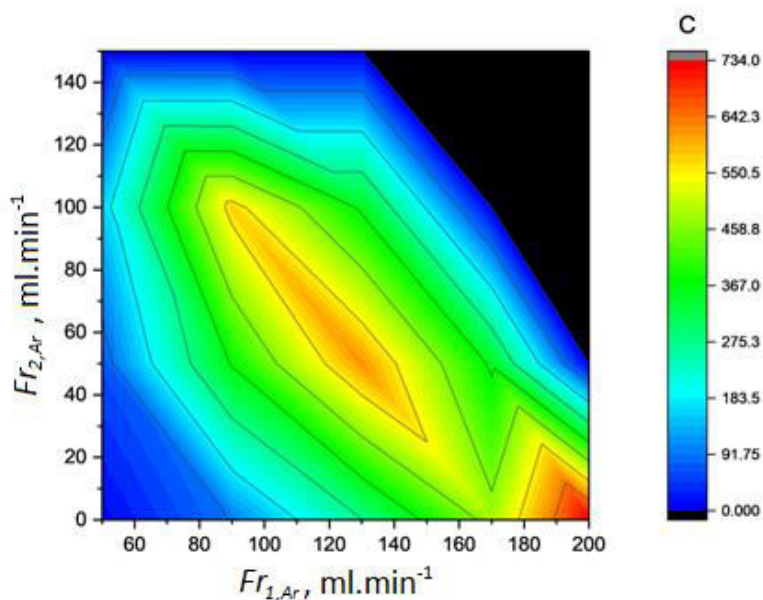
Od průtokové rychlosti  $0,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  se citlivost měření zvyšovala až do hodnoty  $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a nadále zůstávala konstantní, než začala od hodnoty  $1,7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  opět klesat. Při nízkých průtocích kapaliny se může vygenerovaná těkavá sloučenina opět rozkládat v kapalně fázi, proto s rostoucí rychlostí průtoku kapaliny stoupá i citlivost měření. Při vysokých průtocích může naopak docházet k nedostatečnému času strávení analytu pod UV-zářením a nemusí docházet k dostatečnému generování, aby se těkavá sloučenina převedla z kapalně fáze do plynné. Jako optimální hodnota průtokové rychlosti kapaliny byla zvolena právě  $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 4.2.3 Optimalizace místa zavádění a průtokové rychlosti plynů

Pro tyto experimenty byla aparatura přestavěna tak, aby byl argon zaváděn jak před UV-fotoreaktor, tak i za něj před přívod vodíku. Testovalo se, zda-li by nebylo účinnější, kdyby byla část argonu zaváděna až za generátor těkavé sloučeniny. Kdyby tomu tak bylo, tak by nebyl kladen tak vysoký tlak na použitou křemennou kapiláru.

#### 4.2.3.1 Optimalizace průtokové rychlosti argonu

Průtoková rychlost argonu byla testována jak před UV-fotoreaktorem, tak i za ním, a následně i různé kombinace obou míst zavádění. Před reaktorem byly testovány průtokové rychlosti v rozmezí 0-200 ml·min<sup>-1</sup>, a za ním 0-140 ml·min<sup>-1</sup> (viz obr. 4.18).



Obr. 4.18: Vliv místa zavádění a rychlosti průtoku argonu na odezvu signálu, kde  $Fr_1$  je přívod argonu před UV-fotoreaktorem a  $Fr_2$  je přívod argonu za UV-fotoreaktorem.

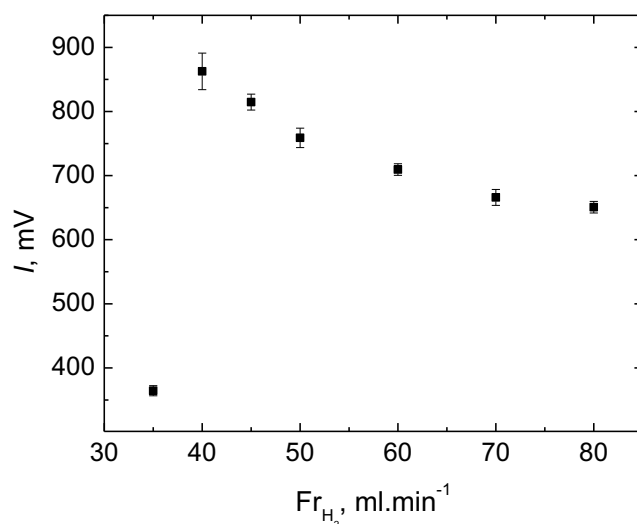
$c(Cd^{2+}) = 2,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(HCOOH) = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(H_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{kapalin}) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ ,  
zesílení signálu 100.

Ze závislosti je patrné, že při přívodu za UV-fotoreaktorem dochází k nižším citlivostem, než je tomu u zapojení přívodu před UV-fotoreaktorem. Bylo zjištěno,

že čím vyšší je průtoková rychlost argonu před reaktorem, tím byla detegována vyšší intenzita fluorescence. Jako nejvyšší průtoková rychlost byla testována rychlost  $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , která byla nakonec vybrána i pro následující experimenty. Se zvyšující se rychlostí průtoku nosného plynu by bylo vyšší riziko porušení křemenné kapiláry, která by nemusela vydržet tak vysoké tlaky, jež by na ni mohly působit. Z tohoto grafu lze také předpokládat, že optimální naředění těkavé sloučeniny kadmia může být při  $200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  argonu, jelikož ve výsledku je dosahováno nejvyšších odezev při kombinacích, které dohromady dávají tento průtokový objem plynu.

#### 4.2.3.2 Optimalizace průtokové rychlosti vodíku

Po optimalizaci místa přívodu a průtokové rychlosti argonu byla optimalizována průtoková rychlost vodíku, který slouží jako atomizační plyn při detekci těkavé sloučeniny. Již při předchozích experimentech s PTFE hadičkou (viz kap. 4.1.5) bylo zjištěno, že přívod vodíku před UV-fotoreaktor nevede ke zvýšení citlivosti a proto zde nebyla tato možnost testována. Průtokové rychlosti vodíku byly zkoumány v rozmezí  $35\text{-}80 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  (viz obr. 4.19).



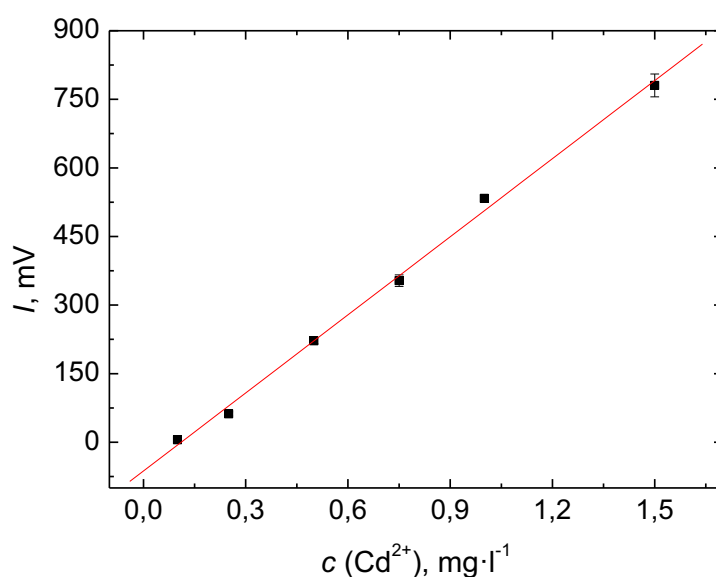
Obr. 4.19: Vliv rychlosti průtoku vodíku na odezvu signálu.

$c(Cd^{2+}) = 2,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(HCOOH) = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(Ar) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $Fr(kapalin) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ ,  
 zesílení signálu 100.

Při nejnižší testované průtokové rychlosti vodíku, která se rovnala  $35 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , docházelo ke zhasínání plamene. Tento objemový průtok byl nedostatečný pro udržení hoření plamene a atomizaci. Při následující testované rychlosti průtoku vodíku, tedy při  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , byl naměřen vysoký skok, po kterém následoval se zvyšující se průtokovou rychlostí opět pokles ve snímaných signálech. Jako optimální se zvolila průtoková rychlost  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 4.2.4 Základní charakteristiky měření při použití UV-fotoreaktoru s křemennou kapilárou

Pro systém s optimalizovanými parametry měření byla dále proměřena kalibrační závislost (viz obr. 4.20), ze které byly získány základní charakteristiky měření (viz tab. 4.2). Koncentrace kademnatých iontů byla volena v intervalu  $0,025\text{-}5,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ , kdy lineární část kalibrační přímky byla v rozmezí  $0,1\text{-}1,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ .



Obr. 4.20: Kalibrační závislost stanovení kademnatých iontů technikou UV-PVG-AFS s použitím křemenné kapiláry.

$$c(\text{HCOOH}) = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1},$$

$$Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}, I_{NPV} = 16,0 \text{ mA},$$

$$I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}, \text{ zesílení signálu } 100.$$

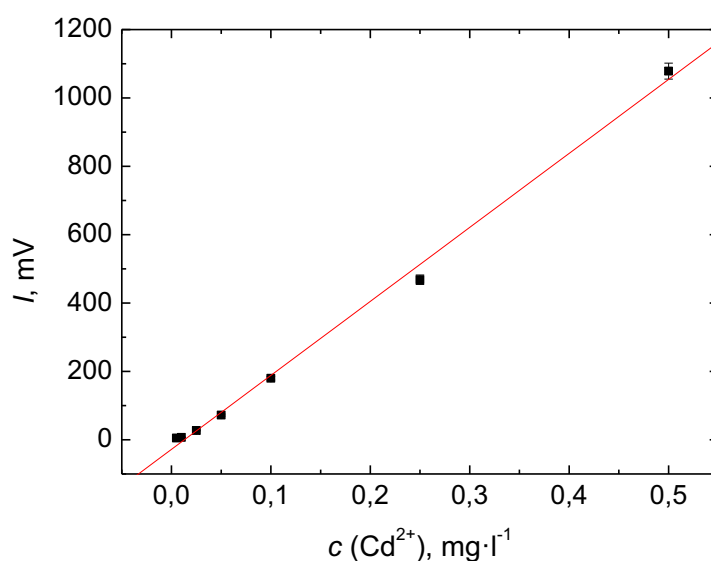
Tab. 4.2: Základní charakteristiky stanovení kadmnatých iontů technikou UV-PVG-AFS.

Parametr	
Citlivost ( $\text{mV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{l}$ )	596,4
R	0,998
LOD ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )	0,01
LOQ ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )	0,04
Opakovatelnost (%)	1,10
LDR ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )	LOQ – 1,5

S použitím UV-fotoreaktoru s křemennou kapilárou bylo dosaženo vyšší citlivosti a nižších limitů detekce než při použití PTFE hadičky. LOD se při použití tohoto materiálu snížil o  $0,02 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , LOQ o  $0,06 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a LDR z  $0,03\text{-}5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  na  $0,01\text{-}1,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Tato snížení mohou být způsobená vyšší propustností křemene pro UV-záření.

#### 4.2.5 Základní charakteristiky měření v systému s přidanými $\text{Fe}^{2+}$ ionty při použití UV-fotoreaktoru s křemennou kapilárou

Následně byla proměřena kalibrační závislost pro optimalizovaný systém s přidáním železnatých iontů (viz obr. 4.21). Z této kalibrační závislosti byly získány základní charakteristiky měření (viz tab. 4.3). Koncentrace železnatých iontů byla pro tato měření  $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a kadmnaté ionty byla měřeny v rozsahu  $0,005\text{-}0,75 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , kdy lineární část kalibrace vyšla v rozmezí  $0,1\text{-}0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ .



Obr. 4.21: Kalibrační závislost stanovení kadmových iontů s přidanými  $\text{Fe}^{2+}$  ionty technikou UV-PVG-AFS.

$c(\text{HCOOH}) = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  
 $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.

Tab. 4.3: Základní charakteristiky stanovení kadmových iontů s přidanými  $\text{Fe}^{2+}$  ionty technikou UV-PVG-AFS.

Parametr	
Citlivost ( $\text{mV}\cdot\mu\text{g}^{-1}\cdot\text{l}$ )	2,16
R	0,992
LOD ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	2,0
LOQ ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	7,0
Opakovatelnost (%)	0,35
LDR ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	LOQ – 50

Jak lze z výpočtů základních charakteristik zjistit, dosáhlo se s takto optimalizovaným systémem LOD  $2,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , což se již vyrovná limitu detekce stanoveného autory Nóbregy a kol.<sup>20</sup>, kteří se zabývali UV-PVG s detekcí pomocí AAS.

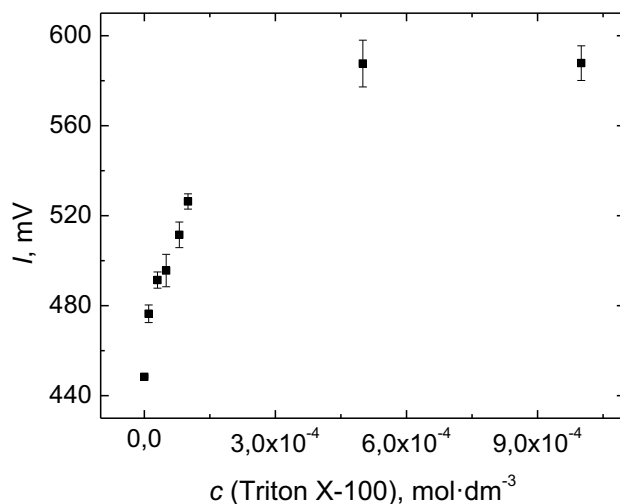
Oproti systému bez použití chemického modifikátoru došlo ke snížení limitů detekce o půl řádu a k odpovídajícímu zvýšení citlivosti. Také změřená kalibrační závislost má již lineární charakter. Při použití PTFE hadičky byla výsledná křivka sigmoidálního tvaru. Mohlo by to být způsobeno změnou materiálu transportního vedení omotaného okolo UV-fotoreaktoru.

## 4.2.6 Vliv sloučenin nalezených v literatuře

### 4.2.6.1 Vliv Tritonu X-100

Na základě výsledků diplomové práce Pavly Růžkové<sup>110</sup>, kde bylo pro zvýšení účinnosti generování těkavé sloučeniny využito Tritonu X-100, byl i zde sledován vliv této detergentní látky, zda-li by nenapomáhal k uvolňování těkavé sloučeniny kadmia z kapalně fáze do plynné.

Aparatura byla pro tyto experimenty přeměněna tak, že za přívod vodíku a před separátor fází byla vložena trojcestná spojka, do které byl přes peristaltické čerpadlo veden roztok Tritonu X-100 (viz obr. 3.2 v kapitole 3.4.1). Byly testovány koncentrace v rozmezí  $1 \cdot 10^{-5}$ – $5 \cdot 10^{-4}$  mol·dm<sup>-3</sup> (viz obr. 4.22).



Obr. 4.22: Vliv Tritonu X-100 na odezvu signálu.

$c(\text{Cd}^{2+}) = 0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  
 $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.



Z grafu je patrné, že přidavek Tritonu X-100 zvyšuje citlivost měření, avšak v tomto stádiu experimentů není jeho použití vhodné.

### 4.3 Interferenční studie

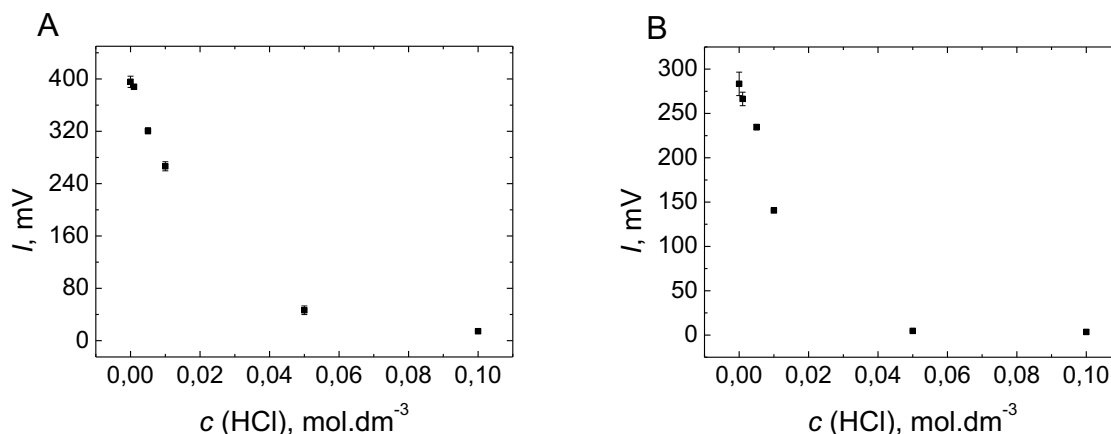
Přítomnost některých látek ve vzorku může ovlivňovat tvorbu těkavé sloučeniny, kdy může dojít buď ke zvyšování či naopak ke snižování signálu. Interferenční studie byla prováděna na nejčastějších látkách, které jsou přítomny ve vodné matrici, a jejich vliv by mohl ovlivňovat stanovení kadmia v těchto vzorcích. Mezi minerálními kyselinami byl studován vliv kyseliny chlorovodíkové, sírové a dusičné. Jako soli kyselin byly vybrány dusitan a dusičnan sodný. Mezi přechodnými kovy se sledoval vliv kobaltu, niklu a mědi. Tato studie napomáhá k zjišťování vlivu matrice, pokud jsou v ní přítomny tyto látky. Všechna měření v interferenční studii byla prováděna v systému s UV-fotoreaktorem s křemennou kapilárou.

#### 4.3.1 Studie interferencí kyselin a solí kyselin

Při studiu interferencí kyselin byly kyselina chlorovodíková a sírová studovány v koncentračním rozpětí od  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . V případě kyseliny dusičné a dusičnanu a dusitanu sodného bylo použito koncentrační rozpětí od  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $1,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Při měření bylo zjištěno, že příslušné kyseliny a dusitany interferují bez paměťového efektu, naopak dusičnany vykazovaly lehký paměťový efekt.

##### 4.3.1.1 Vliv kyseliny chlorovodíkové

Chloridy patří mezi anionty, které jsou obsažené v mnoha matricích, proto se studoval jejich vliv v interferenční studii. Jak lze z grafů vyčíst (viz obr. 4.23), tyto anionty snižují intenzitu fluorescence již při nízkých koncentracích. Pokles signálu byl patrný od koncentrace  $1,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Při koncentraci  $5,0 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  už docházelo k 10 % poklesu. Při koncentraci  $5,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  byla pozorována nulová odezva těkavé sloučeniny kadmia. Bylo tedy potvrzeno, že chloridové anionty jsou při generování těkavé sloučeniny kadmia interferenty.

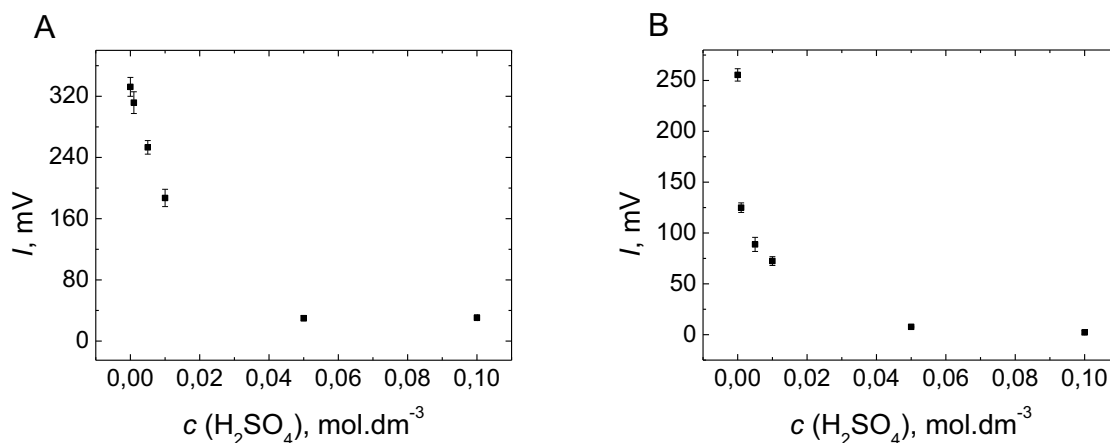


Obr. 4.23: Vliv HCl při generování těkavé sloučeniny kadmia na odezvu signálu při přidavku Fe<sup>2+</sup> iontů (graf A) a bez přidavku Fe<sup>2+</sup> iontů (graf B).

Graf A:  $c(\text{Cd}^{2+}) = 0,25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  $I_{\text{NPV}} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{\text{PPV}} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.  
 Graf B:  $c(\text{Cd}^{2+}) = 0,75 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  
 $I_{\text{NPV}} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{\text{PPV}} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.

#### 4.3.1.2 Vliv kyseliny sírové

Sírany patří mezi anionty vyskytující se ve vodných matricích, proto i pro ně byl studován jejich vliv při generování těkavé sloučeniny kadmia. Jak lze na grafech vidět (viz obr. 4.24), i tyto anionty snižují intenzitu fluorescence již při nízkých koncentracích. Při použití fotochemického činidla bez přidavku modifikátoru je pokles rychlejší než při jeho použití. I přesto však dochází u obou reakčních směsí k poklesu signálu již při použití koncentrace  $1,0\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  a při koncentraci  $5,0\cdot 10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  kyseliny sírové již k nulové odezvě. Bylo tedy potvrzeno, že i síranové anionty jsou při generování těkavé sloučeniny kadmia interferenty.



Obr. 4.24: Vliv  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při generování těkavé sloučeniny kadmia na odezvu signálu při  
přídavku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů (graf A) a bez přídavku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů (graf B).

*Graf A:*  $c(\text{Cd}^{2+}) = 0,25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.  
*Graf B:*  $c(\text{Cd}^{2+}) = 0,75 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  
 $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.

#### 4.3.1.3 Vliv kyseliny dusičné

Kyselina dusičná bývá často studovaná v interferenčních studiích, jelikož se její anionty také vyskytují v mnoha maticích a navíc s ní bývají často konzervovány standardní roztoky a referenční materiály. Dle literatury mohou její ionty ovlivňovat vznik a poměr radikálů fotochemického činidla (zde kyseliny mravenčí) vznikajících při ozařování UV-zářením v generačním kroku. Rozkladné radikálové produkty kyseliny dusičné reagují s vodíkovými radikály fotochemického činidla a zabraňují tak reakci těchto vodíkových radikálů s analytem, které jsou potřebné pro tvorbu těkavé sloučeniny. Popis interferencí s dusičnanovými ionty je popsán v kapitole 2.4.1 a 2.5.1.

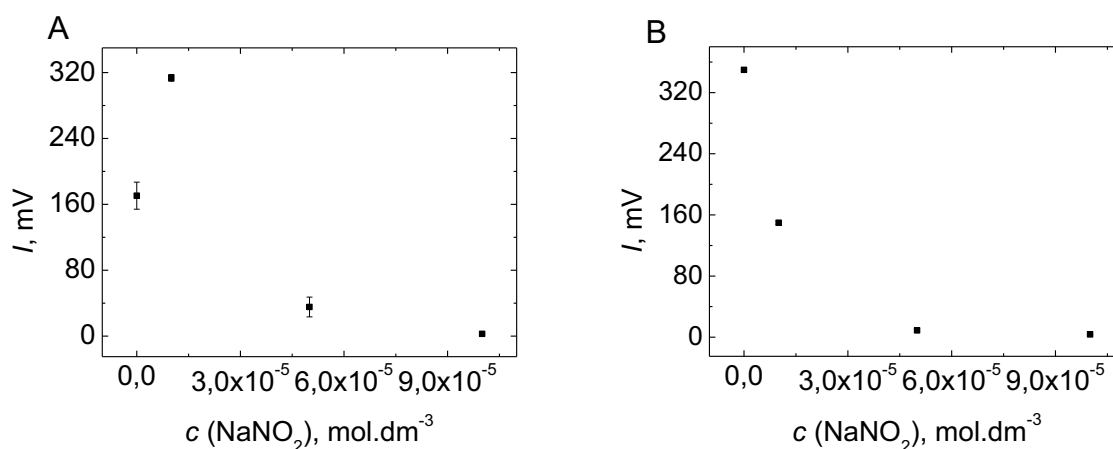
Při testování vlivu kyseliny dusičné docházelo již při nízkých koncentracích kyseliny ( $5,0\cdot 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ) k okamžitému poklesu signálu na nulovou hodnotu. Potvrdilo se, že dusičnanové ionty jsou silnými interferenty při generování těkavé sloučeniny kadmia. Kvůli této interferenci a poměrně vysokým limitům detekce vyvinuté metody nebylo možné provést analýzu certifikovaného referenčního materiálu, protože referenční materiál byl

stabilizován 2% kyselinou dusičnou. Pro ověření metody pomocí CRM by bylo potřeba zařadit do metody nějaký separační krok, ve kterém by mohly být tyto interferenty separovány od zbytku matrice, aby bylo možné provést generování těkavé sloučeniny kadmia.

#### 4.3.1.4 Vliv dusičnanu sodného a dusitanu sodného

Po studiu vlivu kyseliny dusičné na generování těkavé sloučeniny kadmia se také sledoval vliv dusičnanů a dusitanů, které často vytváří při UV-fotochemickém generování těkavých sloučenin problémy při tvorbě radikálů v důsledku jejich afinity k hydratovaným elektronům a atomům vodíku (viz kap. 2.5.1). Jak lze z grafů vyčíst (viz obr. 4.25), tak tyto anionty interferují již při minimálních koncentracích těchto solí.

Při studování vlivu dusitanu sodného s použitím fotochemického činidla s chemickým modifikátorem docházelo nejdříve k nárůstu signálu a poté k poklesu. Při použití fotochemického činidla bez modifikátoru docházelo pouze k poklesu intenzity fluorescence. V obou případech byl pozorován interferenční účinek již při koncentracích  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a při koncentraci  $5,0 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  byla odezva nulová.



Obr. 4.25: Vliv NaNO<sub>2</sub> při generování těkavé sloučeniny kadmia na odezvu signálu při přidavku Fe<sup>2+</sup> iontů (graf A) a bez přidavku Fe<sup>2+</sup> iontů (graf B).

Graf A:  $c(\text{Cd}^{2+}) = 0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,

$Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,

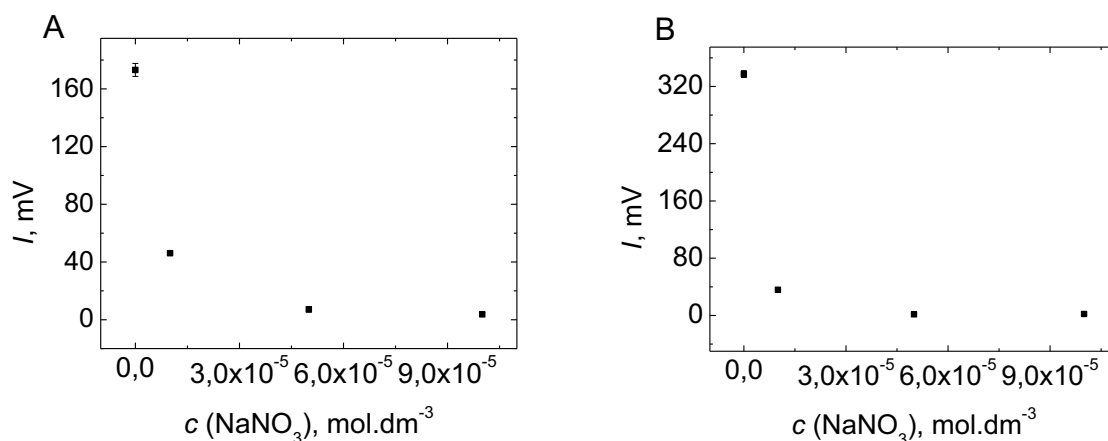
$L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.

Graf B:  $c(\text{Cd}^{2+}) = 0,75 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,

$Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,

$I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.

Při studiu vlivu dusičnanu sodného nedocházelo ani v jednom případě k nárůstu signálu. U této soli byl pozorován pouze pokles, kdy stejně jako v předchozím případě byl dosažen nulový signál již při koncentracích  $5,0 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  (viz obr. 4.26).



Obr. 4.26: Vliv  $\text{NaNO}_3$  při generování těkavé sloučeniny kadmia na odezvu signálu při přidavku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů (graf A) a bez přidavku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů (graf B).

Graf A:  $c(\text{Cd}^{2+}) = 0,25 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  
 $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  $I_{\text{NPV}} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{\text{PPV}} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.  
 Graf B:  $c(\text{Cd}^{2+}) = 0,75 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  
 $I_{\text{NPV}} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{\text{PPV}} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.

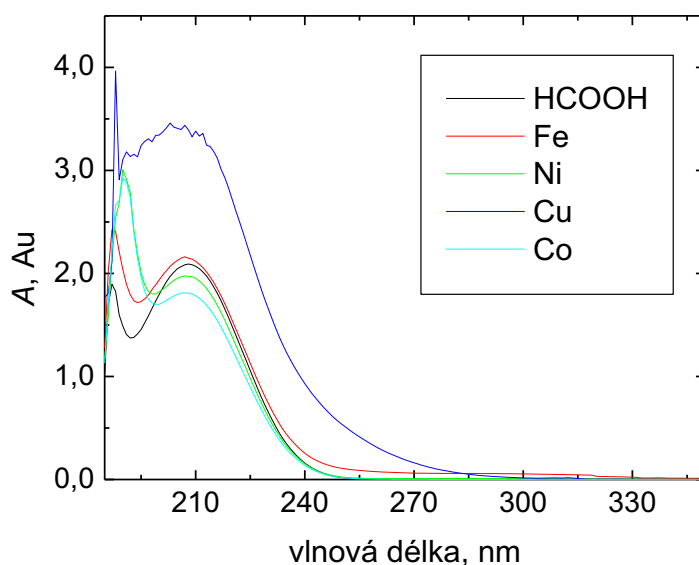
Zjistilo se tedy, že tyto soli kyselin a kyselina dusičná jsou významnými interferenty při generování těkavé sloučeniny kadmia.

### 4.3.2 Studie interferencí přechodných kovů

Při studiu interferencí přechodných kovů se vybrané kovy studovaly v poměrech 0:1; 1:1; 10:1; 50:1 a 100:1 ku koncentraci kademnatých iontů. Ionty kobaltu a niklu nevykazovaly žádný paměťový efekt. Měďnaté ionty interferovaly s lehkým paměťovým efektem.

#### 4.3.2.1 Absorpční spektra $\text{Fe}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ , $\text{Ni}^{2+}$ , $\text{Cu}^{2+}$

Nejdříve byla s pomocí absorpčního spektrometru proměřena absorpční spektra kyseliny mravenčí a přechodných kovů v roztoku kyseliny (viz obr. 4.27). Bylo zde sledováno, k jakému překryvu absorpčních pásů dochází mezi UV-fotochemickým činidlem a roztoky kovů. Aby došlo k rozkladu na radikály, musí docházet k překryvu emisní čáry nízkotlaké rtuťové výbojky (253,7 nm) a absorpčního pásu daného činidla či iontů<sup>70</sup>.



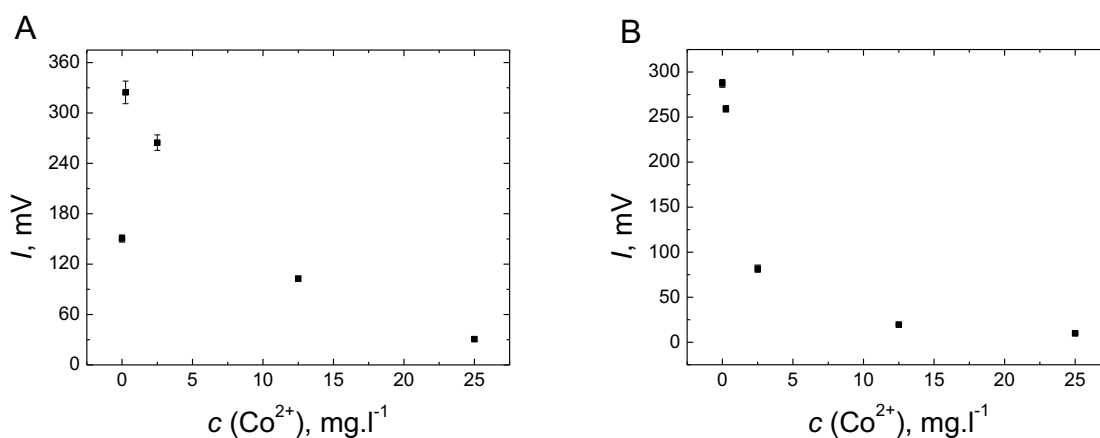
Obr. 4.27: Absorpční spektra přechodných kovů.

$$c(\text{HCOOH}) = 0,4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c(\text{Fe}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}, c(\text{Ni}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}, c(\text{Cu}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}, \\ c(\text{Co}) = 1,0 \text{ g} \cdot \text{l}^{-1}, l(\text{kyvety}) = 1,00 \text{ mm}, \lambda = 185 - 350 \text{ nm}.$$

Z grafu lze vyčíst, že u nikelnatých a kobaltnatých iontů nebyla pozorována žádná modifikace absorpčního spektra reakční směsi. Měďnaté ionty absorpci při 253,7 nm zvyšují, avšak generování nenapomáhají a interferují. Železnaté ionty vykazují malý posun, jejich modifikace spektra je málo výrazná, avšak dle výsledků měření jejich vliv napomáhá při generování těkavé sloučeniny kadmia. Modifikace absorpčního spektra vedoucí k větší absorpci UV-záření roztokem zřejmě není jediným mechanismem, kterým přechodné kovy napomáhají generování těkavých sloučenin.

### 4.3.2.2 Vliv $\text{Co}^{2+}$

Kobalt patří do skupiny kovů železa, takže při studování jeho vlivu bylo očekáváno podobné chování jako u vlivu iontů železa. Jak lze vidět v grafu (viz obr. 4.28), kdy je použit chemický modifikátor, tak i kobalt působí při nízkých koncentracích pozitivně na generování těkavé sloučeniny, tedy v koncentracích  $0,25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  až  $2,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . Poté docházelo už ke snižování signálu oproti intenzitě fluorescence bez přidání tohoto kovu. Naopak při použití fotochemického činidla bez přídavku modifikátoru byl patrný pouze pokles odezvy signálu. Potvrdilo se tedy, že kobaltnaté ionty interferují při tvorbě těkavé sloučeniny kadmia.



Obr. 4.28: Vliv  $\text{Co}^{2+}$  při generování těkavé sloučeniny kadmia na odezvě signálu při přídavku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů (graf A) a bez přídavku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů (graf B).

Graf A:  $c(\text{Cd}^{2+}) = 0,25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,

$Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,

$L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.

Graf B:  $c(\text{Cd}^{2+}) = 0,75 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,

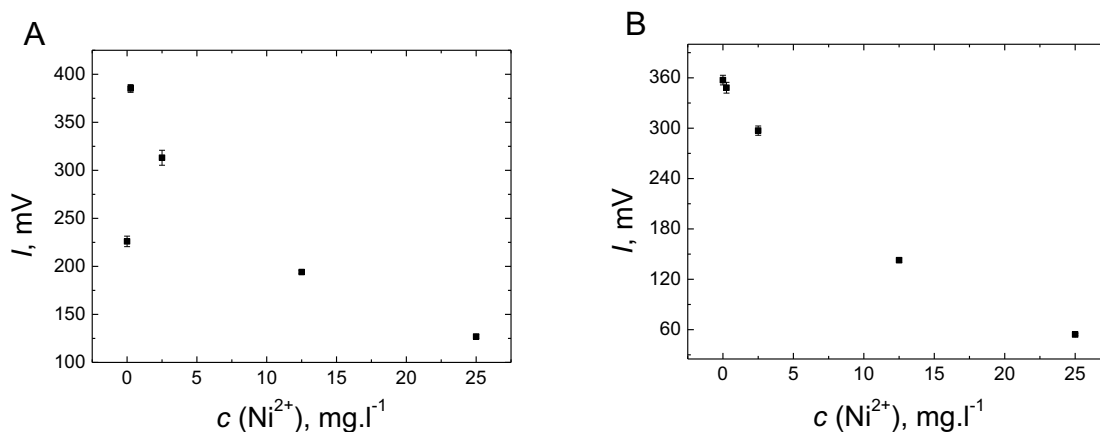
$Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,

$I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.

### 4.3.2.3 Vliv $\text{Ni}^{2+}$

Nikl také patří do skupiny kovů železa, tudíž i od jeho vlivu byl očekáván obdobný vliv, jako při použití iontů železa. Jak je vidět z grafů (viz obr. 4.29), tak zde byl pozorován obdobný signál jako v předchozím případě u studování vlivu kobaltnatých iontů. Při použití

chemického modifikátoru se nejdříve odezva signálu zvýšila pro první dvě nejnižší koncentrace kovu a poté klesala pod původní signál bez přidání potenciálního interferentu. Při použití fotochemického činidla bez modifikátoru byl pozorován pouze pokles intenzity fluorescence. Bylo tedy dokázáno, že i přes nízké navýšení signálu v případě při použití modifikátoru, je nikl také interferentem při generování těkavé sloučeniny kadmia.



Obr. 4.29: Vliv  $\text{Ni}^{2+}$  při generování těkavé sloučeniny kadmia na odezvu signálu při přidavku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů (graf A) a bez přidavku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů (graf B).

Graf A:  $c(\text{Cd}^{2+}) = 0,25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,

$Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,

$L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.

Graf B:  $c(\text{Cd}^{2+}) = 0,75 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,

$Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,

$I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.

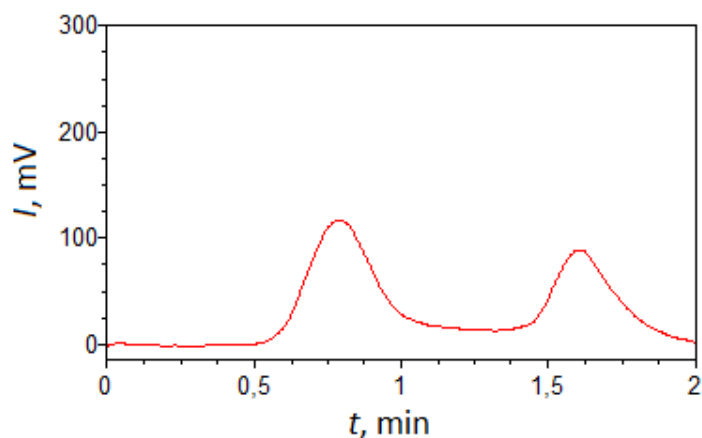
#### 4.3.2.4 Vliv $\text{Cu}^{2+}$

Měď patří mezi přechodné kovy, které mohou také při UV-fotochemickém generování interferovat (viz kap. 2.5.1). Při měření vlivu měďnatých iontů docházelo pouze k poklesu intenzity fluorescence od koncentrace  $0,1 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a již při  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  se signál dostal na nulovou hodnotu (viz obr. 4.31).

Byl zde pozorován zvláštní tvar signálu (viz obr. 4.30), kdy docházelo k navýšení signálu při nadávkování vzorku a poté při jeho konci. Mechanismus interference mědi není objasněn, proto není jisté, co by mohlo takový tvar signálu zapříčinit. Mohlo by to být

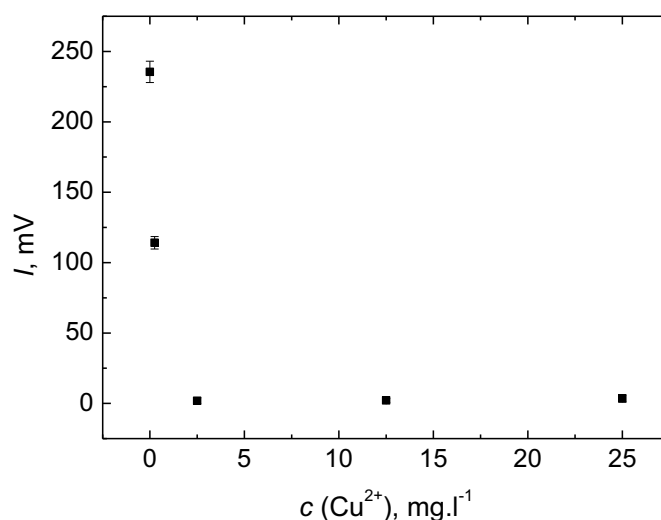


vysvětleno tím, že tvorba těkavé specie mědi, jež by mohla interferovat s těkavou sloučeninou kadmia, vzniká pomaleji a tak je na začátku grafu signálu viditelná vlna. Tato vlna by mohla být detegovaná těkavou sloučeninou kadmia, než dojde k potlačení jejího signálu měďnatými ionty. To však nevysvětluje pozorovanou vlnu na konci signálu. Pokud by platil předpokládaný mechanismus interference, mohla by být druhá vlna způsobena zbylými kademnatými ionty, které byly pomaleji transportovány či desorbovány ze stěny kapiláry.



Obr. 4.30: Odezva detektoru při sledování vlivu  $\text{Cu}^{2+}$  při generování těkavé sloučeniny kadmia.

$c(\text{Cd}^{2+}) = 0,25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCOOH}) = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  
 $Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  
 $L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}$ ,  $I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}$ ,  $I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}$ , zesílení signálu 100.



Obr. 4.31: Vliv  $\text{Cu}^{2+}$  při generování těkavé sloučeniny kadmia na odezvě signálu při přidavku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů.

$$c(\text{Cd}^{2+}) = 0,25 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}, c(\text{HCOOH}) = 0,4 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, c(\text{Fe}^{2+}) = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1},$$

$$Fr(\text{Ar}) = 200 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, Fr(\text{H}_2) = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, Fr(\text{kapaliny}) = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1},$$

$$L(\text{křemenné kapiláry}) = 100 \text{ cm}, I_{NPV} = 16,0 \text{ mA}, I_{PPV} = 12,0 \text{ mA}, \text{ zesílení signálu } 100.$$

## 4.4 Účinnost generování těkavé sloučeniny kadmia

V posledních experimentech byla zkoumána účinnost generování těkavé sloučeniny kadmia. Byly jímány roztoky vzorku o příslušné koncentraci kademnatých iontů, které prošly aparaturou bez toho, aby byla zapnutá UV-výbojka a probíhalo generování těkavé sloučeniny, pak druhá sada roztoků poté, co byla UV-výbojka zapnutá a reakční směs prošla procesem generování. Získané roztoky byly posléze změřeny pomocí atomového absorpčního spektrometru, kdy se zjišťovala koncentrace kademnatých iontů v jednotlivých frakcích. Metoda F-AAS byla použita kvůli vysokým koncentracím kademnatých iontů. V AAS byla použita EHT Cd výbojka (360V), šířka hořáku byla 10 mm, výška optického paprsku nad hořákem byla 6 cm, doba analýzy byla nastavena na 3 s, a jako plamen byl použit acetylen-vzduch. Rychlost průtoku acetylenu byla  $1,8 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$  a rychlost průtoku vzduchu  $7,5 \text{ l}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Nejdříve byly připraveny kalibrační roztoky, a to pro systém s přidávanými  $\text{Fe}^{2+}$  ionty a pro systém bez nich. Z těchto roztoků byly zkonstruovány kalibrační přímky a byly

stanoveny koncentrace ve frakci, která prošla reaktorem bez ozařování a v ozařované frakci. Následně byl vypočítán procentuální poměr kadmia převedeného na těkavou sloučeninu.

Při generování těkavé sloučeniny kadmia bez přídavku  $\text{Fe}^{2+}$  iontů bylo zjištěno, že v odpadu po generování byla nalezena vyšší koncentrace kadmia než ve vzorku, který nebyl ozařován. Byla tudíž vypočtena účinnost generování v záporných hodnotách, přesněji byla určena na -8,2 %. Jev by částečně mohl být způsoben kademnatými ionty, které byly nasorbované na stěnách transportních cest a docházelo k jejich postupnému uvolňování během generování. Účinnost generování je nejspíše zanedbatelná.

Při generování těkavé sloučeniny kadmia v systému s přídavkem  $\text{Fe}^{2+}$  iontů bylo zjištěno, že se účinnost generování těkavé sloučeniny pohybuje okolo 4,5 %, došlo tedy k jejímu zvýšení.

## 5. Závěr

Cílem této diplomové práce bylo vyvinout a optimalizovat metodu pro UV-fotochemické generování těkavé sloučeniny kadmia, kdy výsledné těkavé sloučeniny byly detegovány atomovou fluorescenční spektrometrií. Byly zde zkoumány dvě různé konstrukce aparatury, kdy v jednom uspořádání byl použit UV-fotoreaktor ovinutý PTFE hadičkou a v druhém uspořádání UV-fotoreaktor s křemennou kapilárou.

Nejdříve byla zkonstruována aparatura pro UV-PVG a v prvním kroku byly hledány optimální parametry pro generování těkavé sloučeniny kadmia. Optimalizace se prováděla na základních parametrech, mezi které patřila optimalizace fotochemického činidla a jeho koncentrace, rychlosti průtoku kapaliny, rychlosti průtoku a místa zavádění plynů do aparatury, a u použití PTFE hadičky i optimalizace délky reakční cívky.

U první konstrukce aparatury obsahující UV-fotoreaktor omotaný PTFE hadičkou byl zkoumán také vliv sloučenin uvedených v literatuře, kdy bylo zjištěno, že ionty selenu a telluru jsou pro generování těkavé sloučeniny kadmia interferenty s trvalým paměťovým efektem, které potlačily úplně tvorbu těkavé sloučeniny kadmia, a s danými transportními cestami nebylo možné nadále pracovat a musely se vyměnit za nové. Naopak při studiu iontů železa bylo zjištěno, že železnaté ionty napomáhají k tvorbě těkavé sloučeniny kadmia a jsou pro generování chemickým modifikátorem.

Poté byla konstrukce aparatury vyměněna za druhý typ, kdy byl součástí aparatury UV-fotoreaktor s křemennou kapilárou. Opět byly optimalizovány základní parametry a následně byly porovnány obě konstrukce UV-fotoreaktoru a bylo zjištěno, že UV-fotoreaktor s křemennou kapilárou poskytoval vyšší citlivost a nižší limity detekce a z toho důvodu se dále pracovalo s tímto uspořádáním. Při výpočtu základních charakteristik byla u UV-fotoreaktoru s teflonovou hadičkou citlivost  $196,22 \text{ mV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{l}$ , limit detekce  $0,03 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , limit stanovitelnosti  $0,10 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a opakovatelnost 4,30 %. Naopak u UV-fotoreaktoru s křemennou kapilárou byla citlivost  $2164,5 \text{ mV} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{l}$ , limit detekce  $0,002 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ , limit stanovitelnosti  $0,007 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a opakovatelnost 0,35 %.

Mezi posledními experimenty byla provedena interferenční studie, ve které byly studovány vlivy potenciálních interferenčních látek či dalších chemických modifikátorů. Studie byla prováděna na nejčastějších látkách, které mohou dle informací v odborné literatuře při UV-fotochemickém generování těkavých sloučenin interferovat.

Byly zkoumány kyseliny a soli kyselin, mezi kterými se řadily kyselina chlorovodíková, kyselina sírová, kyselina dusičná, dusičnan a dusitan sodný. U kyseliny chlorovodíkové a sírové bylo zjištěno patrné snižování signálu intenzity fluorescence již od nízkých koncentrací těchto kyselin, od  $5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Při studiu vlivu kyseliny dusičné a dusitanu sodného i dusičnanu sodného docházelo k úplnému potlačení signálu těžké sloučeniny kadmia již při koncentracích  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , což znemožňovalo provést validaci metody, jelikož certifikovaný referenční materiál byl stabilizován v 2 % kyselině dusičné.

Poté byl sledován vliv hydridotvorných prvků, ze kterých se pro křemennou kapiláru již vyřadily ionty selenu a telluru, mezi kterými byly ionty kobaltu, niklu a mědi. U kobaltu a niklu byl pozorován podobný efekt jako při studiu vlivu železnatých iontů, kdy docházelo nejprve k navýšení signálu a následně k jeho poklesu, avšak nárůst intenzity fluorescence nebyl tak vysoký jako při použití železnatých iontů. U studia vlivu měďnatých iontů docházelo pouze k poklesu signálu a již při  $0,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  byla intenzita fluorescence na nulové hodnotě.

Na závěr byla zjišťována účinnost generování těžké sloučeniny kadmia. Tato účinnost byla stanovena jak v systému bez přidaných  $\text{Fe}^{2+}$  iontů tak i s nimi. U systému bez přidaného chemického modifikátoru byla účinnost generování zanedbatelná. V systému s přidanými  $\text{Fe}^{2+}$  ionty vyšla účinnost generování těžké sloučeniny na 4,5 %.

Vytyčené cíle práce byly splněny pouze částečně. Splněným cílem byl vývoj metody, zjištění základních charakteristik stanovení a vypracování interferenční studie. Nesplněným cílem diplomové práce byla validace metody, jelikož interference dusičnanů a dusitanů znemožňují ověření přesnosti podle certifikovaného referenčního materiálu. Validaci metody pro konkrétní typ vzorků musí předcházet vyřešení interferencí. Například zařazením předseparačního kroku před samotné generování těžké sloučeniny či zakoncentrování kadmia a separaci od ostatních složek matrice před vlastním stanovením.

# Seznam použité literatury

- <sup>1</sup> Klikorka, J.; Hanzlík, J.: *Názvosloví anorganické chemie*. Praha, Academia 1987.
- <sup>2</sup> Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.: *Chemie prvků, svazek II.*, Praha, Informatorium 1993.
- <sup>3</sup> Bailar, J. C.; Emeléus, H. J.; Nyholm, R.; Trotman-Dickenson, A. F.: *Comprehensive inorganic chemistry, Volume 3*. Oxford, Pergamon Press 1973.
- <sup>4</sup> Siegler, T. D.; Shimpi, T. M.; Sampath, W. S.; Korgel, B. A.: Development of wide bandgap perovskites for next-generation low-cost CdTe tandem solar cells. *Chemical Engineering Science* **199**, 388–397 (2019).
- <sup>5</sup> Klikorka, J.; Hájek, B.; Votinský, J.: *Obecná a anorganická chemie*. Praha, SNTL 1985.
- <sup>6</sup> Pavelka, V.; Schütz, A.: *Anorganická chemie pro pedagogické fakulty*. Praha, Státní pedagogické nakladatelství 1974.
- <sup>7</sup> Muck, A.: *Základy strukturní anorganické chemie*. Praha, Academia 2006.
- <sup>8</sup> Remy, H.: *Anorganická chemie II.díl*. Praha, SNTL 1972.
- <sup>9</sup> Heslop, R. B.; Jones, K.: *Anorganická chemie, Průvodce pro pokročilé studium*. Praha, SNTL 1982.
- <sup>10</sup> Holleman, A. F.; Wiberg, E.: *Inorganic chemistry*. Academic Press 1995.
- <sup>11</sup> Bobrowska-Grzesig, E.; Ciba, J.; Grossman, A.; Kluczka, J.; Trojanowska, J.; Zolotajkin, M.: *Chemical elements, Compendium. 2* THETA 2013.
- <sup>12</sup> Lüllmann, H.; Mohr, K.; Wehling, M.: *Farmakologie a toxikologie*. Praha, Grada Publishing 2004.
- <sup>13</sup> Manahan, S. E.: *Environmental chemistry, 9th ed.* CRC Press 2010.
- <sup>14</sup> Marhold, J.: *Přehled průmyslové toxikologie, Anorganické látky*. Praha, Avicenum 1980.
- <sup>15</sup> Tichý, M.: *Toxikologie pro chemiky: toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa*. Praha, Karolinum 2004.
- <sup>16</sup> U.S. EPA. 1994. "Method 200.8: Determination of Trace Elements in Waters and Wastes by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry," Revision 5.4. Cincinnati, OH.
- <sup>17</sup> U.S. EPA. 2007. "Method 6010C (SW-846): Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry," Revision 3.

- <sup>18</sup> D'Ulivo, A.; Chen, Y. W.: Determination of Cadmium in Aqueous Samples by Vapour Generation With Sodium Tetraethylborate(III) Reagent. *J. Anal. At. Spectrom.* **4**, 319-322 (1989).
- <sup>19</sup> Li, G.; Wu, L.; Xin, J.; Hou, X.: Chemical vapor generation by reaction of cadmium with potassium tetrahydroborate and sodium iodate in acidic aqueous solution for atomic fluorescence spectrometric application. *J. Anal. At. Spectrom.* **19**, 1010-1013 (2004).
- <sup>20</sup> Nóbrega, J. A.; Sturgeon, R. E.; Grinberg, P.; Gardner, G. J.; Brophy, Ch. S.; Garcia, E. E.: UV photochemical generation of volatile cadmium species. *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 2519–2523 (2011).
- <sup>21</sup> Stanisiz, E.; Krawczyk, M.; Matusiewicz, H.: Solid-phase extraction with multiwalled carbon nanotubes prior to photochemical generation of cadmium coupled to high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **29**, 2388–2397 (2014).
- <sup>22</sup> Leonori, D.; Sturgeon, R. E.: A unified approach to mechanistic aspects of photochemical vapor generation. *J. Anal. At. Spectrom.* **34**, 636-654 (2019).
- <sup>23</sup> Čúta, F.; Popl, M.; a kol.: *Instrumentální analýza*. Praha, SNTL 1986.
- <sup>24</sup> Opekar, F.; Jelínek, I.; Rychlovský, P.; Plzák, Z.: *Základní analytická chemie*. Praha, Karolinum 2002.
- <sup>25</sup> Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. Ostrava, Pavel Klouda 2003.
- <sup>26</sup> Ferriera, S. L. C.; dos Anjos, J. P.; Felix, C. S. A.; da Silva Jr.; M. M.; Palacio, E.; Cerda, V.: Speciation analysis of antimony in environmental samples employing atomic fluorescence spectrometry - Review. *Trends in Anal. Chem.* **110**, 335-343 (2019).
- <sup>27</sup> Sánchez-Rodas, D.; Corns, W. T.; Chen, B.; Stockwell, P. B.: Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. *J. Anal. At. Spectrom.* **25**, 933–946 (2010).
- <sup>28</sup> Holler, F. J.; Crouch, S. R.: *Fundamentals of Analytical Chemistry, 9<sup>th</sup> edition*. USA, Brooks Cole 2013.
- <sup>29</sup> Chalmers, R. A.: *Kapitoly z analytické chemie*. Praha, SNTL 1971.
- <sup>30</sup> Holzbecher, Z.; Churáček, J.; a kol.: *Analytická chemie*. Praha, SNTL 1987.
- <sup>31</sup> Marschner, K.; Musil, S.; Dědina, J.: Flame-in-gas-shield and miniature diffusion flame hydride atomizers for atomic fluorescence spectrometry: optimization and comparison. *Spectrochimica Acta Part B* **109**, 16-23 (2015).

- <sup>32</sup> Zou, Z.; Deng, Y.; Hu, J.; Jiang, X.; Hou, X.: Recent trends in atomic fluorescence spectrometry towards miniaturized instrumentation-A review. *Analytica Chimica Acta* **1019**, 25-37 (2018).
- <sup>33</sup> Zýka, J.: *Analytická příručka, Díl II*. Praha, SNTL 1980.
- <sup>34</sup> Butcher, D. J.: Atomic fluorescence spectrometry: A review of advances in instrumentation and novel applications. *Applied spectroscopy reviews* **51**, 397-416 (2016).
- <sup>35</sup> Greffeson, S.; Laiana, O. B.; Aníbal, F.; Erik, G. P.; Walter, N. L.: Analytical Strategies for Determination and Environmental Impact Assessment of Inorganic Antimony Species in Natural Waters Using Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry (HG AFS). *J. Braz. Chem. Soc.* **29**, 185-190 (2018).
- <sup>36</sup> Zhang, W.; Qi, Y.; Quin, D.; Liu, J.; Mao, X.; Chen, G.; Wei, Ch.; Qian, Y.: Determination of inorganic arsenic in algae using bromine halogenation and on-line nonpolar solid phase extraction followed by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Talanta* **170**, 152-157 (2017).
- <sup>37</sup> Saucedo-Velez, A. A.; Hinojosa-Reyes, L.; Villanueva-Rodríguez, M.; Caballero-Quintero, A.; Hernández-Ramírez, A.; Guzmán-Mar, J. L.: Speciation analysis of organoarsenic compound in livestock feed by microwave-assisted extraction and high performance liquid chromatography coupled to atomic fluorescence spectrometry. *Food Chemistry* **232**, 493-500 (2017).
- <sup>38</sup> Luo, H.; Wang, X.; Dai, R.; Liu, Y.; Jiang, X.; Xiong, X.; Huang, K.: Simultaneous determination of arsenic and cadmium by hydride generation atomic fluorescence spectrometry using magnetic zero-valent iron nanoparticles for separation and pre-concentration. *Microchem. J.* **133**, 518-523 (2017).
- <sup>39</sup> Sturgeon, R. E.; Mester, Z.: Analytical applications of volatile metal derivatives. *Appl. Spectrosc.* **56**, 202A-213A (2002).
- <sup>40</sup> Sturgeon, R. E.; Guo, X.; Mester, Z.: Chemical vapor generation: are further advances yet possible? *Anal. Bioanal. Chem.* **382**, 881-883 (2005).
- <sup>41</sup> Arslan, Y.; Yildirim, E.; Gholami, M.; Bakirdere, S.: Lower limits of detection in speciation analysis by coupling high-performance liquid chromatography and chemical vapor generation. *Trends in Anal. Chem.* **30**, 569-585 (2011).
- <sup>42</sup> Campanella, B.; Menciassi, A.; Onor, M.; Ferrari, C.; Bramanti, E.; D'Ulivo, A.: Studies on photochemical vapor generation of selenium with germicidal low power ultraviolet mercury lamp. *Spectrochimica Acta Part B* **126**, 11-16 (2016).



- <sup>43</sup> Zeng, Ch.; Qin, P.; Lan, L.; Wei, H.; Wu, W.: Chemical vapor generation coupled with atomic fluorescence spectrometry for the determination of manganese in food samples. *Microchem. J.* **131**, 31-35 (2017).
- <sup>44</sup> Rybínová, M.; Červený, V.; Hraníček, J.; Rychlovský, P.: UV-photochemical vapor generation with quartz furnace atomic absorption spectrometry for simple and sensitive determination of selenium and dietary supplements. *Microchem. J.* **124**, 584-593 (2016).
- <sup>45</sup> D'Ulivo, A.: Chemical vapor generation by tetrahydroborate(III) and other borane complexes in aqueous media A critical discussion of fundamental processes and mechanisms involved in reagent decomposition and hydride formation. *Spectrochimica Acta Part B* **59**, 793-825 (2004).
- <sup>46</sup> Zheng, Ch.; Ma, Q.; Wu, L.; Hou, X.; Sturgeon, R. E.: UV photochemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. *Microchem. J.* **95**, 32-37 (2010).
- <sup>47</sup> He, Ch.; Cheng, G.; Zheng, Ch.; Wu, L.; Lee, Y.; Hou, X.: Photochemical vapor generation and *in situ* preconcentration for determination of mercury by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Anal. Methods* **7**, 3015-3021 (2015).
- <sup>48</sup> Liang, J.; Wang, Q.; Huang, B.: Electrochemical vapor generation of selenium species after online photolysis and reduction by UV-irradiation under nano TiO<sub>2</sub> photocatalysis and its application to selenium speciation by HPLC coupled with atomic fluorescence spectrometry. *Anal Bioanal Chem* **381**, 366-372 (2005).
- <sup>49</sup> D'Ulivo, A.; Dědina, J.; Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; Wang, Q.; Welz, B.: Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report)\*. *Pure Appl. Chem.* **83**, 1283-1340 (2011).
- <sup>50</sup> Marschner, K.; Musil, S.; Dědina, J.: Demethylation of Methylated Arsenic Species during Generation of Arsanes with Tetrahydridoborate(1-) in Acidic Media. *Anal. Chem.* **88**, 6366-6373 (2016).
- <sup>51</sup> Robbins, W. B.; Caruso, J. A.: Development of Hydride Generation Methods for Atomic Spectroscopic Analysis. *Anal. Chem.* **51**, 889-899 (1979).
- <sup>52</sup> 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* **119**, 91-107 (2016).
- <sup>53</sup> Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo, J. R.: Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Anal Bioanal Chem* **388**, 743-751 (2007).

- <sup>54</sup> Červený, V.; Rychlovský, P.; Hraníček, J.; Šíma, J.: Elektrochemické generování těžkých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chem. Listy* **103**, 652-660 (2009).
- <sup>55</sup> Denkhaus, E.; Golloch, A.; Guo, X.-M.; Huang, B.: Electrolytic hydride generation (EC-HG)—a sample introduction system with some special features. *J. Anal. At. Spectrom.* **16**, 870-878 (2001).
- <sup>56</sup> Šíma, J.; Rychlovský, P.: Konstrukce kombinované cely pro elektrochemickou generaci těžkých sloučenin v metodě AAS. *Chem. Listy* **92**, 676-679 (1998).
- <sup>57</sup> Gao, Y.; Li, S.; He, H.; Li, T.; Yu, T.; Liu, R.; Ni, S.; Shi, Z.: Sensitive determination of osmium in natural waters by inductively coupled plasma mass spectrometry after photochemical vapor generation. *Microchem. J.* **130**, 281-286 (2017).
- <sup>58</sup> Šoukal, J.; Sturgeon, R. E.; Musil, S.: Efficient Photochemical Vapor Generation of Molybdenum for ICPMS Detection. *Anal. Chem.* **90**, 11688-11695 (2018).
- <sup>59</sup> Gao, Y.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Pagliano, E.; Galea, R.; Saull, P.; Hou, X.; Yang, L.: On-line UV photochemical generation of volatile copper species and its analytical application. *Microchem. J.* **124**, 344-349 (2016).
- <sup>60</sup> Xu, F.; Jiang, X.; Hu, J.; Zhang, J.; Zou, Z.; Hou, X.; Yan, H.: Nano g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TiO<sub>2</sub> composite: A highly efficient photocatalyst for selenium (VI) photochemical vapor generation for its ultrasensitive AFS determination. *Microchem. J.* **135**, 158-162 (2017).
- <sup>61</sup> Lopes, G. S.; Sturgeon, R. E.; Grinberg, P.; Pagliano, E.: Evaluation of approaches to the abatement of nitrate interference with photochemical vapor generation. *J. Anal. At. Spectrom.* **32**, 2378-2390 (2017).
- <sup>62</sup> Grinberg, P.; Sturgeon, R. E.; Gardner, G.: Identification of volatile iron species generated by UV photolysis. *Microchem. J.* **105**, 44-47 (2012).
- <sup>63</sup> Sturgeon, R. E.; Grinberg, P.: Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation. *J. Anal. At. Spectrom.* **27**, 202-231 (2012).
- <sup>64</sup> Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: UV photosynthesis of nickel carbonyl. *Appl. Organometal. Chem.* **18**, 205-211 (2004).
- <sup>65</sup> Takatani, T.; Fitzgerald, N.; Galbraith, J. M.: Proposed reaction mechanism for selenium UV photolysis vapor generation by computational method. *Anal Bioanal Chem* **388**, 859-862 (2007).
- <sup>66</sup> Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry. *Anal. Chem.* **75**, 2092-2099 (2003).

- <sup>67</sup> Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: Photochemical alkylation of inorganic selenium in the presence of low molecular weight organic acids. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 5645-5650 (2003).
- <sup>68</sup> Kumar, A. R.; Riyazuddin, P.: Chemical interferences in hydridegeneration atomic spectrometry. *Trends in Anal. Chem.* Vol. **29** No. 2, 166-176 (2010).
- <sup>69</sup> Yin, Y.; Liu, J.; Jiang, G.: Photo-induced chemical-vapor generation for sample introduction in atomic spectrometry. *Trends in Anal. Chem.* **30**, 1672-1684 (2011).
- <sup>70</sup> Sturgeon, R. E.: Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **32**, 2319–2340 (2017).
- <sup>71</sup> Dietz, C.; Madrid, Y.; Cámara, C.; Quevauviller, P.: Simultaneous determination of As, Hg, Se and Sb by hydride generation–microwave induced plasma atomic emission spectrometry after preconcentration in a cryogenic trap. *J. Anal. At. Spectrom.* **14**, 1349–1355 (1999).
- <sup>72</sup> Grinberg, P.; Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; Ferretti, A.: Generation of volatile cobalt species by UV photoreduction and their tentative identification. *J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 583–587 (2008).
- <sup>73</sup> Zheng, Ch.; Sturgeon, R. E.; Hou, X.: UV photochemical vapor generation and in situ preconcentration for determination of ultra-trace nickel by flow injection graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **24**, 1452–1458 (2009).
- <sup>74</sup> Dědina, J.; Tsalev, D. L.: *Hydride generation atomic absorption spectrometry*. England, John Wiley & Sons, 1995.
- <sup>75</sup> Zhang, R.; Shen, B.; Li, Ch.; Zheng, Ch.; Hou, X.: Integrating photochemical vapor generation with photo-oxidation trapping for effective mercury removal from polluted water and its on-line monitoring. *Microchem. J.* **129**, 98–103 (2016).
- <sup>76</sup> Rybínová, M.; Musil, S.; Červený, V.; Vobecký, M.; Rychlovský, P.: UV-photochemical vapor generation of selenium for atomic absorption spectrometry: Optimization and <sup>75</sup>Se radiotracer efficiency study. *Spectrochimica Acta Part B* **123**, 134–142 (2016).
- <sup>77</sup> Jesus, H. c.; Grinberg, P.; Sturgeon, R. E.: System optimization for determination of cobalt in biological samples by ICP-OES using photochemical vapor generation. *J. Anal. At. Spectrom.*, **31**, 1590–1604 (2016).
- <sup>78</sup> Luong, V.; Sturgeon, R. E.: Photo- and thermo-chemical vapor generation of mercury. *J. Anal. At. Spectrom.* **28**, 1610–1619 (2013).
- <sup>79</sup> Suzuki, T.; Sturgeon, R. E.; Zheng, Ch.; Hioki, A.; Nakazato, T.; Tao, H.: Influence of Speciation on the Response from Selenium to UV-Photochemical Vapor Generation. *Analytical Sciences* **28**, 807-811 (2012).

- <sup>80</sup> Duan, H.; Gong, Z.; Yang, S.: Online photochemical vapour generation of inorganic tin for inductively coupled plasma mass spectrometric detection. *J. Anal. At. Spectrom.* **30**, 410–416 (2015).
- <sup>81</sup> Liu, R.; Xu, M.; Shi, Z.; Zhang, J.; Gao, Y.; Yang, L.: Determination of total mercury in biological tissue by isotope dilution ICPMS after UV photochemical vapor generation. *Talanta* **117**, 371–375 (2013).
- <sup>82</sup> Gao, Y.; Yang, W.; Zheng, Ch.; Hou, X.; Wu, L.: On-line preconcentration and in situ photochemical vapor generation in coiled reactor for speciation analysis of mercury and methylmercury by atomic fluorescence spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 126–132 (2011).
- <sup>83</sup> Deng, H.; Zheng, Ch.; Liu, L.; Wu, L.; Hou, X.; Lv, L.: Photochemical vapor generation of carbonyl for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of cobalt. *Microchem. J.* **96**, 277–282 (2010).
- <sup>84</sup> Yang, W.; Gao, Y.; Wu, L.; Hou, X.; Zheng, Ch.; Zhu, X.: Preconcentration and in-situ photoreduction of trace selenium using TiO<sub>2</sub> nanoparticles, followed by its determination by slurry photochemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry. *Microchim Acta* **181**, 197–204 (2014).
- <sup>85</sup> Liu, L.; Zheng, H.; Yang, Ch.; Xiao, L.; Zhangluo, Y.; Ma, J.: Matrix-Assisted Photochemical Vapor Generation for the Direct Determination of Mercury in Domestic Wastewater by Atomic Fluorescence Spectrometry. *Spectroscopy Letters* **47**, 604–610 (2014).
- <sup>86</sup> He, H.; Zhu, Z.; Zheng, H.; Xiao, Q.; Jin, L.; Hu, S.: Dielectric barrier discharge micro-plasma emission source for the determination of thimerosal in vaccines by photochemical vapor generation. *Microchem. J.* **104**, 7–11 (2012).
- <sup>87</sup> Jesus, A.; Sturgeon, R. E.; Liu, J.; Silva, M. M.: Determination of mercury in gasoline by photochemical vapor generation coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Microchem. J.* **117**, 100–105 (2014).
- <sup>88</sup> Hu, J.; Sturgeon, R. E.; Nadeau, K.; Hou, X.; Zheng, Ch.; Yang, L.: Copper iron assisted photochemical vapor generation of chlorine for its sensitive determination by sector field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Anal. Chem.* **90**, 4112–4118 (2018).
- <sup>89</sup> Zheng, Ch.; Sturgeon, R. E.; Brophy, Ch. S.; He, S.; Hou, X.: High-Yield UV-Photochemical Vapor Generation of Iron for Sample Introduction with Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry. *Anal. Chem.* **82**, 2996–3001 (2010).
- <sup>90</sup> Zou, Z.; Xu, F.; Tian, Y.; Jiang, X.; Hou, X.: A miniaturized UV-LED photochemical vapor generator for atomic fluorescence spectrometric determination of trace selenium. *J. Anal. At. Spectrom.* **33**, 1217–1223 (2018).

- <sup>91</sup> Zheng, Ch.; Sturgeon, R. E.; Brophy, Ch.; Hou, X.: Versatile Thin-Film Reactor for Photochemical Vapor Generation. *Anal. Chem.* **82**, 3086–3093 (2010).
- <sup>92</sup> Li, Z.; Guo, Y.: Simultaneous determination of trace arsenic, antimony, bismuth and selenium in biological samples by hydride generation-four-channel atomic fluorescence spectrometry. *Talanta* **65**, 1318-1325 (2005).
- <sup>93</sup> Oliveira, R. M.; Borges, D. L. G.: UV photochemical vapor generation of noble metals (Au, Ir, Pd, Pt and Rh): a feasibility study using inductively coupled plasma mass spectrometry and seawater as a test matrix. *J. Anal. At. Spectrom.* **33**, 1170-1776 (2018).
- <sup>94</sup> Li, F.; Wang, D.-D.; Yan, X.-P.; Su, R.-G.; Lin, J.-M.: Speciation analysis of inorganic arsenic by microchip capillary electrophoresis coupled with hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *J. Chromatogr. A* **1081**, 232-237 (2005).
- <sup>95</sup> Liu, L.; He, B.; Yun, Z.; Sun, J.; Jiang, G.: Speciation analysis of arsenic compounds by capillary electrophoresis on-line coupled with inductively coupled plasma mass spectrometry using a novel interface. *J. Chromatogr. A* **1304**, 227–233 (2013).
- <sup>96</sup> Dědina, J.: Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B* **62**, 846–872 (2007).
- <sup>97</sup> Machado, R. C.; Amaral, C. B. D.; Nóbrega, J. A.; Nogueira, A. R. A.: Multielemental Determination of As, Bi, Ge, Sb, and Sn in Agricultural Samples Using Hydride Generation Coupled to Microwave-Induced Plasma Optical Emission Spectrometry. *J. Agric. Food Chem.* **65**, 4839-4842 (2017).
- <sup>98</sup> Salvador, G.; Soares, B. S.; Borges, D. L. G.: Nickel determination in oily sludge leachates using isotope dilution inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation: A feasibility study. *Microchem. J.* **141**, 301-307 (2018).
- <sup>99</sup> Rybínová, M.; Červený, V.; Hraníček, J.; Rychlovský, P.: UV-fotochemické generování těžkých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod. *Chem. Listy* **109**, 930-937 (2015).
- <sup>100</sup> Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: UV Vapor Generation for Determination of Selenium by Heated Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.* **75**, 2092-2099 (2003).
- <sup>101</sup> Ding, W.-W.; Sturgeon, R. E.: Minimization of Transition Metal Interferences with Hydride Generation Techniques. *Anal. Chem.* **69**, 527-531 (1997).

- <sup>102</sup> Pohl, P.; Jamroz, P.; Welna, M.; Szymczycha-Madeja, A.; Greda, K.: Chemical-vapor generation of transition metals through the reaction with tetrahydroborate in recent achievements in analytical atomic spectrometry. *Trends in Anal. Chem.* **59**, 144-155 (2014).
- <sup>103</sup> Slachcinsky, M.: Modern chemical and photochemical vapor generators for use in optical emission and mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **34**, 257-273 (2019).
- <sup>104</sup> Francisco, B. B. A.; Rocha, A. A.; Grinberg, P.; Sturgeon, R. E.; Cassella, R. J.: Determination of inorganic mercury in petroleum production water by inductively coupled plasma optical emission spectrometry following photochemical vapor generation. *J. Anal. At. Spectrom.* **31**, 751-758 (2016).
- <sup>105</sup> Yu, Y.; Jia, Y.; Shi, Z.; Chen, Y.; Ni, S.; Wang, R.; Tang, Y.; Gao, Y.: Enhanced Photochemical Vapor Generation for the Determination of Bismuth by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Chem.* **90**, 13557-13563 (2018).
- <sup>106</sup> Zheng, Ch.; Sturgeon, R. E.; Hou, X.: UV photochemical vapor generation and in situ preconcentration for determination of ultra-trace nickel by flow injection graphite furnace atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **24**, 1452-1458 (2009).
- <sup>107</sup> Eckschlager, K.: *Chemometrie I.+II.* Praha, 1994.
- <sup>108</sup> Xu, F.; Zou, Z.; He, J.; Li, M.; Xu, K.; Hou, X.: In situ formation of nano-CdSe as a photocatalyst: cadmium ion-enhanced photochemical vapour generation directly from Se(VI). *Chem. Commun.*, **54**, 4874 (2018).
- <sup>109</sup> He, H.; Peng, X.; Yu, Y.; Shi, Z.; Xu, M.; Ni, S.; Gao, Y.: Photochemical Vapor Generation of Tellurium: Synergistic Effect from Ferric Iron and Nano-TiO<sub>2</sub>. *Anal. Chem.* **90**, 5737-5743 (2018).
- <sup>110</sup> Růžková, P.: *Diplomová práce*, Univerzita Karlova v Praze, 2010.