

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie  
Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Dominika Adámková

STUDIUM VLASTNOSTÍ UV-FOTOCHEMICKÉHO  
GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN  
ANTIMONU

Study of properties of UV – photochemical generation of volatile  
compounds of antimony

Diplomová práce

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

Konzultantka: RNDr. Eliška Nováková, Ph.D.

Praha 2020

# Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou 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 12. 8. 2020

## **ABSTRAKT**

Diplomová práce se zabývá porovnáním atomové fluorescenční spektrometrie a atomové absorpční spektrometrie s vysokou rozlišovací schopností pro tři druhy generování těkavých sloučenin antimonu. U obou způsobů detekce atomárního antimonu tak porovnává nejrozšířenější chemické generování těkavých sloučenin (hydridů) se dvěma alternativními způsoby – elektrochemickým a UV – fotochemickým. Pro všechny uvedené kombinace byly zjištěny hodnoty výkonnostních parametrů stanovení antimonitých i antimoničných iontů.

V případě chemického generování byl zjištěn překvapivě téměř čtyřikrát vyšší limit detekce iontů antimonitých ve spojení s AFS než pro spojení s AAS. Poslední část byla věnována UV – fotochemickému generování, s detekcí AAS pro  $\text{Sb}^{3+}$  bylo dosaženo limitu detekce 4,96 ppb, pro  $\text{Sb}^{5+}$  8,63 ppb.

Ačkoli UV – fotochemické generování těkavých sloučenin antimonu nedosahovalo takových hodnot výkonnostních parametrů jako chemické nebo elektrochemické generování, bylo pozorováno, že při zavádění kyslíku do aparatury se citlivost stanovení antimonu velmi zvýšila. Při interferenční studii byl také zjištěn významný pozitivní vliv  $\text{Fe}^{2+}$  na účinnost generování, přičemž tato modifikace částečně přetrvávala i bez dalšího přivádění těchto iontů do systému.

### **Klíčová slova**

Antimon, UV – fotochemické generování těkavých sloučenin, atomová absorpční spektrometrie, atomová fluorescenční spektrometrie

## **ABSTRACT**

The master thesis deals with comparison of atomic fluorescence spectrometry and high resolution continuum source atomic absorption spectrometry for three methods generation of volatile compounds Antimony. In both methods of atomic antimony detection, it compares the most common chemical generation of volatile compounds (hydrides) with two alternative methods – electrochemical and UV – photochemical. The values of performance parameters for the determination of Sb(III) and Sb(V) were determined for all the above combinations. In the case of chemical generation, a surprisingly almost four times higher limit of detection of Sb(III) was found in connection with AFS detection than AAS detection. The final part was devoted to UV – photochemical vapor generation, with AAS detection for Sb(III) reaching limit of detection 4,96 ppb, for Sb(V) 8,63 ppb.

Although UV – photochemical generation of volatile antimony compounds did not reach such performance parameters as chemical or electrochemical generation, it was observed that the sensitivity of antimony determination increased greatly when introducing oxygen into the apparatus. The interference study also found a significant positive effect of Fe(II) on the generation efficiency, and this modification partially persisted without further introduction of these ions into the system.

### **Key words**

Antimony, UV-photochemical generation of volatile compounds, Atomic absorption spectrometry, Atomic fluorescence spectrometry

## Poděkování

Zde bych velice ráda poděkovala všem, kteří se podíleli na vzniku mé diplomové práce.

Za prvé patří mé poděkování mému školiteli, RNDr. Václavovi Červenému Ph.D., za laskavé odborné vedení, vstřícnost a trpělivost. Dále bych ráda poděkovala RNDr. Elišce Novákové, Ph.D., za cenné rady a připomínky.

Ráda bych rovněž poděkovala své rodině a svým blízkým za podporu při vypracování této práce a za trpělivost během celého studia.

## SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

AAS	atomová absorpční spektrometrie (atomic absorption spectrometry)
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie (atomic fluorescence spectrometry)
anolyt	anodový roztok (roztok smáčeující anodu)
$c$	molární koncentrace [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
CHG	chemické generování hydridů (chemical hydride generation)
CV	technika generování studené páry (cold vapour)
DBD	dielektrický bariérový výboj (dielectric barrier discharge)
EcHG	elektrochemické generování hydridu (electrochemical hydride generation)
ET-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (electrothermal atomic absorption spectrometry)
F-AAS	atomová absorpční spektrometrie s atomizací plamenem (flame atomic absorption spectrometry)
FBA	průtokové a dávkové uspořádání aparatury (flow-batch analysis)
FIA	průtoková injekční analýza (flow injection analysis)
FIGS	inertním plynem stíněný plamínek v křemenné trubici (flame-in-gas-shield)
$F_r$	průtoková rychlost [ $\text{ml min}^{-1}$ ]
HCL	výbojka s dutou katodou (hollow cathode lamp)
HR-CS-AAS	atomová absorpční spektrometrie s vysokou rozlišovací schopností
$I$	intenzita fluorescence
ICP-AES	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (inductively coupled plasma - atomic emission spectrometry)
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (inductively coupled plasma - mass spectrometry)
katolyt	katodový roztok (roztok smáčeující katodu)
$l$	délka cívky UV - reaktoru
LDR	lineární dynamický rozsah
LOD	limit detekce (limit of detection)
LOQ	limit stanovitelnosti (limit of quantitation)
mAU	miliabsorbanční jednotky (one-thousandth of an absorbance unit)
MDF	miniaturní difúzní plamen (miniature diffusion flame)
MMQTA	křemenný multiatomizátor
$N$	počet měření
$O$	opakovatelnost [%]

ppb	jednotka hmotnostní koncentrace odpovídající $\mu\text{g l}^{-1}$ (z angl. parts per billion)
PTFE	polytetrafluorethylen (Teflon <sup>®</sup> )
QTA	křemenný atomizátor (quartz tube atomizer)
$s$	směrodatná odchylka
$s_r$	relativní směrodatná odchylka
$U$	napětí [V]
UV	ultrafialové (elektromagnetické záření)
UV – PVG	UV – fotochemické generování těkavých sloučenin (UV photochemical vapour generation)
$\tilde{x}$	medián
$\bar{x}$	průměr

## Obsah

<b>1</b>	<b>ÚVOD</b> .....	<b>11</b>
1.1	CÍL PRÁCE .....	11
<b>2</b>	<b>TEORETICKÁ ČÁST</b> .....	<b>12</b>
2.1	Generování těkavých sloučenin .....	12
2.1.1	Chemické generování těkavých látek.....	13
2.1.2	Elektrochemické generování těkavých sloučenin .....	13
2.1.3	UV – fotochemické generování těkavých sloučenin.....	15
2.1.4	Interference v technice generování těkavých sloučenin.....	16
2.2	Detekce těkavých sloučenin metodami atomové spektrometrie .....	16
2.2.1	Atomová absorpční spektrometrie .....	17
2.2.2	Atomová absorpční spektrometrie s vysokou rozlišovací schopností.....	18
2.2.3	Atomová fluorescenční spektrometrie.....	19
2.3	Atomizace a atomizátory v metodách atomové spektrometrie .....	19
2.3.1	Miniaturní difúzní plamen .....	20
2.3.2	Křemenný atomizátor.....	21
2.4	Antimon a jeho biologický význam.....	22
<b>3</b>	<b>EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST</b> .....	<b>24</b>
3.1	INSTRUMENTACE .....	24
3.2	CHEMIKÁLIE A ROZTOKY .....	25
3.3	Experimentální uspořádání .....	26
3.3.1	Aparatura pro chemické generování těkavých sloučenin antimonu.....	26
3.3.2	Aparatura pro elektrochemické generování těkavých sloučenin antimonu	27
3.3.3	Aparatura pro UV – fotochemické generování těkavých sloučenin antimonu .....	29
3.4	Statistické vyhodnocení výsledků .....	30
<b>4</b>	<b>VÝSLEDKY A DISKUZE</b> .....	<b>32</b>



4.1	CHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN ANTIMONU .....	32
4.2	CHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN Sb - AFS.....	32
4.2.1	Vliv průtokové rychlosti argonu .....	32
4.2.2	Vliv průtokové rychlosti vodíku .....	33
4.2.3	Vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové .....	34
4.2.4	Vliv koncentrace redukčního činidla.....	35
4.2.5	Souhrn optimálních podmínek pro CHG-AFS .....	36
4.2.6	Kalibrační řada pro Sb <sup>3+</sup> .....	36
4.2.7	Kalibrační řada pro Sb <sup>5+</sup> a její lineární část.....	37
4.3	CHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN Sb - AAS .....	39
4.3.1	Vliv průtokové rychlosti argonu .....	39
4.3.2	Vliv průtokové rychlosti vodíku .....	40
4.3.3	Vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové .....	41
4.3.4	Vliv obsahu redukčního činidla .....	42
4.3.5	Souhrn optimálních podmínek pro CHG-AAS.....	43
4.3.6	Kalibrační řada pro Sb <sup>3+</sup> a její lineární část.....	43
4.3.7	Kalibrační řada pro Sb <sup>5+</sup> a její lineární část.....	45
4.4	ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN ANTIMONU.....	46
4.4.1	Vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové v katodovém roztoku.....	46
4.4.2	Vliv koncentrace kyseliny sírové v katodovém roztoku .....	47
4.4.3	Vliv doby dávkování vzorku .....	48
4.4.4	Vliv průtokové rychlosti argonu .....	49
4.4.5	Vliv průtokové rychlosti vodíku .....	50
4.4.6	Vliv koncentrace kyseliny sírové v anolytu.....	51
4.4.7	Vliv průtokové rychlosti kapalin.....	52
4.4.8	Vliv generačního proudu .....	53

4.4.9	Souhrn optimálních podmínek pro EcHG - AAS .....	54
4.4.10	Kalibrační závislost pro $Sb^{3+}$ a její lineární část .....	55
4.4.11	Kalibrační závislost pro $Sb^{5+}$ a její lineární část .....	56
4.4.12	Porovnání detekčních technik AAS × AFS pro EcHG.....	58
4.5	UV-FOTOCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN Sb .....	58
4.5.1	Vliv délky reakční cívky .....	59
4.5.2	Vliv průtokové rychlosti nosného plynu .....	60
4.5.3	Vliv průtokové rychlosti vodíku .....	60
4.5.4	Vliv obsahu kyseliny mravenčí.....	61
4.5.5	Vliv obsahu kyseliny octové.....	62
4.5.6	Vliv doby dávkování a pH vzorku .....	63
4.5.7	Vliv pH vzorku na tvar analytického signálu .....	65
4.5.8	Vliv průtokové rychlosti kyslíku zavedeného do aparatury .....	67
4.5.9	Souhrn optimálních podmínek pro UV-PVG-AAS .....	68
4.5.10	Kalibrační řada pro $Sb^{3+}$ a její lineární část.....	69
4.5.11	Kalibrační řada $Sb^{5+}$ a její lineární část .....	70
4.5.12	Porovnání detekčních technik AAS × AFS pro UV-PVG.....	72
4.6	INTERFERENCE PŘI UV-FOTOCHEMICKÉM GENEROVÁNÍ .....	73
4.6.1	Přechodné kovy.....	74
4.6.2	Hydridotvorné prvky .....	75
4.6.3	Soli minerálních kyselin.....	76
4.6.4	Ostatní interferenty.....	77
<b>5</b>	<b>ZÁVĚR.....</b>	<b>79</b>
	<b>POUŽITÉ ZDROJE.....</b>	<b>81</b>

# 1 ÚVOD

Antimon (latinsky stibium) je stříbrolesklý polokov, který bývá řazen k těžkým kovům. V přírodě se vyskytuje ve čtyřech mocenstvích, přičemž tato práce je zaměřena na dvě z nich. Jeho toxicita závisí na oxidačním stavu, jako tomu je i u jiných toxických prvků. Antimonitý ion je přibližně 10× toxicitější než ion antimoničný.

Antimon společně s ostatními těžkými kovy způsobuje značné znečištění životního prostředí, které je v současnosti velmi diskutované. Zdrojem znečištění antimonem je především lidská činnost, kdy z průmyslových zdrojů Sb proniká do půdy a ovzduší. Přírodním zdrojem antimonu je vulkanická činnost a zvětrávání půdy.

Antimon se často vyskytuje v nízkých koncentracích, proto je cílem hledání citlivá, a i pro nízké koncentrace spolehlivá analytická metoda. V posledních letech se studie zabývají generováním těkavých sloučenin hydridotvorných, ale i ostatních prvků, které lze převést na těkavou sloučeninu.

## 1.1 CÍL PRÁCE

Cílem této diplomové práce bylo komplexní porovnání tří způsobů generování – chemického a elektrochemického, které byly využity jako metody srovnávací. Stěžejní část byla věnována UV – fotochemickému generování těkavých sloučenin antimonu. Byla provedena podrobná optimalizace pracovních podmínek a změřeny kalibrační závislosti pro modelové analyty  $\text{Sb}^{3+}$  a  $\text{Sb}^{5+}$ . V neposlední řadě byla provedena interferenční studie pro metodu UV-PVG-AAS. Výsledkem práce je souhrnná tabulka, která přehledně porovnává tři způsoby generování v kombinaci se dvěma způsoby detekce AAS × AFS a základní charakteristiky všech variant stanovení antimonitých a antimoničných iontů.

## 2 TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Generování těkavých sloučenin

V roce 1836 publikoval James Marsh svou metodu detekce arsenu. [1], tato metoda byla používána hlavně v soudním lékařství, kdy v 19. století probíhalo mnoho soudních procesů, kde byla v podezření otrava arsenikem. Nicméně základ techniky generování těkavých sloučenin, jak ji známe dnes, byl položen až v roce 1969 W. Holakem. [2]

Techniku generování těkavých sloučenin lze rozdělit do dvou nezávislých kroků: generování a atomizace/detekce. Atomizaci a detekci budou věnovány kapitoly 2.2 a 2.3 Technika generování těkavých sloučenin ve spojení s atomovou spektrometrií je jednou z nejrozšířenějších technik pro stopové a ultrastopové stanovení prvků. Základem této techniky je převedení analytu, který se nachází v kapalně fázi do fáze plynné. A to, s co největší účinností tohoto transportu, který významně napomáhá snížení limitu detekce a eliminaci interferencí. K selektivnímu převedení analytu do plynné fáze využíváme vhodnou chemickou reakci, kdy dojde ke vzniku těkavé látky. Techniky generování těkavých látek lze rozdělit na chemické, elektrochemické a UV - fotochemické generování těkavých látek. Nejznámějším a nejrozšířenějším je generování chemické. Kdy probíhá reakce analytu s redukčním činidlem, např. tetrahydridoboritanem sodným, kdy vznikají nejčastěji těkavé hydridy nebo atomové páry. Generování studených par se využívá především pro stanovení rtuti [3], [4], u této techniky lze využít i mírnější redukční činidla, než je tetrahydroboritan sodný, např. chlorid cínatý. Další metodou je elektrochemické generování, kdy těkavé látky, rovněž nejčastěji hydridy, vznikají na katodě v generační cele, kde elektrolytem prochází elektrický proud. Nejmladší technikou je UV-fotochemické generování, kdy identita vznikající těkavé látky závisí na použitém fotochemickém činidle, poté vznikají hydridy, karbyly či alkylované sloučeniny, popř. jejich směsi. UV-fotochemické generování je založeno na ozáření roztoku obsahujícího stanovovaný analyt zářením z UV oblasti spektra v prostředí nízkomolekulárních organických kyselin. [5]

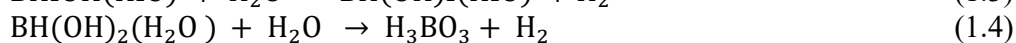
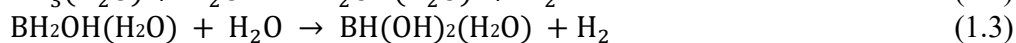
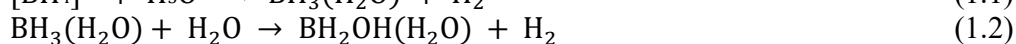
Generování těkavých látek se využívá zejména pro hydridotvorné prvky, jimiž jsou prvky 14 – 16. skupiny periodické tabulky prvků (As, Se, Sb, Te, Bi, Ge, Sn, Pb). V současnosti lze stanovovat technikou UV-fotochemického generování těkavých látek i další prvky, které netvoří těkavé hydridy. Například Cd a Hg, které tvoří i jiné sloučeniny než hydridy. Například studené páry rtuti vznikají, neboť rtuť má dostatečnou tenzi atomárních par nad

roztokem. U kadmia není prokázáno, zda se jedná o elementární páry či nanočástice. E. Nováková a spol. generovali se zředěnou kyselinou mravenčí páry Cd, účinnost generování značně vylepšuje přidavek železnatých iontů. [5] Do budoucna se dá očekávat další rozšíření počtu prvků, pro jejichž stanovení budou metody generování těkavých sloučenin využitelné.

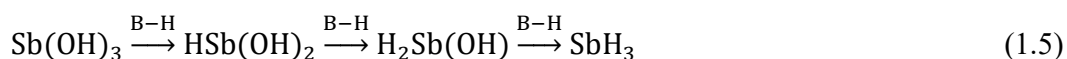
### 2.1.1 Chemické generování těkavých látek

Nejběžnějším způsobem generování hydridů je chemické generování (CHG), které využívá reakce s redukčním činidlem za vzniku těkavého hydridu. Využívá se zejména pro prvky, které ochotně tvoří hydridy (As, Se, Sb, Te, Bi, Ge, Sn, Pb). [6]

Pro správný průběh reakce je zapotřebí kyselé prostředí, které zajišťuje postupný rozklad redukčního činidla – tetrahydridoboritanu sodného: [6]



Tetrahydroboritan sodný je nutno před použitím stabilizovat v NaOH, aby se jeho postupný rozklad zastavil či zpomalil, než dojde k hlavní reakci. Proto je potřeba připravovat redukční činidlo denně čerstvé. Reakce probíhá v nadbytku kyseliny chlorovodíkové, aby i výsledné pH roztoku bylo dostatečně nízké. Potom reakce probíhá s téměř 100 % účinností. Jak je vidět z reakcí (1.1) až (1.4), vznik vodíku při chemickém generování je intenzivní. Z toho důvodu, již není třeba při CHG přidávat atomizační plyn do aparatury. Reakce s analytem probíhá dle následující rovnice (1.5). [7]



Kromě nestálosti redukčního činidla ovlivňuje jeho čistota negativně limity detekce. Tetrahydroboritan sodný je také finančně nákladné a přírodu zatěžující činidlo. Z těchto důvodů je snaha nahradit tuto techniku generování těkavých látek jinou dostatečně citlivou metodou.

### 2.1.2 Elektrochemické generování těkavých sloučenin

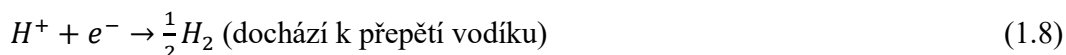
Alternativní technikou je elektrochemické generování hydridů (EcHG), kdy místo chemické reakce s redukčním činidlem vzniká těkavá látka průchodem elektrického proudu

roztokem v generační cele. Oproti chemickému generování má značnou výhodu, že není třeba používat tetrahydridoboritan sodný, u kterého hrozí kontaminace nečistotami. [8]

V této práci byla používána tenkovrstvá průtoková cela, kdy katodový a anodový prostor byly vzájemně odděleny iontově výměnou membránou z Nafionu® 117. [9], [10] Dále by mohla být použita cela tubulární, kdy katoda z porézního skelného uhlíku vyplňuje keramickou porézní trubici oddělující katodový a anodový prostor. [11]

Tenkovrstvá průtoková cela se skládá z katodového prostoru, ve kterém je uložený olovněný drátek sloužící jako katoda. Na katodě probíhá redukce analytu a dochází k vygenerování těkavé látky. Podle volby materiálu katody, lze ovlivnit účinnost elektrochemického generování. Probíhající reakce na katodě jsou zobrazeny v rovnicích (1.6) - (1.10)

Reakce na katodě:



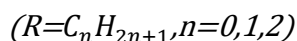
Katoda by měla být inertní, měla by disponovat dostatečně velkým povrchem a neúčastnit se chemických reakcí na svém povrchu. Z tohoto důvodu jsou pro výrobu katody výhodnější vzácné kovy, někdy jsou však vhodnější jiné materiály. [12] Jak je vidět z rovnice (1.8), na povrchu katody dochází právě k přepětí vodíku. Je známo, že účinnost generování klesá s klesajícím přepětím vodíku. Materiálem katody, používaným v této práci, proto bylo olovo. [13] To se nachází v řadě materiálů s klesajícím přepětím vodíku nejvýše:  $Pb > Hg > Ag > Cd > C > Ag > Au > Pt$ . Ačkoli je účinnost generování s olovenou katodou nejvyšší možná, je tento materiál katody nejméně odolný vůči vlivu interferentů. Největší výhodou olovené katody je to, že dokáže redukovat i vyšší oxidační stavy analytu. [12] A porovnání oxidačních stavů antimonu (III) a (V) bylo pro práci stěžejní.

V anodovém prostoru je uložený platinový plíšek sloužící jako anoda. Platina se využívá z důvodů své stálosti v silném oxidačním prostředí. Reakce probíhající na anodě, dle [14] je zapsána rovnicí (1.11):



### 2.1.3 UV – fotochemické generování těkavých sloučenin

Nejmladší alternativní technikou je UV-fotochemické generování těkavých sloučenin (UV-PVG). Je založeno na ozáření roztoku obsahujícího stanovovaný prvek v prostředí fotochemického činidla zářením o vlnových délkách z UV části spektra. Důležitou roli hraje právě fotochemické činidlo, které napomáhá redukci analytu na těkavou látku. Používají se nízkomolekulární organické kyseliny, nejčastěji kyseliny mravenčí, octová, propionová atd. Pro generování antimonu nejlepších výsledků dosahuje kyselina octová, stejně tak se hodí pro generování ostatních hydridotvorných prvků. Kyselina mravenčí se používá jako fotochemické činidlo, více pro Fe, Co a Ni. [15], [16] Pozitivum UV-PVG je právě možnost generovat těkavé látky pro více prvků. Jelikož nevznikají pouze hydridy, jako tomu bylo u CHG a EchG, ale i jiné sloučeniny. Pro prvky Se(VI) a Te(VI) je uváděno, že přítomnost nanočástic TiO<sub>2</sub> v kombinaci s UV zářením zvyšuje účinnost generování těkavých sloučenin. [15], [17] Nicméně skutečný proces UV-PVG není ještě zcela probádaný a je stále předmětem zkoumání. Předpokládá se vznik volných radikálů, které redukují analyt (viz. (1.12) - (1.13)). [18], [19] Dostatečné množství těchto radikálů je získáno pouze tehdy, je-li v reakční směsi přítomna kyselina o dostatečně vysoké koncentraci. Nadbytek organické kyseliny naopak účinnost generování těkavých látek snižuje, pravděpodobně proto, že radikálů je již tolik, že vzniklou těkavou sloučeninu atakují a rozbíjejí. [20]



V závislosti na použitém fotochemickém činidle (CH<sub>3</sub>COOH) lze očekávat tyto těkavé sloučeniny antimonu: SbH<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>SbH<sub>2</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SbH a (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Sb. Bylo zjištěno, že účinnost tvorby těkavých sloučenin antimonu velmi závisí na pH vzorku. K tvorbě SbH<sub>3</sub> dochází v širokém rozmezí pH (1-7), ale se zvyšujícím se mocenstvím antimonu (V) se tvorba hydridu s rostoucím pH významně snižuje. [21]

Nedílnou součástí aparatury pro UV-fotochemické generování je zdroj UV záření. Obvykle se používají střednětlaké či nízkotlaké rtuťové výbojky, produkující elektromagnetické záření, kde nejvyšší intenzitu má vlnová délka je 253,7 nm, která odpovídá rezonanční čáře rtuti. Kolem výbojky je omotaná křemenná kapilára či teflonová hadička o konkrétní délce a průřezu. Výbojka s navinutou reakční cívkou jsou zasazeny ve zdroji a dohromady tvoří UV – reaktor. [22]

Mezi pozitiva UV – fotochemického generování patří ohleduplnost k životnímu prostředí. Potřebné chemikálie jsou šetrné ke svému okolí a nejsou finančně nákladné oproti chemickému generování. Další výhodou je rozšíření využitelnosti i pro jiné než jen hydridotvorné prvky. [23]

#### 2.1.4 Interference v technice generování těkavých sloučenin

Rozlišují se dva druhy interferencí ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií: spektrální a nespektrální. Spektrální interference jsou způsobeny absorpcí primárního záření atomy jiných prvků, než jsou volné atomy sledovaného prvku, nebo molekulami, popř. jejich fragmenty.

Nespektrální interference, které pozorujeme při technice generování, se dělí na interference v kapalně a plynné fázi. Interference v kapalně fázi často způsobují složky matrice, jelikož přítomné látky jsou přítomny v nadbytku. K potlačení lze využít naředění vzorku či maskovací činidla. Naopak interference v plynné fázi se objevují při transportu do atomizátoru či přímo v něm. Způsobují je další těkavé látky, které vznikají jako konkurující látky našemu hydridu antimonu. [6]

Interference v technice UV – fotochemického generování nejsou zcela popsány. Zatím se technika jeví méně náchylná oproti CHG.[15], [23] Interference nejhojněji způsobují kationty přechodných a vzácných kovů, ostatní hydridotvorné prvky nebo anionty minerálních kyselin a jejich soli. [16], [20], [23], [24] Tyto interference byly zkoumané v této práci.

## 2.2 Detekce těkavých sloučenin metodami atomové spektrometrie

Tato kapitola je věnovaná různým druhům detekce, které lze spojit s generováním těkavých sloučenin. Nejčastější je detekce atomovým absorpčním spektrometrem (AAS). [25] Nižších limitů detekce by mělo být možné dosáhnout spojením s atomovou fluorescenční spektrometrií (AFS). [26] Další možností je spojení generování s ICP-AES,



kde jako detektor využíváme atomový emisní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem sloužícím k atomizaci a excitaci. [27] Citlivější, ale značně nákladné spojení je s ICP – MS, jako detektor je využíván hmotnostní spektrometr. [28] V ICP je vzorek obsahující stanovovaný analyt zaváděn do nebulizátoru a poté do plazmatu, který je stíněný proudem argonu. [29]

K atomizaci těkavých sloučenin se u AAS nejčastěji využívá křemenný atomizátor (QTA) či multiatomizátor (MMQTA). Další možností je zavádění těkavé sloučeniny do grafitové kyvety, kde dochází k záchytu sledovaného prvku po určitou dobu generování a poté vlivem vysokých teplot dochází k atomizaci (in situ ET-AAS). V případě atomového fluorescenčního spektrometru se využívá k atomizaci miniaturizovaný difúzní plamen (MDF) nebo vodíkovo – kyslíkový inertním plynem stíněný mikroplamen v křemenné trubici (FIGS).

V této diplomové práci bylo využíváno spojení QTA-AAS a AFS s atomizací v MDF.

### 2.2.1 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je optická metoda založená na měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků. Když dojde k absorpci elektromagnetického záření volnými atomy analytu v plynném skupenství, dojde k pohlcení fotonů určité vlnové délky (charakteristické pro každý prvek) ze zdroje záření a atomy tohoto prvku přejdou ze základního stavu do vzbuzeného. Pro atomovou absorpci platí Lambertův-Beerův zákon (1.14):

$$A = -\log \frac{\Phi}{\Phi_0} = \chi \cdot N \cdot l \quad (1.14)$$

kde  $\Phi$  je tok záření po absorpci,  $\Phi_0$  je tok vstupujícího monochromatického záření,  $\chi$  je absorpční koeficient pro daný elektronový přechod,  $N$  počet volných atomů v základním stavu v daném objemu a  $l$  je délka absorpčního prostředí. Hodnota absorbance  $A$  odpovídá zeslabení primárního záření  $\Phi_0$  při konstantní tloušťce absorbujícího prostředí  $l$  a při daném absorpčním koeficientu  $\chi$ , je tedy funkcí koncentrace analytu [29].

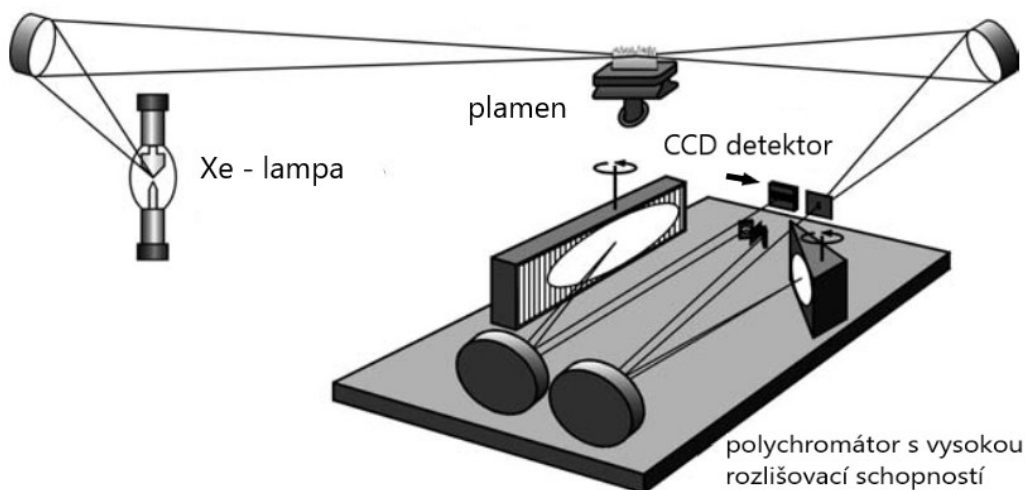
#### *Experimentální uspořádání atomového absorpčního spektrometru:*

AAS se skládá z několika hlavních součástí. První součástí spektrometru je zdroj záření. Nejčastěji používaný zdroj záření je výbojka s dutou katodou (HCL), která emituje čárové spektrum prvku, ze kterého je katoda zhotovena. Dále jsou využívány výbojky s vysokou září

(tzv. Superlampy) nebo bezelektrodové výbojky (EDL). Nejjednodušším prostředím pro atomizaci je plamen (F-AAS). Do úzké štěrby je vhnána směs paliva a oxidantu. Jako palivo se využívá acetylen a jako oxidant vzduch nebo oxid dusný. Jiné vhodné prostředí pro atomizaci je elektrotermický atomizátor (ET-AAS) nebo křemenný atomizátor (QTA-AAS), tento způsob atomizace je popsán v kap. 2.3.2. Za atomizátorem následuje monochromátor, který zajišťuje dostatečnou izolaci záření vhodné vlnové délky pro stanovovaný prvek. K detekci toku  $\Phi$  se využívá fotonásobič.

## 2.2.2 Atomová absorpční spektrometrie s vysokou rozlišovací schopností

HR-CS-AAS neboli atomová absorpční spektrometrie s vysokou rozlišovací schopností je novější verze AAS. Hlavním rozdílem oproti klasické AAS je použití pouze jednoho zdroje polychromatického záření, jedná se o kontinuální zdroj, xenonovou výbojku s krátkým obloukem s velmi intenzivně zářící částí výboje pracující za vysokého tlaku (tzv. hot-spot režim), který umožňuje stanovení všech prvků jednotlivě, až se 100× vyšší intenzitou primárního elektromagnetického záření než u HCL. [30] V kombinaci s tímto zdrojem je nezbytné použití echelle polychromátoru s vysokou rozlišovací schopností a detektoru diodového pole (viz. obr. 2.1). [31]



Obr.2.1 Instrumentální uspořádání HR-CS-AAS, převzato z [31] a upraveno

Atomová absorpční spektrometrie s vysokou rozlišovací schopností poskytuje vyšší citlivost stanovení a zároveň má možnost uživatelské korekce nespecifické absorpce strukturovaného pozadí. [31] Jako atomizační prostředí mohou být využity i jiné techniky atomizace. V této práci bylo využíváno spojení křemenného atomizátoru s atomovým

absorpčním spektrometrem s vysokou rozlišovací schopností ContrAA 700. Měřicí paprsek tohoto přístroje prochází dvěma atomizačními prostory, pro ET-AAS i F-AAS / QTA-AAS. [30]

### 2.2.3 Atomová fluorescenční spektrometrie

Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) je rovněž optickou metodou, která je založena na absorpci záření z primárního zdroje. Opět dochází k pohlcení fotonů určité energie (vlnové délky) charakteristické pro sledovaný prvek a jeho atomy přechází do excitovaného stavu. Doba, kdy se atom nachází ve vzbuzeném stavu je velmi krátká a atom se pomocí zářivého nebo nezářivého přechodu vrací zpět do základního energetického stavu. Pro AFS je důležitý zářivý přechod, kdy intenzita uvolněného záření je přímo úměrná množství atomů prvku v jednotce objemu. AFS má velkou selektivitu i citlivost, proto patří k významným spektrometrickým metodám.

#### *Experimentální uspořádání atomového fluorescenčního spektrometru:*

AFS má podobné uspořádání jako AAS, skládá se ze zdroje primárního záření, atomizátoru, optických prvků a detektoru. Oproti AAS je fluorescenční záření zpravidla detegováno kolmo na paprsek primárního záření. Jako zdroje záření jsou nejčastěji využívány výbojky s dutou katodou (HCL), superlampy (výbojky s vysokou září) nebo bezelektrodové výbojky (EDL). V této práci byla použita výbojka s vysokou září pro antimon. Tato výbojka využívá více elektrod, dochází k pomocnému výboji, který zvyšuje intenzitu produkovaného záření. Oproti výbojkám s dutou katodou se vyznačují lepšími limity detekce a vyšší citlivostí. [29] Jako atomizátor bývá nejvíce využíván miniaturní difúzní plamen, podrobněji je uvedeno v kap. 2.3.1. Dalšími možnostmi jsou atomizace v inertním plynu stíněném plamínku v křemenné trubici (FIGS) [32], [33], či argonová nebo heliová plazmata s dielektrickou bariérou (DBD). [34], [35], [36] K selekci vlnové délky se využívají monochromátory nebo vhodné filtry. Pro detekci záření se používá citlivý fotonásobič, který zachytí i slabé emisní toky. [14]

## 2.3 Atomizace a atomizátory v metodách atomové spektrometrie

Během procesu generování těkavých látek vznikají nejčastěji hydridy stanovovaného prvku, ty musí být převedeny na volné atomy. K tomuto procesu dochází, právě v atomizačním prostředí. Vzniklý hydrid je přiváděn nosným plynem do separátoru fází, kdy

dojde k oddělení kapalně fáze od plynné. Ta pokračuje do atomizátoru, zde může být přiváděn vodík, záleží na typu generování těkavých látek. Vodík je k atomizaci zapotřebí vždy, neboť hydridy jsou atomizovány vodíkovými radikály. Nároky, které jsou kladeny na ideální atomizátor jsou následující: kompletní přeměna hydridu analytu na volné atomy, dostatečně dlouhá doba setrvání volných atomů v atomizačním prostředí a neměly by probíhat žádné reakce s volnými atomy. [37] Atomizátor charakterizuje především citlivost kalibrace a šum linie signálu. [38]

Jak již bylo zmíněno v předchozích kapitolách, atomizace vzorku se provádí v plamenu, elektrotermicky nebo v křemenných atomizátorech. Křemenný atomizátor bude popsán detailněji v kap. 2.3.2.

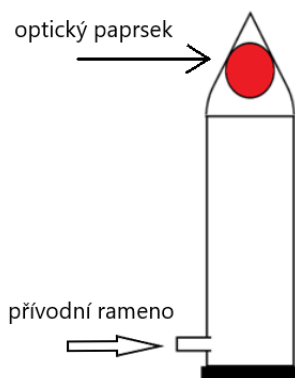
Nejčastější atomizační technikou je plamen. Do úzké štěrbině je přiváděna směs plynů, skládá se z paliva a oxidovadla. Jako palivo je používán acetylen, jako oxidovadlo je používán vzduch nebo oxid dusný. V plamenové atomizaci je vzorek obvykle přiváděn v kapalně fázi a je pomocí zmlžovače převáděn na aerosol. Nevýhodou této atomizační techniky je právě nízká účinnost zmlžování roztoku vzorku.

Elektrotermická atomizace probíhá v odporově vyhřívané kyvetě, nejčastěji je vyrobena z grafitu. Do kyvety je dávkován malý objem obvykle kapalného vzorku. Vzorek je atomizován postupným ohřevem kyvety průchodem elektrického proudu, volí se teplotní program, který zajišťuje nejlepší podmínky pro vznik volných atomů analytu. Teplotní program je rozdělen do čtyř kroků: vysoušení rozpouštědla, pyrolýza, vlastní atomizace a čištění kyvety. Vše se děje v proudu inertního plynu – argonu. [4] Elektrotermická atomizace je značně zatížena interferencemi matrice, často vyžaduje použití modifikátorů matrice. [39]

### 2.3.1 Miniaturní difúzní plamen

V atomové fluorescenční spektrometrii je nejvíce využívána atomizace v miniaturním difúzním plamenu (viz. obr. 2.2), toto spojení bylo využito i v této práci.

Miniaturní difúzní plamen má velmi jednoduchou stavbu, skládá se z postranního přívodního ramene, kudy je přiváděna vzniklá těkavá látka v prostředí nosného a atomizačního plynu. Přívodní rameno ústí v křemenné trubici o průměru obvykle 3 – 7 mm, kde hoří argon – vodíkový plamen. [38]



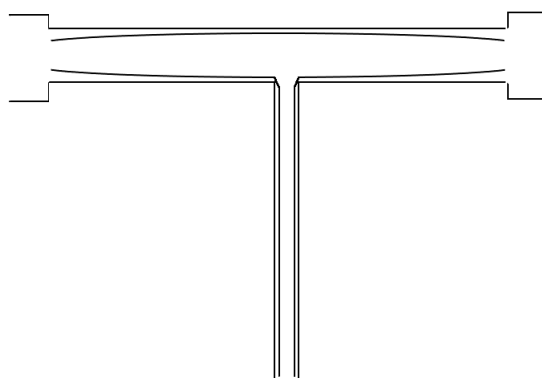
Obr. 2.2 Miniaturní difúzní plamen

Rozložení teplot v plamenu je nerovnoměrné, nejvyšších teplot dosahuje plamen ve vnějších vrstvách. Tento horký štít zabraňuje unikání vodíkových radikálů a zároveň je drží uvnitř plamene oproti klasickému QTA, kde dochází na okrajích k znatelným ztrátám vodíkových radikálů. Vysoká koncentrace vodíkových radikálů by mohla být odpovědí na vyšší odolnost MDF vůči rušivému vlivu interferencí. [38]

### 2.3.2 Křemenný atomizátor

V atomové absorpční spektrometrii je naopak především využíván křemenný atomizátor (viz. obr. 2.3.).

Má tvar T – trubice s horizontálním optickým ramenem v ose optické cesty spektrometru. Opět přivodním ramenem je spolu s nosným a atomizačním plynem vnášena těkává látka do optického ramena. Křemenný atomizátor bývá externě vyhříván odporovou píčkou v rozmezí teplot 700 – 1100 °C. Citlivost QTA je ovlivněna několika parametry: celkový průtok a identita plynů, teplota, konstrukce trubice a její vnitřní stěny, přívod kyslíku. [38]



Obr. 2.3. Externě vyhříváný křemenný atomizátor

Proces atomizace v QTA není termickým procesem, neboť volné atomy jsou za daných teplot termicky zakázány. Pro proces atomizace je důležité, aby byl přítomen vodík i kyslík. [39] Ve středu optického ramene se tvoří oblak vodíkových radikálů, na okrajích optického ramene v praxi volné atomy zanikají reakcí s okolním prostředím. Z tohoto důvodu byl křemenný atomizátor vylepšen na dvouplášťový multiatomizátor (MMQTA). [38]

## 2.4 Antimon a jeho biologický význam

Antimon (latinsky stibium) je stříbrolesklý polokov stojící v elektrochemické řadě kovů až za vodíkem, proto se rozpouští až působením silných minerálních kyselin. Antimon je známý lidstvu již od starověku, v přírodě se vyskytuje ve čtyřech mocenstvích (-III), (0), (III) a (V). Sb se vyskytuje v zemské kůře poměrně vzácně, hlavní rudou antimonu je antimonit ( $\text{Sb}_2\text{S}_3$ ). [40]

Antimon se řadí mezi těžké kovy, jež mají negativní dopad na životní prostředí a působí jeho znečištění. Antimon se usazuje jak v půdě, sedimentech a ovzduší, tak i v živočišných tkáních a rostlinách. [21] V současnosti se svět nezabývá pouze jeho znečištěním, ale snaží se předcházet znečištění jako takovému. V podobě získání dostatečně citlivých výsledků stanovení prvků i metodami, které jsou v souladu s tzv. zelenou analytickou chemií. Například Eduardo Lima a spol. spojily dávkové a průtokové uspořádání (tzv. flow - batch FBA) s HG-AFS a vytvořili tak citlivou metodu pro stanovení specií antimonu ve vodách. Tato metoda se pyšní vysokým výkonem dávkování a snížením množství odpadu a spotřeby vzorku a činidla. [26]

*Příklady konkrétních problémů, kde antimon hraje klíčovou roli:*

V současnosti je antimon studován v souvislosti s léčbou leishmaniózy. Jedná se o zánětlivé onemocnění, kterým trpí lidé v tropických oblastech. Ročně přibývá až 1,5 milionu nemocných. Vývojem léku se zabývá Gerffeson S. dos Santos a kol., účinnou složkou léku je právě  $\text{Sb}^{5+}$ . Naopak  $\text{Sb}^{3+}$ , který je nejméně 10× toxičtější než antimoničný ion, se často vyskytuje jako nežádoucí složka léku. [14], [41]

Dětské temperové a kvašové barvy obsahují antimon a arsen, tato skutečnost je dalším důvodem pro vyvíjení citlivé a šetrné metody pro jejich stanovení. Tyto barvy obsahují velmi malé koncentrace těchto prvků, nicméně nebezpečné je právě jejich opakované působení na dětskou kůži či gastrointestinální intoxikace. Množství těžkých kovů v temperových

a kvašových barvách, nejrůznějších výrobců se věnuje Dayara Virginia Avila a spol., kteří spojili techniku generování s atomovou fluorescenční spektrometrií. [42]

Jian Zhang se zabývá stanovením těžkých kovů (Cd, Pb, Tl, Hg, As, Sb, Cr, Ni a Mn) v čajových lístcích a ve vzorcích půdy. Tato studie by mohla poskytnout důležitý základ pro pochopení původu a zmírnění potenciálních rizik přítomnosti těžkých kovů v čaji. [43]

V italském Turíně se nachází spalovna odpadu, která má negativní vliv na ovzduší kolem města. Pro snížení znečišťování životního prostředí byla do spalovny pořízena nová zařízení, která mají za úkol snížit množství těžkých kovů (konkrétně As, Be, Cd, Co, Cr, Cu, Hg, Ir, Mn, Ni, Pd, Pt, Rh, Sb, Sn, Tl, V, Zn), které se dostávají do okolního ovzduší. Tyto prvky byly stanovovány v moči a krvi vybrané části populace v Turíně. [44]

Uvedené práce jsou pouze ukázkou toho, že vyvíjením dostatečně citlivých metod stanovení pro antimon a jiné těžké kovy se zabývají lidé z celého světa, má smysl se tím zabývat, a je potřeba jim věnovat pozornost.

## 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1 INSTRUMENTACE

Pro experimenty byly použity tyto přístroje a materiál:

- atomový fluorescenční spektrometr PSA Millenium Excalibur (PS Analytical, UK)
  - Sb - Superlampa (Photron, Austrálie)
  - skleněný separátor fází
  - digitální průtokoměry typu mass flow controller (Cole – Parmer, USA) k měření rychlosti průtoku plynu v rozsahu 0 - 200 ml min<sup>-1</sup>
  - čerpací a spojovací hadičky (TYGON<sup>®</sup>, USA) o různých vnitřních průměrech
- atomový absorpční spektrometr s vysokou rozlišovací schopností ContrAA 700 (Analytik Jena, Německo)
  - s kontinuálním zdrojem (Xe lampa), pro detekci byla použita vlnová délka 217,5815 nm
  - použit byl křemenný atomizátor (QTA) vyhříváný na 950 °C s integrovaným separátorem fází s nuceným odtažením
  - digitální průtokoměry typu mass flow controller (Cole – Parmer, USA) k měření rychlosti průtoku plynu v rozsahu 0 - 500 ml min<sup>-1</sup>
  - čerpací a spojovací hadičky (TYGON<sup>®</sup>, USA) o různých vnitřních průměrech
- reakční cívka pro CHG = PTFE kapilára o délce 1570 mm a vnitřním průměru 0,8 mm (PS Analytical, UK), vnitřní objem 0,79 ml
- průtoková plexisklová elektrochemická cela vlastní výroby s katodovým i anodovým prostorem stejných rozměrů (4×3×100 mm), elektrody: katoda – olovený drát (průměr 2 mm, aktivní povrch 628 mm<sup>2</sup>); anoda – platinový plíšek (aktivní povrch 350 mm<sup>2</sup>); iontově vodivá membrána Nafion<sup>®</sup> 117 (Sigma-Aldrich, USA)
- laboratorní programovatelný lineární zdroj konstantního proudu (M TECH, Taiwan)
- UV – fotochemický reaktor vlastní výroby, nízkotlaká rtuťová UV výbojka (délka 610 mm, 20 W, USHIO, Japonsko) s navinutou PTFE kapilárou o délce 2,5 m a vnitřním průměrem 1,0 mm
- Teflonové těsnicí pásy (100% PTFE, 19 × 0,2 mm a 12 × 0,1 mm)



## 3.2 CHEMIKÁLIE A ROZTOKY

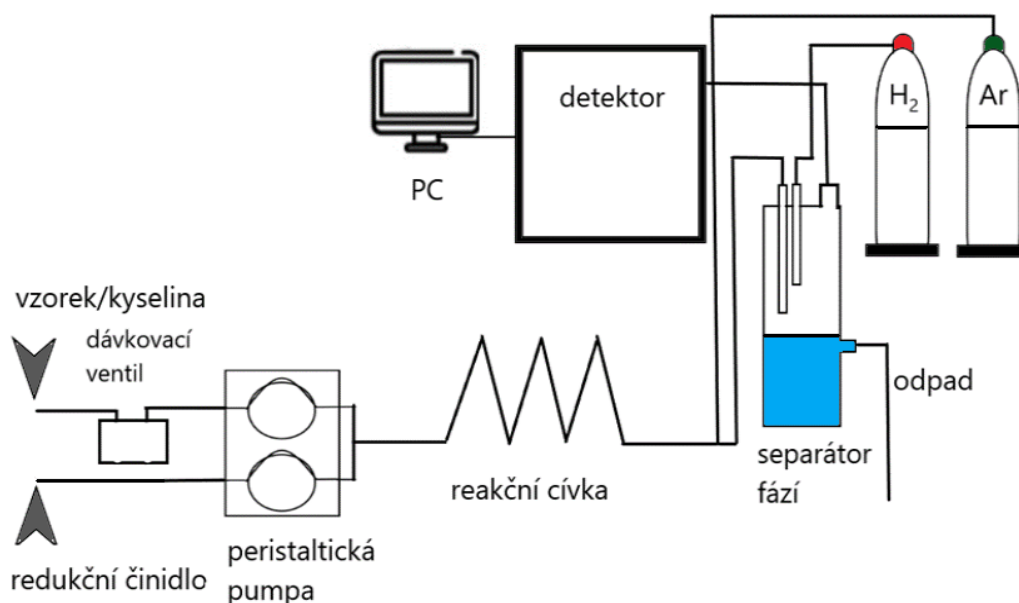
- Deionizovaná voda byla získána pomocí zařízení Milli Q<sub>PLUS</sub> (Millipore, USA) použita byla k přípravě a ředění všech roztoků
- Standardní roztoky  $\text{Sb}^{3+}$  a  $\text{Sb}^{5+}$  byly připraveny z pevného  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (99,995%, Sigma - Aldrich, USA) a  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  (99,99%, Sigma – Aldrich, USA).
  - a. Příprava standardních roztoků  $\text{Sb}^{3+}$  byla provedena z bílého prášku  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , který byl rozpuštěn v  $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  kyselině chlorovodíkové za horka.
  - b. Standardní roztok  $\text{Sb}^{5+}$  byl připraven rozpuštěním nažloutlého prášku  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  v čistém 46% NaOH bez uhličitánů, rovněž za horka.
- Pro elektrochemické generování byly použity na přípravu roztoků elektrolytů:
  - 37% HCl čistoty Suprapure (Merck, Německo)  $\rightarrow 0,75 \text{ mol dm}^{-3}$
  - 96%  $\text{H}_2\text{SO}_4$  čistoty Suprapure (Merck, Německo)  $\rightarrow 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$
- UV - fotochemické generování:
  - 98,8% HCOOH čistoty Suprapure (Merck, Německo)
  - >99%  $\text{CH}_3\text{COOH}$  čistoty Suprapure (Merck, Německo)  $\rightarrow 35 \text{ obj. } \%$
- chemické generování
  - 99%  $\text{NaBH}_4$  (Sigma – Aldrich, USA)  $\rightarrow 1,5 \text{ hm. } \%$  (v roztoku stabilizován NaOH o koncentraci  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ )
  - pevný NaOH čistoty Suprapure (Merck, Německo)
  - 37% HCl čistoty Suprapure (Merck, Německo)  $\rightarrow 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$
- Nosný plyn = argon čistoty 4.8 (Linde, Česká republika).
- Atomizační plyn = vodík čistoty 3.0 (Linde, Česká republika).
- Sušící plyn = dusík čistoty 4.0 (Linde, Česká republika).
- Interferenční studie
  - $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Sigma – Aldrich, USA)
  - $\text{FeSO}_4$  (LaChema, Brno)
  - NaCl (Merck, Německo)
  - $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  (Sigma – Aldrich, USA)
  - $\text{As}_2\text{O}_3$  (Sigma – Aldrich, USA)
  - $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (Chemapol, ČR)
  - $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaNO}_2$  (LaChema, Brno)
  - Acetonitril, L-cystein, merkptoethanol (Sigma – Aldrich, USA)

### 3.3 Experimentální uspořádání

#### 3.3.1 Aparatura pro chemické generování těkavých sloučenin antimonu

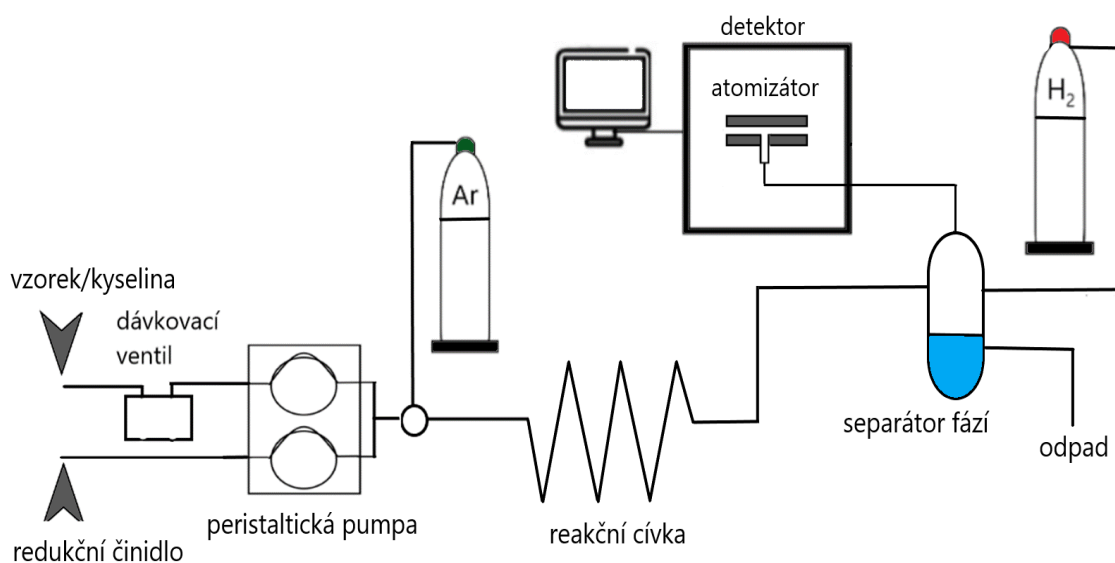
Chemické generování těkavých sloučenin antimonu bylo využito nejprve ve spojení s atomovým fluorescenčním spektrometrem PSA (obr. 3.1). Poté byl jako detektor použit atomový absorpční spektrometr s vysokou rozlišovací schopností ContrAA 700, kde pro atomizaci byl použit křemenný atomizátor vyhřívaný na teplotu 950 °C (obr. 3.2). Měření probíhalo v módu FIA jak s AFS, tak i ve spojení s AAS.

Ve spojení s atomovým fluorescenčním spektrometrem (obr. 3.1) byl vzorek dávkován po dobu 30 s do proudu nosné kapaliny, tedy roztoku o koncentraci kyseliny chlorovodíkové  $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$ , kapalina byla poháněna peristaltickými pumpami o konstantní rychlosti  $2,3 \text{ ml min}^{-1}$ . Před reakční cívkou docházelo k mísení nosné kapaliny se vzorkem a redukčním činidlem o koncentraci 1,5 hm. %, který bylo nutno stabilizovat v  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH. Poté vzorek pokračoval do skleněného separátoru fází, kde docházelo k oddělení kapalně matrice od plynné směsi. Plynná fáze společně s nosným plynem – argonem, jehož průtok byl  $180 \text{ ml min}^{-1}$  a vodíkem, který měl průtok  $40 \text{ ml min}^{-1}$ , pokračovala do atomizátoru. Jako zdroj záření byla použita antimonová Superlampa.



Obr. 3.1: Schéma aparatury pro chemické generování těkavých sloučenin antimonu s detekcí AFS

Ve spojení s atomovým absorpčním spektrometrem s vysokou rozlišovací schopností (obr. 3.2) byl vzorek dávkován do proudu kyseliny chlorovodíkové o koncentraci  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ . Vzorek byl dávkován po dobu 25 s a konstantní rychlost čerpání kapaliny byla nastavena na  $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ . Před reakční cívku bylo zavedeno redukční činidlo tetrahydroboritan sodný o koncentraci 1,75 hm. %, rovněž stabilizovaný v  $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$  NaOH. Společně s redukčním činidlem a nosným plynem, jehož průtok byl  $110 \text{ ml min}^{-1}$ , byl vzorek unášen do reakční cívky. Vzniklá těkavá látka pokračovala do separátoru fází s nuceným odtahem. Zde byla kapalná matrice oddělena od plynné směsi. Plynná fáze byla unášena argonem a vodíkem, který byl přidáván do separátoru fází s průtokem  $30 \text{ ml min}^{-1}$ , do křemenného atomizátoru vyhřívaného na  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , kde došlo k detekci Sb. Z kontinua spektra xenonové výbojky bylo pro vyhodnocování použito elektromagnetické záření vlnové délky  $217,5815 \text{ nm}$ .



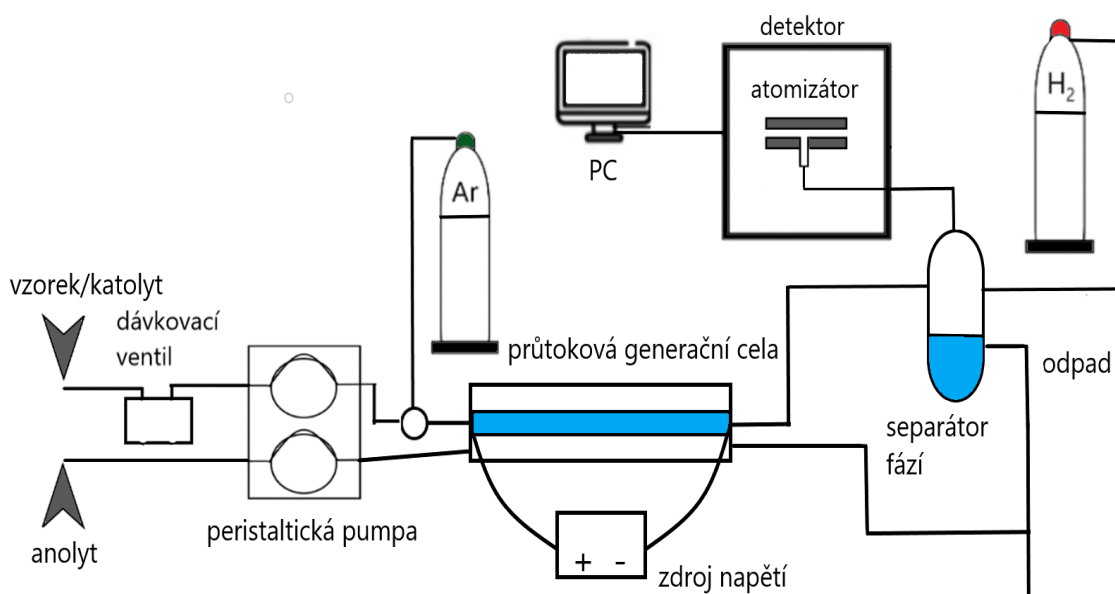
Obr. 3.2: Schéma aparatury pro chemické generování těkavých sloučenin antimonu s detekcí AAS

### 3.3.2 Aparatura pro elektrochemické generování těkavých sloučenin antimonu

Níže uvedené schéma aparatury na obr. 3.3 bylo použito v režimu FIA pro elektrochemické generování těkavých sloučenin antimonu ve spojení s ContrAA 700 za stejných podmínek detekce jako v případě CHG.

Vzorek byl dávkován do proudu katodového roztoku (katolytu), kterým byla kyselina chlorovodíková o koncentraci  $0,75 \text{ mol dm}^{-3}$ . Vzorek byl nasáván přes trojcestný ventil

pomocí peristaltické pumpy průtokovou rychlostí  $5,25 \text{ ml min}^{-1}$  po dobu 30 s. K vzorku v katolytu byl přidáván nosný plyn průtokovou rychlostí  $120 \text{ ml min}^{-1}$  do průtokové generační cely. Nosný plyn napomáhá rychlejšímu uvolňování vygenerovaného hydridu z povrchu katody a jeho rychlejšímu přenosu do separátoru fází, z toho důvodu je zaváděn před elektrochemickou celou. Do průtokové generační cely je zvlášť přiváděn anodový roztok (anolyt), kterým je kyselina sírová o koncentraci  $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$ , a rovněž z ní samostatně odváděn do odpadu. Elektrochemická cela byla připojena k programovatelnému zdroji konstantního elektrického proudu o velikosti 1,4 A. Těkavé látky byly následně odděleny od kapalné matrice v separátoru fází s nuceným odtahem. Vzniklé hydridy byly transportovány společně s argonem a vodíkem, jehož průtoková rychlost byla  $40 \text{ ml min}^{-1}$ , do křemenného atomizátoru, vyhřívaného na  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , kde následně došlo k detekci Sb.

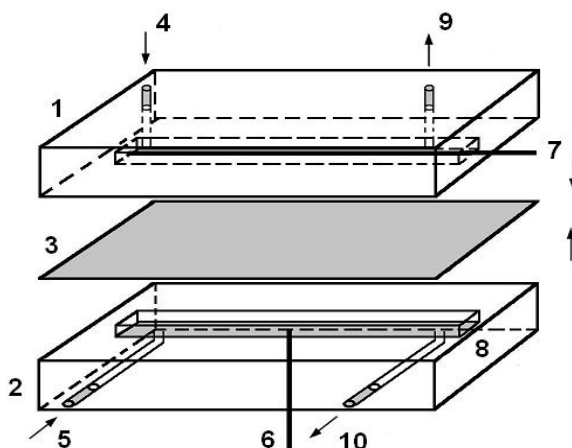


Obr. 3.3: Schéma aparatury pro elektrochemické generování těkavých sloučenin antimonu ve spojení s detekcí AAS

### 3.3.2.1 Průtoková generační cela

Pro elektrochemické generování hydridů antimonu byla použita tenkovrstvá průtoková cela, která byla zhotovena v laboratoři. Její schéma můžete vidět na obr. 3.4. Cela byla vyrobena ze dvou kusů plexiskla. Přičemž v prvním kusu plexiskla byl zhotoven žlábek, který tvořil katodový prostor, kde byl uložen olovněný drátek jako katoda. Plocha elektrody byla  $628 \text{ mm}^2$ . V druhém plexiskle byl také vyfrézován žlábek pro platinový plíšek, který sloužil jako anoda. Povrch této elektrody byl cca  $350 \text{ mm}^2$ . Iontově výměnná membrána

z Nafionu® 117 oddělovala katodový a anodový prostor v cele. Teflonové těsnění utěsňovalo jednotlivé elektrodové prostory a plexiskla byla spojena vzájemně šrouby.



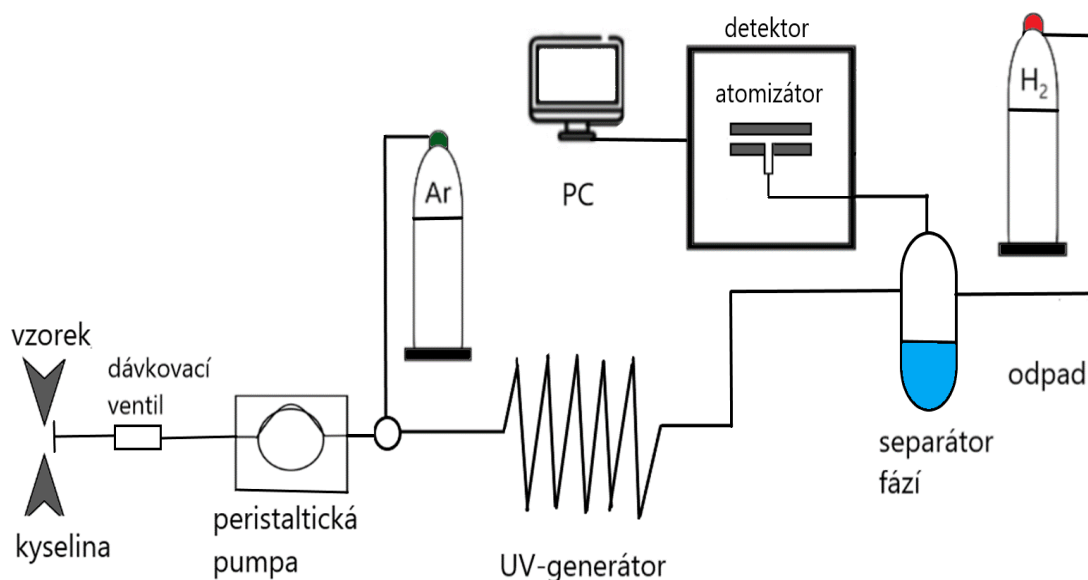
Obr.3.4.: Schéma tenkovrstvé průtokové cely [45]

*1 – katodový blok, 2 – anodový blok, 3 – Nafionová membrána, 4 – přívod katolytu, 5 – přívod anolytu, 6 – anoda, 7 – katoda, 8 – anodový prostor, 9 – odvod do separátoru fází, 10 – odvod do odpadu*

### 3.3.3 Aparatura pro UV – fotochemické generování těkavých sloučenin antimonu

Níže uvedené schéma aparatury na obr. 3.4 bylo použito pro UV – fotochemické generování těkavých sloučenin antimonu ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií. Vzorek připravený v kyselině octové byl dávkován pomocí trojcestného ventilu po dobu 45 s do proudu roztoku nízkomolekulární organické kyseliny –  $\text{CH}_3\text{COOH}$  o koncentraci 35 obj. %. Vzorek musel mít vždy požadované pH, a to pH, co nejbližší připravené 35 obj. % kyselině octové, tedy přibližně 1,60. Roztok byl kontinuálně čerpán rychlostí  $5,25 \text{ ml min}^{-1}$  pomocí peristaltické pumpy. Před UV – reaktor byl přiváděn nosný plyn průtokovou rychlostí  $220 \text{ ml min}^{-1}$ . Následoval UV – reaktor, který se skládal ze zdroje záření, napájecího zdroje a reakční cívky. Jako zdroj záření byla použita nízkotlaká rtuťová UV výbojka o délce 610 mm a výkonu 20 W. Kolem této výbojky byla těsně navinutá PTFE kapilára o délce 2,5 m. Výbojka i s reakční cívkou byla zasazena do napájecího zdroje, který byl svrchu zakryt deskou potaženou alobalem. Tato izolace sloužila především jako ochrana proti UV záření. Vygenerovaná těkavá látka byla transportována do separátoru fází s nuceným odtahem, kam byl přiváděn vodík o průtokové rychlosti  $60 \text{ ml min}^{-1}$ . Zde byla

oddělena kapalná část od plynné a plynná směs pokračovala do křemenného atomizátoru vyhřívaného na 950 °C, kde došlo k detekci Sb.



Obr. 3.4: Schéma aparatury pro UV - fotochemické generování těkavých sloučenin antimonu ve spojení s detekcí AAS

### 3.4 Statistické vyhodnocení výsledků

Z výsledků, které byly získány opakovaným měřením, se odhad střední hodnoty vypočítal jako medián a odhad variability v podobě směrodatné odchylky výběru.

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

Charakteristikou relativní hodnoty náhodné chyby je relativní směrodatná odchylka (%).

Relativní směrodatnou odchylkou byla vyjádřena opakovatelnost měření (za stejných pracovních podmínek byla změřena série 10 výsledků stejného vzorku).

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

V grafech jsou vyneseny hodnoty výšky píku a plochy píku, směrodatné odchylky jsou v grafech vyznačeny pomocí chybových úseček, jejichž středem je bod s hodnotou mediánu.

Limit detekce, limit stanovitelnosti, lineární dynamický rozsah a opakovatelnost byly určeny pro každou metodu generování těkavých sloučenin dle následujících postupů:

Limit detekce (LOD) a limit stanovitelnosti (LOQ) byly získány jako desetkrát za sebou změřené signály pro nejnižší možnou koncentraci analytu ve vzorku, při které byla zaznamenána odezva přístroje.

Limit detekce (LOD) je nejmenší koncentrace, při které můžeme spolehlivě potvrdit přítomnost analytu ve vzorku.

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

kde  $\bar{x}$  je průměr hodnot signálu deseti měření,  $s$  je směrodatná odchylka,  $a$  je směrnice kalibrační přímky.

Limit stanovitelnosti (LOQ) označuje nejmenší koncentraci analytu ve vzorku, kterou je možno použitou metodou stanovit s přijatelnou přesností

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

kde LOD označuje limit detekce.

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

V této kapitole jsou popsány výsledky tří metod generování těkavých sloučenin antimonu a dvou detekčních technik ve spojení s konkrétní metodou generování. V první řadě byly vždy získány pro každou metodu generování optimální pracovní podmínky. Při těchto vhodných podmínkách byly změřeny kalibrační závislosti pro ionty antimonité a ionty antimoničné.

Stěžejní část diplomové práce byla věnována UV-fotochemickému generování těkavých sloučenin antimonu, kde byla provedena podrobnější optimalizace podmínek, byly změřeny kalibrační závislosti obou iontů antimonu a v neposlední řadě byla provedena interferenční studie.

### 4.1 CHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN ANTIMONU

Chemické generování těkavých sloučenin antimonu bylo provedeno jak s detekcí AFS, tak i s AAS detekcí. Nejprve byly optimalizovány podmínky pro obě detekční techniky a následně byly změřeny kalibrační závislosti. Nakonec byly získány základní charakteristiky stanovení obou analytů. Experimenty probíhaly v režimu FIA.

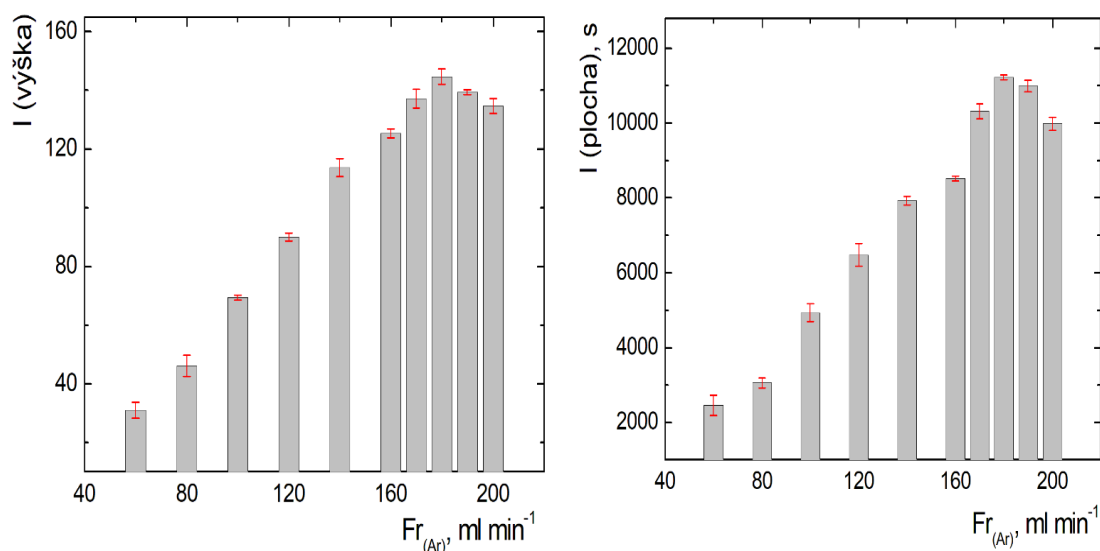
### 4.2 CHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN Sb - AFS

Pro optimalizaci pracovních podmínek byl používán po celou dobu práce roztok  $\text{Sb}^{3+}$ , a to z důvodů vyššího signálu a snadnější přípravy zásobních roztoků oproti  $\text{Sb}^{5+}$ .

#### 4.2.1 Vliv průtokové rychlosti argonu

Jako první byla provedena optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu. Závislost intenzity fluorescence na průtokové rychlosti argonu (jak z výšky píku, tak plochy píku) je znázorněna na obr. 4.1. Průtok argonu byl měněn v rozmezí  $50 - 200 \text{ ml min}^{-1}$ .





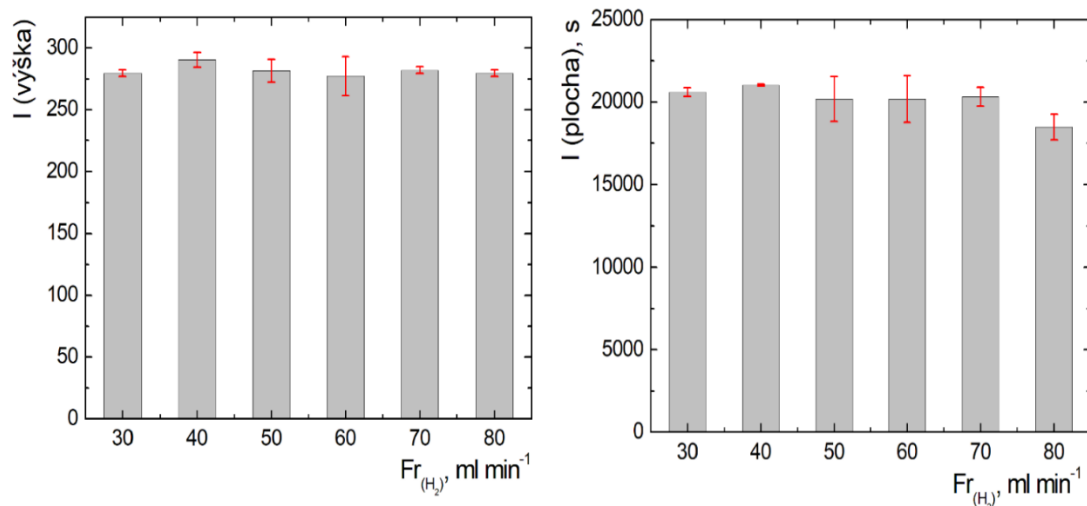
Obr. 4.1: Závislost intenzity fluorescence pro  $\text{Sb}^{3+}$  na průtokové rychlosti argonu

$c_{\text{Sb}^{3+}} = 0,5 \text{ ppb}$ ,  $Fr_{(\text{H}_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $c_{(\text{HCl})} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $w_{(\text{NaBH}_4)} = 0,7 \text{ hm. \%}$ , citlivost 100

Z grafů (obr. 4.1) je patrné, že nejvyšší hodnoty signálu je dosaženo při průtokové rychlosti argonu  $180 \text{ ml min}^{-1}$ . Při nižších průtokových rychlostech argonu jsou nízké hodnoty signálu způsobeny nedostatečným stíněním atomů Sb od okolního vzdušného kyslíku. Z toho důvodu vodíkové radikály a atomy Sb zanikají. Při vyšších průtocích nosného plynu dochází k naředění a příliš rychlému transportu atomů antimonu z optické cesty a citlivost stanovení klesá.

#### 4.2.2 Vliv průtokové rychlosti vodíku

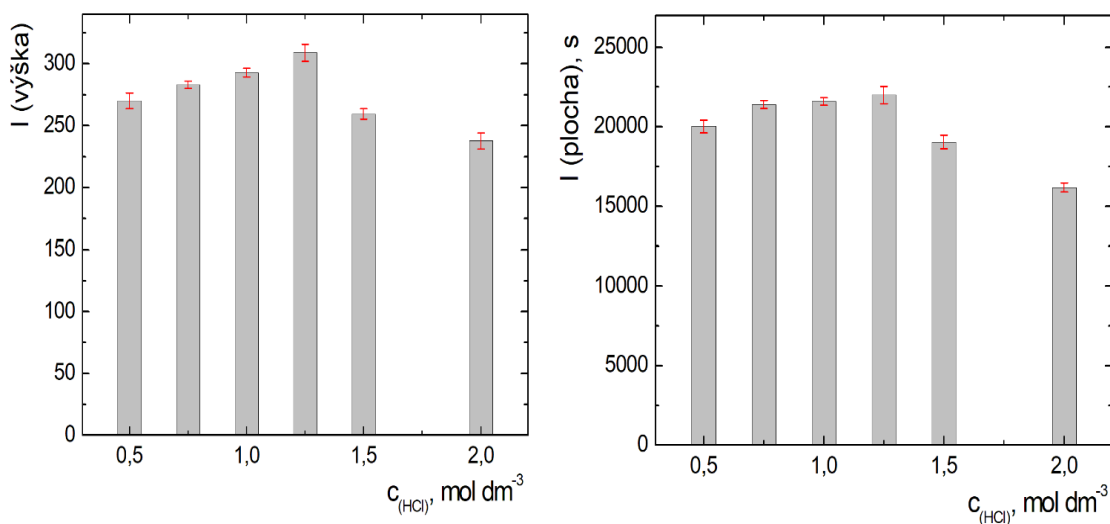
Jako atomizátor je zde používán miniaturní difuzní plamen, jehož velikost i teplota se mění s průtokem obou plynů, jak argonu, tak i vodíku. Z tohoto důvodu byl sledován vliv průtoku vodíku (paliva) na citlivost stanovení. Optimální průtoková rychlost vodíku byla stanovena na  $40 \text{ ml min}^{-1}$ .



Obr. 4.2: Závislost intenzity fluorescence pro  $\text{Sb}^{3+}$  na průtokové rychlosti vodíku  
 $c_{\text{Sb}^{3+}} = 0,5 \text{ ppb}$ ,  $Fr_{(\text{Ar})} = 180 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $c_{(\text{HCl})} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $w_{(\text{NaBH}_4)} = 0,7 \text{ hm. \%}$ ,  
citlivost 100

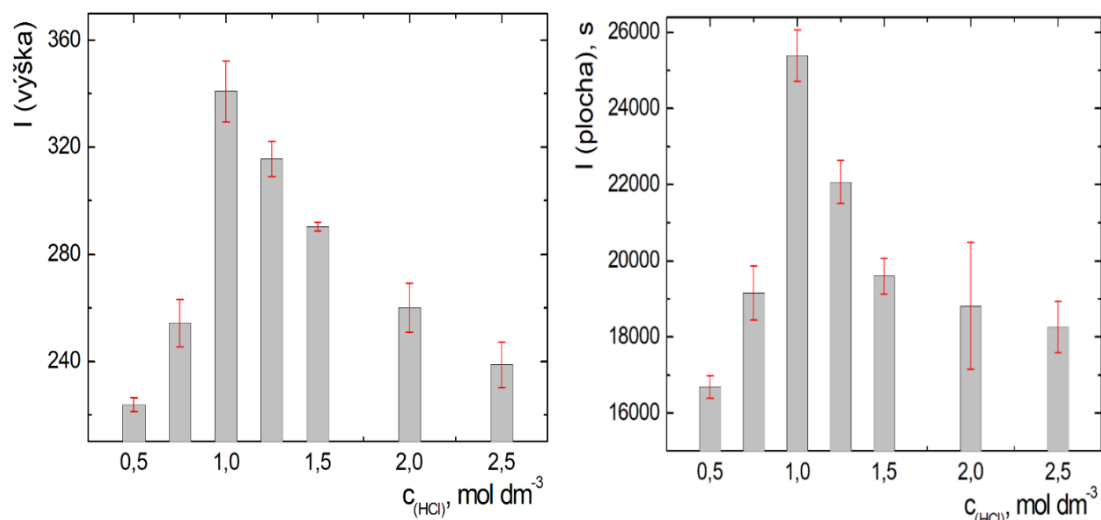
#### 4.2.3 Vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové

Následně byla hledána vhodná koncentrace kyseliny chlorovodíkové, která by zvýšila citlivost stanovení. Koncentrační rozmezí bylo proměřeno od  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$  do  $2,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . V grafech (obr. 4.3.) můžeme vidět, že maximum, které nastalo při koncentraci kyseliny chlorovodíkové  $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$  není příliš zřetelné.



Obr. 4.3: Závislost intenzity fluorescence pro  $\text{Sb}^{3+}$  na koncentraci kyseliny chlorovodíkové  
 $c_{\text{Sb}^{3+}} = 1 \text{ ppb}$ ,  $Fr_{(\text{Ar})} = 180 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $Fr_{(\text{H}_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $w_{(\text{NaBH}_4)} = 0,7 \text{ hm. \%}$ , citlivost 100

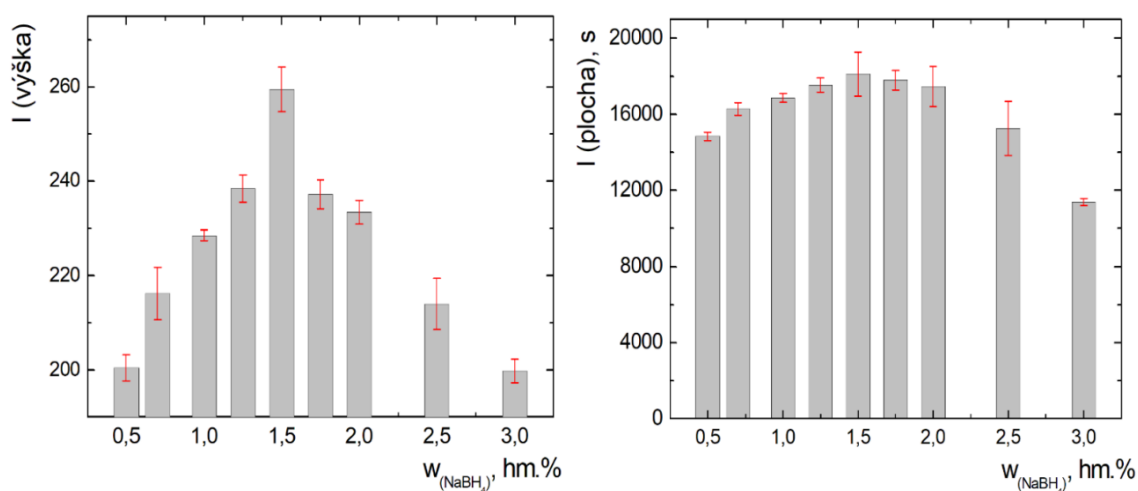
Při vyšší koncentraci  $\text{NaBH}_4$  můžeme vidět na grafech (obr. 4.4) zřetelnější maximum koncentrace  $\text{HCl}$ , které se posunulo z  $1,25 \text{ mol dm}^{-3}$  na  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ . Pro další experimenty byla používána koncentrace  $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ .



Obr. 4.4: Závislost intenzity fluorescence pro  $\text{Sb}^{3+}$  na koncentraci kyseliny chlorovodíkové  $c_{\text{Sb}^{3+}} = 1 \text{ ppb}$ ,  $Fr_{(\text{Ar})} = 180 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $Fr_{(\text{H}_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $w_{(\text{NaBH}_4)} = 0,7 \text{ hm. \%}$ , citlivost 100

#### 4.2.4 Vliv koncentrace redukčního činidla

Vliv koncentrace tetrahydridoboritanu sodného je výrazný, jak bylo možné pozorovat při předchozím experimentu s koncentrací kyseliny chlorovodíkové. Závislost odezvy na obsahu redukčního činidla byla proměřena v rozmezí  $0,5 - 3,0 \text{ hm. \%}$ .



Obr. 4.5: Závislost intenzity fluorescence pro  $\text{Sb}^{3+}$  na obsahu tetrahydridoboritanu sodného  $c_{\text{Sb}^{3+}} = 1 \text{ ppb}$ ,  $Fr_{(\text{Ar})} = 180 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $Fr_{(\text{H}_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $c_{(\text{HCl})} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3}$ , citlivost 100

Při této optimalizaci se jako nejvhodnější obsah redukčního činidla ukázala hodnota 1,5 hm. %, kdy odezva přístroje dosahovala nejvyšších hodnot intenzity fluorescence.

#### 4.2.5 Souhrn optimálních podmínek pro CHG-AFS

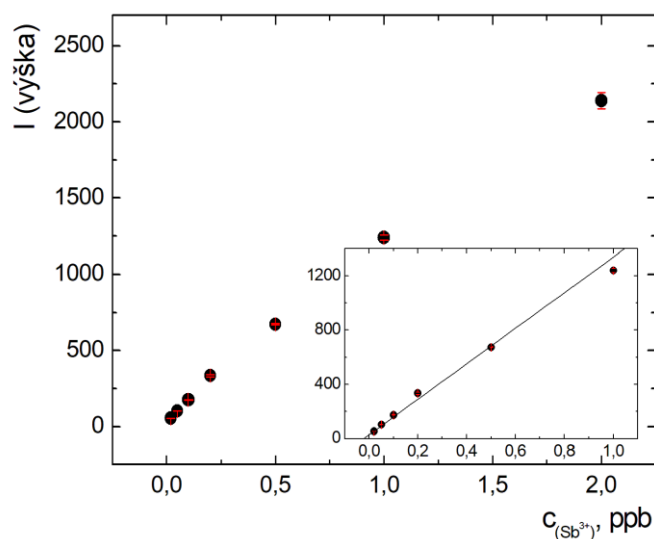
Pro stanovení anorganických sloučenin antimonu pomocí chemického generování těkavých sloučenin antimonu ve spojení s atomovým fluorescenčním spektrometrem byly získány optimální podmínky pro CHG-AFS, které jsou shrnuty v tab. 4.1.

Tab. 4.1 Souhrn optimálních pracovních podmínek pro CHG těkavých sloučenin s detekcí AFS

PARAMETR	OPTIMÁLNÍ HODNOTY
<i>průtoková rychlost Ar (ml min<sup>-1</sup>)</i>	180
<i>průtoková rychlost H<sub>2</sub> (ml min<sup>-1</sup>)</i>	40
<i>koncentrace HCl (mol dm<sup>-3</sup>)</i>	1,0
<i>obsah NaBH<sub>4</sub> (hm. %)</i>	1,5
<i>průtoková rychlost roztoků (ml min<sup>-1</sup>)</i>	2,3

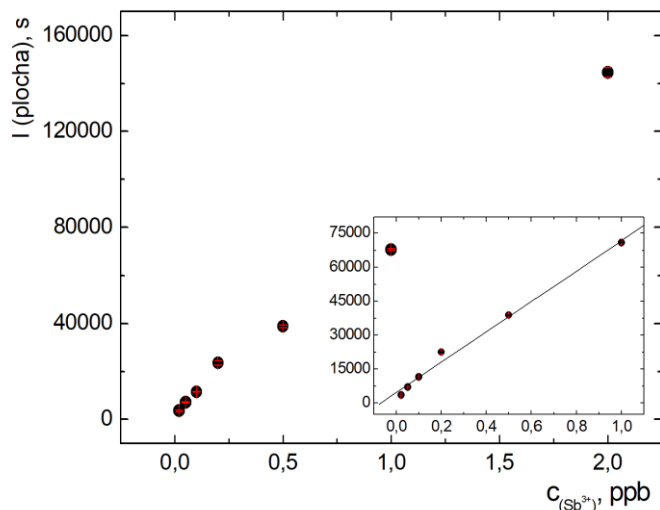
#### 4.2.6 Kalibrační řada pro Sb<sup>3+</sup>

Za optimálních pracovních podmínek uvedených v tab. 4.1 byla změřena kalibrační závislost pro ionty antimonité v rozmezí 0,045 – 2 ppb.



Obr. 4.6: Kalibrační závislost Sb<sup>3+</sup> z výšek píků pro CHG - AFS a její lineární část

$$Fr_{(Ar)} = 180 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, w_{(NaBH_4)} = 1,5 \text{ hm. \%}, c_{(HCl)} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ citlivost } 100$$



Obr. 4.7: Kalibrační závislost  $Sb^{3+}$  z ploch píků pro CHG - AFS a její lineární část

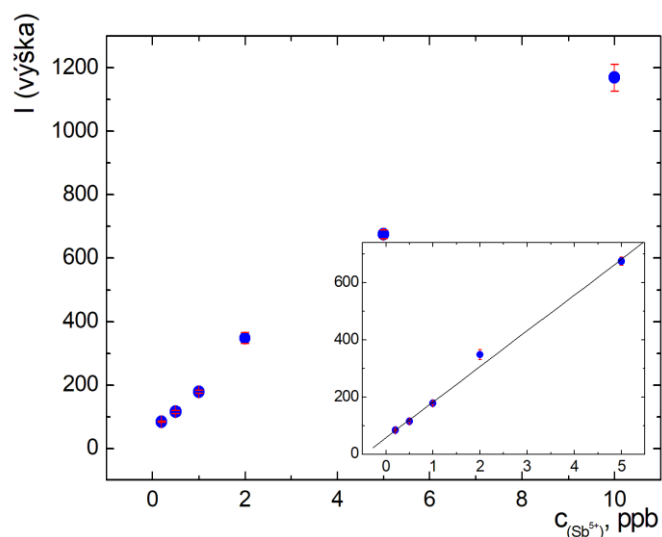
$$Fr_{(Ar)} = 180 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, w_{(NaBH_4)} = 1,5 \text{ hm. \%},$$

$$c_{(HCl)} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ citlivost } 100$$

Na obr. 4.6 je uvedena kalibrační závislost pro ionty  $Sb^{3+}$  a její lineární část, při vyhodnocování intenzit fluorescence z výšek píků. A na obr. 4.7 je uvedena kalibrační závislost rovněž pro ionty  $Sb^{3+}$ , ale při vyhodnocování intenzity fluorescence z ploch píků. Z obou grafů je patrné, že obě kalibrační závislosti jsou lineární do 1,0 ppb. Z rovnic regrese byly spočítány základní charakteristiky této metody, které jsou uvedeny v tab. 4.2.

#### 4.2.7 Kalibrační řada pro $Sb^{5+}$ a její lineární část

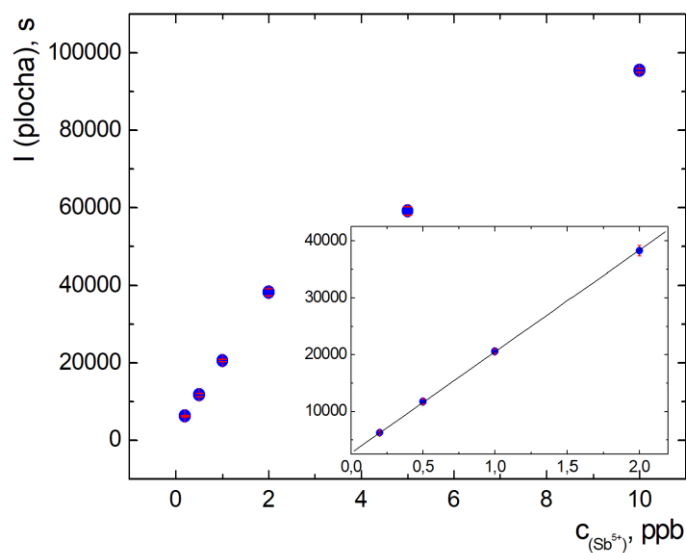
Za optimálních pracovních podmínek uvedených v tab. 4.1, byla změřena kalibrační závislost pro ionty antimoničné v rozmezí 0,074 – 10 ppb.



Obr. 4.8: Kalibrační závislost  $Sb^{5+}$  z výšek píků pro CHG - AFS a její lineární část

$$Fr_{(Ar)} = 180 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, w_{(NaBH_4)} = 1,5 \text{ hm. \%},$$

$$c_{(HCl)} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ citlivost } 100$$



Obr. 4.9: Kalibrační závislost  $Sb^{5+}$  z ploch píků pro CHG - AFS a její lineární část

$$Fr_{(Ar)} = 180 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, w_{(NaBH_4)} = 1,5 \text{ hm. \%},$$

$$c_{(HCl)} = 1,0 \text{ mol dm}^{-3} \text{ citlivost } 100$$

Na obr. 4.8 je uvedena kalibrační závislost pro ionty  $Sb^{5+}$  a její lineární část, při vyhodnocování intenzit fluorescence z výšky píku. A na obr. 4.9 je uvedena kalibrační závislost také pro ionty  $Sb^{5+}$ , ale při vyhodnocování intenzity fluorescence z plochy píku. Oproti kalibrační závislosti pro  $Sb^{3+}$  je z grafů (obr. 4.8 a obr 4.9) vidět, že nemají shodný

lineární dynamický rozsah. Při vyhodnocování z výšky píku byl lineární dynamický rozsah širší. Z rovnic regrese byly spočítány základní charakteristiky této metody, které jsou uvedeny v tab. 4.2.

Tab. 4.2 Základní charakteristiky stanovení antimonu pomocí CHG s detekcí AFS

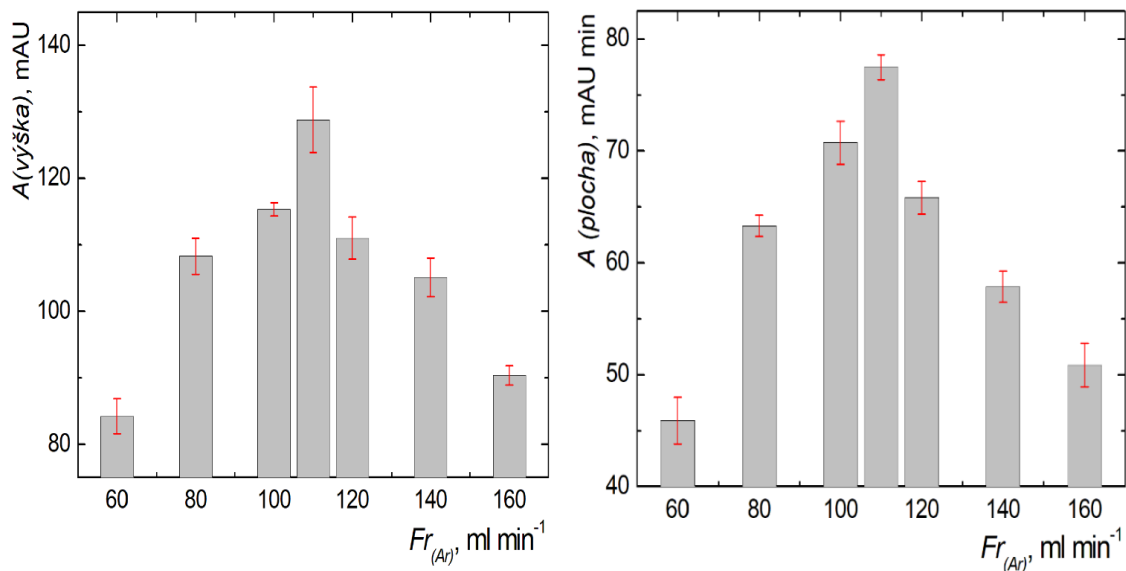
<i>ion</i>	<i>Sb<sup>3+</sup></i>		<i>Sb<sup>5+</sup></i>	
	<i>výška</i>	<i>plocha</i>	<i>výška</i>	<i>plocha</i>
<i>LOD (ppb)</i>	0,045	0,036	0,74	0,41
<i>LOQ (ppb)</i>	0,15	0,12	2,5	1,4
<i>Korelační koeficient</i>	0,9975	0,9933	0,9805	0,9998
<i>LDR (ppb)</i>	0,15 – 1,0	0,12-1,0	2,5– 5,0	1,4– 2,0
<i>Čitlivost (l·μg<sup>-1</sup>; s·l·μg<sup>-1</sup>)</i>	1327	128983	129	18008
<i>Opakovatelnost (%)</i>	4,1	5,8	4,6	5,9

### 4.3 CHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN Sb - AAS

Pro optimalizaci pracovních podmínek byl opět používán po celou dobu práce roztok Sb<sup>3+</sup>, a to z důvodu lepších hodnot signálu a snadnější přípravě zásobních roztoků oproti Sb<sup>5+</sup>.

#### 4.3.1 Vliv průtokové rychlosti argonu

Argon byl použit jako nosný plyn, byl přiváděn před reakční cívku, z důvodu lepších hodnot signálu, než při jeho zavádění před separátor fází. Průtokové rychlosti argonu byly voleny v rozmezí 60 – 160 ml min<sup>-1</sup>, jak je patrné z obr. 4.1.



Obr. 4.10: Závislost absorbance na průtokové rychlosti argonu

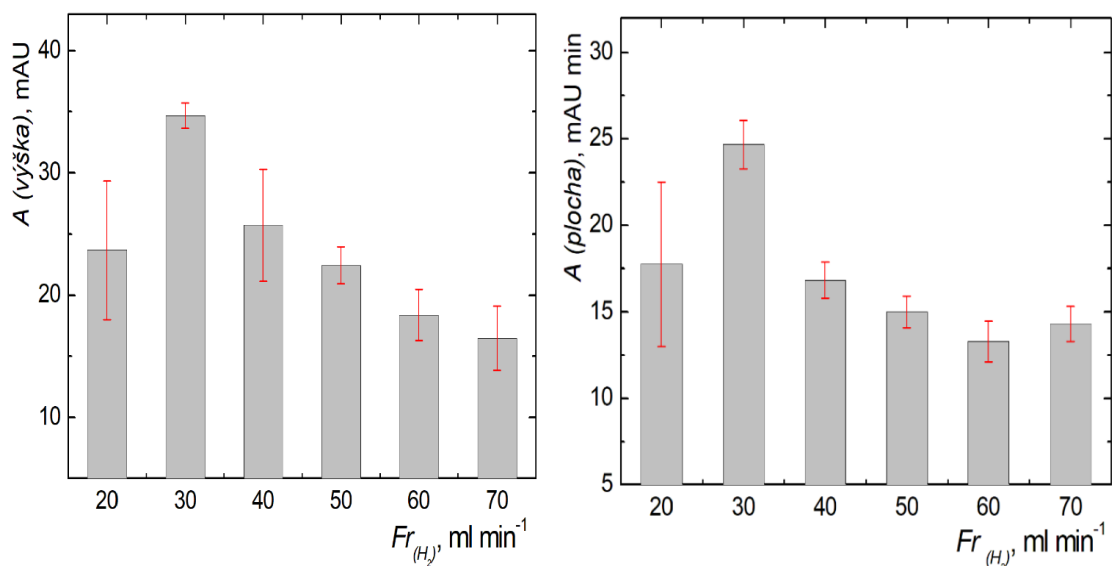
$$c_{Sb^{3+}} = 0,5 \text{ ppb}, Fr_{(H_2)} = 30 \text{ ml min}^{-1}, c_{(HCl)} = 1,25 \text{ mol dm}^{-3}, w_{(NaBH_4)} = 1,5 \text{ hm. \%}$$

Jak je vidět na grafech (obr. 4.10), analytický signál roste do průtokové rychlosti nosného plynu  $110 \text{ ml min}^{-1}$ , poté absorbance klesá. Jako vhodná průtoková rychlost byla vybrána  $110 \text{ ml min}^{-1}$  argonu. Ten při tomto průtoku zajišťoval nejpříznivější odnos vzniklé těkavé sloučeniny do detektoru, aby nedošlo k opětovnému rozpuštění hydridu v kapalně fázi ani jeho rozkladu v čase nebo zachycení na vnitřním povrchu aparatury.

#### 4.3.2 Vliv průtokové rychlosti vodíku

Při chemickém generování je uvolňován vodík rozkladem redukčního činidla a přidávat vodík nemusí být potřeba. Zavedení vodíku do aparatury nicméně zvýšilo odezvu, proto byla posléze optimalizována jeho průtoková rychlost (obr.4.11).





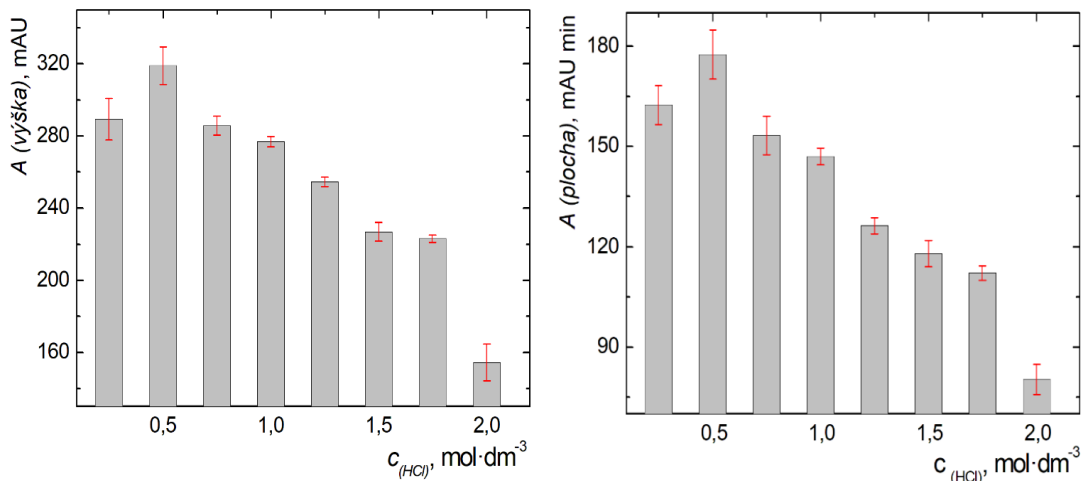
Obr. 4.11: Závislost absorbance na průtokové rychlosti vodíku

$c_{Sb^{3+}} = 0,5\ ppb$ ,  $Fr_{(Ar)} = 110\ ml\ min^{-1}$ ,  $c_{(HCl)} = 1,25\ mol\ dm^{-3}$ ,  $w_{(NaBH_4)} = 1,5\ hm.\ %$

Jak je vidět z grafu (obr. 4.11), nejvíce zesiloval analytický signál průtok vodíku  $30\ ml\ min^{-1}$ , který byl nastaven pro další experimenty jako vhodný.

#### 4.3.3 Vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové

Dalším parametr, který bylo nutno optimalizovat, byla koncentrace kyseliny chlorovodíkové. Neboť chemické generování antimonu probíhá pouze v kyselém prostředí, které je nutné pro postupný rozklad redukčního činidla. Koncentrace HCl byla volena v intervalu  $0,25 - 2,0\ mol\ dm^{-3}$ .



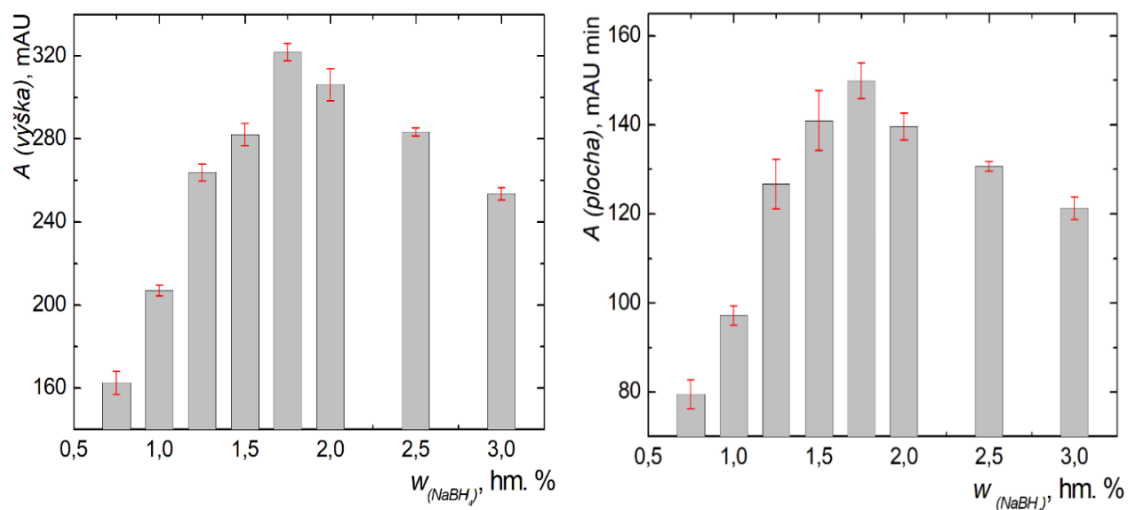
Obr. 4.12: Závislost absorbance na koncentraci kyseliny chlorovodíkové

$$c_{Sb^{3+}} = 0,5 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 110 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 30 \text{ ml min}^{-1}, w_{(NaBH_4)} = 1,5 \text{ hm. \%}$$

Z obr. 4.12 je patrné, že nejvyšší analytický signál byl pozorován pro koncentraci HCl 0,5 mol dm<sup>-3</sup>, kdy probíhal rozklad redukčního činidla nejlépe.

#### 4.3.4 Vliv obsahu redukčního činidla

Vliv redukčního činidla na stanovení antimonu pomocí CHG - AAS byl pozorován v rozmezí 0,25 – 3 hm. %. Použit byl tetrahydroboritan sodný, který bylo nutné připravovat denně čerstvý a stabilizovat v 0,1 mol dm<sup>-3</sup> NaOH, aby poskytoval srovnatelné odezvy.



Obr. 4.13: Závislost absorbance na obsahu tetrahydridoboritanu sodného

$$c_{Sb^{3+}} = 0,5 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 110 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, c_{(HCl)} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Oproti chemickému generování ve spojení s AFS, které je popsáno v kap. 4.2.4, bylo maximum odezvy posunuto na hodnotu obsahu redukčního činidla 1,75 hm%, která byla nastavena pro další měření. Roli může hrát, jak snížení koncentrace HCl nebo rychlost dávkování.

#### 4.3.5 Souhrn optimálních podmínek pro CHG-AAS

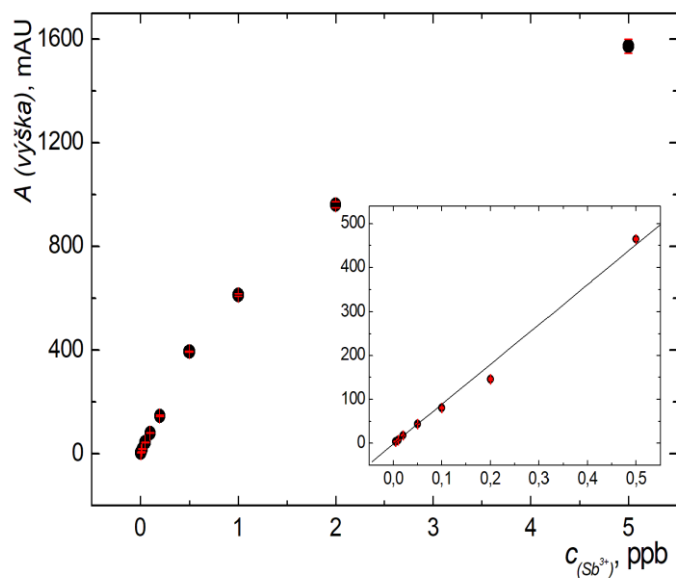
Pro stanovení anorganických sloučenin antimonu pomocí chemického generování těkavých sloučenin antimonu ve spojení s atomovým fluorescenčním spektrometrem byly získány optimální parametry pro CHG-AAS, které jsou shrnuty v tab. 4.3.

Tab. 4.3 Souhrn optimálních pracovních podmínek pro CHG - AAS

PARAMETR	OPTIMÁLNÍ HODNOTY
<i>průtoková rychlost Ar (ml min<sup>-1</sup>)</i>	110
<i>průtoková rychlost H<sub>2</sub> (ml min<sup>-1</sup>)</i>	30
<i>koncentrace HCl (mol dm<sup>-3</sup>)</i>	0,5
<i>obsah NaBH<sub>4</sub> (hm. %)</i>	1,75
<i>průtoková rychlost roztoků (ml min<sup>-1</sup>)</i>	2,5
<i>doba dávkování</i>	25 s

#### 4.3.6 Kalibrační řada pro Sb<sup>3+</sup> a její lineární část

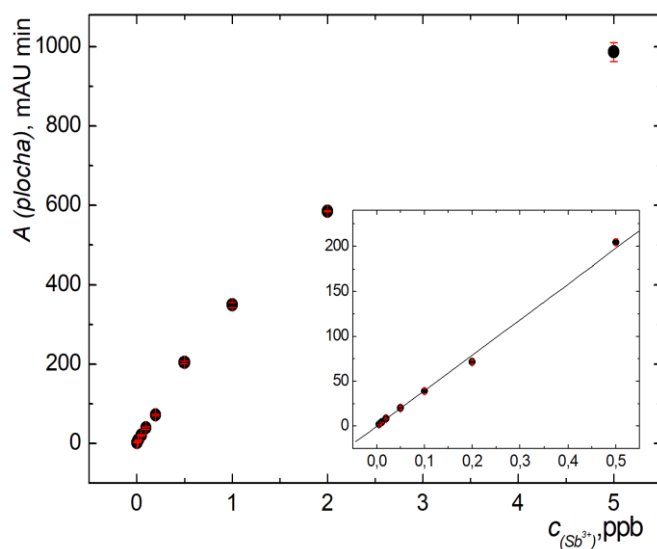
Za optimálních pracovních podmínek uvedených v tab. 4.3 byla změřena kalibrační závislost pro ionty antimonité v rozmezí 0,01 – 5ppb. Na obr. 4.14 je zobrazena závislost z výšky píku a na obr. 4.15 závislost z plochy píku.



Obr. 4.14: Kalibrační závislost  $\text{Sb}^{3+}$  z výšek píků pro CHG - AAS a její lineární část

$$Fr_{(\text{Ar})} = 110 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(\text{H}_2)} = 30 \text{ ml min}^{-1}, w_{(\text{NaBH}_4)} = 1,75 \text{ hm. \%},$$

$$c_{(\text{HCl})} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$$



Obr. 4.15: Kalibrační závislost  $\text{Sb}^{3+}$  z ploch píků pro CHG - AAS a její lineární část

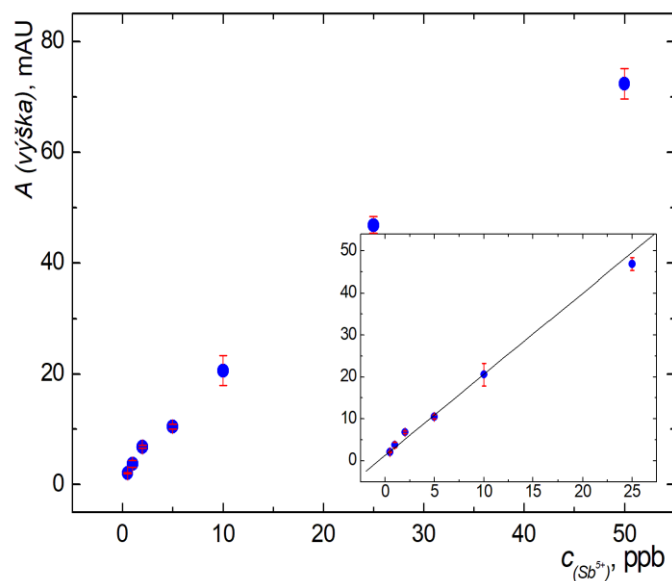
$$Fr_{(\text{Ar})} = 110 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(\text{H}_2)} = 30 \text{ ml min}^{-1}, w_{(\text{NaBH}_4)} = 1,75 \text{ hm. \%},$$

$$c_{(\text{HCl})} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

Je z grafů (obr. 4.14 a obr. 4.15) vidět, že tyto kalibrační závislosti mají shodnou horní hranici lineárního dynamického rozsahu. Z rovnic regrese byly spočítány základní charakteristiky této metody, které jsou uvedeny v tab. 4.4.

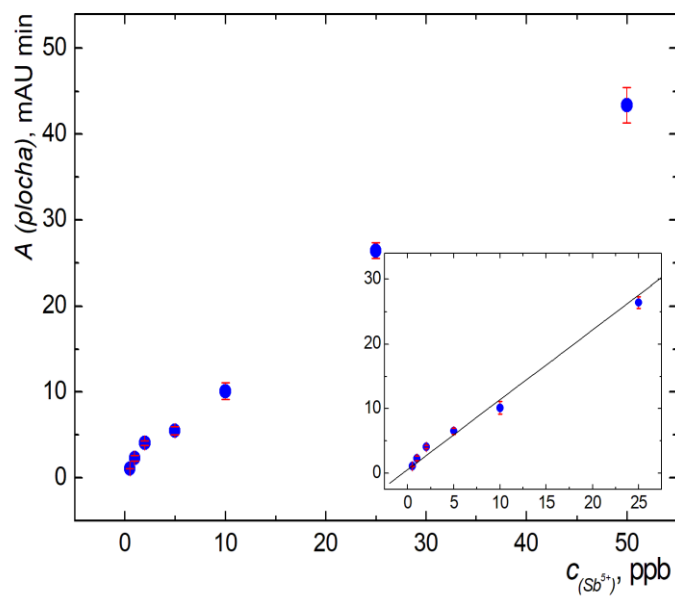
### 4.3.7 Kalibrační řada pro $\text{Sb}^{5+}$ a její lineární část

Za optimálních pracovních podmínek uvedených v tab. 4.3 byla rovněž změřena kalibrační závislost pro ionty antimonitické v rozmezí 1 – 50 ppb. Na obr. 4.16 je zobrazena závislost pro  $\text{Sb}^{5+}$  z výšky píku a na obr. 4.17 závislost z plochy píku.



Obr. 4.16: Kalibrační závislost  $\text{Sb}^{5+}$  z výšek píků pro CHG - AAS a její lineární část

$$Fr_{(\text{Ar})} = 110 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(\text{H}_2)} = 30 \text{ ml min}^{-1}, w_{(\text{NaBH}_4)} = 1,75 \text{ hm. \%}, \\ c_{(\text{HCl})} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$$



Obr. 4.17: Kalibrační závislost  $Sb^{5+}$  z ploch píků pro CHG - AAS a její lineární část

$$Fr_{(Ar)} = 110 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 30 \text{ ml min}^{-1}, w_{(NaBH_4)} = 1,75 \text{ hm. \%},$$

$$c_{(HCl)} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Je z grafů (obr. 4.16. a obr 4.17.) vidět, že i tyto kalibrační závislosti mají shodnou horní hranici lineárního dynamického rozsahu. Z rovnic regrese byly spočítány základní charakteristiky této metody, které jsou uvedeny v tab. 4.4.

Tab. 4.4 Základní charakteristiky stanovení antimonu pomocí CHG s detekcí AAS

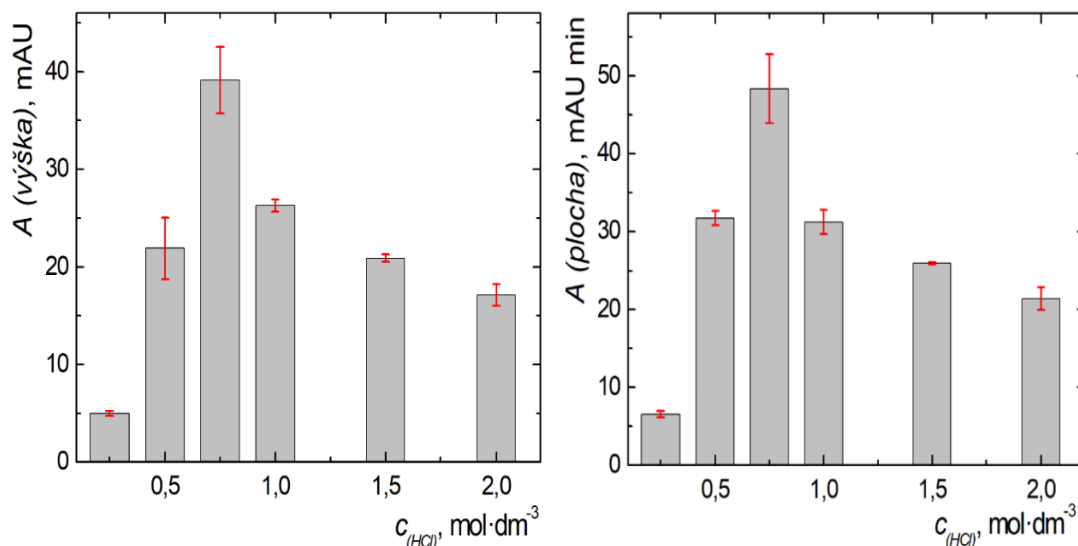
<i>ion</i>	<i>Sb<sup>3+</sup></i>		<i>Sb<sup>5+</sup></i>	
	<i>výška</i>	<i>plocha</i>	<i>výška</i>	<i>plocha</i>
<i>LOD (ppb)</i>	0,012	0,015	1,4	1,9
<i>LOQ (ppb)</i>	0,037	0,047	4,7	6,2
<i>Korelační koeficient</i>	0,9983	0,9982	0,9823	0,9806
<i>LDR (ppb)</i>	0,037 – 0,5	0,047-0,5	4,7 - 25	6,2 - 25
<i>Citlivost (l·μg<sup>-1</sup>; min·l·μg<sup>-1</sup>)</i>	909	396	1,93	1,08
<i>Opakovatelnost (%)</i>	1,3	3,1	4,2	3,2

#### 4.4 ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN ANTIMONU

Stejně jako u předchozího způsobu generování těkavých sloučenin antimonu byla i v případě elektrochemického generování nejprve provedena optimalizace všech relevantních experimentálních podmínek. Všechny optimalizace byly provedeny s analytem  $Sb^{3+}$ . Poté byly získány kalibrační závislosti pro  $Sb^{3+}$  a  $Sb^{5+}$ . Všechny experimenty byly provedeny v módu FIA.

##### 4.4.1 Vliv koncentrace kyseliny chlorovodíkové v katodovém roztoku

Jako první optimalizace pro elektrochemické generování byl zkoumán vliv koncentrace HCl v katodovém roztoku. Ta byla volena v rozmezí 0,25 – 2,0 mol dm<sup>-3</sup>.



Obr. 4.18: Závislost absorbance na koncentraci kyseliny chlorovodíkové

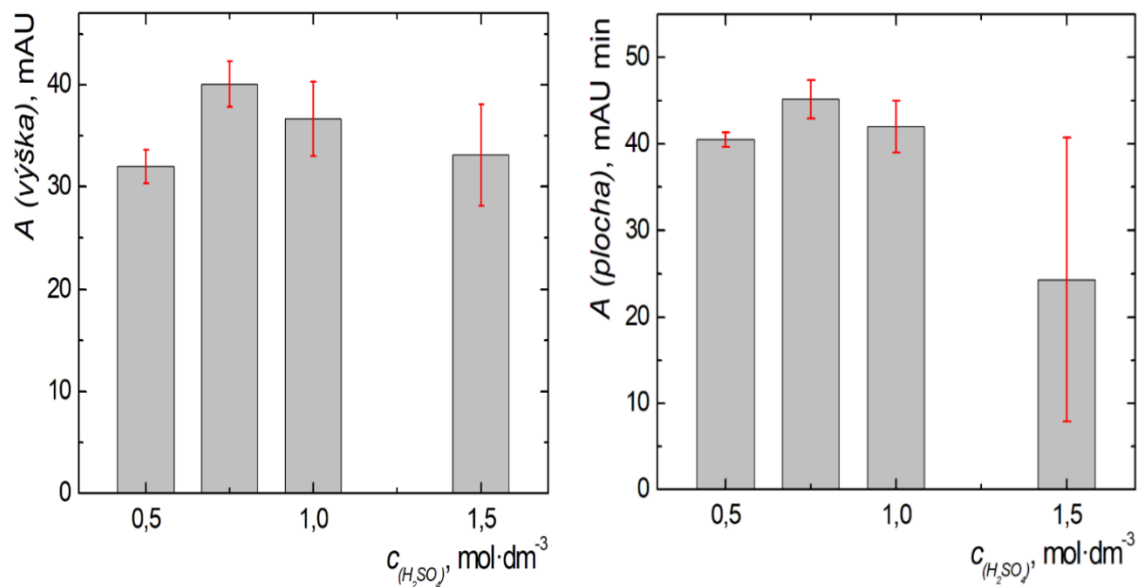
$$c_{Sb^{3+}} = 25 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 130 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, c_{(H_2SO_4)} = 2 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$I = 1,4 \text{ A}, Fr_{(kapaliny)} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 45 \text{ s}$$

Na obr. 4.18 je vynesena závislost absorbance na koncentraci HCl v katodovém roztoku. Můžeme vidět, že ostrého maxima signálu bylo dosaženo při 0,75 mol dm<sup>-3</sup> HCl. I přes značnou směrodatnou odchylku je získaná absorbance (výška i plocha FIA píku) významně vyšší, zatímco ostatní koncentrace HCl v katolytu vykazují podobnou odezvu, až na 0,25 mol dm<sup>-3</sup>, kdy roztok neposkytoval dostatečnou vodivost.

#### 4.4.2 Vliv koncentrace kyseliny sírové v katodovém roztoku

Druhý elektrolyt katodového roztoku byla zkoumána kyselina sírová, která byla vybrána na základě literární rešerše, kdy poskytovala pro antimon dobré výsledky. [12] Koncentrace kyseliny sírové byla volena v rozmezí 0,5 – 1,5 mol dm<sup>-3</sup>.



Obr. 4.19: Závislost absorbance na koncentraci kyseliny sírové v katolytu

$$c_{Sb^{3+}} = 25 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 130 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, c_{(H_2SO_4)} = 2 \text{ mol dm}^{-3},$$

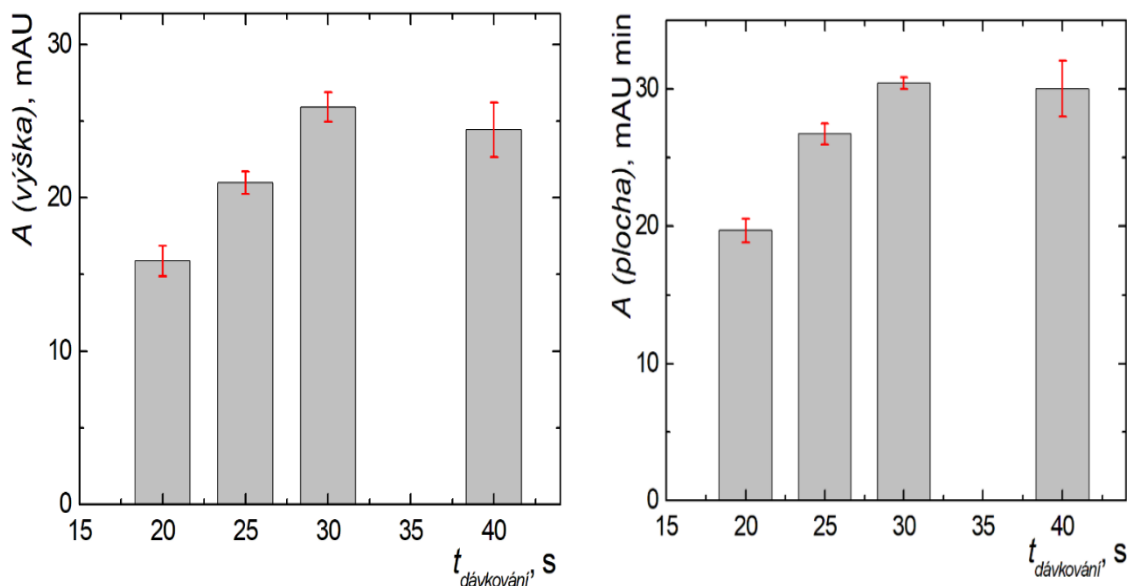
$$I = 1,4 \text{ A}, Fr_{(kapaliny)} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 45 \text{ s}$$

Z obr. 4.19 je patrné, že kyselina sírová poskytovala jen nepatrně nižší analytický signál oproti kyselině chlorovodíkové. Nicméně analytický signál po celou dobu disponoval vysokým šumem pozadí a směrodatné odchylky byly vyšší oproti HCl, z toho důvodu byla zvolena pro další měření do katolytu kyselina chlorovodíková o koncentraci 0,75 mol dm<sup>-3</sup>.

#### 4.4.3 Vliv doby dávkování vzorku

Z důvodu nízkých signálů bylo studováno, jaký vliv má dávkování vzorku na analytický signál. Doba dávkování byla měněna v intervalu 20 – 40 s.





Obr. 4.20: Závislost absorbance na době dávkování vzorku

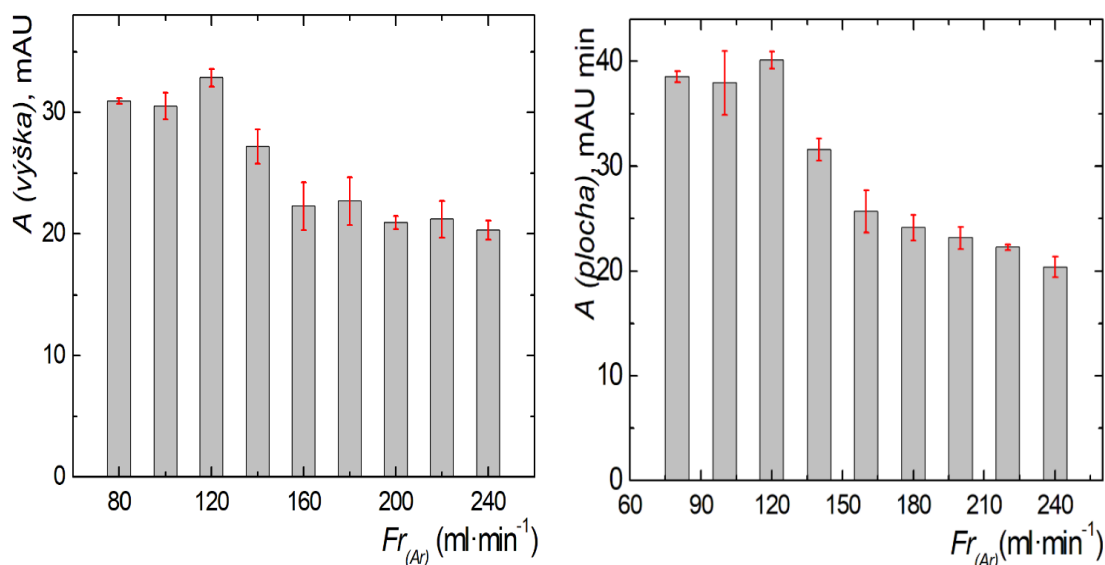
$$c_{\text{Sb}^{3+}} = 25 \text{ ppb}, Fr_{(\text{Ar})} = 130 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(\text{H}_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 2 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_{(\text{HCl})} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, I = 0,96 \text{ A}, Fr_{(\text{kapaliny})} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$$

Jak je vidět z grafu (obr. 4.20) s dobou dávkování rostl i analytický signál antimonu, s dobou nad 30 s, ale již docházelo pouze k rozšiřování píku. Bylo pozorované tzv. „plató“, kdy již nestoupala odezva přístroje. Doba dávkování byla zvolena 30 s, kdy pík netvořil plató a signál dosahoval jediného úzkého maxima.

#### 4.4.4 Vliv průtokové rychlosti argonu

Jako nosný plyn byl použit opět argon. Napomáhá snadnějšímu uvolňování vzniklé těkavé látky z povrchu katody a rychlejšímu transportu do separátoru fází. Z toho důvodu byl zaváděn před tenkovrstvou průtokovou generační celou, neboť při zavádění za celou bylo dosahováno horších výsledků. Průtokové rychlosti argonu byly voleny v rozmezí 80 – 240 ml min<sup>-1</sup>.



Obr. 4.21: Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

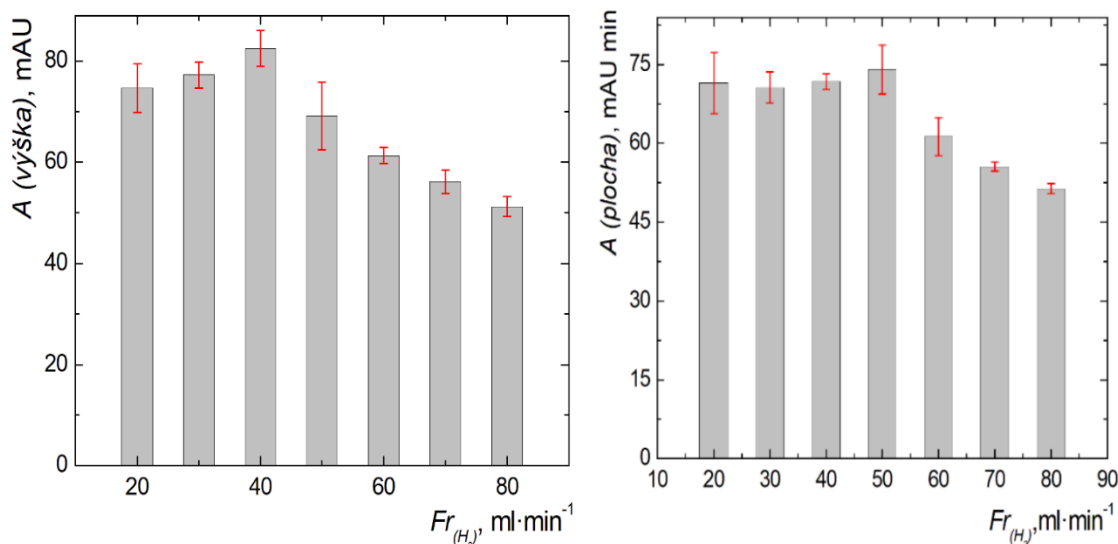
$$c_{Sb^{3+}} = 25 \text{ ppb}, Fr_{(H_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, c_{(H_2SO_4)} = 2 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_{(HCl)} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, I = 0,96 \text{ A}, Fr_{(kapaliny)} = 3,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 30 \text{ s}$$

Jak je patrné z obr. 4.21. maxima dosahovala průtoková rychlost argonu při hodnotě 120 ml min<sup>-1</sup>. Při vyšších průtokových rychlostech docházelo k snižování analytického signálu, nejspíše naředěním volných atomů antimonu v optickém rameni křemenného atomizátoru a urychlením jejich transportu z něj ven.

#### 4.4.5 Vliv průtokové rychlosti vodíku

Atomizační plyn, vodík, byl zaváděn do separátoru fází. Přívod vodíku je důležitý pro atomizaci přiváděné těkavé sloučeniny. Bylo měřeno v rozmezí průtokové rychlosti 20 – 80 ml min<sup>-1</sup>. Jelikož při přechozích měřeních byl pozorován velmi nízký signál, proběhla výměna opotřebovaných čerpacích hadiček a signál znatelně vzrost.



Obr. 4.22: Závislost absorbance na průtokové rychlosti vodíku

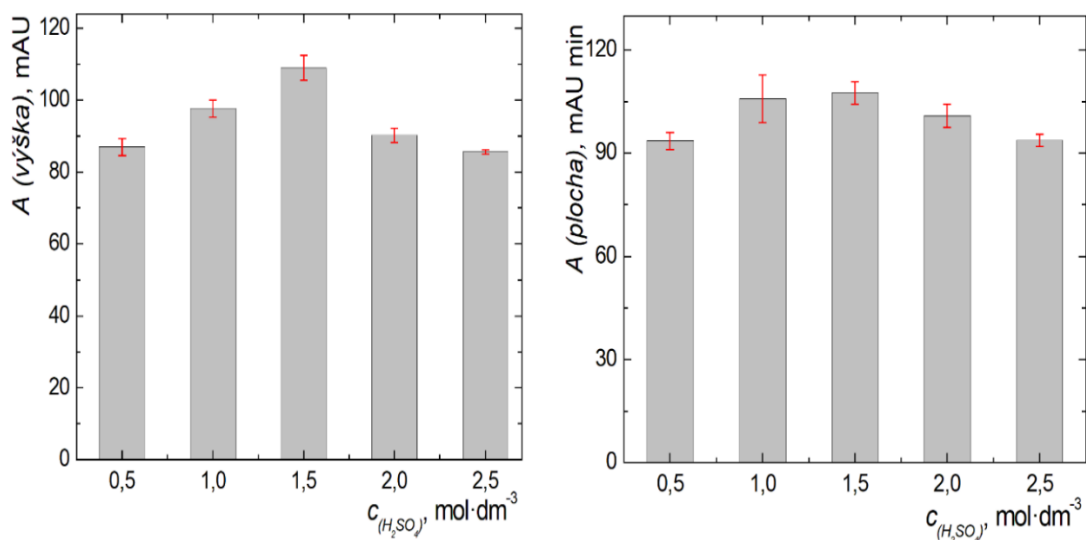
$$c_{Sb^{3+}} = 25 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 120 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, c_{(H_2SO_4)} = 2 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_{(HCl)} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, I = 0,96 \text{ A}, Fr_{(kapaliny)} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 30 \text{ s}$$

Jak je patrné z obr. 4.22, maximum analytického signálu při vyhodnocování z výšky bylo při průtoku 40 ml min<sup>-1</sup>. Oproti tomu při vyhodnocování signálu analytu z plochy píku nebylo pozorováno příliš ostré maximum. Proto pro další experimenty byla zvolena hodnota průtokové rychlosti vodíku 40 ml min<sup>-1</sup>.

#### 4.4.6 Vliv koncentrace kyseliny sírové v anolytu

Dále byla optimalizována koncentrace kyseliny sírové v anodovém roztoku v intervalu od 0,5 do 2,5 mol dm<sup>-3</sup>. Rychlost čerpání analytu byla stejná jako pro ostatní kapaliny.



Obr. 4.23: Závislost absorbance na koncentraci kyseliny sírové v analytu

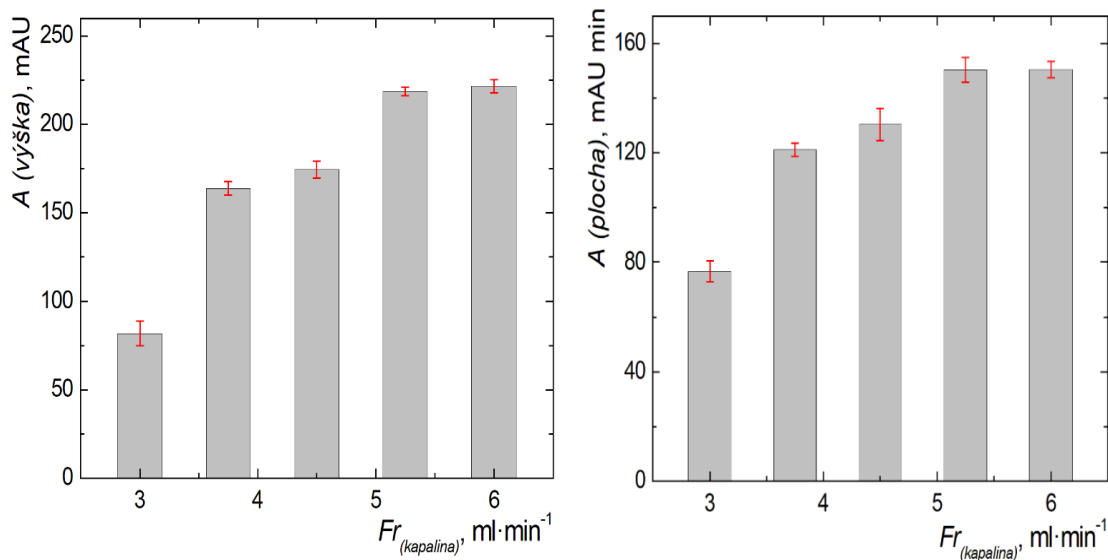
$$c_{Sb^{3+}} = 25 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 120 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, c_{(H_2SO_4)} = 2 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_{(HCl)} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, I = 0,96 \text{ A}, Fr_{(kapaliny)} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 30 \text{ s}$$

Jako vhodná koncentrace kyseliny sírové se ukázala 1,5  $mol \cdot dm^{-3}$ , kdy dosahoval analytický signál maxima (viz. obr. 4.23), hlavně pro vyhodnocování signálu analytu z výšek píku.

#### 4.4.7 Vliv průtokové rychlosti kapalin

Jak bylo uvedeno v kap. 4.4.5., kdy došlo k výměně čerpacích hadiček, bylo pozorováno významné zvýšení analytického signálu. Proto další optimalizace se věnovala nalezení vhodné průtokové rychlosti kapalin v aparatuře. Měření bylo provedeno v intervalu průtokových rychlostí od 3 – 6  $ml \cdot min^{-1}$ .



Obr. 4.24: Závislost absorbance na průtokové rychlosti kapaliny

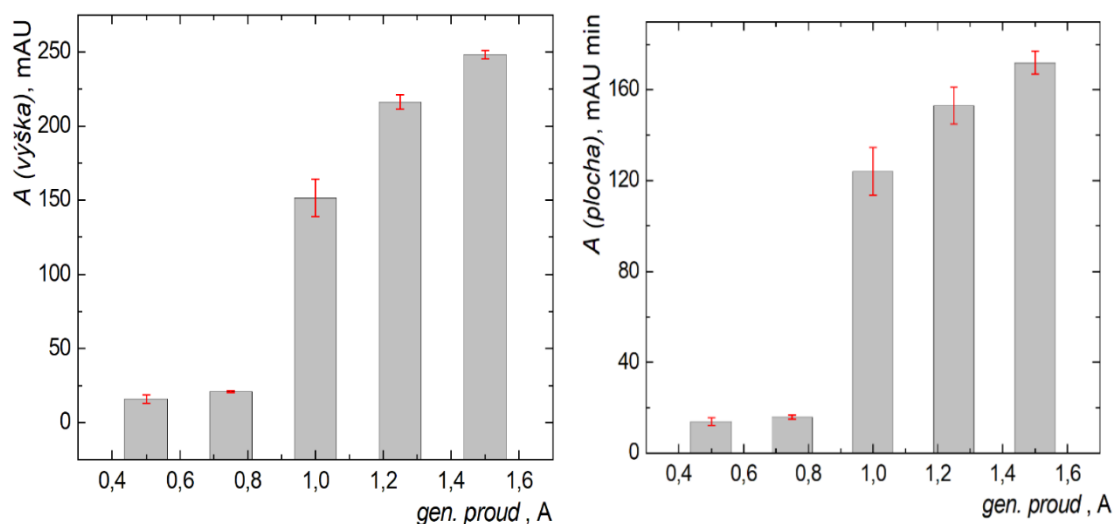
$$c_{Sb^{3+}} = 25 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 120 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, c_{(H_2SO_4)} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_{(HCl)} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, I = 0,96 \text{ A}, t_{(dávkování)} = 30 \text{ s}$$

Jak je patrné z obr. 4.24, se vzrůstající průtokovou rychlostí roztoků se signál analytu zvyšoval. Při hodnotě průtokové rychlosti 5,25 ml min<sup>-1</sup> nabyl maxima. Při vyšších průtokových rychlostech, již docházelo k významnému pnutí tygonových hadiček.

#### 4.4.8 Vliv generačního proudu

Poslední zkoumaný parametr byl generační proud. Generační proud byl volen v intervalu hodnot od 0,5 – 1,5 A pro analyt Sb<sup>3+</sup>. Byl použit lineární zdroj konstantního proudu, kdy napětí mezi elektrodami kolísalo okolo hodnoty 7 V.



Obr. 4.25: Závislost absorbance na velikosti generačního proudu

$$c_{Sb^{3+}} = 25 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 120 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, c_{(H_2SO_4)} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_{(HCl)} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, Fr_{(kapaliny)} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 30 \text{ s}$$

Se vzrůstajícím generačním proudem rostl analytický signál antimonitých iontů. Maxima dosáhl při hodnotě 1,5 A, při této hodnotě bylo pozorováno kolísání proudu. Přílišné zahřívání elektrodoových roztoků a vysoké napětí zdroje činily aparaturu nestabilní. Proto byla jako vhodná hodnota zvolena 1,4 A.

#### 4.4.9 Souhrn optimálních podmínek pro EchG - AAS

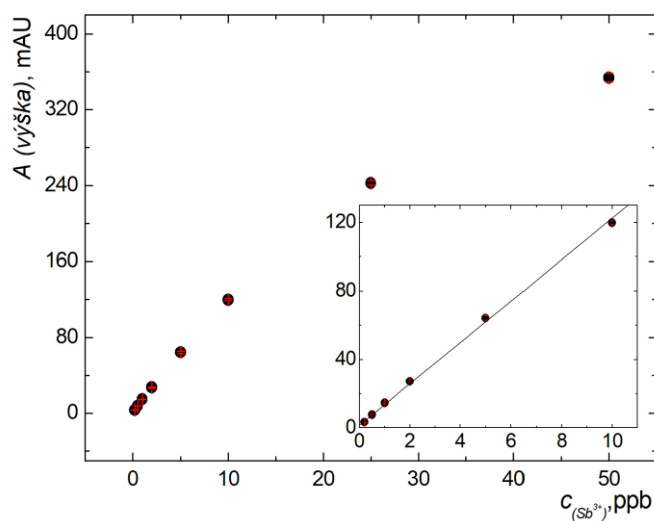
Pro stanovení anorganických sloučenin antimonu pomocí elektrochemického generování těkavých sloučenin antimonu ve spojení s atomovým absorpčním spektrometrem byly získány optimální parametry pro EchG - AAS, které jsou shrnuty v následující tabulce (Tab. 4.5.).

Tab. 4.5 Souhrn optimálních pracovních podmínek pro EchG s detekcí AAS

PARAMETR	OPTIMÁLNÍ HODNOTY
<i>průtoková rychlost Ar (ml min<sup>-1</sup>)</i>	120
<i>průtoková rychlost H<sub>2</sub> (ml min<sup>-1</sup>)</i>	40
<i>koncentrace HCl (mol dm<sup>-3</sup>)</i>	0,75
<i>koncentrace H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (mol dm<sup>-3</sup>)</i>	1,5
<i>průtoková rychlost roztoků (ml min<sup>-1</sup>)</i>	5,25
<i>doba dávkování (s)</i>	30
<i>generační proud (A)</i>	1,4

#### 4.4.10 Kalibrační závislost pro $\text{Sb}^{3+}$ a její lineární část

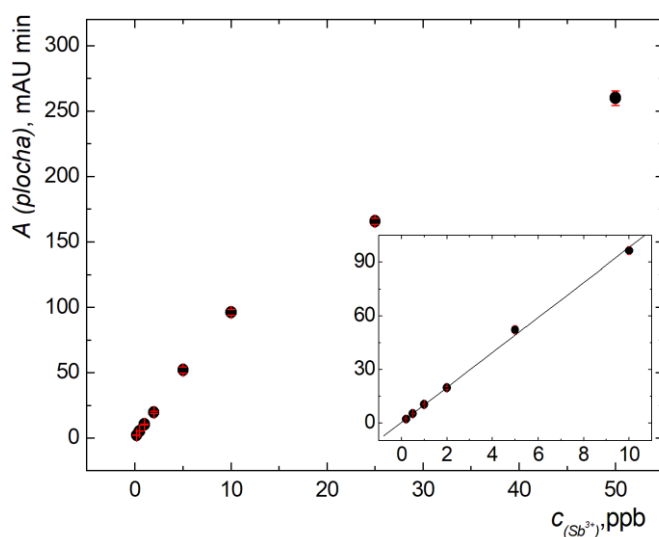
Za optimálních pracovních podmínek uvedených v tab. 4.5. byla změřena kalibrační závislost pro ionty antimonité v rozmezí 0,2 – 50 ppb. Na obr. 4.26 je zobrazena závislost z výšky píku a na obr. 4.27 z plochy píku.



Obr. 4.26: Kalibrační závislost  $\text{Sb}^{3+}$  z výšek píků pro EcHG – AAS a její lineární část

$$Fr_{(\text{Ar})} = 120 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(\text{H}_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_{(\text{HCl})} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, I = 1,4 \text{ A}, Fr_{(\text{kapaliny})} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(\text{dávkování})} = 30 \text{ s}$$



Obr. 4.27: Kalibrační závislost  $\text{Sb}^{3+}$  z ploch píků pro EcHG – AAS a její lineární část

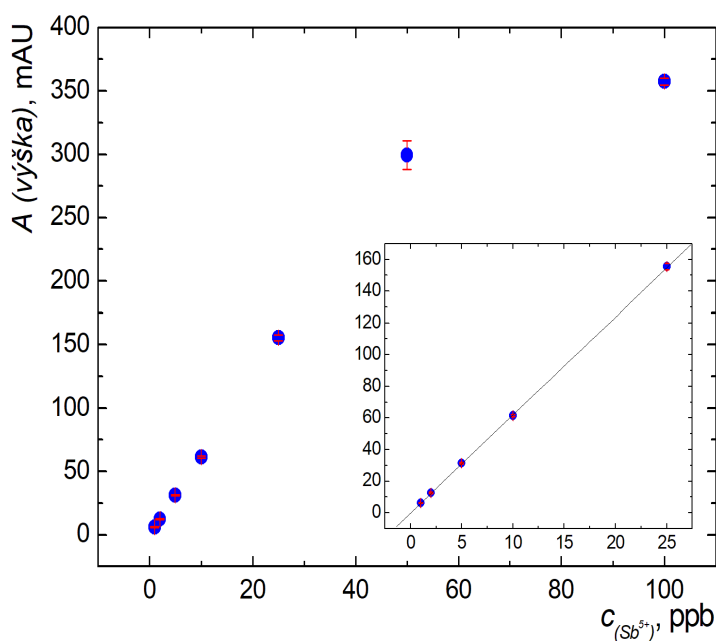
$$Fr_{(\text{Ar})} = 120 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(\text{H}_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, c_{(\text{H}_2\text{SO}_4)} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_{(\text{HCl})} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, I = 1,4 \text{ A}, Fr_{(\text{kapaliny})} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(\text{dávkování})} = 30 \text{ s}$$

Je z grafů (obr. 4.26 a obr. 4.27) vidět, že lineární kalibrační závislosti mají opět shodnou horní hranici lineárního dynamického rozsahu. Z rovnic regrese byly spočítány základní charakteristiky této metody, které jsou uvedeny v tab. 4.6. V tab. 4.7 je pak srovnání s detekcí AFS.

#### 4.4.11 Kalibrační závislost pro $Sb^{5+}$ a její lineární část

Za optimálních pracovních podmínek uvedených v tab. 4.5 byla změřena kalibrační závislost pro ionty antimonitné v rozmezí 1 – 100 ppb. Na obr. 4.28 je zobrazena závislost z výšky píku a na obr. 4.29 z plochy píku.

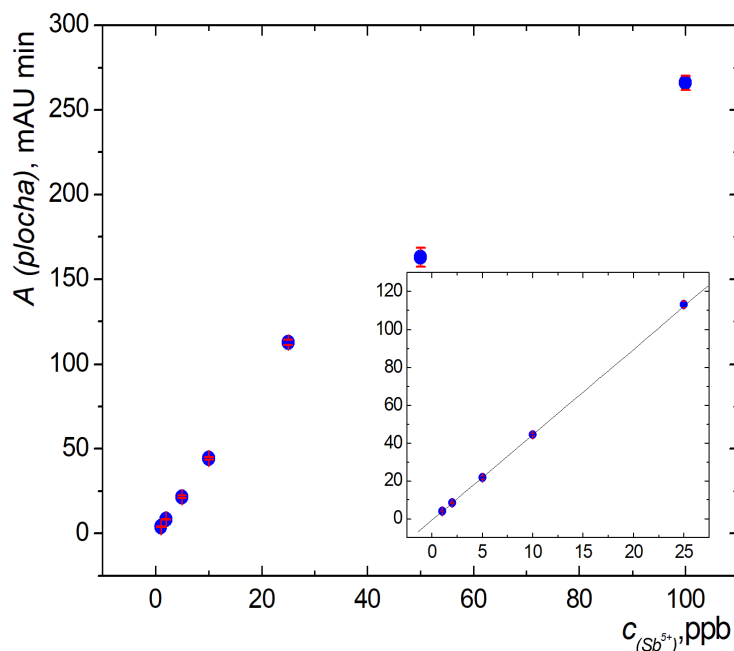


Obr. 4.28: Kalibrační závislost  $Sb^{5+}$  z výšek píků pro EcHG – AAS a její lineární část

$$Fr_{(Ar)} = 120 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, c_{(H_2SO_4)} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_{(HCl)} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, I = 1,4 \text{ A}, Fr_{(kapaliny)} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 30 \text{ s}$$





Obr. 4.29: Kalibrační závislost  $Sb^{5+}$  z ploch píků pro EchHG – AAS a její lineární část

$$Fr_{(Ar)} = 120 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 40 \text{ ml min}^{-1}, c_{(H_2SO_4)} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_{(HCl)} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, I = 1,4 \text{ A}, Fr_{(kapaliny)} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 30 \text{ s}$$

Je z grafů (obr. 4.28 a obr. 4.29) vidět, že lineární kalibrační závislosti mají opět shodnou horní hranici lineárního dynamického rozsahu. Z rovnic regrese byly spočítány základní charakteristiky této metody, které jsou uvedeny v tab. 4.6. V tab. 4.8 je pak srovnání s detekcí AFS.

Tab. 4.6 Základní charakteristiky stanovení antimonu pomocí EchHG - AAS

<b>Ion</b>	<b><math>Sb^{3+}</math></b>		<b><math>Sb^{5+}</math></b>	
	<i>výška</i>	<i>plocha</i>	<i>výška</i>	<i>plocha</i>
<i>LOD (ppb)</i>	0,32	0,34	1,1	1,1
<i>LOQ (ppb)</i>	0,41	0,54	1,4	1,5
<i>Korelační koeficient</i>	0,9989	0,9939	0,9995	0,9996
<i>LDR (ppb)</i>	0,41 – 10	0,54-10	1,4 - 25	1,5 - 25
<i>Citlivost (<math>l \cdot \mu g^{-1}; \text{min} \cdot l \cdot \mu g^{-1}</math>)</i>	12,09	9,79	6,19	4,51
<i>Opakovatelnost (%)</i>	2,6	3,7	2,9	3,7

#### 4.4.12 Porovnání detekčních technik AAS × AFS pro EchG

Tab. 4.7 a 4.8 porovnávají vzájemně detekci atomové absorpční spektrometrie s vysokou rozlišovací schopností a atomovou fluorescenční spektrometrii. Nejprve pro ionty antimonité a poté pro ionty antimoničné.

Tab. 4.7 Základní charakteristiky stanovení  $Sb^{3+}$  pomocí EchG– porovnání AAS a AFS detekce (pro AFS převzato z [14])

	AAS	AFS	AAS	AFS
	výška		plocha	
LOD (ppb)	0,32	0,009	0,34	0,013
LOQ (ppb)	0,41	0,030	0,54	0,043
Korelační koeficient	0,9989	0,9864	0,9939	0,9929
LDR (ppb)	0,41 – 10	0,030 – 0,5	0,54-10	0,043 – 0,5
Citlivost ( $l \cdot \mu g^{-1}$ ; $s \cdot l \cdot \mu g^{-1}$ )	12,09	2511	588	115652
Opakovatelnost (%)	2,6	3,5	3,7	6,1

Tab. 4.8 Základní charakteristiky stanovení  $Sb^{5+}$  pomocí EchG– porovnání AAS a AFS detekce (pro AFS převzato z [14])

	AAS	AFS	AAS	AFS
	výška		plocha	
LOD (ppb)	1,1	0,059	1,1	0,045
LOQ (ppb)	1,4	0,20	1,5	0,15
Korelační koeficient	0,9995	0,9952	0,9996	0,9751
LDR (ppb)	1,4 - 25	0,20 -1,0	1,5 - 25	0,15-1,0
Citlivost ( $l \cdot \mu g^{-1}$ ; $s \cdot l \cdot \mu g^{-1}$ )	6,19	832	271	32329
Opakovatelnost (%)	2,9	3,9	3,7	4,6

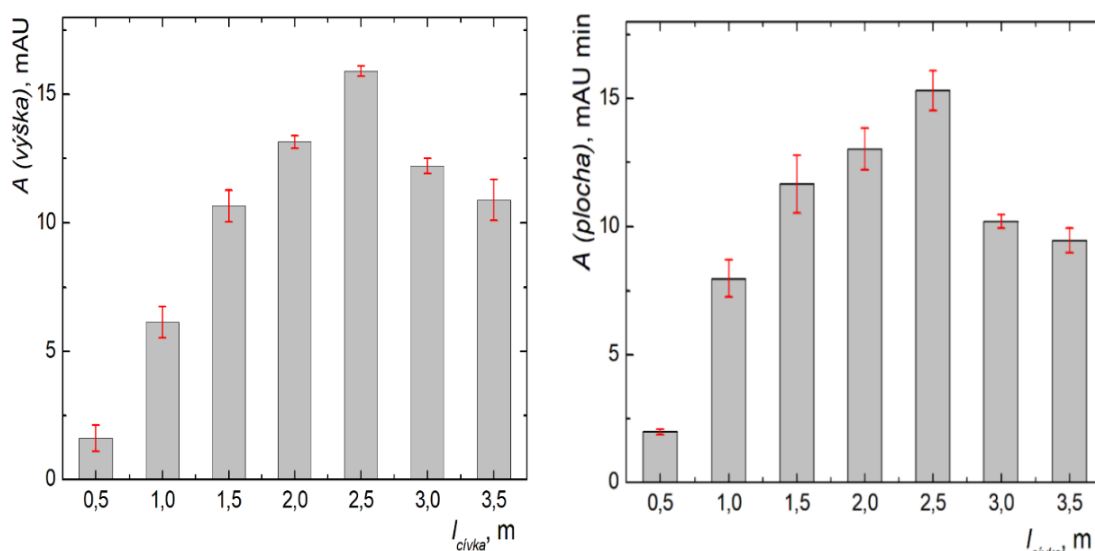
#### 4.5 UV-FOTOCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN Sb

UV – fotochemické generování těkavých sloučenin bylo pro mou práci stěžejní. Nejprve byly provedeny experimenty, které vedly k nalezení optimálních pracovních podmínek. Všechny optimalizace byly provedeny s roztokem  $Sb^{3+}$ . Poté byly získány

kalibrační závislosti pro  $\text{Sb}^{3+}$  a  $\text{Sb}^{5+}$ . Nakonec byla provedena rozsáhlá interferenční studie. Všechny experimenty byly provedeny v módu FIA.

#### 4.5.1 Vliv délky reakční cívky

UV – reaktor se skládal z nízkotlaké rtuťové výbojky s navinutou Teflonovou hadičkou. Teflon byl zvolen z důvodu snadnější manipulace, nicméně se předpokládá, že křemen, který má vyšší propustnost pro UV záření, by poskytoval vyšší odezvu. Délka reakční cívky je důležitý parametr pro účinnost samotného generování, neboť společně s dalšími faktory, jako je průtok kapaliny, průtok nosného plynu a vnitřní průměr Teflonové hadičky má vliv na dobu ozařování vzorku.



Obr. 4.30: Závislost absorbance na délce reakční cívky UV-reaktoru

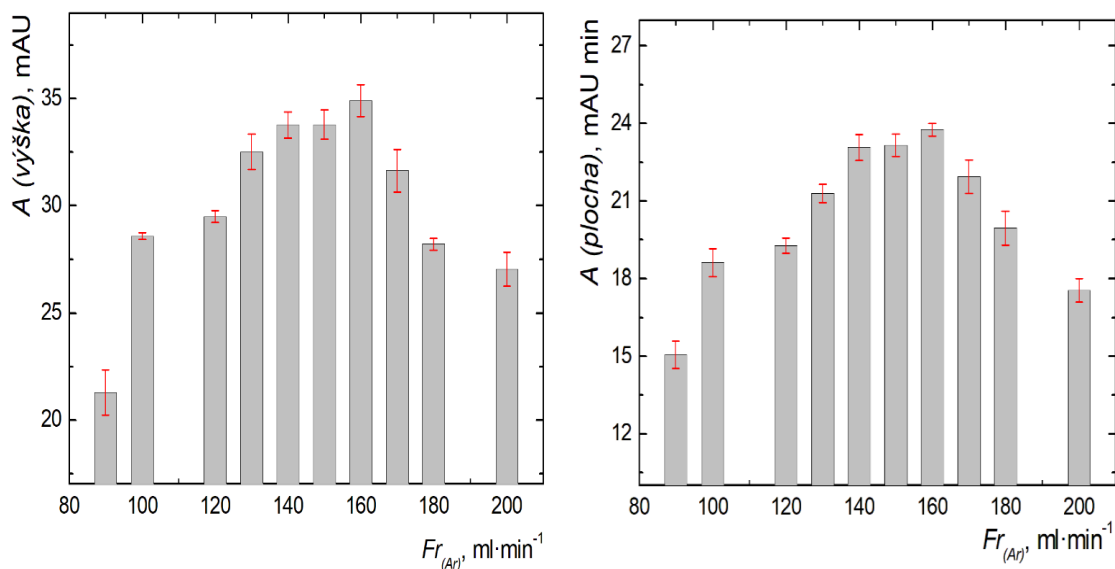
$$c_{\text{Sb}^{3+}} = 300 \text{ ppb}, Fr_{(\text{Ar})} = 160 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(\text{H}_2)} = 60 \text{ ml min}^{-1},$$

$$c_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 35 \text{ obj. \%}, Fr_{(\text{kapaliny})} = 3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, t_{(\text{dávkování})} = 45 \text{ s}$$

Na obr. 4.30 je zobrazena závislost absorbance na délce reakční cívky UV – reaktoru o výkonu 20 W. Analytický signál, jak je vidět z grafu, roste do délky reakční cívky 2,5 m. Reakční doba musí být dostatečně dlouhá, aby došlo ke konverzi co největšího počtu  $\text{Sb}^{3+}$  na těkavou sloučeninu. Při délce reakční cívky delší než 2,5 m signál klesá, protože při delší době ozařování mohou vznikající radikály naopak rozbít molekuly požadované těkavé sloučeniny.

#### 4.5.2 Vliv průtokové rychlosti nosného plynu

Jak je uvedeno již v kap. 4.5.1, průtoková rychlost nosného plynu má vliv na dobu ozařování vzorku v UV – reaktoru. Úlohami nosného plynu jsou strhávání zachycených látek i kapiček z vnitřního povrchu kapiláry směrem k separátoru plynné a kapalné fáze, umožnění vypaření do plynné fáze a transport vznikající těkavé látky do atomizátoru. Byl použit interval průtokových rychlostí argonu 80 – 200 ml min<sup>-1</sup>.



Obr. 4.33: Závislost absorbance na průtokové rychlosti argonu

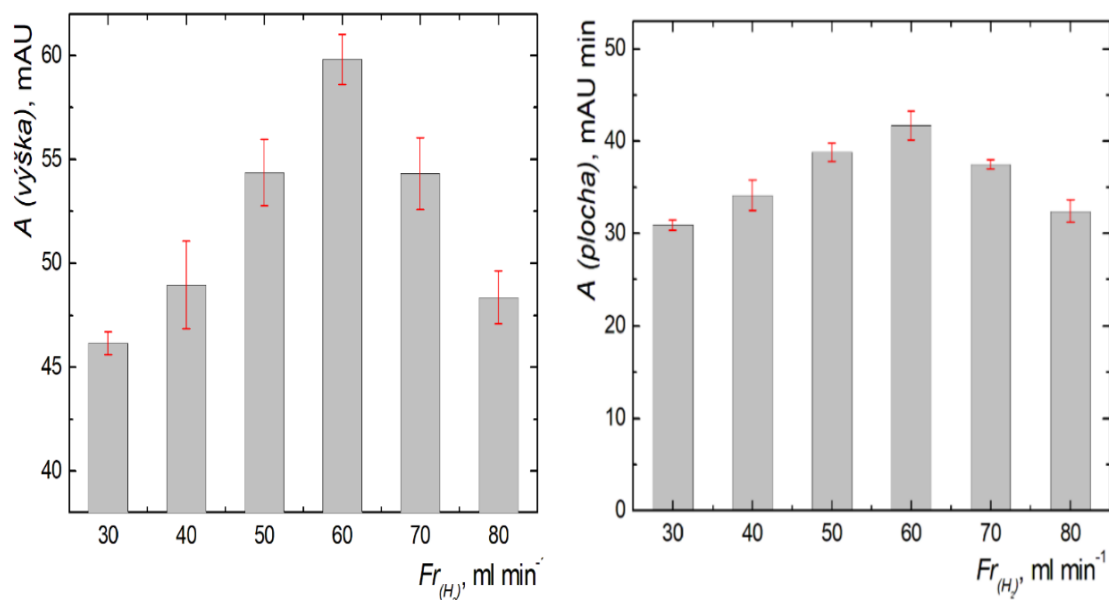
$$c_{Sb^{3+}} = 300 \text{ ppb}, Fr_{(H_2)} = 60 \text{ ml min}^{-1}, l_{(cívka)} = 2,5 \text{ m}$$

$$c_{(CH_3COOH)} = 35 \text{ obj. \%}, Fr_{(kapaliný)} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 45 \text{ s}$$

Jak je uvedeno na obr. 4.33, signál roste do průtokové rychlosti argonu 160 ml min<sup>-1</sup>, která byla zvolena pro další experimenty. Při vyšších průtocích nosného plynu klesá signál a zároveň se zhoršuje opakovatelnost výsledků. To zřejmě souvisí s kratší dobou ozařování vzorku a s rychlejším transportem atomů antimonu z optické osy AAS.

#### 4.5.3 Vliv průtokové rychlosti vodíku

Z důvodu velmi nízkých analytických signálů při předchozích měřeních, byly provedeny změny aparatury s cílem zvýšení odezvy. Byly vyměněny peristaltické pumpy a čerpací hadičky. Průtoková rychlost atomizačního plynu byla zkoumána v intervalu 30 – 80 ml min<sup>-1</sup>.



Obr. 4.34: Závislost absorbance na průtokové rychlosti vodíku

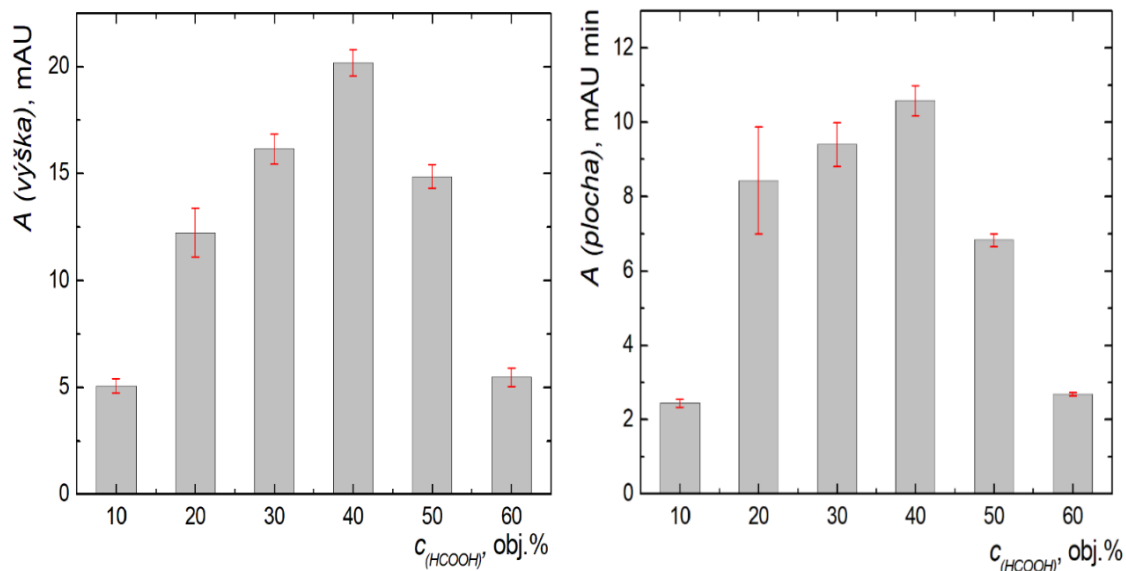
$$c_{Sb^{3+}} = 300 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 160 \text{ ml min}^{-1}, l_{(cívka)} = 2,5 \text{ m}$$

$$c_{(CH_3COOH)} = 35 \text{ obj. \%}, Fr_{(kapaliny)} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 45 \text{ s}$$

Výměna částí aparatury měla kladné výsledky, jak je patrné z grafu (obr. 4.34). Analytické signály vzrostly téměř dvojnásobně, ale maximum v závislosti absorbance na průtokové rychlosti atomizačního plynu zůstalo zachováno, tedy 60 ml min<sup>-1</sup>.

#### 4.5.4 Vliv obsahu kyseliny mravenčí

Volba vhodné nízkomolekulární organické kyseliny má zásadní vliv na citlivost stanovení Sb. Jako první byla testována kyselina mravenčí v rozmezí koncentrací 10 – 60 obj. %.



Obr. 4.31: Závislost absorbance na obsahu kyseliny mravenčí

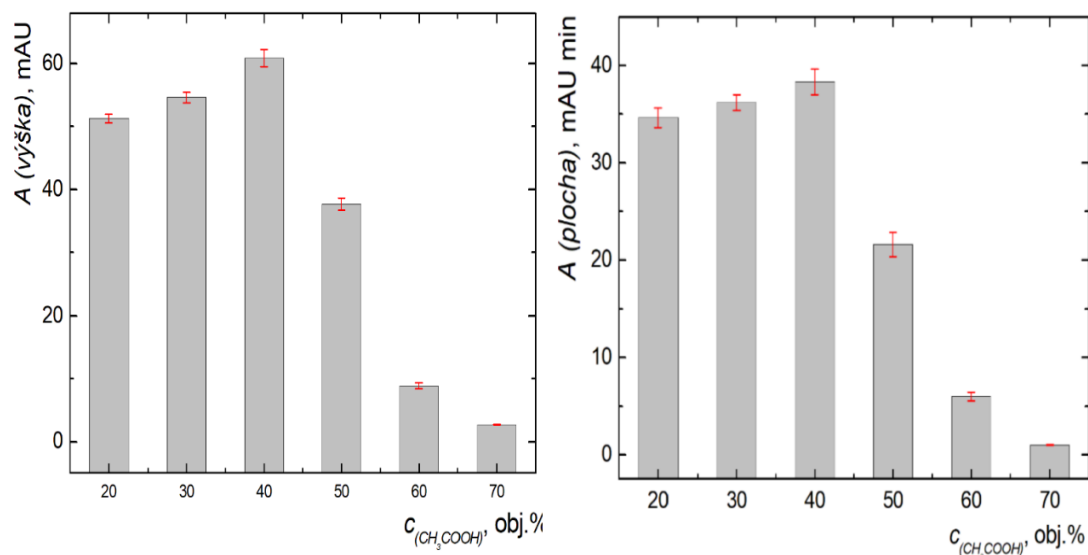
$$c_{Sb^{3+}} = 300 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 160 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 60 \text{ ml min}^{-1}, l_{(cívka)} = 2,5 \text{ m}$$

$$c_{(CH_3COOH)} = 35 \text{ obj. \%}, Fr_{(kapaliny)} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 45 \text{ s}$$

Jak je vidět z grafu (obr 4.31), s vzrůstajícím objemovým procentem kyseliny mravenčí odezva roste až do 40 obj. %, nicméně analytický signál byl stále nízký. Byl pozorován také větší šum linie signálu. U nízkých a velmi vysokých obsahů tohoto fotochemického činidla nebyl prakticky rozpoznán analytický signál od šumu.

#### 4.5.5 Vliv obsahu kyseliny octové

Jak bylo zmíněno v kap. 4.5.4., kyselina mravenčí se neosvědčila jako dobré fotochemické činidlo. Proto bylo měřeno v rozmezí obsahu kyseliny octové od 20 do 70 obj.%.



Obr. 4.32: Závislost absorbance na obsahu kyseliny octové

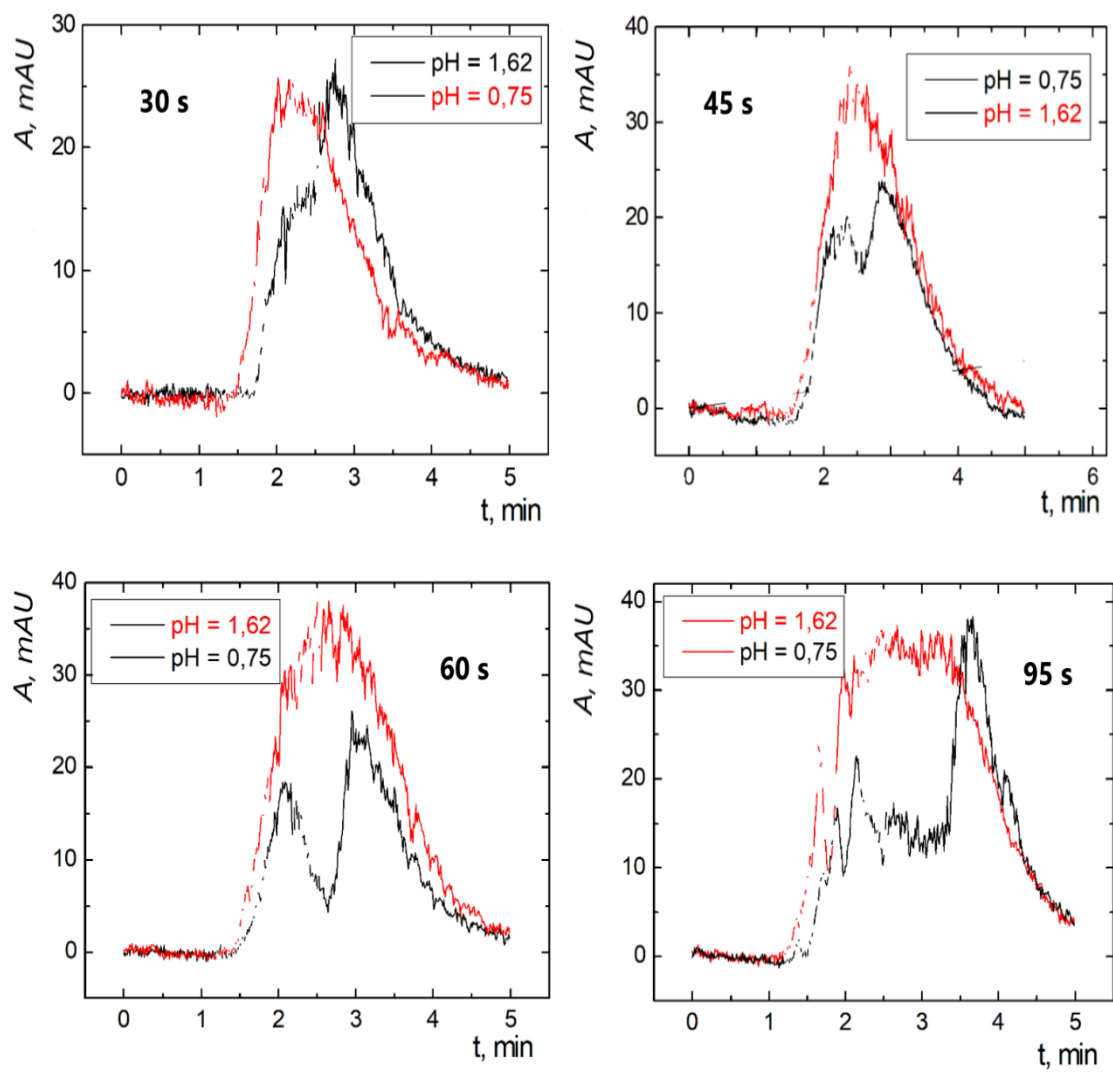
$$c_{Sb^{3+}} = 300 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 160 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 60 \text{ ml min}^{-1}, l_{(cívka)} = 2,5 \text{ m}$$

$$c_{(CH_3COOH)} = 35 \text{ obj. \%}, Fr_{(kapaliny)} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 45 \text{ s}$$

Při nižších obsazích kyseliny octové od 10 obj.% nebylo možné generování pozorovat. S narůstající koncentrací fotochemického činidla (nad 20 obj. %), jak je patrné z grafu (obr. 4.32), mělo UV-fotochemické generování vzrůstající účinnost až do 40 obj.%. Nad tímto objemovým procentem nastal prudký pokles signálu. Byla vybrána hodnota obsahu kyseliny octové 35 obj. % z důvodu možné chyby ředění na požadovanou koncentraci, aby nenastala velká odchylka při výměně zásobního roztoku fotochemického činidla. Dalším důvodem zvolené hodnoty koncentrace je vysoká spotřeba kyseliny a rovněž vytváření agresivního prostředí, jak uvnitř aparatury, tak vně.

#### 4.5.6 Vliv doby dávkování a pH vzorku

Při nastavení doposud získaných pracovních podmínek začalo opakovaně vznikat rozdvojení píku, jak je uvedeno na obr. 4.35 pro dobu dávkování 45 s. Nejprve byla měněna doba dávkování a poté pH vzorku.



Obr. 4.35: Tvar signálu v závislosti na době dávkování a pH vzorku

$$c_{Sb^{3+}} = 300 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 220 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, l_{(cívka)} = 2,5 \text{ m}$$

$$c_{(CH_3COOH)} = 35 \text{ obj.}\%, Fr_{(kapalin\y)} = 5,25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$$

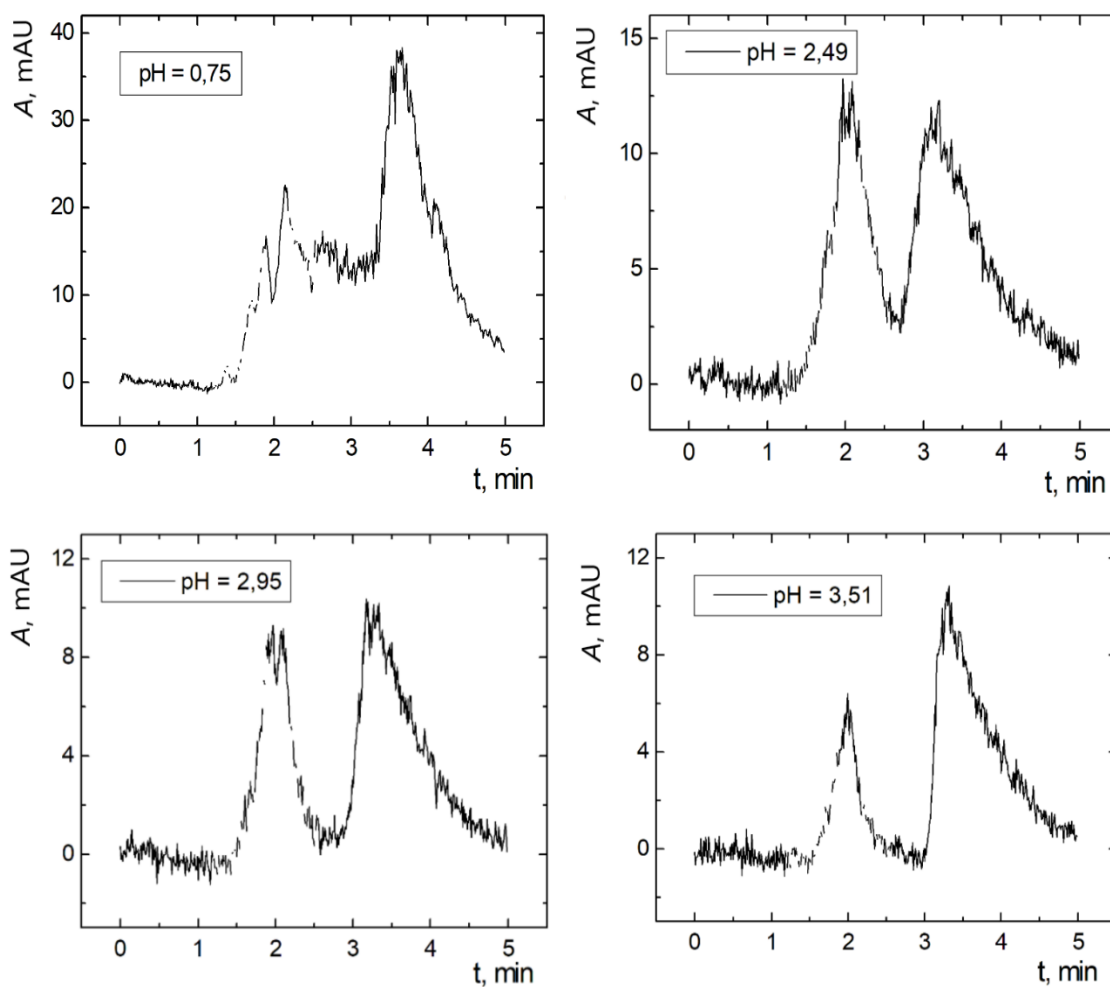
Obr. 4.35 je rozdělen na čtyři části, přičemž nejdříve bylo zkoumáno prodloužení doby dávkování vzorku. Při nejkratší době dávkování 30 s, se stačil dávkovaný vzorek smístit s fotochemickým činidlem a byl pozorován frontující pík s jediným vrcholem. Pro delší doby dávkování tohoto vzorku již promíchání obou roztoků nebylo dostatečné, proto se tvořil pík se dvěma vrcholy, na začátku a na konci (tzv. batman) a s rostoucí dobou dávkování se tento jev prohluboval. Na základě této zkušenosti bylo změřeno pH roztoku vzorku i nosného roztoku fotochemického činidla. Tento roztok o obsahu 35 obj. % kyseliny octové měl pH 1,62 zatímco vzorek, který byl připraven rozpuštěním v koncentrované kyselině chlorovodíkové, měl pH 0,75. Stejná optimalizační závislost na době dávkování vzorku proto

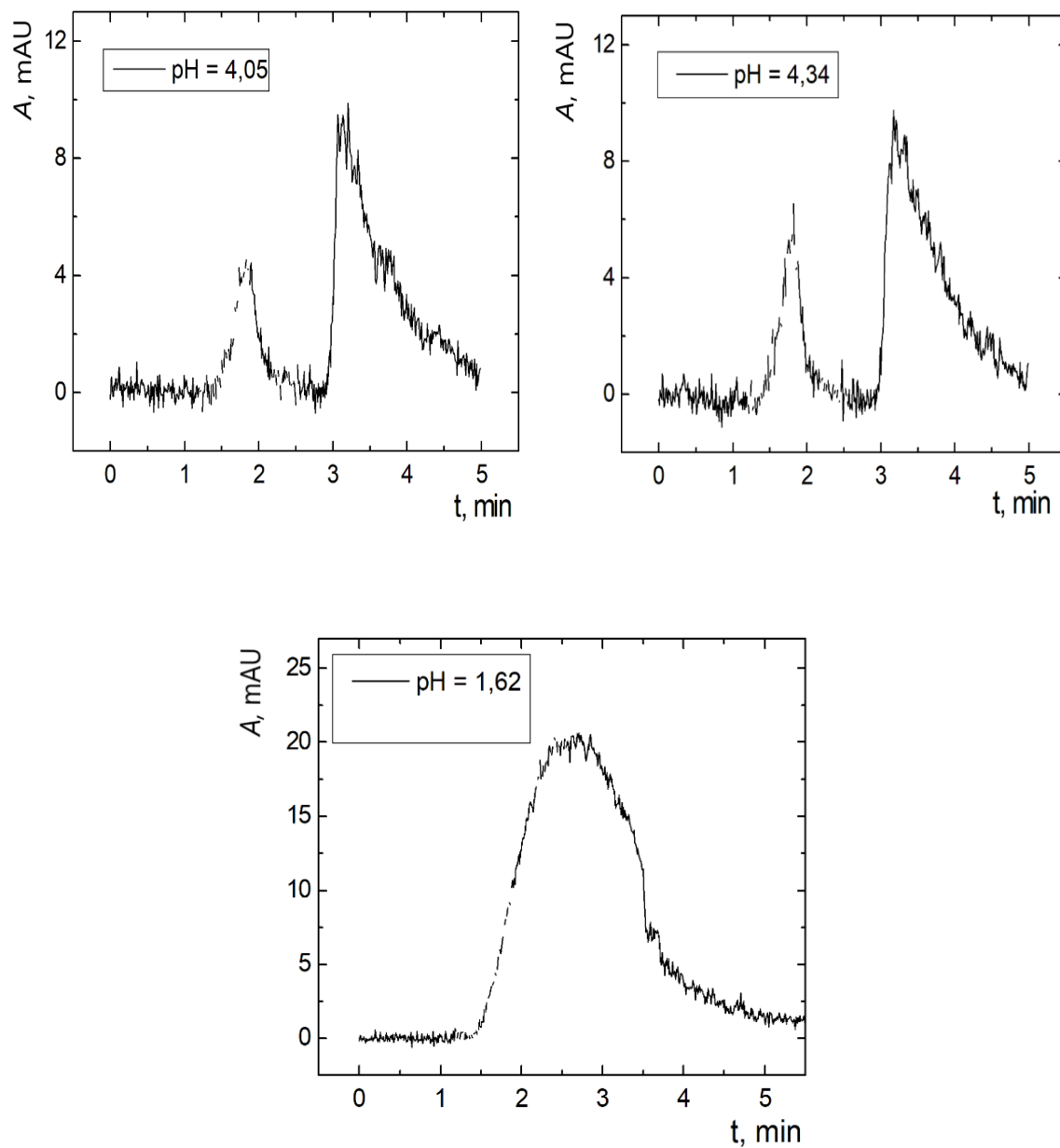


byla změřena znovu se vzorkem s pH upraveným na hodnotu 1,62 pomocí NaOH. Jak můžeme vidět na obr. 4.35, byl to krok správným směrem, protože byl pozorován pouze jeden pík. Na základě symetrie, výšky píků a jejich opakovatelnosti byla vybrána doba dávkování vzorku 45 s.

#### 4.5.7 Vliv pH vzorku na tvar analytického signálu

Pro potvrzení hypotéz uvedených v kap. 4.5.6 bylo testováno různé pH vzorku od 0,75 do  $pK_a$  kyseliny octové.





Obr. 4.36: Tvary signálů v závislosti na pH vzorku

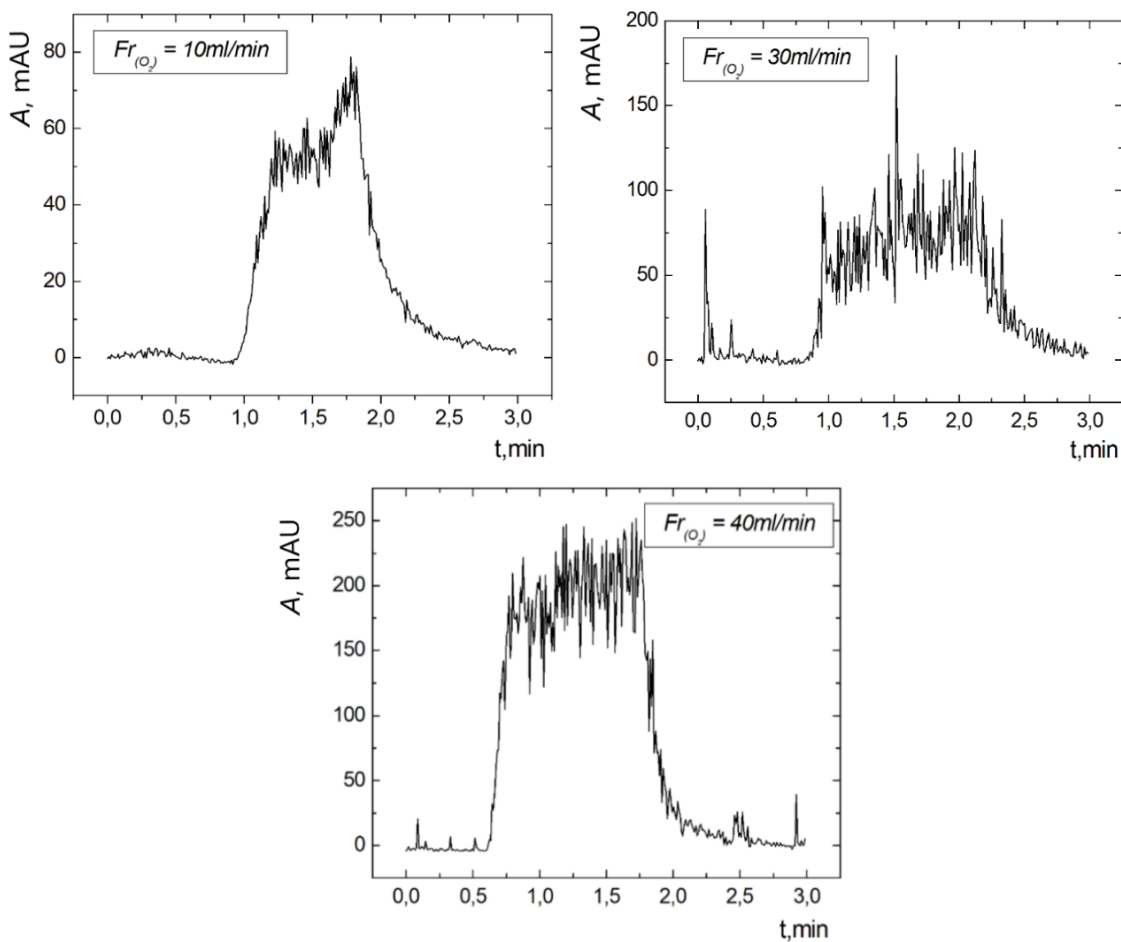
$$c_{Sb^{3+}} = 300 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 220 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, l_{(cívka)} = 2,5 \text{ m}$$

$$c_{(CH_3COOH)} = 35 \text{ obj. \%}, Fr_{(kapaliny)} = 5,25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 45 \text{ s}$$

Jak je vidět z obr. 4.36, je tvar signálu závislý na zvoleném pH. Se vzrůstajícím pH docházelo k většímu rozdělování a rozšiřování píku. Proto bylo zvoleno pH 1,62 pro další experimenty. Úprava pH probíhala titrací roztokem NaOH o koncentraci  $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ .

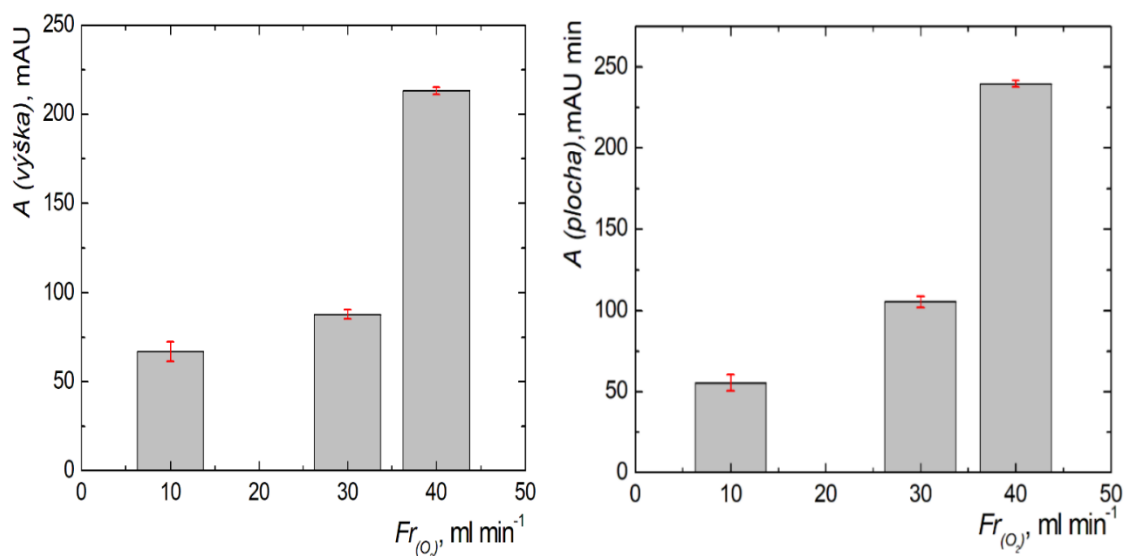
#### 4.5.8 Vliv průtokové rychlosti kyslíku zavedeného do aparatury

Jelikož po všech zkoumaných pracovních parametrech nebylo dosaženo takové citlivosti, jako tomu bylo u AFS, bylo vyzkoušeno zavedení dalšího plynu do aparatury, konkrétně kyslíku. Ten by mohl napomoci atomizaci i jiných těkavých sloučenin antimonu než hydridů. Na obr. 4.37 je závislost absorbance na čase pro dané průtokové rychlosti kyslíku. Dále na obr. 4.38 je uvedena optimalizace průtokové rychlosti kyslíku v rozmezí 10 – 40 ml min<sup>-1</sup>.



Obr. 4.37: Závislost absorbance na čase při měnícím se průtoku kyslíku

$$c_{Sb^{3+}} = 300 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 220 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, l_{(cívka)} = 2,5 \text{ m}$$
$$c_{(CH_3COOH)} = 35 \text{ obj. \%}, Fr_{(kapaliny)} = 5,25 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 45 \text{ s}, \text{pH}_{(vzorku)} = 1,62$$



Obr. 4.38: Závislost absorbance na průtokové rychlosti kyslíku

$$c_{Sb^{3+}} = 300 \text{ ppb}, Fr_{(Ar)} = 220 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 60 \text{ ml min}^{-1}, l_{(cívka)} = 2,5 \text{ m}$$

$$c_{(CH_3COOH)} = 35 \text{ obj.}\%, Fr_{(kapaliny)} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 45 \text{ s}, pH_{(vzorku)} = 1,62$$

Jak je vidět na obr. 4.37, signály se s rostoucím průtokem kyslíku zvyšovaly do 40 ml min<sup>-1</sup>. Při průtoku kyslíku 45 ml min<sup>-1</sup> došlo k explozi v atomizátoru a ten byl nevratně poškozen. Při dalších pokusech se zavedením kyslíku do aparatury s nižšími průtoky kyslíku byl poničen již druhý atomizátor v řadě, a proto bylo od zavedení kyslíku do atomizátoru upuštěno, i když mohl pomoci významně zvýšit citlivost stanovení antimonu.

#### 4.5.9 Souhrn optimálních podmínek pro UV-PVG-AAS

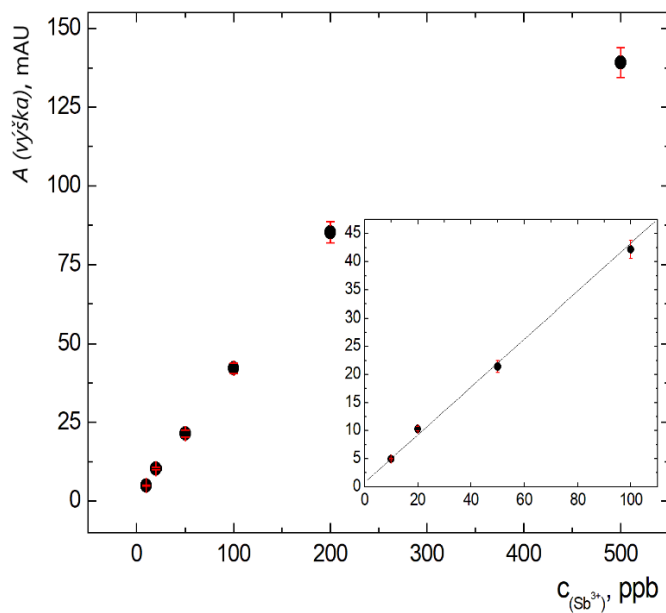
Pro stanovení anorganických sloučenin antimonu pomocí UV - fotochemického generování těkavých sloučenin ve spojení s atomovým absorpčním spektrometrem byly získány optimální parametry, které jsou shrnuty v tab. 4.9.

Tab. 4.9 Souhrn optimálních pracovních podmínek pro UV-PVG s detekcí AAS

PARAMETR	OPTIMÁLNÍ HODNOTY
<i>průtoková rychlost Ar (ml min<sup>-1</sup>)</i>	220
<i>průtoková rychlost H<sub>2</sub> (ml min<sup>-1</sup>)</i>	60
<i>obsah CH<sub>3</sub>COOH (obj.%)</i>	35
<i>pH vzorku</i>	1,6
<i>průtoková rychlost roztoků (ml min<sup>-1</sup>)</i>	5,25
<i>doba dávkování</i>	45 s

#### 4.5.10 Kalibrační řada pro $\text{Sb}^{3+}$ a její lineární část

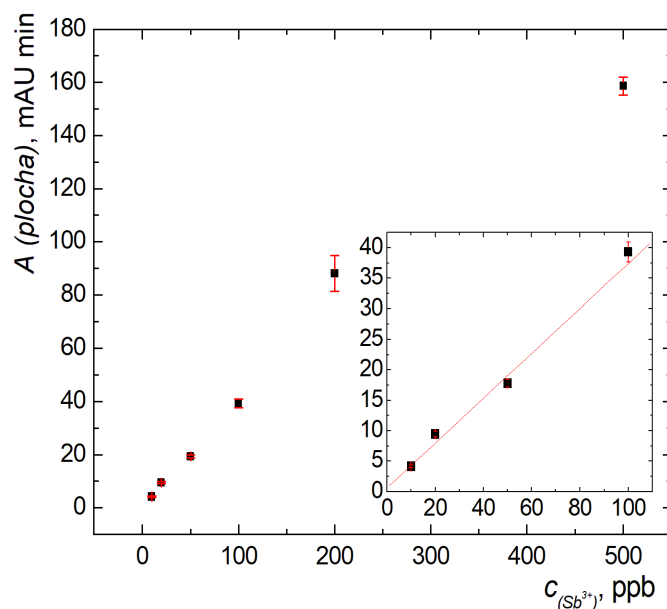
Za optimálních pracovních podmínek uvedených v tab. 4.9 byla změřena kalibrační závislost pro ionty antimonité v rozmezí 5 – 500 ppb. Na obr. 4.39 je závislost pro  $\text{Sb}^{3+}$  z výšky píku a na obr. 4.40 z plochy píku.



Obr. 4.39: Kalibrační závislost  $\text{Sb}^{3+}$  z výšek píků pro UV-PVG-AAS a její lineární část

$$Fr_{(Ar)} = 220 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 60 \text{ ml min}^{-1}, l_{(cívka)} = 2,5 \text{ m}$$

$$c_{(CH_3COOH)} = 35 \text{ obj.}\%, Fr_{(kapalina)} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 45 \text{ s}, \text{pH}_{(vzorku)} = 1,62$$



Obr. 4.40: Kalibrační závislost  $Sb^{3+}$  z ploch píků pro UV-PVG-AAS a její lineární část

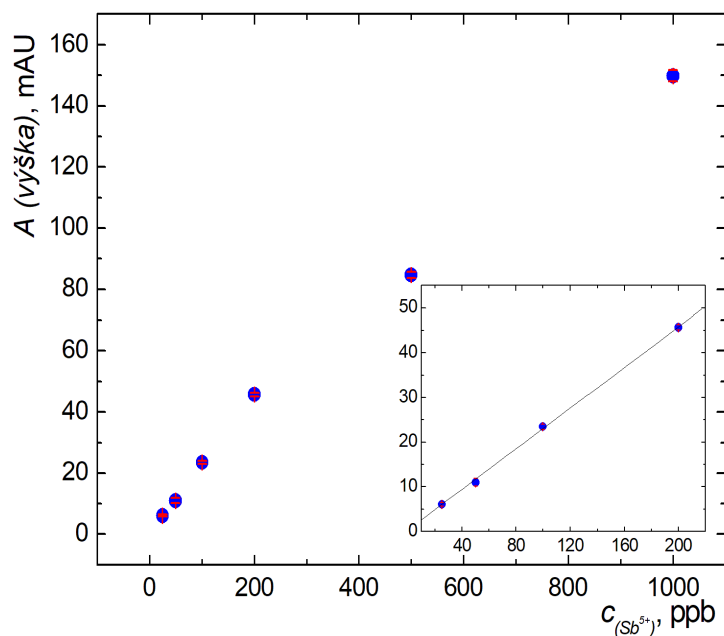
$$Fr_{(Ar)} = 220 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 60 \text{ ml min}^{-1}, l_{(cívka)} = 2,5 \text{ m}$$

$$c_{(CH_3COOH)} = 35 \text{ obj. \%}, Fr_{(kapaliny)} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 45 \text{ s}, pH_{(vzorůku)} = 1,62$$

Je z grafů (obr. 4.39 a obr. 4.40) vidět, že kalibrační závislosti mají shodnou horní hranici lineárního dynamického rozsahu. Z rovnic regrese byly spočítány základní charakteristiky této metody, které jsou uvedeny v tab. 4.11. V tab. 4.12 je pak srovnání s detekční technikou AFS.

#### 4.5.11 Kalibrační řada $Sb^{5+}$ a její lineární část

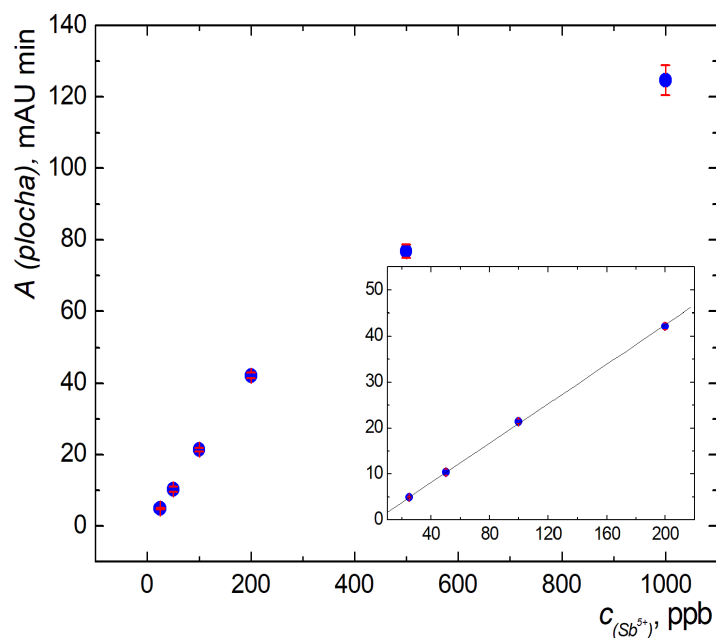
Za optimálních pracovních podmínek uvedených v tab. 4.9 byla změřena kalibrační závislost pro ionty antimonické v rozmezí 10 – 1000 ppb. Na obr. 4.41 je závislost pro  $Sb^{5+}$  z výšky píku a na obr. 4.42 z plochy píku.



Obr. 4.41: Kalibrační závislost  $\text{Sb}^{5+}$  z výšek píků pro UV-PVG-AAS a její lineární část

$$Fr_{(Ar)} = 220 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 60 \text{ ml min}^{-1}, l_{(cívka)} = 2,5 \text{ m}$$

$$c_{(CH_3COOH)} = 35 \text{ obj. \%}, Fr_{(kapaliny)} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 45 \text{ s}, \text{pH}_{(vzorke)} = 1,62$$



Obr. 4.42: Kalibrační závislost  $\text{Sb}^{5+}$  z ploch píků pro UV-PVG-AFS a její lineární část

$$Fr_{(Ar)} = 220 \text{ ml min}^{-1}, Fr_{(H_2)} = 60 \text{ ml min}^{-1}, l_{(cívka)} = 2,5 \text{ m}$$

$$c_{(CH_3COOH)} = 35 \text{ obj. \%}, Fr_{(kapaliny)} = 5,25 \text{ ml min}^{-1}, t_{(dávkování)} = 45 \text{ s}, \text{pH}_{(vzorke)} = 1,62$$

Je z grafů (obr. 4.41 a obr. 4.42) vidět, že kalibrační závislosti mají opět shodnou horní hranici lineárního dynamického rozsahu. Z rovnic regrese byly spočítány základní charakteristiky této metody, které jsou uvedeny v tab. 4.10. V tab. 4.11. je pak srovnání s detekční technikou AFS.

Tab. 4.10. Základní charakteristiky stanovení antimonu pomocí UV-PVG-AAS

Ion	$Sb^{3+}$		$Sb^{5+}$	
	výška	plocha	výška	plocha
Veličina				
LOD (ppb)	4,9	5,7	8,6	11
LOQ (ppb)	17	19	29	35
Korelační koeficient	0,9955	0,9912	0,9981	0,9986
LDR (ppb)	17 – 100	19-100	29-200	35-200
Citlivost ( $l \cdot \mu g^{-1}$ ; $min \cdot l \cdot \mu g^{-1}$ )	0,426	0,368	0,227	0,215
Opakovatelnost (%)	3,1	2,8	1,5	2,5

#### 4.5.12 Porovnání detekčních technik AAS × AFS pro UV-PVG

Tab. 4.11 a 4.12 porovnávají vzájemně detekci atomové absorpční spektrometrie s vysokým rozlišením s atomovou fluorescenční spektrometrií. Nejprve pro ionty antimonité a poté pro ionty antimoničné. Jak můžeme vidět, lepších výkonnostních parametrů dosahuje UV-PVG s AFS.

Tab. 4.11 Základní charakteristiky stanovení  $Sb^{3+}$  pomocí UV-PVG – porovnání AAS a AFS detekce (pro AFS převzato z [14] a upraveno)

	AAS	AFS	AAS	AFS
	výška		plocha	
LOD (ppb)	4,9	0,33	5,7	0,28
LOQ (ppb)	17	1,1	19	0,93
Korelační koeficient	0,9955	0,9976	0,9912	0,9940
LDR (ppb)	17– 100	1,1 - 10	19-100	0,93 - 5,0
Citlivost ( $l \cdot \mu g^{-1}$ ; $s \cdot l \cdot \mu g^{-1}$ )	0,426	128	22,1	13060
Opakovatelnost (%)	3,0	7,8	2,8	1,8



Tab.4.12 Základní charakteristiky stanovení  $Sb^{5+}$  pomocí UV-PVG – porovnání AAS a AFS detekce (pro AFS převzato z [14] a upraveno)

	<i>AAS</i>	<i>AFS</i>	<i>AAS</i>	<i>AFS</i>
	<i>výška</i>		<i>plocha</i>	
<i>LOD (ppb)</i>	8,6	0,55	11	0,35
<i>LOQ (ppb)</i>	29	1,8	35	1,2
<i>Korelační koeficient</i>	0,9981	0,9965	0,9986	0,9976
<i>LDR (ppb)</i>	29-200	1,8 - 10	35-200	1,2 - 10
<i>Citlivost (<math>l \cdot \mu g^{-1}</math>; <math>s \cdot l \cdot \mu g^{-1}</math>)</i>	0,227	69	12,9	8640
<i>Opakovatelnost (%)</i>	1,5	3,8	2,5	3,6

#### 4.6 INTERFERENCE PŘI UV-FOTOCHEMICKÉM GENEROVÁNÍ

Poslední část diplomové práce byla věnována studiu vlivu různých interferentů na stanovení antimonu metodou UV-PVG-AAS. Na základě literární rešerše byly jako potenciální interferenty vybrány ionty přechodných kovů, ostatní hydridotvorné prvky, minerální kyseliny, L-cystein, acetonitril a merkaptoethanol.

Experimenty byly provedeny za optimálních pracovních podmínkách pro metodu UV-PVG-AAS, které jsou shrnuty v tab. 4.10. Koncentrace antimonitých iontů byla 50 ppb. Studované interferenty byly připraveny vždy rozpuštěním pevné navážky ve vodě, kromě oxidu arsenitého, který byl rozpuštěn v kyselině chlorovodíkové. Postup provedení interferenční studie byl takovýto. Nejprve byl změřen signál pro vzorek obsahující jen antimon o koncentraci 50 ppb, toto měření bylo provedeno vždy třikrát. Vzorek bez interferentu byl připraven v prostředí fotochemického činidla stejného objemového procenta, jako bylo v nosném roztoku, a i pH výsledného roztoku vzorku bylo upraveno na hodnotu 1,62. Poté byl měřen signál pro vzorky s konkrétním interferentem postupně se vzrůstající koncentrací 5, 50, 500 a 1000 ppb. Každé měření bylo provedeno třikrát a nakonec byl vždy změřen znovu vzorek bez interferentu, aby bylo zjištěno, zda daný interferent nekontaminoval nějakou část aparatury a nezanechal paměťové stopy. Výsledky interferenční studie jsou uvedeny v následujících tabulkách, pro přechodné kovy v tab. 4.15, pro hydridotvorné prvky v tab. 4.16, pro soli minerálních kyselin v tab. 4.17 a v tab. 4.18 a tab. 4.19 pro ostatní látky. Výsledky jsou uvedeny jako počet procent signálu vzorku

s interferentem ze signálu vzorku bez interferentu. Směrodatné odchylky nejsou uváděny, ale žádná nepřesáhla hranici 5 %.

#### 4.6.1 Přechodné kovy

Pro interferenční studii byly vybrány následující přechodné kovy, které měly předpoklad zvýšit či snížit citlivost stanovení antimonu. Konkrétně se jednalo o ionty nikelnaté, měďnaté, kobaltité, železnaté a železité. Výsledky jsou uvedeny v tab. 4.13.

V přítomnosti nikelnatých iontů byl pozorován nárůst signálu antimonu při nižších koncentracích zhruba o 40 %, poté signál při zvyšujících se koncentracích klesal. Nebyl pozorován paměťový efekt. Měďnaté ionty se ukázaly jako silný interferent, při pouhé koncentraci 5 ppb  $\text{Cu}^{2+}$  bylo pozorováno snížení absorbance antimonu o 12 %, při koncentraci 500 ppb  $\text{Cu}^{2+}$  byl již signál nulový. Kobaltité ionty způsobovaly se vzrůstající koncentrací vždy snížení signálu, při koncentraci 1000 ppb  $\text{Co}^{3+}$  byl signál poloviční. Naopak tomu bylo u iontů železnatých, kdy nižší koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  způsobovala jen mírnější nárůst analytického signálu. Vysoká koncentrace  $\text{Fe}^{2+}$  1000 ppb způsobila nárůst přibližně o 140 %. U železnatých iontů byl pozorován slabý paměťový efekt, pro jeho odstranění muselo proběhnout delší vymývání aparatury roztokem  $\text{HNO}_3$ . Přesto ionty železnaté způsobily nejvyšší nárůst absorbance antimonu ze všech vybraných interferentů. Ionty železité měly podobný průběh závislosti, ale nikoliv tak výrazný jako ionty železnaté. Jak již bylo zmíněno, kromě  $\text{Fe}^{2+}$  u žádného interferentu nebyl pozorován významný paměťový efekt.

Tab. 4.13 Vliv přechodných kovů na stanovení antimonu ( $c_{Sb^{3+}} = 50 \text{ ppb}$ ) metodou UV-PVG-AAS

Přidaný interferent	Koncentrace přidaného iontu (ppb)	Poměr koncentrací – interferent:Sb	procento signálu vzorku s interferentem ze signálu vzorku bez interferentu (%)	
			A (výška)	A (plocha) (min)
$Ni^{2+}$	5	1:10	140	131
	50	1:1	124	126
	500	10:1	107	98
	1000	20:1	105	101
$Cu^{2+}$	5	1:10	88	88
	50	1:1	34	42
	500	10:1	0	0
	1000	20:1	0	0
$Co^{3+}$	5	1:10	93	95
	50	1:1	94	89
	500	10:1	78	79
	1000	20:1	52	55
$Fe^{2+}$	5	1:10	107	108
	50	1:1	111	113
	500	10:1	136	136
	1000	20:1	237	239
$Fe^{3+}$	5	1:10	100	98
	50	1:1	116	116
	500	10:1	123	128
	1000	20:1	140	144

#### 4.6.2 Hydridotvorné prvky

Pro interferenční studii byly vybrány následující hydridotvorné prvky, které měly předpoklad zvýšit či snížit citlivost stanovení antimonu. Konkrétně se jednalo o ionty seleničité a arsenité. Výsledky jsou uvedeny v tab. 4.14.

Nejprve byl zkoumán vliv iontů seleničitých, přičemž při nízkých koncentracích interferentu bylo pozorováno rozšiřování píku. Naopak při vyšších koncentracích  $\text{Se}^{4+}$  nastal prudký pokles analytického signálu (cca o 70 %). Jako druhý hydridotvorný interferent byl použit arsen. Při nižších koncentracích  $\text{As}^{3+}$  byl pozorován nárůst absorbance o 30 %. Poté stejně jako u  $\text{Se}^{4+}$  došlo k rapidnímu poklesu analytického signálu zhruba o 60 %. Paměťové efekty nebyly u hydridotvorných prvků pozorovány.

Tab. 4.14 Vliv hydridotvorných prvků na stanovení antimonu ( $c_{\text{Sb}^{3+}} = 50 \text{ ppb}$ ) metodou UV-PVG-AAS

Přidaný interferent	Koncentrace přidaného iontu (ppb)	Poměr koncentrací – interferent:Sb	procento signálu vzorku s interferentem ze signálu vzorku bez interferentu (%)	
			A (výška)	A (plocha)
$\text{Se}^{4+}$	5	1:10	101	102
	50	1:1	99	107
	500	10:1	85	89
	1000	20:1	32	37
$\text{As}^{3+}$	5	1:10	126	127
	50	1:1	112	106
	500	10:1	75	93
	1000	20:1	34	40

#### 4.6.3 Soli minerálních kyselin

Pro interferenční studii byly vybrány následující soli minerálních kyselin, které měly předpoklad zvýšit či snížit citlivost stanovení antimonu. Konkrétně se jednalo o síran sodný, chlorid sodný, dusitan a dusičnan sodný. Výsledky jsou uvedeny v tab. 4.15.

Nejvyšší odolnost signálu antimonu vůči testovaným solím vykazovaly sírany a chloridy při koncentracích do 500 ppb. Sírany nezpůsobily výkyvy absorbance nad 10 %, chloridy v koncentracích do 500 ppb nezpůsobily žádné změny. Naopak tomu bylo u vysoké koncentrace 1000 ppb, kdy signál antimonu v přítomnosti chloridů stoupl o 30 %. Obecně v přítomnosti dusitanů nebo dusičnanů byl pozorován negativní vliv, se stoupající koncentrací interferentu byl signál antimonu potlačován, při vysokých koncentracích interferentu téměř o polovinu. Po měření dusitanů a dusičnanů musela proběhnout aktivace

vnitřních povrchů aparatury vysokými koncentracemi antimonu, aby bylo dosaženo opět stabilního signálu. Aktivace bývá nezbytná zejména po čištění křemenného atomizátoru.

Tab. 4.15 Vliv solí minerálních kyselin na stanovení antimonu ( $c_{Sb^{3+}} = 50$  ppb) metodou UV-PVG-AAS

Přidaný interferent	Koncentrace přidaného iontu (ppb)	Poměr koncentrací – interferent:Sb	procento signálu vzorku <i>s interferentem ze signálu vzorku bez interferentu (%)</i>	
			<i>A</i> (výška)	<i>A</i> (plocha)
$SO_4^{2-}$	5	1:10	97	95
	50	1:1	110	104
	500	10:1	110	103
	1000	20:1	105	107
$Cl^-$	5	1:10	99	100
	50	1:1	100	101
	500	10:1	99	103
	1000	20:1	134	126
$NO_2^-$	5	1:10	94	97
	50	1:1	85	85
	500	10:1	79	83
	1000	20:1	55	66
$NO_3^-$	5	1:10	86	92
	50	1:1	80	86
	500	10:1	63	74
	1000	20:1	55	67

#### 4.6.4 Ostatní interferenty

Pro interferenční studii byly vybrány také další látky, které měly předpoklad využití v budoucích experimentech. Konkrétně se jednalo L-cystein, acetonitril a merkaptoethanol.

L-cystein lze použít pro předredukcí vyšších oxidačních stavů prvků tvořících těžké sloučeniny. Na nižší oxidační stavy neměl účinek, do koncentrací 500 ppb byl analytický signál totožný. Pro vyšší koncentraci signál klesl zhruba o 10 %, jak je uvedené v tab. 4.16.

Tab. 4.16 Vliv *L*-cysteinu na stanovení antimonu ( $c_{Sb^{3+}} = 50$  ppb) metodou UV-PVG-AAS

Přidaný interferent	Koncentrace přidaného iontu (ppb)	Poměr koncentrací – interferent:Sb	procento signálu vzorku <i>s</i> interferentem ze signálu vzorku bez interferentu (%)	
			<i>A</i> (výška)	<i>A</i> (plocha)
<i>L</i> -cystein	5	1:10	98	94
	50	1:1	94	100
	500	10:1	101	100
	1000	20:1	87	90

Acetonitril byl zkoumán z důvodu možného použití jako rozpouštědlo pro speciální analýzu využívající vysokoúčinnou kapalinovou chromatografii. Bohužel výsledek nebyl příznivý. Od obsahu 20 % acetonitrilu nebyl pozorován žádný analytický signál. U merkaptoethanolu (používá se při speciální analýze rtuti) nastal tento jev ještě dříve, a to již při koncentraci 0,01 %. Jak je patrné z tab. 4.17.

Tab. 4.17 Vliv organických rozpouštědel na stanovení antimonu ( $c_{Sb^{3+}} = 50$  ppb) metodou UV-PVG-AAS

Přidaný interferent	Koncentrace přidané látky (%)	procento signálu vzorku <i>s</i> interferentem ze signálu vzorku bez interferentu (%)	
		<i>A</i> (výška)	<i>A</i> (plocha)
<i>Acetonitril</i>	1	56	41
	5	35	26
	20	0	0
	50	0	0
<i>Merkaptoethanol</i>	0,001	27	29
	0,01	0	0
	0,1	0	0
	1	0	0

## 5 ZÁVĚR

Cílem této diplomové práce bylo komplexní porovnání tří způsobů generování těkavých sloučenin. Získané charakteristiky chemického a elektrochemického generování sloužily pro porovnání, neboť tyto způsoby jsou již dlouhodobě celosvětově používány. Stěžejní část byla věnována UV–fotochemickému generování těkavých sloučenin antimonu. Byla provedena podrobná optimalizace pracovních podmínek a změřeny kalibrační závislosti pro modelové analyty:  $\text{Sb}^{3+}$  a  $\text{Sb}^{5+}$ . Nakonec byla provedena studie vlivu vybraných iontů a sloučenin na stanovení antimonitých iontů UV-fotochemickým generováním těkavých sloučenin s AAS detekcí. Nejdůležitějším výsledkem práce jsou souhrnné tabulky (tab. 5.1 a tab. 5.2), které přehledně porovnávají charakteristiky stanovení antimonitých a antimoničných iontů všemi třemi způsoby generování v kombinaci se dvěma způsoby detekce, AAS a AFS, při vyhodnocování z výšek píků v režimu průtokové injekční analýzy.

V případě chemického generování, o němž je známo, že se jeho účinnost blíží 100 %, byl zjištěn překvapivě vyšší limit detekce 0,045 ppb iontů antimonitých ve spojení s AFS než pro spojení s AAS, kdy byl 0,012 ppb, tedy téměř čtvrtinový. Pro ionty antimoničné byla citlivost stanovení s chemickým generováním nižší, limit detekce pro AFS byl 0,76 ppb, a pro AAS 1,42 ppb  $\text{Sb}^{5+}$ . Elektrochemické generování dosahovalo limitu detekce 0,32 ppb ve spojení s AAS pro  $\text{Sb}^{3+}$  a pro  $\text{Sb}^{5+}$  byl limit detekce 1,11 ppb. Poslední část byla věnována UV–fotochemickému generování, s detekcí AAS pro  $\text{Sb}^{3+}$  bylo dosaženo limitu detekce 4,96 ppb, pro  $\text{Sb}^{5+}$  pak 8,63 ppb.

UV–fotochemické generování těkavých sloučenin antimonu sice nedosahovalo takové citlivosti jako elektrochemické nebo dokonce chemické generování, avšak bylo pozorováno, že při zavádění kyslíku do aparatury se citlivost stanovení antimonu velmi zvýšila. Rovněž pozitivní vliv na citlivost metody byl zaznamenán s přidavkem vysokých koncentrací železnatých iontů. Při interferenční studii byl zjištěn pozitivní vliv  $\text{Fe}^{2+}$  na účinnost generování, přičemž modifikace částečně přetrvávala i bez dalšího přidavku  $\text{Fe}^{2+}$ . Podrobnější zkoumání těchto jevů bylo nad rámec této práce.

Tab. 5.1. Komplexní porovnání tří metod generování těkavých sloučenin  $Sb^{3+}$  ve spojení s dvěma detekčními technikami (vyhodnocení z výšek piků)

	<i>AAS</i>			<i>AFS</i>		
	<b>CHG</b>	<b>EcHG</b>	<b>UV-PVG</b>	<b>CHG</b>	<b>EcHG</b>	<b>UV-PVG</b>
LOD (ppb)	0,012	0,32	5,0	0,045	0,009	0,33
LDR (ppb)	0,037 - 0,5	0,41 – 10	17 – 100	0,15-1	0,03 – 0,5	1,1 - 10
CITLIVOST ( $l \cdot \mu g^{-1}$ )	909	12,09	0,4262	1309	2511	128
OPAKOVATELNOST (%)	1,3	2,6	3,0	3,0	3,5	7,8

Tab. 5.2. Komplexní porovnání tří metod generování těkavých sloučenin  $Sb^{5+}$  ve spojení s dvěma detekčními technikami (vyhodnocení z výšek piků)

	<i>AAS</i>			<i>AFS</i>		
	<b>CHG</b>	<b>EcHG</b>	<b>UV-PVG</b>	<b>CHG</b>	<b>EcHG</b>	<b>UV-PVG</b>
LOD (ppb)	1,4	1,1	8,6	0,76	0,059	0,55
LDR (ppb)	4,7 - 25	1,4 - 25	29-200	2,6 -5	0,20-1	1,8 - 10
CITLIVOST ( $l \cdot \mu g^{-1}$ )	1,93	6,19	0,227	124,7	832	69
OPAKOVATELNOST (%)	4,2	2,9	1,5	3,7	3,9	3,8



## POUŽITÉ ZDROJE

- [1] M. Ślachciński, “Recent Achievements in Sample Introduction Systems for Use in Chemical Vapor Generation Plasma Optical Emission and Mass Spectrometry: From Macro- to Microanalytics,” *Appl. Spectrosc. Rev.*, 49:4, 271–321, (2014)
- [2] W. Holak, “Gas-Sampling Technique for Arsenic Determination by Atomic Absorption Spectrophotometry,” *Anal. Chem.* 41:12, 1712–1713, (1969)
- [3] G. Souza Valasques *et al.*, “Extraction induced by emulsion breaking for As, Se and Hg determination in crude palm oil by vapor generation-AFS,” *Food Chem.* 318: February, 126473, (2020)
- [4] D. L. Tsalev, “Hyphenated vapour generation atomic absorption spectrometric techniques,” *J. Anal. At. Spectrom* 14:2, 147–162, (1999)
- [5] E. Nováková, K. Horová, V. Červený, J. Hraníček, and S. Musil, “UV photochemical vapor generation of Cd from a formic acid based medium: optimization, efficiency and interferences,” *J. Anal. At. Spectrom.*, 1380–1388, (2020)
- [6] Dědina J., *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, United States, John Wiley (1995)
- [7] A. D’Ulivo, “Mechanisms of chemical vapor generation by aqueous tetrahydridoborate. Recent developments toward the definition of a more general reaction model,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 119, 91–107, (2016)
- [8] A. D’Ulivo, M. Onor, R. Spiniello, and E. Pitzalis, “Mechanisms involved in chemical vapor generation by aqueous tetrahydroborate(III) derivatization. Role of hexacyanoferrate(III) in plumbane generation,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 63: 8, 835–842, (2008)
- [9] Y. Lin, X. Wang, D. Yuan, P. Yang, B. Huang, and Z. Zhuang, “Flow injection-electrochemical hydride generation technique for atomic absorption spectrometry. Invited lecture,” *J. Anal. At. Spectrom.* 7: 2, 287–291, (1992)

- [10] M. H. Arbab-Zavar, M. Chamsaz, A. Youssefi, and M. Aliakbari, "Electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry for determination of cadmium," *Anal. Chim. Acta*, 546:1, 126–132, (2005)
- [11] V. Červený, P. Rychlovský, J. Hraníček, and J. Šimab, "Elektrochemické generování těžkých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod," *Chem. List.* 103: 8, pp. 652–660, (2009)
- [12] E. Denkhaus, A. Golloch, X. M. Guo, and B. Huang, "Electrolytic hydride generation (EC-HG) - A sample introduction system with some special features," *J. Anal. At. Spectrom.*, 16: 8, 870–878, (2001)
- [13] W. W. Ding and R. E. Sturgeon, "Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of arsenic and selenium in sea water by graphite furnace atomic absorption with in situ concentration," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 51:11, 1325–1334, (1996)
- [14] D. Adámková, "POROVNÁNÍ RŮZNÝCH PŘÍSTUPŮ KE STANOVENÍ ANTIMONU POMOCÍ ATOMOVÉ FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIE," Univerzita Karlova, Praha, (2018)
- [15] C. Zheng, Q. Ma, L. Wu, X. Hou, and R. E. Sturgeon, "UV photochemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements," *Microchem. J.* 95:1, 32–37 (2010)
- [16] C. Zheng, R. E. Sturgeon, C. S. Brophy, S. He, and X. Hou, "High-yield UV-photochemical vapor generation of iron for sample introduction with inductively coupled plasma optical emission spectrometry," *Anal. Chem.*, 82: 7, 2996–3001, (2010)
- [17] Q. Wang, J. Liang, J. Qiu, and B. Huang, "Online pre-reduction of selenium(VI) with a newly designed UV/ TiO<sub>2</sub> photocatalysis reduction device," *J. Anal. At. Spectrom.* 19: 6, 715–716, (2004)
- [18] X. Guo, R. E. Sturgeon, Z. Mester, and G. J. Gardner, "UV light-mediated alkylation of inorganic selenium," *Appl. Organomet. Chem.* 17: 8, 575–579 (2003)

- [19] X. Guo, R. E. Sturgeon, Z. Mester, and G. J. Gardner, "UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry," *Anal. Chem.* 75: 9, 2092–2099, (2003)
- [20] M. Rybínová, V. Červený, J. Hraníček, and P. Rychlovský, "Uv-fotochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod," *Chem. List.* 109: 12, 930–937, (2015)
- [21] W. A. Maher, F. Krikowa, S. D. Foster, M. J. Ellwood, and W. W. Bennett, "Antimony measurements in environmental matrices: Seven considerations," *J. Anal. At. Spectrom.* 33:5, 706–712, (2018)
- [22] E. Nováková, "UV-FOTOCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN SELENU A TELURU," Univerzita Karlova, Praha, (2017)
- [23] C. Zheng, L. Wu, Q. Ma, Y. Lv, and X. Hou, "Temperature and nano-TiO<sub>2</sub> controlled photochemical vapor generation for inorganic selenium speciation analysis by AFS or ICP-MS without chromatographic separation," *J. Anal. At. Spectrom.* 23:4, 514–520, (2008)
- [24] L. Liu, H. Deng, L. Wu, C. Zheng, and X. Hou, "UV-induced carbonyl generation with formic acid for sensitive determination of nickel by atomic fluorescence spectrometry," *Talanta*, 80: 3, 1239–1244, (2010)
- [25] L. L. G. de Oliveira *et al.*, "Development of new analytical method for preconcentration/speciation of inorganic antimony in bottled mineral water using FIA-HG AAS system and SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SnO<sub>2</sub> ternary oxide," *Food Chem.*, 294: May, 405–413, (2019)
- [26] E. A. Lima *et al.*, "A fast and sensitive flow-batch method with hydride generating and atomic fluorescence spectrometric detection for automated inorganic antimony speciation in waters," *Talanta* 207, 119834, (2020)
- [27] I. Moreno-Andrade, E. Regidor-Alfageme, A. Durazo, J. A. Field, K. Umlauf, and R. Sierra-Alvarez, "LC-ICP-OES method for antimony speciation analysis in liquid samples," *J. Environ. Sci. Heal. - Part A Toxic/Hazardous Subst. Environ. Eng.* 55:4, 457–463, (2020)

- [28] Y. Gao, R. E. Sturgeon, Z. Mester, X. Hou, C. Zheng, and L. Yang, "Direct Determination of Trace Antimony in Natural Waters by Photochemical Vapor Generation ICPMS: Method Optimization and Comparison of Quantitation Strategies," *Anal. Chem.* 87:15, 7996–8004, (2015)
- [29] P. R. I. Němcová, L. Čermáková, *Spektrometrické metody I*, Karolinum. Praha, (2004)
- [30] M. M. Silva, D. J. Leao, Í. T. A. Moreira, O. M. C. de Oliveira, A. F. de Souza Queiroz, and S. L. C. Ferreira, "Speciation analysis of inorganic antimony in sediment samples from São Paulo Estuary, Bahia State, Brazil," *Environ. Sci. Pollut. Res.* 22:11, 8386–8391, (2015)
- [31] B. Welz, "High-resolution continuum source AAS: The better way to perform atomic absorption spectrometry," *Anal. Bioanal. Chem.* 381:1, 69–71, (2005)
- [32] A. D'Ulivo, I. Paolicchi, M. Onor, R. Zamboni, and L. Lampugnani, "Flame-in-gas-shield miniature flame hydride atomizers for ultra trace element determination by chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry," *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 64:1, 48–55, (2009)
- [33] S. Musil, T. Matoušek, J. M. Currier, M. Stýblo, and J. Dědina, "Speciation analysis of arsenic by selective hydride generation-cryotrapping-atomic fluorescence spectrometry with flame-in-gas-shield atomizer: Achieving extremely low detection limits with inexpensive instrumentation," *Anal. Chem.* 86: 20, 10422–10428, (2014)
- [34] Z. Liu *et al.*, "The online coupling of high performance liquid chromatography with atomic fluorescence spectrometry based on dielectric barrier discharge induced chemical vapor generation for the speciation of mercury," *J. Anal. At. Spectrom.* 32: 3, 678–685, (2017)
- [35] M. Liu *et al.*, "A novel gas liquid separator for direct sampling analysis of ultratrace arsenic in blood sample by hydride generation in-situ dielectric barrier discharge atomic fluorescence spectrometry," *Talanta*, 202, 178–185, (2019)

- [36] X. Mao *et al.*, “Ambient-Temperature Trap/Release of Arsenic by Dielectric Barrier Discharge and Its Application to Ultratrace Arsenic Determination in Surface Water Followed by Atomic Fluorescence Spectrometry,” *Anal. Chem.*, vol. 88:7, 4147–4152, (2016)
- [37] Dědina J., “INOVACE V ATOMOVÉ ABSORPČNÍ A FLUORESCENČNÍ SPEKTROSKOPII,”(2007),[Online],<http://old.vscht.cz/anl/paci/PAC/prezentace/Inovace.pdf>.
- [38] J. Dědina, “Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer,” *Spectrochim. Acta - Part B At. Spectrosc.* 62:9, 846–872, (2007)
- [39] B. Štádlarová, “Optimalizace podmínek atomizace hydridů bismutu, olova a cínu pro účely vývoje atomizátoru hydridů,” Univerzita Karlova, Praha, (2018)
- [40] Z. Holzbecher, *Analytická chemie*, SNTL. Praha, (1996)
- [41] G. S. Dos Santos, L. O. B. Silva, A. F. Santos Júnior, E. G. P. Da Silva, and W. N. L. Dos Santos, “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.: 1, 185–190, (2018)
- [42] D. V. L. Ávila, S. O. Souza, V. Cerdà, and R. G. O. Araujo, “Determination of total and bioavailable As and Sb in children’s paints using the MSFIA system coupled to HG-AFS,” *Anal. Methods* 12:20, 2621–2630, (2020)
- [43] J. Zhang, R. Yang, Y. C. Li, Y. Peng, X. Wen, and X. Ni, “Distribution, accumulation, and potential risks of heavy metals in soil and tea leaves from geologically different plantations,” *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 195, 110475, (2020)
- [44] A. Bena *et al.*, “Human biomonitoring of metals in workers at the waste-to-energy incinerator of Turin: An Italian longitudinal study,” *Int. J. Hyg. Environ. Health*, 225, 113454, (2020)

- [45] R. P. Šíma J., “KONSTRUKCE KOMBINOVANÉ CELY PRO ELEKTROCHEMICKOU GENERACI TĚKAVÝCH SLOUČENIN V METODĚ AAS,” *Chem. List.*, 676–679, (1998)