

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



**Karolína Hašlová**

**Fotochemické generování těkavých specií rhenia s detekcí  
hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem**

**Photochemical vapor generation of rhenium with a detection by  
inductively coupled plasma mass spectrometry**

Bakalářská práce

Vedoucí práce:

RNDr. Stanislav Musil, Ph.D.

Konzultanti:

RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Mgr. Jaromír Vyhnánovský

Praha, 2021

## **Prohlášení**

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

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

V Praze dne 18.8.2021

.....

Karolína Hašlová

## Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli RNDr. Stanislavu Musilovi, Ph.D. za trpělivost a odborné rady při písemném zpracování této bakalářské práce a též za věcnou organizaci celé práce. Rovněž děkuji svému konzultantovi Mgr. Jaromírovi Vyhnánovskému za ochotnou pomoc a praktické připomínky při každodenní práci v laboratoři. Dále děkuji RNDr. Jakubu Hraníčkovi, Ph.D. za cenné rady během studia.

Tato bakalářská práce vznikla na Ústavu analytické chemie AV ČR na detašovaném pracovišti Oddělení stopové a prvkové analýzy v Praze. Tato práce byla finančně podporována výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR (projekt RVO: 68081715), Grantovou agenturou ČR (projekt č. 19-17604Y) a Grantovou agenturou UK (projekt č. 60120).

V neposlední řadě děkuji své rodině a blízkým přátelům za podporu a věčné pochopení při mém dosavadním studiu.

## Abstrakt

Tato bakalářská práce se věnuje optimalizaci podmínek fotochemického generování těkavých specií rhenia s detekcí metodou hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Fotochemické generování těkavých specií bylo prováděno pomocí ultrafialového záření ve vysokoúčinném fotochemickém reaktoru s vnitřním reakčním kanálem z prostředí kyseliny mravenčí a za přítomnosti reakčních modifikátorů.

Postupně byly provedeny optimalizace parametrů, které mají vliv na účinnost generování – průtoková rychlost reakčního média (doba ozařování), koncentrace kyseliny mravenčí, přídavek kyseliny octové a reakčních modifikátorů (přechodných kovů) a průtoková rychlost nosného plynu.

Použití vhodné kombinace reakčních modifikátorů – kademnatých a železnatých iontů, mělo klíčový vliv na generování těkavé specie a vedlo k více než 40násobnému zvýšení účinnosti generování. Dalšího (dvojnásobného) zvýšení účinnosti generování bylo dosaženo obalením vysokoúčinného fotochemického reaktoru hliníkovou fólií, pravděpodobně následkem účinnějšího ozařování vzorku v generátoru. Meze detekce (LOD) a stanovitelnosti (LOQ) byly určeny na  $0,24 \text{ ng dm}^{-3}$  a  $0,80 \text{ ng dm}^{-3}$  Re. Opakovatelnost metody činila 4,8 % pro koncentraci  $100 \text{ ng dm}^{-3}$  Re.

### Klíčová slova

fotochemické generování těkavých specií, rhenium, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

## **Abstract**

This bachelor thesis deals with an optimization of the conditions of photochemical vapor generation of rhenium with detection by inductively coupled plasma mass spectrometry. Photochemical vapor generation was realized using an ultraviolet irradiation in a high-efficiency photochemical reactor with an inner reaction channel from a formic acid based medium in presence of reaction modifiers.

Optimizations of parameters affecting the generation efficiency was implemented step by step – reaction medium flow rate (irradiation time), formic acid concentration, addition of acetic acid and reaction modifiers (transition metals) and carrier gas flow rate.

The addition of an appropriate combination of reaction modifiers – cadmium(II) and iron(II) ions, had a key impact on photochemical generation of volatile species of Re and led to more than 40-fold increase in generation efficiency. A further (2-fold) increase in generation efficiency was achieved by wrapping the high-efficiency photochemical reactor with an aluminum foil, probably due to more efficient irradiation of the sample in the generator. The limit of detection and quantification were determined as  $0.24 \text{ ng dm}^{-3}$  and  $0.80 \text{ ng dm}^{-3}$  Re, respectively. The repeatability of the method  $100 \text{ ng dm}^{-3}$  Re was 4.8%.

### **Key words**

photochemical vapor generation, rhenium, inductively coupled plasma mass spectrometry

# Obsah

|         |   |    |
|---------|---|----|
| 1       | Úvod.....   | 10 |
| 1.1     | Cíle práce .....  | 10 |
| 2       | Teoretická část.....  | 11 |
| 2.1     | Rhenium.....  | 11 |
| 2.2     | Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) .....      | 12 |
| 2.3     | Generování těkavých specií.....   | 13 |
| 2.3.1   | Chemické generování těkavých specií (CVG) .....                           | 14 |
| 2.3.2   | Elektrochemické generování těkavých specií (ECVG).....                    | 14 |
| 2.3.3   | Fotochemické generování těkavých specií (PCVG).....                       | 15 |
| 2.3.3.1 | Fotochemické generování těkavých specií přechodných kovů                  | 16 |
| 2.3.3.2 | Fotochemické generování těkavých specií rhenia .....                      | 17 |
| 2.4     | Experimentální uspořádání technik PCVG.....                               | 18 |
| 2.4.1   | Dávkové uspořádání.....   | 18 |
| 2.4.2   | Průtokové uspořádání .....  | 19 |
| 3       | Experimentální část .....   | 21 |
| 3.1     | Použité chemikálie.....   | 21 |
| 3.2     | Instrumentace.....  | 22 |
| 3.2.1   | Přístroje .....   | 22 |
| 3.2.2   | Aparatura pro fotochemické generování těkavých specií.....                | 23 |
| 3.3     | Popis měření .....  | 25 |
| 3.4     | Zpracování naměřených dat.....  | 27 |
| 3.4.1   | Software a zpracování odezvy.....   | 27 |
| 3.4.2   | Statistické vyhodnocení výsledků.....                                     | 27 |
| 3.5     | Bezpečnost práce.....   | 28 |
| 4       | Výsledky a diskuze.....   | 29 |
| 4.1     | Optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí v reakčním médiu ...           | 29 |
| 4.2     | Optimalizace průtokové rychlosti reakčního média (ozařovacího času) ..... | 30 |

|     |  |    |
|-----|--|----|
| 4.3 | Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu ..... | 32 |
| 4.4 | Vliv reakčních modifikátorů.....                     | 33 |
| 4.5 | Vliv přídavku kyseliny octové .....                  | 36 |
| 4.6 | Další zkoumané parametry .....                       | 37 |
| 4.7 | Shrnutí optimálních podmínek .....                   | 38 |
| 4.8 | Analytické parametry .....                           | 39 |
| 4.9 | Účinnost generování.....                             | 40 |
| 5   | Závěr .....  | 42 |
| 6   | Seznam použité literatury .....                      | 43 |

## Seznam zkratek

|           |  |
|-----------|--|
| cm        | centimetr  |
| CVG       | chemické generování těkavých specií                            |
| CFA       | kontinuální průtokové uspořádání                               |
| CPS       | counts per second (počet detekovaných částic za sekundu)       |
| dm        | decimetr   |
| ECVG      | elektrochemické generování těkavých specií                     |
| FI        | průtokové injekční uspořádání (flow injection)                 |
| FIA       | průtokové injekční analýza (flow injection analysis)           |
| g         | gram   |
| GC-ICP-MS | plynová chromatografie s detekcí hmotnostní spektrometrií      |
| GF-AAS    | atomová absorpční spektrometrie s grafitovou kyvetou           |
| HPLC      | vysokoučinná kapalinová chromatografie                         |
| HR        | vysoké rozlišení   |
| ICP       | indukčně vázané plazma   |
| ICP-AES   | indukčně vázané plazma s detekcí atomovou emisní spektrometrií |
| ICP-MS    | indukčně vázané plazma s detekcí hmotnostní spektrometrií      |
| IS        | interní standard   |
| K         | Kelvin   |
| kg        | kilogram   |
| LA-ICP-MS | hmotnostní spektrometrie s laserovou ablací                    |
| LED       | elektroluminiscenční dioda                                     |
| LOD       | mez detekce  |
| LOQ       | mez stanovitelnosti  |
| μm        | mikrometr  |
| μg        | mikrogram  |
| μS        | mikrosiemens   |
| m/z       | poměr hmotnosti a náboje                                       |
| mg        | miligram   |



|      |   |
|------|---|
| min  | minuta                                  |
| mm   | milimetr                                |
| NAA  | neutronová aktivační analýza            |
| ng   | nanogram                                |
| nm   | nanometr                                |
| PCVG | fotochemické generování těkavých specií |
| PP   | polypropylen                            |
| PTFE | polytetrafluorethylen                   |
| RF   | radiofrekvenční                         |
| s    | sekunda                                 |
| SPE  | extrakce tuhou fází                     |
| UV   | ultrafialové záření                     |
| VIS  | viditelné záření                        |
| VSG  | generování těkavých specií              |
| W    | watt                                    |

# 1 Úvod

Metoda fotochemického generování těkavých specií je založena na redukcí analytu (prvku) v UV generátoru v přítomnosti organických látek s nízkou molekulovou hmotností, kdy produktem této reakce jsou těkavé specíe daného analytu (prvku). Ty jsou následně uvolněny z kapalně fáze a unášeny proudem nosného plynu do detektoru, kterým může být jakákoliv z metod analytické atomové spektrometrie. Mezi hlavní výhody tohoto přístupu patří oddělení analytu od kapalně matrice, ve které mohou být přítomny interferující látky, a v případě vysoké účinnosti generování může tento přístup také vést k několikanásobně nižším mezím detekce.

Tématice generování těkavých specií s detekcí metodami analytické atomové spektrometrie se dlouhodobě věnuje Oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR, kde byla tato práce vykonána.

## 1.1 Cíle práce

Cíle této bakalářské práce byly optimalizace podmínek pro fotochemického generování těkavých specií rhenia, stanovení analytických charakteristik této metody a účinnosti generování.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Rhenium

Dle periodického systému prvků patří rhenium (Re) do jeho 7. skupiny, stejně jako mangan (Mn), technecium (Tc) a bohrium (Bh). Objevení rhenia se pravděpodobně datuje do roku 1908, kdy bylo objeveno Japoncem M. Ogawou, který tento prvek pojmenoval nipponium (Np) a předpokládal, že se jedná o prvek s atomovým číslem 43 (technecium), zpětné vyhodnocení jeho výsledků však napovídá, že se pravděpodobně jednalo o rhenium. Oficiálně je však objev rhenia připisován triu německých vědců (Walter Noddack, Ida Tacke, Otto Berg), kteří ho roku 1925 izolovali z platinové rudy (později též z gadolinitu a molybdenitu), a byl tedy objeven jako poslední z přirozeně se vyskytujících stabilních prvků periodického systému. Prvek dostal své jméno podle řeky Rýn (latinsky Rhenus), která Německem protéká. [1–5]

Rhenium je stříbrně šedý kovový prvek, jehož výskyt, jak na Zemi, tak ve vesmíru, je neobyčejně vzácný (průměrná koncentrace Re v zemské kůře je přibližně  $1\text{--}5 \mu\text{g kg}^{-1}$ ). V přírodě se nevyskytuje ryzí, vždy je součástí minerálů (např. molybdenit) či rud (nejčastěji měděných), při jejichž těžbě je rhenium získáváno jako vedlejší produkt a jeho celková celosvětová produkce je přibližně 50 tun ročně. [6,7] Vysoce čisté rhenium se připravuje v laboratoři termickým rozkladem rhenistanu amonného. V přírodě je zastoupeno ve formě dvou izotopů – nestabilní  $^{187}\text{Re}$  (62,6 %; s poločasem přeměny  $4,12 \times 10^{10}$  let, rozpad převážně na  $^{187}\text{Os}$ ) a stabilní  $^{185}\text{Re}$  (37,4 %). [7]

Mezi fyzikální vlastnosti rhenia patří tažnost a kujnost. Hustota rhenia  $21,02 \text{ g cm}^{-3}$  je 4. nejvyšší hustotou mezi doposud známými a pozorovanými prvky. Hodnota bodu varu rhenia činí 5 903 K, což tento prvek staví na druhou nejvyšší příčku mezi všemi prvky periodického systému prvků a na příčku první mezi prvky stabilními. Taktéž bod tání

dosahuje významně vysoké hodnoty, a to 3 459 K, čímž spadá do skupiny nejobtížněji tavitelných prvků (3. nejvyšší hodnota). [8]

O toxicitě rhenia a jeho sloučenin je toho známo velmi málo, a to především vzhledem k jeho vzácnosti v přírodě a nízkému využití člověkem. Předpokládá se ale, že je velmi nízká. [9,10]

Rhenium je nejčastěji využíváno v technickém průmyslu, například jako složka vysokoteplotních superslitin (slitiny různých kovů bez obsahu železa), ze kterých se běžně vyrábí tryskové motory v leteckém průmyslu. Úlohou rhenia v superslitinách je zlepšení mechanických vlastností těchto motorů. Další praktickou aplikací jsou platinové-rheniové katalyzátory, které se používají na výrobu bezolovnatého benzínu. [3,8,11] Z metastabilních (umělých, radioaktivních) izotopů jsou významné  $^{188}\text{Re}$  a  $^{186}\text{Re}$ , které se využívají při radioterapii pacientů s rakovinou jater, kůže a slinivky břišní. [12–14]

Mezi nejčastěji používané metody ke stanovení rhenia patří hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES), atomová absorpční spektrometrie s grafitovou kyvetou (GF-AAS), neutronová aktivační analýza (NAA), či některé elektrochemické metody. Vzhledem k velmi nízkým koncentracím rhenia ve vzorcích životního prostředí je však jeho stanovení velmi náročné i pro nejcitlivější metody, a v mnoha případech dokonce vyžaduje i využití prekoncentračních technik. [15–17]

## 2.2 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

ICP-MS je považována za neobyčejně citlivou a univerzální techniku analytické atomové spektrometrie pro stanovení ultrastopových koncentrací prvků. [18] Jedná se o multiprvkovou metodu, která se pyšní extrémně nízkými mezemi detekce ( $< 10 \mu\text{g dm}^{-3}$  pro většinu prvků,  $< 1 \mu\text{g dm}^{-3}$  pro většinu kovových prvků) a rozsáhlým dynamickým rozsahem. [19]

Princip detekce metodou ICP-MS spočívá v převedení molekul analytu na atomy a následně ionty, jejich separaci dle poměru hmotnosti a náboje ( $m/z$ ) a konečném převedení jednotlivých iontů na elektrický signál. [18]

Metoda ICP-MS je standardně používána především pro analýzu kapalných vzorků (či rozkladů/výluhů vzorků pevných), které jsou při vstupu do přístroje přeměňovány na aerosol v tzv. zmlžovači. Kapénky aerosolu, které mají průměr větší než 5 až 10  $\mu\text{m}$  nejsou žádoucí, a proto jsou před vstupem do plazmového hořáku odděleny z proudu nosného plynu (argonu) v mlžné komoře. Do iontového zdroje (plazmatu) tak pokračuje pouze frakce obsahující jemnější aerosol. V plazmatu dochází k odpaření kapének aerosolu, atomizaci a následně k ionizaci atomů. Odtud jsou vzniklé ionty zaváděny do hmotnostního spektrometru, ve kterém jsou pomocí hmotnostního analyzátoru (nejčastěji kvadrupólu) rozděleny na základě jejich  $m/z$ . Ionty, které přes kvadrupól projdou, následně dopadají na detektor (násobič elektronů), kde vytvářejí elektrický signál, který je následně zpracován pomocí počítače. V kombinaci s vhodnou separační metodou je také možné metodu ICP-MS využít pro speciální analýzu prvků, přičemž mezi nejpoužívanější patří spojení ICP-MS a vysokoúčinné kapalinové chromatografie (HPLC). Pro speciální analýzu je celkem běžné i spojení s metodou plynové chromatografie (GC-ICP-MS) a pro analýzu vzorků v pevném stavu bývá metoda ICP-MS kombinována s laserovou ablací (LA-ICP-MS). [18,19] Je tedy zřejmé, že ICP-MS lze použít pro citlivou analýzu vzorků v kapalném, plynném i pevném stavu.

## 2.3 Generování těkavých specií

Metoda generování těkavých specií (VSG) je alternativní metodou vnášení vzorku do detektoru pro metody analytické atomové spektrometrie. V principu se jedná o převedení analytu z kapalného vzorku na těkavou sloučeninu (specii), oddělení generované specie analytu od kapalné matrice a její následný transport proudem nosného plynu do detektoru. [20]

Hlavními výhodami tohoto přístupu bývá mnohem vyšší účinnost zavedení analytu do detektoru (technika zmlžování kapalného vzorku pomocí standardního pneumatického zmlžovače má obvykle účinnost v rozmezí 1–5 %, v ideálním případě je možno pomocí VSG dosáhnout až 100% účinnosti), dále oddělení analytu od možných interferentů obsažených v kapalně matrici a možnost aplikace prekoncentračních technik z plynné fáze (např. kryogenní záchyt či záchyt v GF pro AAS). [20-24]

V současné době existují 3 hlavní způsoby, jak lze těkavé specie generovat – chemicky, elektrochemicky a fotochemicky. Nejčastěji generovanými a využívanými analyty v praxi jsou tzv. hydridotvorné prvky a studené páry rtuti (volné atomy Hg), avšak analyticky využitelné těkavé specie je dnes možné generovat pro více než 30 prvků. [20,23]

### **2.3.1 Chemické generování těkavých specií (CVG)**

Chemické generování je nejdéle používaným a dodnes nejčastěji aplikovaným způsobem VSG. Principem je chemická reakce analytu s vhodným redukčním činidlem (dnes téměř výhradně  $\text{NaBH}_4$  či  $\text{KBH}_4$ ) v kyselém prostředí (nejčastěji HCl). Nejprve se předpokládalo, že při této reakci vzniká tzv. nascentní vodík, který následně reaguje s analytem v iontové formě, čímž ho redukuje za vzniku hydridu daného prvku. [20] Nicméně, v nedávné době bylo prokázáno, že mechanismus reakce je odlišný.  $\text{BH}_4^-$  je v kyselém prostředí postupně hydrolyzován za vzniku několika meziproductů. Mechanismus generování pak spočívá v přímém přenosu vodíku z  $\text{BH}_4^-$  či jeho hydrolytických produktů na analyt. [25]

### **2.3.2 Elektrochemické generování těkavých specií (ECVG)**

Elektrochemické generování těkavých specií je uskutečňováno v elektrochemické cele, již prochází stejnosměrný elektrický proud. Cella je tvořena anodovým a katodovým prostorem, které jsou od sebe běžně odděleny polopropustnou iontově výměnnou membránou za účelem zabránění smísení

obou elektrolytů. K samotné konverzi analytu na příslušnou těkavou specii dochází redukcí na katodě z prostředí čisté minerální kyseliny. Na povrchu katody se vylučuje redukovaný analyt a zároveň vzniká atomární vodík, který s vyredukovaným analytem reaguje za vzniku těkavé specie. [26,27]

### **2.3.3 Fotochemické generování těkavých specií (PCVG)**

Principem fotochemického generování těkavých specií je redukce analytu působením ultrafialového záření nejčastěji v přítomnosti nízkomolekulárních organických kyselin (kyselina mravenčí, octová či propionová), které slouží jako nosné a reakční médium pro analyt. V důsledku použití konkrétního reakčního média mohou vznikat různé těkavé specie – hydridy, karbonyly nebo alkylované specie. Přestože mechanismus PCVG nebyl doposud jednoznačně potvrzen, předpokládá se, že se organická kyselina působením UV záření rozpadá na vysoce redukující radikály a solvatované elektrony, které redukují analyt. Ten pak může reagovat s dalšími radikály (např.  $H^{\cdot}$ ,  $CH_3^{\cdot}$ ) nebo i tvořícími se molekulami plynu (např. CO) za vzniku těkavé specie. [28-31]

PCVG je velmi perspektivní alternativní technikou VSG. Oproti přístupům CVG a ECVG tato metoda nabízí širší škálu aplikovatelnosti pro prvky z oblasti kovů, nekovů i polokovů (viz Obrázek 1). Mezi její přednosti lze s jistotou zařadit konstrukčně poměrně jednoduchou instrumentaci, a také absenci redukčního činidla, které je častým zdrojem kontaminace při CVG. Naproti tomu za významnou nevýhodu lze považovat relativně dlouhou dobu analýzy (v některých případech i více než 5 minut), která vychází z času potřebného k dostatečnému ozáření vzorku, a také interference od některých prvků a zejména anorganických kyselin a jejich solí. [28,32]

|    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |
|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| H  |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | He |
| Li | Be |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | B  | C  | N  | O  | F  | Ne |
| Na | Mg |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    | Al | Si | P  | S  | Cl | Ar |
| K  | Ca | Sc | Ti | V  | Cr | Mn | Fe | Co | Ni | Cu | Zn | Ga | Ge | As | Se | Br | Kr |
| Rb | Sr | Y  | Zr | Nb | Mo | Tc | Ru | Rh | Pd | Ag | Cd | In | Sn | Sb | Te | I  | Xe |
| Cs | Ba | La | Hf | Ta | W  | Re | Os | Ir | Pt | Au | Hg | Tl | Pb | Bi | Po | At | Rn |
| Fr | Ra |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |    |

Obrázek 1 – prvky stanovitelné metodou PCVG (vyznačené)

Zdrojem UV záření je nejčastěji nízkotlaká rtuťová výbojka, v jejímž emisním spektru je dominantní čára o vlnové délce 254 nm. V literatuře je popsáno i použití dalších zdrojů UV záření – za zmínku stojí například UV-LED zdroje [33], avšak jejich použití je v současnosti spíše okrajovou záležitostí. Konstruktivně nejjednodušším uspořádáním pro PCVG je klasická tyčová (trubicová) UV výbojka ovinutá teflonovou hadičkou či křemennou kapilárou o délce desítek až stovek cm, avšak toto uspořádání neumožňuje příliš účinné ozařování vzorku [34]. Proto se stále častěji využívá modifikovaná nízkotlaká rtuťová výbojka s vnitřním reakčním kanálkem, ve kterém je vzorek ozářen mnohem intenzivněji, a to zářením o vlnových délkách pod 200 nm (tzv. vakuová oblast, v případě rtuťové výbojky jde o čáru vlnové délky 185 nm). [28,35]

### 2.3.3.1 Fotochemické generování těkavých specií přechodných kovů

Fotochemicky generované těkavé specie přechodných kovů jsou ve většině případů karbonyly daných prvků – s výjimkou Hg (těkavé páry) a Os (oxid osmičelý generovaný z prostředí kyseliny dusičné). [28]

Hlavní pozornost mezi přechodnými kovy byla doposud věnována Ni [36-39] a Fe [38,40], které vykazují vysokou účinnost generování, a především stabilitu vygenerovaného těkavého produktu ( $\text{Ni}(\text{CO})_4$  a  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ ). Nicméně popsáno bylo v relativně velké míře i PCVG Co [37,38,41], Mo [35,42], a W [43], pro které byla demonstrována i použitelnost pro ultrastopové analýzy autentických vzorků. Z dalších přechodných kovů můžeme jmenovat



ještě Cu [44], Cd [45,46], a dále Au, Ir, Pd, Pt a Rh [47], u kterých bylo PCVG sice popsáno, nicméně dosažené účinnosti byly pravděpodobně podstatně nižší. Jak bylo naznačeno výše, zajímavý způsob generování byl popsán pro Os, které se velmi účinně generuje z prostředí kyseliny dusičné ve formě OsO<sub>4</sub> [48].

Při PCVG přechodných kovů (ale i ostatních prvků) se velmi často využívají modifikátory pro zvýšení účinnosti generování. Z valné většiny se jedná o přídavek dalšího přechodného kovu, tzv. „senzitizeru“ (typicky Cd<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>2+</sup> či Fe<sup>3+</sup> ionty, případně jejich kombinace). Klíčové je však zvolit vhodnou kombinaci modifikátoru (a jeho koncentraci) a analytu, jelikož pro různé analyty mají různé modifikátory různou efektivitu, a neexistuje univerzální kombinace vhodná pro všechny analyty. V některých případech, jako např. při PCVG W [43], je použití těchto modifikátorů stěžejní – v případě jejich absence neprobíhá PCVG buď vůbec, nebo s opravdu velmi nízkou účinností.

Mechanismus tohoto pozitivního efektu není dosud jednoznačně vysvětlen, avšak v literatuře se nejčastěji diskutují dvě možné teorie: (i) změna v UV/VIS absorpčním spektru, vedoucí k účinnější absorpci UV záření reakčním médiem, a (ii) změna v poměru/koncentraci generovaných radikálů vznikajících při ozařování reakčního média. [43,45,49]

### **2.3.3.2 Fotochemické generování těkavých specií rhenia**

První zmínka o fotochemické redukci rhenia (přesněji redukce rhenistanu na nižší oxidační stavy) je z roku 1969 z článku od ruských autorů Nemodruk, A. A., Bezrogova, E. V., kteří ve svém experimentu dokázali, že lze Re ve formě rhenistanu redukovat na nižší oxidační stavy. Pokus realizovali vystavením reakční směsi UV záření, které poskytl Hg výbojka s křemennou kapilárou, s různými délkami expozice. [50]

Avšak první zmínka o PCVG rhenia se objevuje až ve velice nedávném článku Zhen Y. a kol. z února roku 2021, ve kterém autoři prezentují vliv

kombinace  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  iontů na zvýšení účinnosti generování rhenia s detekcí ICP-MS. Jako reakční médium použili 20% kyselinu mravenčí v kombinaci s 15% kyselinou octovou. Přidáním  $30 \text{ mg dm}^{-3}$   $\text{Cd}^{2+}$  a  $5 \text{ mg dm}^{-3}$   $\text{Co}^{2+}$  zvýšili účinnost generování rhenia 19krát, přičemž doba ozařování byla velice krátká (necelé 2 minuty). Při těchto optimálních podmínkách byla určena mez detekce  $1 \text{ ng dm}^{-3}$  a předpokládá se, že generovanou specií Re je dekarbonyl dirhenia. [49]

## 2.4 Experimentální uspořádání technik PCVG

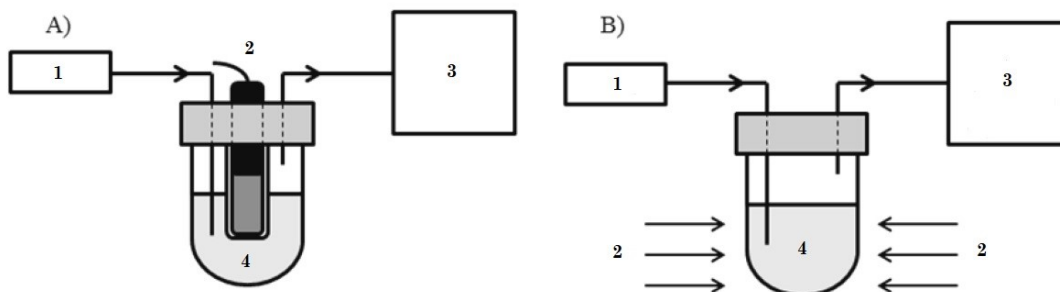
Do současné chvíle bylo popsáno několik druhů experimentálního uspořádání pro techniky VSG, a to kontinuální průtokové (CFA), průtokové injekční (FIA) a dávkové (batch) uspořádání. V kombinaci se všemi těmito uspořádáními lze využít i techniky kolekční/prekoncentrační, které mohou být využity ke snížení meze detekce. [51]

Nedílnou součástí systému pro PCVG je zdroj UV záření, a také separátor fází, v němž dochází k oddělení plynného analytu od kapalné matrice vzorku. Úkolem těchto dvou částí je zajistit dostatečný „reakční“ čas, rychlý převod vzorku do plynné fáze a efektivní transport analytu v plynné fázi do detektoru. [35,52]

### 2.4.1 Dávkové uspořádání

Při tomto typu uspořádání je vzorek vkládán do reakční nádobky (ať už manuálně či pomocí peristaltického čerpadla), ve které je přímo ozařován UV paprsky ze zdroje. Zdroj UV záření může být umístěn uvnitř reakční nádobky (zabránění styku vzorku s elektrickými součástmi výbojky zprostředkuje obvykle pouzdro z křemenného skla, do kterého je zdroj posazen), ale také může být umístěn vně této nádobky a ozařovat vzorek zvenku (viz Obrázek 2, strana 19). V případě dávkového uspořádání slouží reakční nádobka zároveň i jako separátor fází a dochází zde tedy kromě generování i k separaci plynné těkavé specie analytu od kapalné matrice,

přičemž těkavá specie je transportována do detektoru proudem nosného plynu. [51]

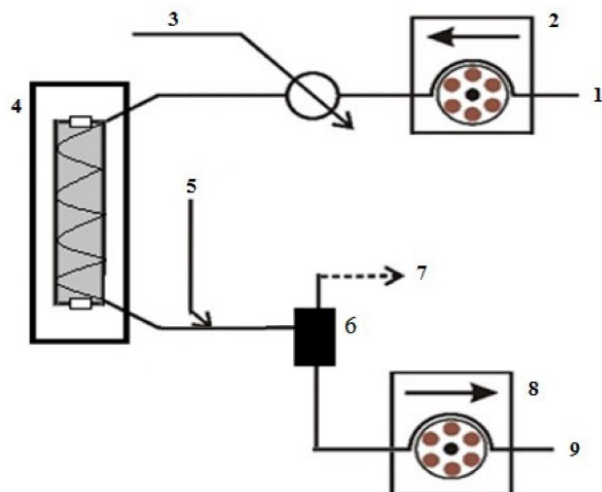


Obrázek 2 – Schéma dávkového uspořádání (převzato z citace [51])

1 – nosný plyn, 2 – zdroj UV záření, 3 – detektor, 4 – vzorek

## 2.4.2 Průtokové uspořádání

Jak již bylo zmíněno výše, realizovatelná jsou dvě průtoková uspořádání generátoru těkavých specií, přičemž rozdíl mezi nimi je pouze ve způsobu dávkování vzorku (viz Obrázek 3, strana 20). Zatímco při použití FIA módu je potřeba dávkovat vzorek manuálně pomocí dávkovacího ventilu do proudu nosiče (reakčního média), v CFA uspořádání je vzorek dávkován kontinuálně namísto nosiče. [26]



Obrázek 3 – Schéma FIA (převzato z citace [53])

1 – nosič, 2 – peristaltické čerpadlo pro nosič, 3 – dávkovací ventil pro vzorek, 4 – UV výbojka, 5 – nosný plyn, 6 – separátor fází, 7 – detektor, 8 – peristaltické čerpadlo pro odpad, 9 – odpad

## 3 Experimentální část

### 3.1 Použité chemikálie

98% HCOOH (p.a., Lach-Ner, Česká republika), 99,8% CH<sub>3</sub>COOH (p.a., Lach-Ner, Česká republika), 1000 mg dm<sup>-3</sup> standard Re (Sigma-Aldrich, USA), 1000 mg dm<sup>-3</sup> standard Rh (Sigma Aldrich, USA), pevný dihydrát (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cd (p.a., Lach-Ner, Česká republika), pevný (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Fe (p.a., Sigma-Aldrich, USA), pevný tetrahydrát (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Mn (p.a., Sigma-Aldrich, USA), pevný tetrahydrát (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Co (p.a., Lach-Ner, Česká republika), pevný monohydrát (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cu (p.a., Merck, Německo), 65% HNO<sub>3</sub> (p.p., Honeywell, USA), deionizovaná voda z přístroje Ultrapur (Watrex, < 0,2 μS cm<sup>-1</sup>), argon (99,996 %, SIAD, Česká republika).

Pokud není uvedeno jinak, reakční médium bylo připraveno naředěním 98% kyseliny mravenčí (HCOOH) deionizovanou vodou tak, aby výsledný roztok měl koncentraci 6 mol dm<sup>-3</sup>.

Standardní roztok o koncentraci 10 g dm<sup>-3</sup> kademnatých iontů byl připraven do 100 cm<sup>3</sup> baňky rozpuštěním 2,38 g (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Cd × 2 H<sub>2</sub>O v 5 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH a po rysku doplněný deionizovanou vodou.

Standardní roztok o koncentraci 5 g dm<sup>-3</sup> železnatých iontů byl připraven do 50 cm<sup>3</sup> baňky rozpuštěním 0,78 g (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Fe ve 2,5 cm<sup>3</sup> CH<sub>3</sub>COOH a po rysku doplněný deionizovanou vodou.

Standardní roztoky rhenia byly připravovány ze standardního zásobního roztoku 1000 mg dm<sup>-3</sup>. Ze zásobního roztoku byl připraven mezistandard o koncentraci 1 mg dm<sup>-3</sup> v prostředí 1 mol dm<sup>-3</sup> kyseliny mravenčí, který bylo nutné uchovávat v lednici. Z tohoto „mezistandardu“ byly každý den připravovány roztoky standardů o požadované koncentraci. Není-li uvedeno jinak, před doplněním baňky po rysku deionizovanou vodou byly do baňky se standardem vždy přidány 98% HCOOH tak, aby její výsledná koncentrace ve standardu byla 6 mol dm<sup>-3</sup> HCOOH, a reakční

modifikátory tak, aby jejich koncentrace činila  $1000 \text{ mg dm}^{-3}$  kademnatých iontů a  $10 \text{ mg dm}^{-3}$  standardního roztoku železnatých iontů.

Jako interní standard (IS) pro měření na ICP-MS byl použit roztok  $10 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$  Rh v prostředí 2%  $\text{HNO}_3$ .

Roztok k ladění přístroje ICP-MS obsahoval  $1 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$  Ce,  $1 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$  Co,  $1 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$  Li,  $1 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$  Y,  $1 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$  Tl a  $10 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$  As v prostředí 2%  $\text{HNO}_3$ .

## 3.2 Instrumentace

### 3.2.1 Přístroje

Pro detekci byl použit hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Agilent 7700x (Agilent Technologies, USA). Tento přístroj pro zavádění vzorku standardně využívá zmlžovače MicroMist (Glass Expansion, Austrálie) a mlžné komory dle Scotta. Je vybaven reakční/kolizní celou a jednoduchým kvadrupólem pro separaci iontů podle m/z. Optimální provozní podmínky pro režim dávkování pomocí PCVG současně s využitím zmlžování roztoku kapalného standardu a IS jsou uvedeny v Tabulce 1 (strana 23).

Pro PCVG byla využita 19W UV výbojka s vnitřním reakčním kanálkem o objemu  $\approx 0,72 \text{ cm}^3$  a samostatným napájecím zdrojem (Beijing Titan Instruments Co., Čína). Pro regulaci průtoku Ar použitého pro PCVG byl využíván hmotnostní průtokoměr Cole-Parmer (USA) s rozsahem  $100\text{--}1\,000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . K čerpání reakčního média a odpadu ze separátoru fází bylo využíváno peristaltické čerpadlo Reglo Digital (Ismatec, Švýcarsko).

V blízkosti aparatury pro PCVG byl k případné signalizaci úniku většího množství CO do ovzduší laboratoře umístěn detektor CO FireAngel CO-9D-INT (FireAngel, Velká Británie).

**Tabulka 1 – optimální podmínky ICP-MS ve spojení s PCVG**

---

|  |  |
|--|--|
| Výkon RF generátoru                                  | 1 600 W  |
| Průtok Ar pro zmlžování                              | 550 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>  |
| Průtok ředícího Ar                                   | 0 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>  |
| Průtok Ar pro PCVG                                   | 600 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup>  |
| Průtoková rychlost reagensů<br>zmlžovaných do ICP-MS | 0,35 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> nosič,<br>0,06 cm <sup>3</sup> min <sup>-1</sup> IS |
| Teplota mlžné komory                                 | 2 °C   |
| Průtok plynu do kolizní/reakční cely                 | Bez plynu  |
| Měřicí mód   | Časově rozlišená analýza   |
| Měřené izotopy (vzorkovací čas)                      | <sup>103</sup> Rh (IS, 0,05 s), <sup>185</sup> Re (0,1 s),<br><sup>187</sup> Re (0,1 s)    |

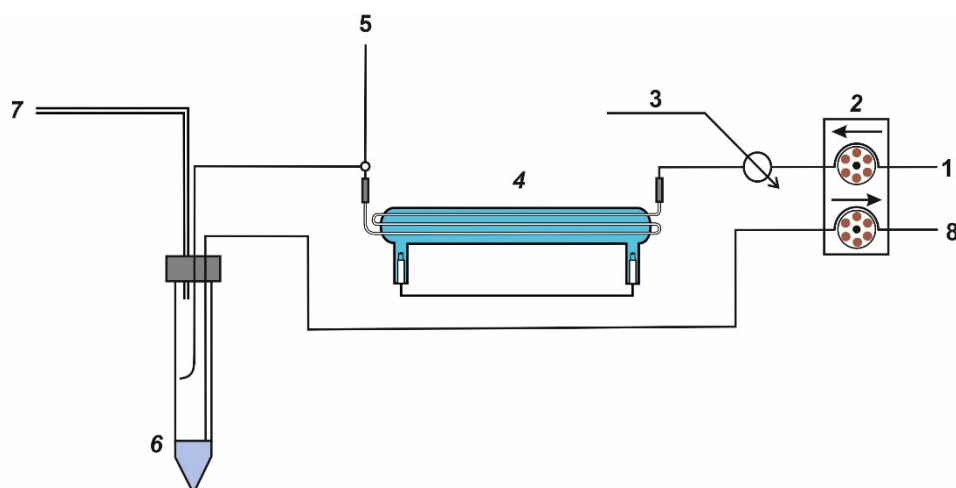
---

### **3.2.2 Aparatura pro fotochemické generování těkavých specií**

Uspořádání fotochemického generátoru je zobrazeno na Obrázku 4. PTFE hadičkou o vnitřním průměru 1 mm je pomocí peristaltického čerpadla čerpáno reakční médium. Do proudu reakčního média je před vstupem do UV výbojky s vnitřním reakčním kanálkem pomocí dávkovacího ventilu V-451 (IDEX Health & Science) s dávkovací smyčkou o objemu 0,5 cm<sup>3</sup> dávkován vzorek standardu připraveného v reakčním médiu. Po výstupu z UV výbojky je v T-spoji ke směsi z fotochemického generátoru přidáván nosný plyn (Ar), který směs unáší do separátoru fází. Separátor fází byl vyroben z PP centrifugační zkumavky o objemu 15 cm<sup>3</sup> a byl opatřen

speciálním PTFE víčkem (detailně popsáno v cit. 43). Ze separátoru fází je vygenerovaná těkavá specie v plynné fázi unášena do ICP-MS přístroje PTFE trubičkou o délce 60 cm a vnitřním průměru 2 mm.

Těkavá specie vygenerovaná ve fotochemickém generátoru a oddělená od kapalně fáze byla zaváděna do mlžné komory ICP-MS místo tzv. „makeup“ plynu. Do mlžné komory byl kontinuálně zmlžován roztok nosiče (2% HNO<sub>3</sub>) smíchaný s roztokem interního standardu, přičemž oba roztoky byly čerpány peristaltickým čerpadlem, které je součástí ICP-MS. Pro potřeby stanovení účinnosti generování (viz kapitola 4.9) byl kanál pro nosič opatřen identickým dávkovacím ventilem, jaký byl používán pro dávkování vzorku do fotochemického generátoru. Detailní popis tohoto systému je uveden v cit. [43].



**Obrázek 4 – Schéma fotochemického generátoru těkavých specií (převzato z citace [35])**

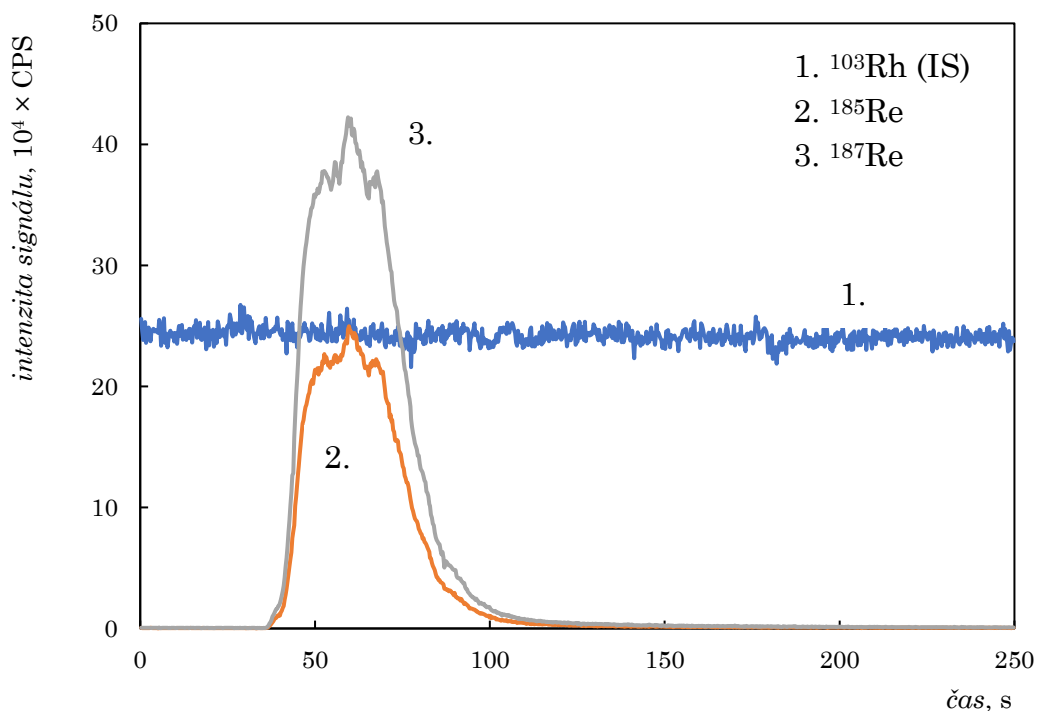
- 1 – nosič (reakční médium), 2 – peristaltické čerpadlo, 3 – dávkovací ventil pro standard, 4 – UV výbojka s vnitřním reakčním kanálkem, 5 – nosný plyn, 6 – separátor fází, 7 – vstup do mlžné komory ICP-MS, 8 – odpad**



### 3.3 Popis měření

Před samotným měřením s PCVG bylo třeba vždy pomocí standardního ladícího roztoku (viz kapitola 3.1), zmlžovaného do mlžné komory, naladit a zkontrolovat optimální polohu plazmové hlavice, a též ověřit rozlišení i napětí na iontových čočkách pro vstup do hmotnostního spektrometru. Poté bylo možné zapnout peristaltická čerpadla fotochemického generátoru (pro přívod reakčního média i odvod odpadu) a průtokoměr pro nosný plyn, dále zapnout UV výbojku a spojit separátor fází s mlžnou komorou ICP-MS spektrometru. Po ustálení bylo pomocí stejného ladícího roztoku opět provedeno ladění iontových čoček a dalších parametrů pro vstup iontů do hmotnostního analyzátoru. Druhé ladění (s běžícím PCVG již připojeným k ICP-MS) bylo provedeno v metodě pro detekci rhenia (tzv. batch mode).

Samotné měření v „batch mode“ probíhalo tím způsobem, že byla nejprve pomocí injekční stříkačky naplněna dávkovací smyčka standardem Re v reakčním médiu. Poté bylo v softwaru přístroje započato měření a po přibližně pěti sekundách byl vzorek nadávkován do proudu reakčního média otočením dávkovacího ventilu z polohy „LOAD“ do polohy „INJECT“. V UV výbojce došlo k vygenerování těkavé specie, která byla následně oddělena od kapalné matrice v separátoru fází a nakonec detekována přístrojem. Měřená odezva měla tvar píku. Typický signál pro oba měřené izotopy  $^{185}\text{Re}$  a  $^{187}\text{Re}$  včetně kontinuálního signálu IS ( $^{103}\text{Rh}$ ) je zobrazen na Obrázku 5 (strana 26). Měření bylo ukončeno po opětovném poklesu křivky na základní linii.



**Obrázek 5 – typický záznam měření pomocí PCVG-ICP-MS ( $2 \mu\text{g dm}^{-3} \text{Re}$ ,  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  kyselina mravenčí, do vzorku navíc  $1\,000 \text{ mg dm}^{-3} \text{Cd}^{2+}$  a  $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{Fe}^{2+}$ , průtoková rychlost reakčního média  $1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu  $600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )**

Mírně odlišný způsob měření probíhal při experimentech věnujících se stanovení účinnosti generování, při kterém byly střídavě proměřeny kalibrační závislosti s využitím dávkování standardu Re nejprve do systému PCVG a poté do systému pro zmlžování standardu (pro ICP-MS). Pro oba způsoby dávkování byla využita dávkovací smyčka o objemu  $0,5 \text{ cm}^3$ . V případě dávkování přímo do zmlžovacího systému byl fotochemický generátor ponechán v chodu, přičemž docházelo pouze k PCVG z reakčního média ( $6 \text{ mol dm}^{-3}$  kyselina mravenčí). Účinnost generování byla stanovena výpočtem jako součin hodnoty účinnosti zmlžování a poměru získaných citlivostí, respektive směrnic rovnic kalibračních závislostí – pro PCVG i pro zmlžování. Účinnost zmlžování byla stanovena upravenou metodou tzv. sběru odpadu [43], která je založena na průběžném sledování úbytku hmotnosti kontinuálně zmlžovaného roztoku. Za identických experimentálních podmínek, při kterých bylo prováděno PCVG, byl sledován

hmotnostní úbytek roztoku 2% HNO<sub>3</sub> umístěného ve vialce na analytických vahách. Z vialky byl roztok kontinuálně odsáván pomocí hadiček pro reakční médium a IS. Do vialky byla umístěna také hadička přivádějící odpad (frakce, která nebyla odvedena ve formě aerosolu do plazmatu) zpět z mlžné komory. Po ustálení (30 min) byla v intervalech 5 min odečítána vždy aktuální hmotnost vialky s roztokem. Po 2 hodinách byla ze získaných dat vypočtena směrnice z rovnice kalibrační závislosti a byly změřeny průtoky kapalin hadičkami pro reakční médium a IS. Účinnost zmlžování byla vypočtena jako poměr směrnice dané závislosti (úbytku hmotnosti) a celkového průtoku kapalin do zmlžovače.

## **3.4 Zpracování naměřených dat**

### **3.4.1 Software a zpracování odezvy**

Data z detektoru byly zpracovávána pomocí programu MassHunter 4.6 (Agilent Technologies, USA), a následně vždy exportována jako soubory .csv. Ty byly vyhodnocovány v programu Microsoft® Excel 2019 (Microsoft Corporation, USA), ve kterém byla ručně integrována plocha píku s korekcí na základní linii (jako průměr všech bodů před píkem – v intervalu 0 až 30 s, a za píkem – v intervalu 230 až 250 s) v celkovém časovém intervalu 250 s pro každé měření. Hodnoty ploch píků byly následně korigovány na průměrnou hodnotu intenzity signálu použitého IS ve stejném měřeném intervalu a dále vyhodnocovány statisticky.

### **3.4.2 Statistické vyhodnocení výsledků**

V této práci jsou výsledky měření uváděny ve formátu aritmetický průměr  $\bar{x} \pm$  směrodatná odchylka pro plochu píku. Aritmetický průměr je v grafech znázorňován jako výrazný bod  $\bar{x}$ , směrodatná odchylka je zobrazena pomocí chybových úseček. Měřeny byly intenzity signálů izotopů <sup>185</sup>Re a <sup>187</sup>Re, ale jelikož byl průběh měřených optimalizačních závislostí pro oba izotopy

shodný, grafické znázornění výsledků je v této práci uváděno pouze pro izotop  $^{185}\text{Re}$ , který je také doporučeným izotopem od výrobce ICP-MS spektrometru.

### **3.5 Bezpečnost práce**

Vzhledem k neznámé povaze všech sloučenin, které se při PCVG mohou potenciálně generovat, je nutné pracovat v místnosti vybavené adekvátním odtahem (či se zvýšenou cirkulací) vzduchu. Jak už bylo zmíněno výše (viz kapitola 2.3.3.2), předpokládanou generovanou specií je dekarbonyl dirhenia, který je s největší pravděpodobností, stejně jako všechny ostatní kovové karbonyly, velmi těkavý a toxický již při nízkých koncentracích. V neposlední řadě v aparatuře může vznikat oxid uhelnatý a je proto tedy vhodné také použití detektor CO v případě, že by tato toxická sloučenina unikala z aparatury.

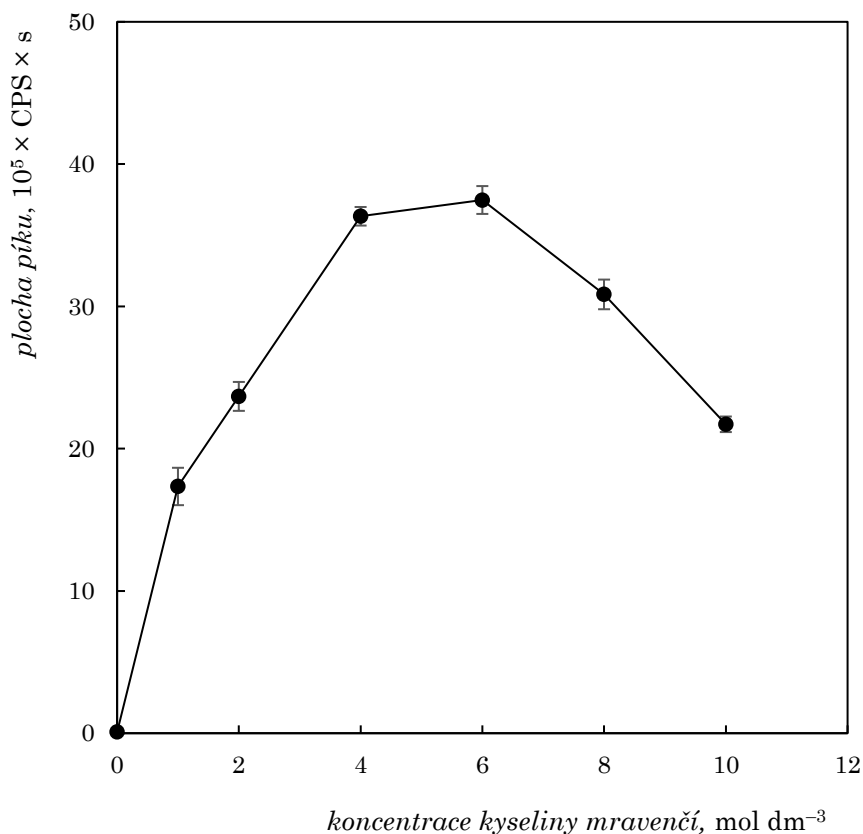
## 4 Výsledky a diskuze

Cílem této práce bylo nalézt vhodné optimální podmínky pro co nejúčinnější generování těkavé specíe rhenia. V předběžných experimentech bylo zjištěno, že koncentrace 10–40  $\mu\text{g dm}^{-3}$  Re použitá pro PCVG z prostředí kyseliny mravenčí v rozmezí koncentrací 2–10 mol  $\text{dm}^{-3}$  kyseliny mravenčí poskytuje charakteristický tvar signálu měřený přístrojem ICP-MS, který odpovídá nadávkovanému vzorku pomocí dávkovacího ventilu. V případě vypnuté výbojky (vzorek protékal kanálem, ale nebyl ozařován) takový signál detekován nebyl, z čehož vyplývá skutečnost, že těkavé specíe Re lze prokazatelně generovat pomocí PCVG. Postupně byla optimalizována koncentrace a průtoková rychlost reakčního média (roztoku kyseliny mravenčí), průtoková rychlost nosného plynu a byl testován vliv reakčních modifikátorů. Po nalezení vhodné kombinace reakčních modifikátorů byly podmínky generování znovu ověřeny a také byly vyzkoušeny další možnosti pro potenciální zvýšení účinnosti generování, jako např. zabalení UV výbojky do hliníkové fólie pro dosažení účinnějšího ozáření. V neposlední řadě byly změřeny analytické charakteristiky metody (meze detekce a stanovitelnosti, opakovatelnost) a také byla stanovena účinnost generování těkavé specíe.

### 4.1 Optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí v reakčním médiu

Na základě předběžných experimentů (viz výše) byla jako reakční médium použita kyselina mravenčí. Hledání optimální koncentrace bylo nejprve prováděno bez jakýchkoliv aditiv (viz Obrázek 6). Jako optimální byla zvolena koncentrace kyseliny mravenčí 6 mol  $\text{dm}^{-3}$ , kdy v případě nižších koncentrací kyseliny mravenčí pravděpodobně nedochází ke vzniku dostatečného množství radikálů pro redukci analytu a následnou tvorbu těkavé specíe. Jelikož kyselina mravenčí silně absorbuje při vlnových délkách < 260 nm, může při vyšších koncentracích kyseliny mravenčí docházet

k potlačení průniku UV záření skrz reakční médium. Jiným vysvětlením může být účinný rozklad kyseliny mravenčí na plynné produkty (hlavně  $\text{CO}_2$  a  $\text{CO}$ ), které vlivem své expanze vytlačí reakční médium rychleji z UV výbojky, čímž je zkrácena doba ozařování.

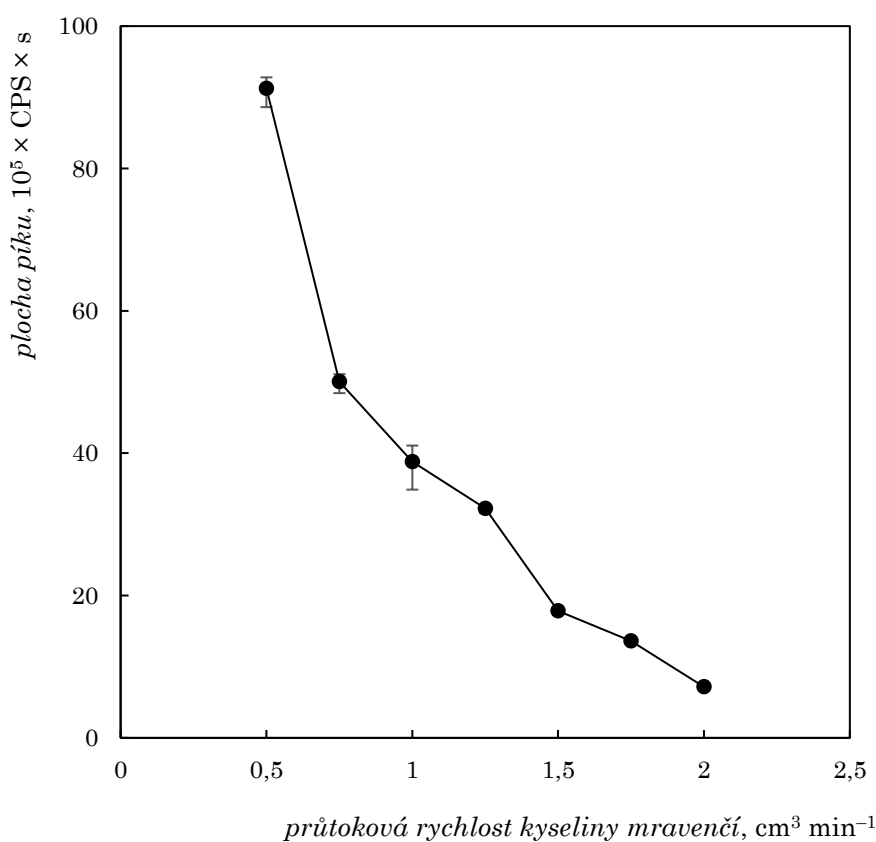


**Obrázek 6 – závislost korigované plochy  $^{185}\text{Re}$  na koncentraci kyseliny mravenčí (podmínky:  $40 \mu\text{g dm}^{-3}$  Re, průtoková rychlost reakčního média  $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost nosného plynu  $600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )**

## 4.2 Optimalizace průtokové rychlosti reakčního média (ozařovacího času)

Ozařovací čas v UV výbojce je nepřímo úměrný průtokové rychlosti reakčního média čerpaného peristaltickým čerpadlem. Obrázek 7 znázorňuje skutečnost, že s klesající hodnotou průtokové rychlosti reakčního média ( $6 \text{ mol dm}^{-3}$  kyseliny mravenčí) citlivost, a tudíž i účinnost generování, stoupá. Jako optimální hodnota pro další měření byl zvolen průtok reakčního

média  $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , a to jako kompromis mezi dobou analýzy a účinností generování těkavé specíe. Z výsledků je patrné, že rhenium potřebuje k účinnému PCVG bez použití jakýchkoliv modifikátorů velmi dlouhé ozařovací časy, a zároveň se zvyšující se průtokovou rychlostí reakčního média (= snižující se dobou ozařování) účinnost generování klesá. Během samotné optimalizace nebylo možné testovat delší ozařovací časy, jelikož při nízkých průtocích ( $< 0,75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ) dochází k nadměrnému zahřívání UV výbojky a velmi účinnému rozkladu kyseliny mravenčí na plynné produkty (viz výše).

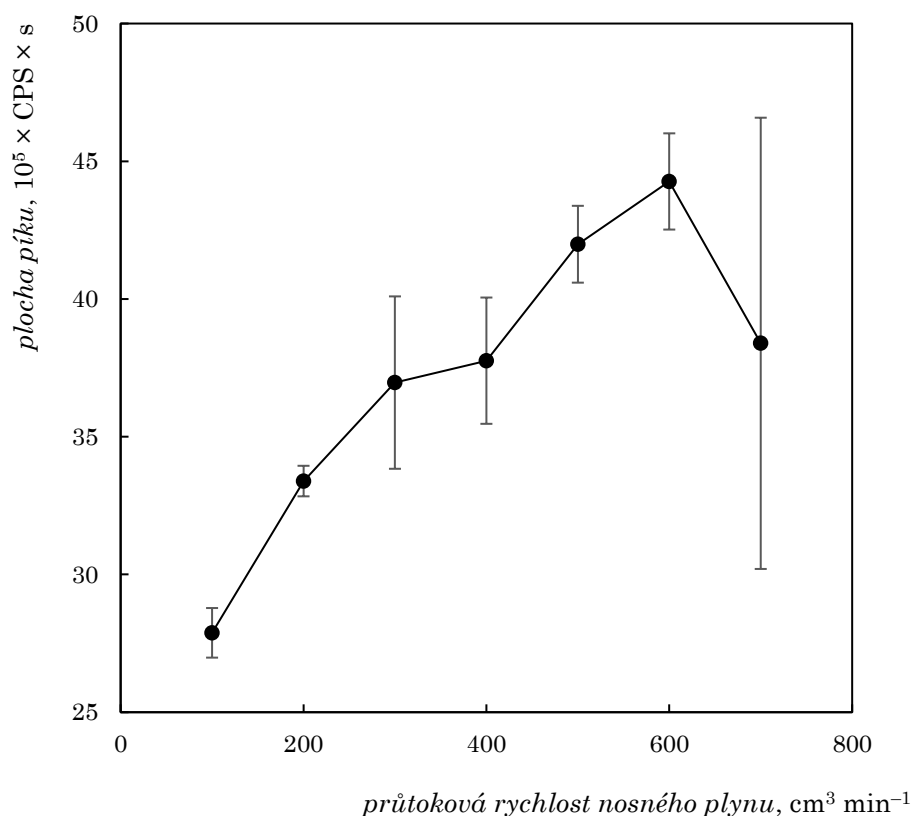


**Obrázek 7 – závislost korigované plochy píku na průtokové rychlosti reakčního média (podmínky:  $40 \mu\text{g dm}^{-3}$  Re,  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  kyselina mravenčí, průtoková rychlost nosného plynu  $600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )**

### 4.3 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

Jako nosný plyn byl dodáván argon (Ar), který byl v použitém uspořádání přidáván za UV výbojku (před separátor fází, viz Obrázek 4). Při jeho optimalizaci byl celkový průtok plynu jdoucí do mlžné komory, a tedy do detektoru, držen konstantní. To bylo dosaženo zařazením druhého hmotnostního průtokoměru, kterým byl přimícháván jako pomocný plyn Ar k proudu nosného plynu jdoucího z fotochemického generátoru těsně před vstupem do mlžné komory. Jakékoliv snížení či zvýšení průtokové rychlosti nosného plynu bylo doprovázeno patřičným zvýšením či snížením průtokové rychlosti pomocného plynu, čímž bylo dosaženo neměnné hodnoty celkového průtoku argonu jdoucího do plazmatu (změny celkového průtoku Ar mají významný vliv na odezvu detektoru). Pro upřesnění, hodnota průtoku Ar použitého pro zmlžování roztoku nosiče a IS byla držena na hodnotě  $450 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  po celou dobu tohoto měření. Z grafu (viz Obrázek 8, strana 33) vyplývá, že pro účinné PCVG Re jsou zapotřebí poměrně vysoké průtoky Ar a s klesajícím průtokem Ar se účinnost generování snižuje. Tento jev by mohl být způsoben nižší stabilitou těkavé specíe, kdy vyšší průtok pomáhá dopravit vygenerovanou specii co nejrychleji do detektoru, a také může napomáhat jejímu uvolnění z kapalné fáze. Zároveň však při průtocích vyšších než  $600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  dochází k výraznému zhoršení opakovatelnosti měření. Jako optimální průtoková rychlost nosného plynu byla nadále používána hodnota  $600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .



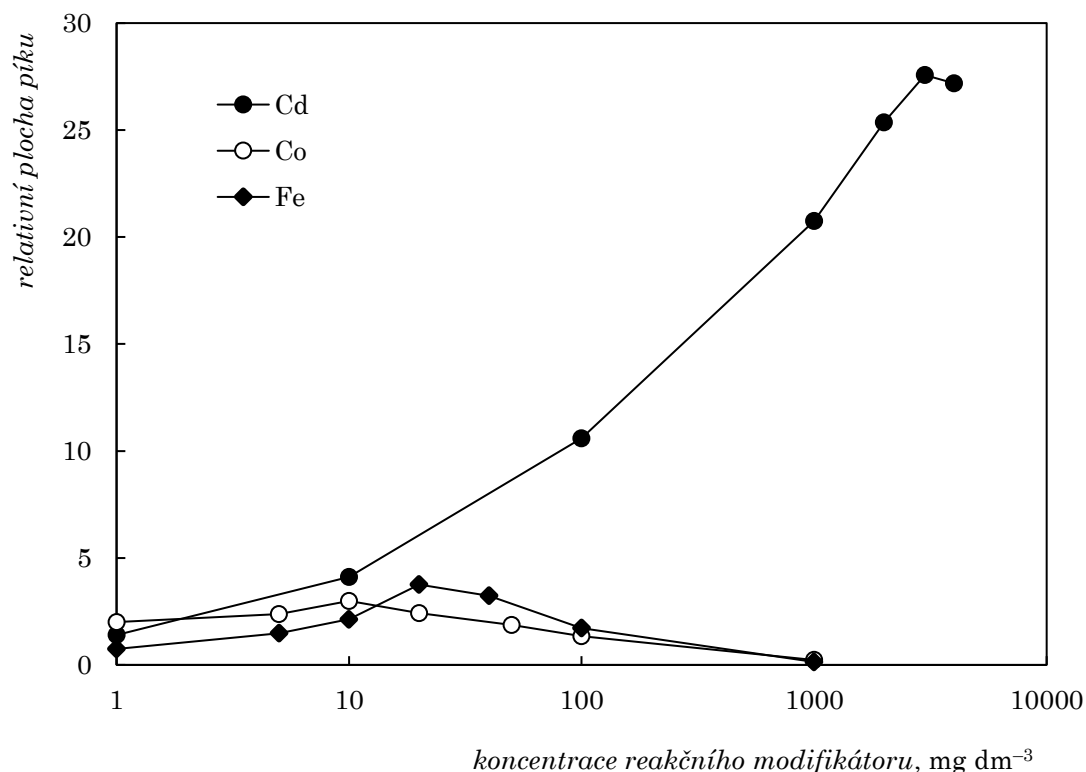


**Obrázek 8 – závislost korigované plochy píku na průtokové rychlosti nosného plynu (podmínky:  $40 \mu\text{g dm}^{-3}$  Re,  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  kyselina mravenčí, průtoková rychlost reakčního média  $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ; celkový průtok Ar zaváděného do mlžné komory společně s těkavou specií  $700 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , hodnota průtoku pomocného plynu dána rovnicí  $700 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} - \text{průtok nosného Ar}$ , průtok Ar pro zmlžování  $450 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ )**

#### 4.4 Vliv reakčních modifikátorů

V literatuře je v poslední době hojně popisován pozitivní efekt tzv. „sensitizers“, nebo-li modifikátorů, které jsou využívány jako prostředek pro zvýšení účinnosti generování daného analytu [Zhen 2021]. V rámci této práce bylo vyzkoušeno několik různých modifikátorů (iontů kovů) –  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  a  $\text{Co}^{2+}$ . Vliv těchto iontů kovů byl zkoumán přidáním různých koncentrací (obvykle v rozmezí  $1\text{--}1\,000 \text{ mg dm}^{-3}$ ) ke standardu Re v  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  kyselině mravenčí. Pozitivní efekt byl průkazně pozorován u  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  (viz Obrázek 9, strana 34). Nejvyšší signály byly

zaznamenány po přidavku  $\text{Cd}^{2+}$  s optimem při koncentraci až  $3\,000\text{ mg dm}^{-3}\text{ Cd}^{2+}$ . Tento přídavek zvyšoval citlivost, a tedy i účinnost generování přibližně 25krát oproti měřením stejné koncentrace Re bez přidavku  $\text{Cd}^{2+}$  iontů. Pro srovnání, optimum pro  $\text{Fe}^{2+}$  bylo pozorováno při koncentraci  $20\text{ mg dm}^{-3}\text{ Fe}^{2+}$  a pro  $\text{Co}^{2+}$  při  $10\text{ mg dm}^{-3}\text{ Co}^{2+}$ , což zapříčinilo přibližně 5násobné ( $\text{Fe}^{2+}$ ) a dvojnásobné ( $\text{Co}^{2+}$ ) zvýšení citlivosti.



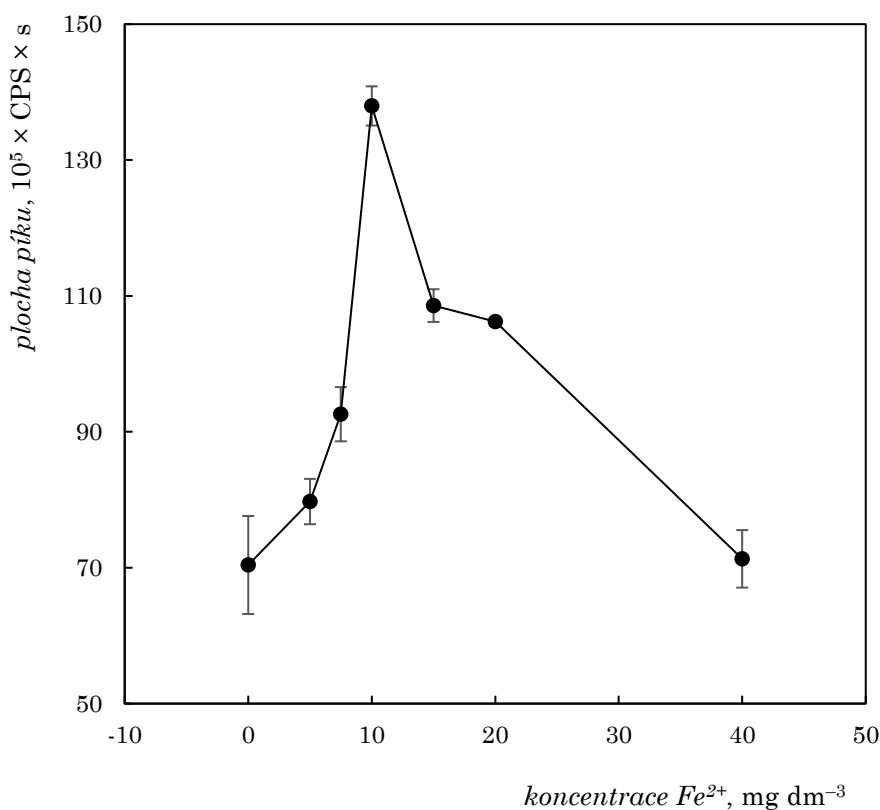
**Obrázek 9 – závislost relativní plochy píku na koncentraci použitého reakčního modifikátoru ve vzorku –  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  oproti měření bez přidavku reakčního modifikátoru; (podmínky:  $4\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}\text{ Re}$ ,  $6\text{ mol dm}^{-3}$  kyselina mravenčí, průtoková rychlost reakčního média**

**$1\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ ; hodnoty na ose x jsou vyneseny v logaritmickém měřítku)**

Vysoké koncentrace  $\text{Cd}^{2+}$  iontů potřebné pro dosažení nejvyšší citlivosti (viz Obrázek 9) však nejsou zcela žádoucí, a to především vzhledem k vysoké toxicitě kadmia, ale také vzhledem k možné kontaminaci aparatury a přístroje tímto prvkem. Ve snaze dále zvýšit účinnost generování a/nebo také snížit potřebnou koncentraci kadmia přidávanou ke standardu

Re byly vyzkoušeny i kombinace  $\text{Cd}^{2+}$  s  $\text{Fe}^{2+}$  nebo  $\text{Co}^{2+}$  ionty. Podobný synergický účinek více modifikátorů byl již pozorován například pro PCVG Mo [42]. Bylo zjištěno, že optimální koncentrace  $\text{Cd}^{2+}$  může být díky použití kombinace modifikátorů až třikrát snížena na hodnotu  $1\,000\text{ mg dm}^{-3}\text{ Cd}^{2+}$  při zachování srovnatelné (v některých případech i vyšší) citlivosti.

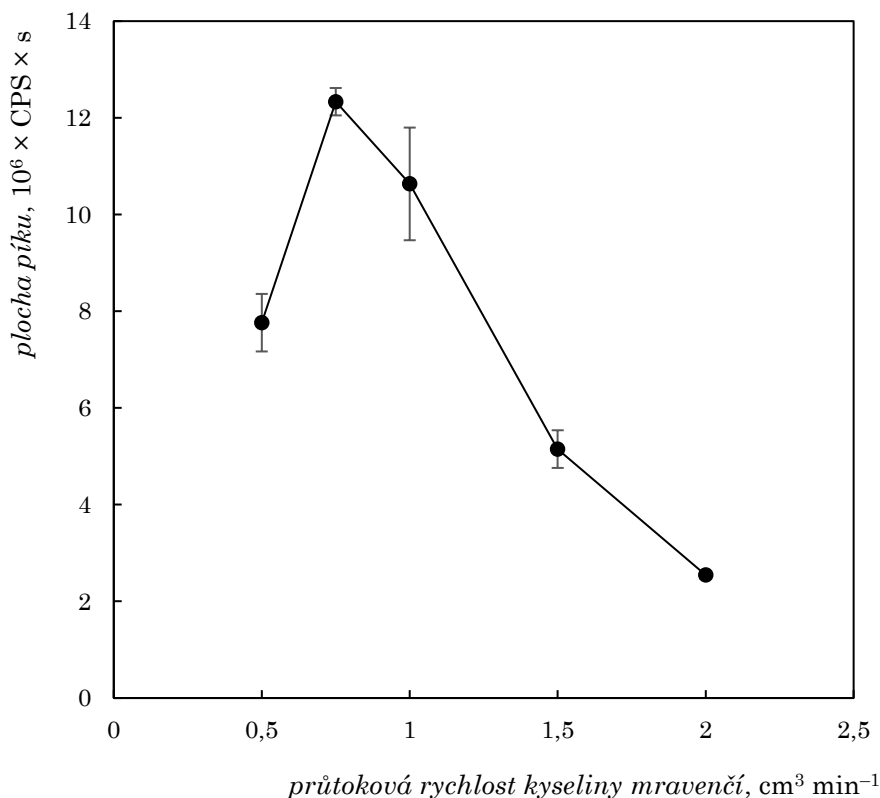
Kombinace  $\text{Cd}^{2+}$  ( $1\,000\text{ mg dm}^{-3}\text{ Cd}^{2+}$ ) a  $\text{Fe}^{2+}$  iontů ( $10\text{ mg dm}^{-3}\text{ Fe}^{2+}$ ) vedla přibližně k dvojnásobnému nárůstu citlivosti, a tudíž i účinnosti generování oproti použití iontů  $\text{Cd}^{2+}$  samostatně (viz Obrázek 10). Jakákoliv kombinace  $\text{Cd}^{2+}$  ( $1\,000\text{ mg dm}^{-3}\text{ Cd}^{2+}$ ) s  $\text{Co}^{2+}$  vedla při všech testovaných koncentracích  $\text{Co}^{2+}$  (v rozmezí  $5\text{--}20\text{ mg dm}^{-3}\text{ Co}^{2+}$ ) k poklesu signálu.



**Obrázek 10 – závislost korigované plochy píku na koncentraci  $\text{Fe}^{2+}$  přidávaného ke vzorku obsahujícímu  $1\,000\text{ mg dm}^{-3}\text{ Cd}^{2+}$ ; (podmínky:  $4\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}\text{ Re}$ ,  $6\text{ mol dm}^{-3}$  kyselina mravenčí; průtoková rychlost reakčního média  $1\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ )**

S optimálními koncentracemi reakčních modifikátorů (tj.  $10\text{ mg dm}^{-3}\text{ Fe}^{2+}$  a  $1\,000\text{ mg dm}^{-3}\text{ Cd}^{2+}$ ) byla opět optimalizována průtoková rychlost

reakčního média. Jak je zřejmé z Obrázku 11 (strana 36), závislost je odlišná od té pozorované bez přítomnosti reakčních modifikátorů (viz Obrázek 7), neboť tentokrát bylo nalezeno jednoznačné optimum při hodnotě průtokové rychlosti  $0,75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .



**Obrázek 11 – závislost korigované plochy píku na průtokové rychlosti reakčního média za podmínek:  $4 \mu\text{g dm}^{-3} \text{ Re}$ ,  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  kyselina mravenčí,  $1\ 000 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cd}^{2+}$ ,  $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$**

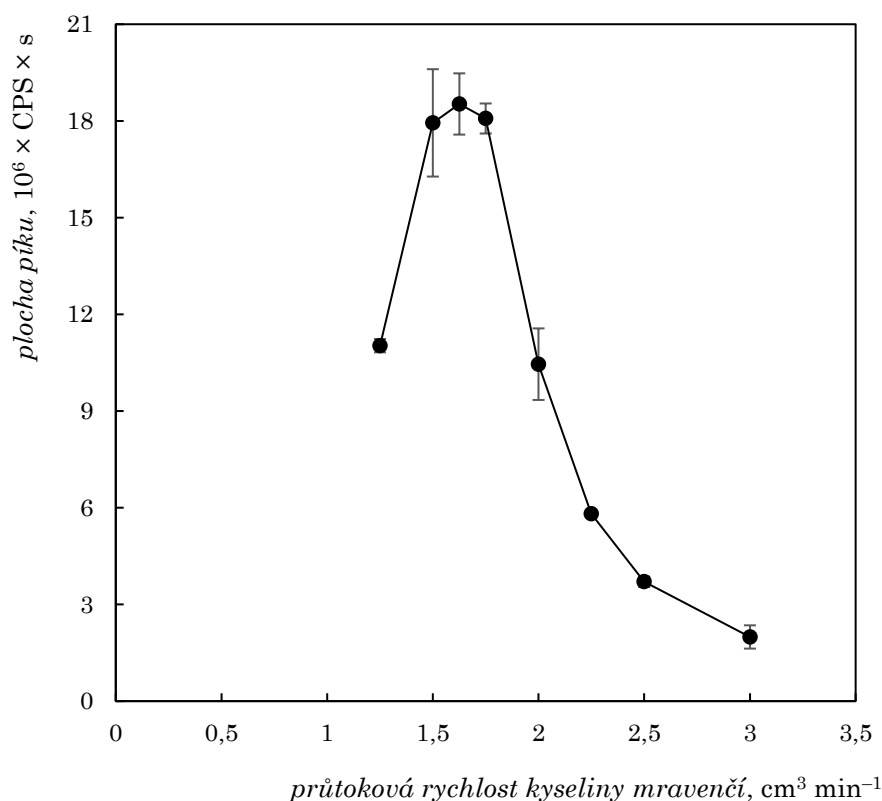
## 4.5 Vliv přidavku kyseliny octové

Za účelem dosažení ještě lepší účinnosti PCVG byl testován vliv přidavků kyseliny octové do reakčního média, a to dvěma způsoby. V první řadě bylo vyzkoušeno postupně přidávat kyselinu octovou k  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  kyselině mravenčí v rozmezí koncentrací  $0,5\text{--}4,5 \text{ mol dm}^{-3}$  kyseliny octové. Nejúčinnější generování bylo zaznamenáno po přidavku  $0,5\text{--}1 \text{ mol dm}^{-3}$  kyseliny octové, kdy účinnost stoupla přibližně o 15–20 %,

nicméně dlouhodobá opakovatelnost metody nebyla při použití kyseliny octové příliš příznivá. Totéž platilo i pro druhý experiment, při kterém byla držena konstantní celková koncentrace kyselin v reakčním médiu ( $6 \text{ mol dm}^{-3}$ ) za proměnného poměru obou kyselin. Z důvodu špatné opakovatelnosti a reprodukovatelnosti výsledků při obou způsobech přidávání kyseliny octové do reakčního média nebyla kyselina octová při generování dále využívána.

## 4.6 Další zkoumané parametry

Pro další zvýšení účinnosti generování bylo testováno uspořádání, kdy byla UV výbojka obalena hliníkovou fólií. S tímto uspořádáním bylo dosaženo ještě přibližně dvojnásobného zvýšení citlivosti. Podstatu tohoto zlepšení citlivosti bylo těžké prokázat. Teoreticky mohlo docházet k intenzivnějšímu ozáření roztoku reakčního média se standardem a reakčními modifikátory v důsledku odrazů UV záření zpět do středu UV výbojky s reakčním kanálkem. Současně došlo uvnitř výbojky také ke zvýšení teploty, což mohlo napomoci uvolnění těkavé specíe Re z reakčního média. Pokusy se zaváděním různě vyhřátých roztoků reakčního média a standardu ve vodní lázni (na 45, 60 a 80 °C) nepotvrdily žádné zvýšení citlivosti vlivem vyšší teploty uvnitř reakčního kanálku. Po těchto experimentech byla pro UV výbojku obalenou hliníkovou fólií opět optimalizována průtoková rychlost reakčního média. Jak je zřejmé z Obrázku 12 (strana 38), došlo k dalšímu posunu optima průtokové rychlosti reakčního média na hodnotu  $1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  (k porovnání viz Obrázky 7, 11 a 12), z čehož lze vyvodit, že zvýšení citlivosti měření při použití hliníkové fólie se zdá být způsobeno intenzivnějším ozařováním. Doba analýzy je použitím hliníkové fólie výrazně zkrácena, není tedy již nutné využívat dlouhé ozařovací časy jako v případech bez použití reakčních modifikátorů a bez hliníkové fólie.



**Obrázek 12 – závislost korigované plochy píku na průtokové rychlosti reakčního média za podmínek:  $4 \mu\text{g dm}^{-3}$  Re,  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  kyselina mravenčí,  $1\,000 \text{ mg dm}^{-3}$   $\text{Cd}^{2+}$ ,  $10 \text{ mg dm}^{-3}$   $\text{Fe}^{2+}$ , hliníková fólie**

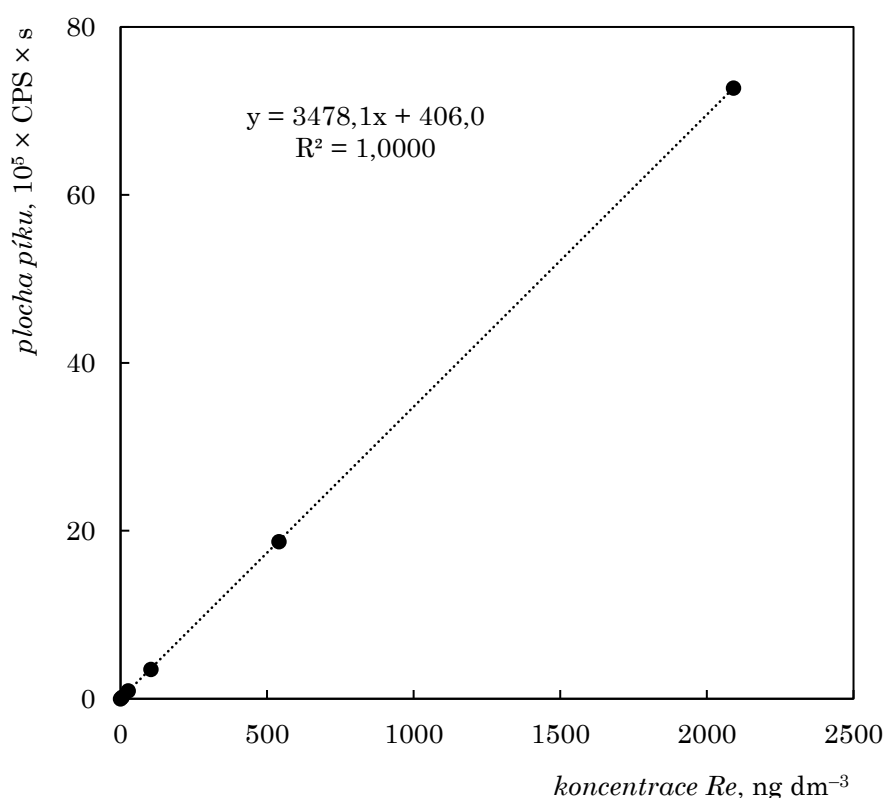
## 4.7 Shrnutí optimálních podmínek

Optimální podmínky pro fotochemické generování rhenia jsou určeny pro generování pomocí nízkotlaké rtuťové UV výbojky s vnitřním reakčním kanálkem zabalené do hliníkové fólie a byly zvoleny následovně: koncentrace kyseliny mravenčí  $6 \text{ mol dm}^{-3}$ , průtoková rychlost reakčního média  $1,6 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$  (ozařovací čas 27 s, což vyžaduje dobu záznamu přibližně 250 s tak, aby signál bezpečně poklesl zpět na základní linii – viz Obrázek 5), průtoková rychlost nosného plynu  $600 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ , přídavek  $1\,000 \text{ mg dm}^{-3}$   $\text{Cd}^{2+}$  a  $10 \text{ mg dm}^{-3}$   $\text{Fe}^{2+}$  ke standardu Re v reakčním médiu.

## 4.8 Analytické parametry

Při zvolených optimálních podmínkách generování byla změřena kalibrační závislost a byly stanoveny základní analytické parametry – mez detekce, mez stanovitelnosti a opakovatelnost.

Kalibrační závislost byla měřena pro koncentrace 0, 5, 25, 100, 500 a 2 000 ng dm<sup>-3</sup> Re (viz obrázek 13). Rovnice kalibrační křivky s využitím izotopu <sup>185</sup>Re byla  $y = 3478,1x + 406$  (s koeficientem determinace  $R^2 = 1,0000$ ).



**Obrázek 13 – kalibrační závislost při zvolených optimálních podmínkách generování – 6 mol dm<sup>-3</sup> kyselina mravenčí, 1 000 mg dm<sup>-3</sup> Cd<sup>2+</sup>, 10 mg dm<sup>-3</sup> Fe<sup>2+</sup>, průtoková rychlost nosného plynu 600 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, průtoková rychlost reakčního média 1,6 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>, hliníková folie**

Opakovatelnost byla změřena pomocí 10ti po sobě jdoucích měření vzorku Re o koncentraci 100 ng dm<sup>-3</sup> a pro izotop <sup>185</sup>Re byla stanovena na 4,8 %.

Stanovení LOD a LOQ vyplynulo z výše zmíněné rovnice kalibrační závislosti. LOD byla stanovena jako poměr trojnásobku směrodatné odchylky 11ti po sobě jdoucích měření slepého pokusu a hodnoty směrnice kalibrační přímký. LOQ byla stanovena jako poměr desetinásobku týž směrodatné odchylky a hodnoty směrnice kalibrační přímký. Hodnota LOD byla stanovena na 0,24 ng dm<sup>-3</sup> a hodnota LOQ byla stanovena na 0,80 ng dm<sup>-3</sup>. Je zřejmé, že metoda, které se věnovala tato práce, dosahovala velmi nízkých hodnot LOD, čímž může konkurovat metodikám, jež jsou založeny taktěž na ICP-MS, ale využívají současně prekoncentrační techniky (např. extrakce tuhrou fází) pro zakoncentrování analytu z podstatně větších objemů vzorků. Porovnání různých LOD nalezených v literatuře je uvedeno v Tabulce 2.

**Tabulka 2 – porovnání LOD s dalšími spektrometrickými metodami**

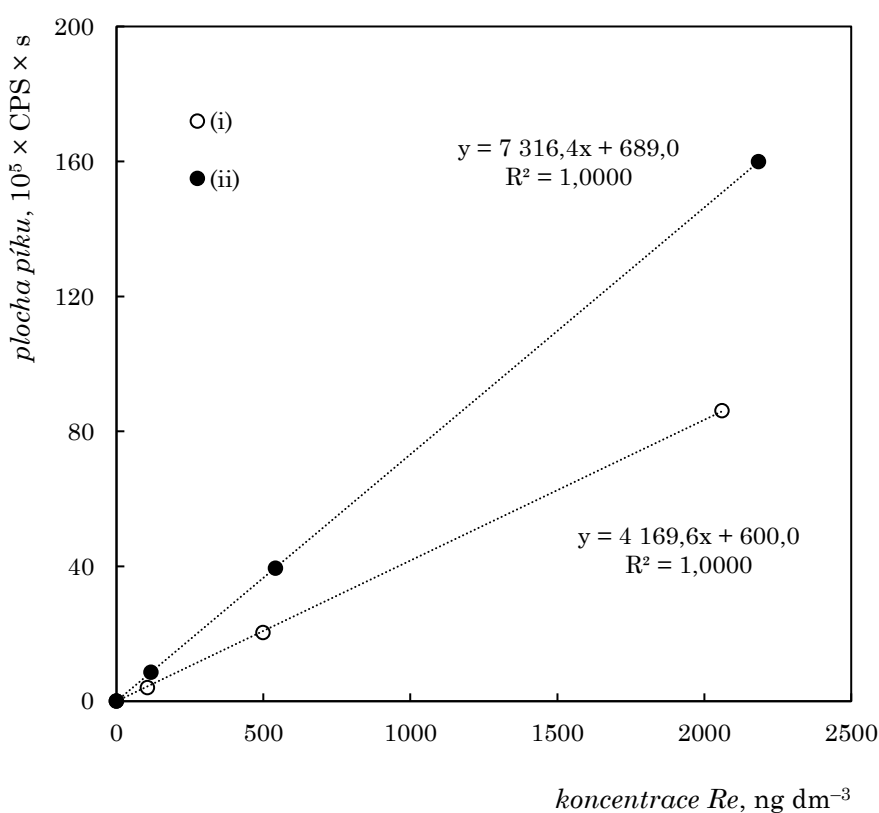
| metoda         | LOD, ng dm <sup>-3</sup> | RSD, %    | [Reference] (rok)   |
|----------------|--------------------------|-----------|---------------------|
| NAA            | < 6                      | 7         | [17] (1970)         |
| GF-AAS         | 20 000                   | 2–7       | [53] (1987)         |
| SPE-ICP-MS     | 30                       | 0,7–6,7   | [54] (1990)         |
| SPE-ICP-MS     | 0,2                      | 4,4–6,2   | [55] (2003)         |
| SPE-HR-ICP-MS  | 0,007                    | 4,5–5,3   | [56] (2003)         |
| SPE-FI-ICP-MS  | 0,11                     | 2,45      | [15] (2017)         |
| PCVG-ICP-MS    | 1                        | neuveđeno | [49] (2021)         |
| FI-PCVG-ICP-MS | 0,2                      | 4,8       | [Tato práce] (2021) |

## 4.9 Účinnost generování

Účinnost generování udává frakci analytu, která je převedena na těkavou specii, uvolněna do plynné fáze a transportována do detektoru (plazmatu ICP-MS). [57] Její hodnota poukazuje na efektivitu procesu generování a je přímo reflektována v měřené citlivosti (hodnotě směrnice



kalibrační závislosti) – má tedy i přímý dopad na stanovené LOD a LOQ. V této práci byla účinnost generování stanovena jako součin účinnosti zmlžování a poměru citlivostí měřených pomocí PCVG a zmlžování (při zavádění tekavých specií do mlžné komory vstupem pro tzv. „makeup“ plyn). Účinnost zmlžování byla za použitých experimentálních podmínek měření na ICP-MS (viz Tabulka 1) stanovena na  $6,4 \pm 0,1 \%$ . Kalibrační závislosti získané pomocí PCVG a zmlžování jsou zobrazeny na Obrázku 14 a jejich poměr činil 0,54, z čehož vyplývá, že účinnost generování dosahovala hodnoty  $3,5 \pm 0,1 \%$ .



**Obrázek 14 – kalibrační závislosti měřené metodou PCVG (i) a pomocí zmlžování roztoku standardu (ii) a jim příslušné rovnice včetně koeficientů determinace (podmínky PCVG:  $6 \text{ mol dm}^{-3}$  kyselina mravenčí,  $1\,000 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cd}^{2+}$ ,  $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$ , průtoková rychlost nosného plynu  $600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost reakčního média  $1,6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , hliníková fólie)**

## 5 Závěr

Byla provedena optimalizace podmínek fotochemického generování těkavých specií rhenia v UV výbojce s vnitřním reakčním kanálkem s detekcí metodou ICP-MS. Optimalizováno bylo složení reakčního média (koncentrace kyseliny mravenčí, koncentrace reakčních modifikátorů a další), průtoková rychlost reakčního média (jež určuje dobu ozařování) a průtoková rychlost nosného plynu (Ar). Byl zjištěn velmi významný vliv iontů  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  jako reakčních modifikátorů na účinnost generování, která byla přidavkem kombinace těchto modifikátorů zvýšena přibližně 40krát. Dalšího, přibližně dvojnásobného, zvýšení účinnosti generování bylo dosaženo obalením UV výbojky hliníkovou fólií. Stanovená účinnost generování  $3,6 \pm 0,1$  % byla shledána spíše nízkou a bude třeba dále testovat způsoby, jak ji vylepšit, např. úpravou pH reakčního média.

Při optimálních podmínkách byla určena mez detekce na  $0,24 \text{ ng dm}^{-3}$ , mez stanovitelnosti na  $0,80 \text{ ng dm}^{-3}$  a opakovatelnost metody 4,8 % ( $n = 10$ ) pro koncentraci  $100 \text{ ng dm}^{-3}$  Re. Tyto naměřené analytické charakteristiky svědčí o velkém potenciálu této metody stanovení rhenia ve vzorcích životního prostředí, v nichž se Re běžně vyskytuje v ultrastopových koncentracích (maximálně jednotky až desítky  $\text{ng dm}^{-3}$ ).

## 6 Seznam použité literatury

- [1] Britannica, The Editors of Encyclopaedia. "Rhenium". Encyclopedia Britannica [online] [cit. 26.03.2021]. Dostupné z: <https://www.britannica.com/science/rhenium>.
- [2] Yoshihara, H. K. Discovery of a New Element 'Nipponium': Re-Evaluation of Pioneering Works of Masataka Ogawa and His Son Eijiro Ogawa. *Spectrochim. Acta B.* 59 (8), 1305–1310, 2004.
- [3] David, A. J. *Rhenium: A Rare Metal Critical to Modern Transportation; Fact Sheet*. Report 2014–3101. The U.S. Geological Survey. Mineral Resources Program. Reston, VA, p. 2, 2015.
- [4] Noddack, W.; Tacke, I.; Berg, O. "Die Ekamangane". *Naturwissenschaften*, 13 (26), 567–574, 1925.
- [5] Yoshihara, H. K. Nipponium as a New Element (Z=75) Separated by the Japanese Chemist, Masataka Ogawa: A Scientific and Science Historical Re-Evaluation. *Proc. Jpn. Acad., Ser. B*, 84 (7), 232–245, 2008.
- [6] *Mineral Commodity Summaries 2021*. Mineral Commodity Summaries. Report. Reston, VA, p. 200, 2021.
- [7] Greenwood, N.N; Earnshaw A. *Chemistry of elements*. Elsevier, 1997.
- [8] Welz, B.; Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry*. 3rd edition. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH, 1999.
- [9] Haase, A. A.; Bauer, E. B.; Kühn, F. E.; Crans, D. C. Speciation and Toxicity of Rhenium Salts, Organometallics and Coordination Complexes. Coordination. *Chem. Rev.*, 394, 135–161, 2019.
- [10] Emsley, J. *Nature's building blocks: An A-Z guide to the elements*. 1st edition. Oxford University Press, 2001.
- [11] Naumov, A. V. Rhythms of Rhenium. *Russ. J. Non-ferrous Metals*, 48 (6), 418–423, 2007.

- [12] R. Dilworth, J.; J. Parrott, S. The Biomedical Chemistry of Technetium and Rhenium. *Chem. Soc. Rev.*, 27 (1), 43, 1998.
- [13] Quispe-Tintaya, W.; Chandra, D.; Jahangir, A.; Harris, M.; Casadevall, A.; Dadachova, E.; Gravekamp, C. Nontoxic Radioactive Listeria as a Highly Effective Therapy against Metastatic Pancreatic Cancer. *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, 110 (21), 8668–8673, 2013.
- [14] Cipriani, C.; Desantis, M.; Dahlhoff, G.; Brown, S. D.; Wendler, T.; Olmeda, M.; Pietsch, G.; Eberlein, B. Personalized Irradiation Therapy for NMSC by Rhenium-188 Skin Cancer Therapy: A Long-Term Retrospective Study. *J. Dermatol. Treat.*, 1–7, 2020.
- [15] Zhu, Z.; Zheng, A. Determination of Rhenium in Seawater from the Jiulong River Estuary and Taiwan Strait, China by Automated Flow Injection Inductively Coupled Plasma–Mass Spectrometry. *Anal. Lett.*, 50 (9), 1422–1434, 2017.
- [16] Shabani, M. B.; Masuda, A. Determination of Trace Rhenium in Sea Water by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with On-Line Preconcentration. *Anal. Chim. Acta*, 261 (1–2), 315–321, 1992.
- [17] Matthews, A. D.; Riley, J. P. The Determination of Rhenium in Sea Water. *Anal. Chim. Acta*, 51 (3), 483–488, 1970.
- [18] Crouch, S. R. et al. *Analytická chemie*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 2019.
- [19] Cornelis, R.; Caruso, J.; Crews, H.; Heumann, K. *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and Methodology*. Chichester. John Wiley & Sons, Ltd. 2003.
- [20] Černohorský, T.; Červený, V.; Dočekal, B.; Komárek, J.; Kratzer, J.; Spěváčková, V.; Sysalová, J. *Atomová absorpční spektrometrie: Kurz AAS I*. Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha, 2015.

- [21] He, Y.; Hou, X.; Zheng, C.; Sturgeon, R. E. Critical Evaluation of the Application of Photochemical Vapor Generation in Analytical Atomic Spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 388 (4), 769–774, 2007.
- [22] Long, Z.; Luo, Y.; Zheng, C.; Deng, P.; Hou, X. Recent Advance of Hydride Generation–Analytical Atomic Spectrometry: Part I—Technique Development. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 47 (5), 382–413, 2012.
- [23] Sturgeon, R. E.; Guo, X.; Mester, Z. Chemical Vapor Generation: Are Further Advances yet Possible? *Anal Bioanal Chem*, 382 (4), 881–883, 2005.
- [24] Sturgeon, R. E.; Mester, Z. Analytical Applications of Volatile Metal Derivatives. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 56 (8), 202A-213A, 2002.
- [25] D’Ulivo, A.; Dédina, J.; Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; Wang, Q.; Welz, B. Mechanisms of Chemical Generation of Volatile Hydrides for Trace Element Determination (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 83 (6), 1283–1340, 2011.
- [26] Černohorský, T.; Červený, V.; Dempírová, L.; Dočekal, B.; Komárek, J.; Kratzer, J.; Kubáň, V.; Musil, S.; Otruba, V.; Spěváčková V.; Sysalová, J.; Száková, J. *Atomová absorpční spektrometrie: Kurz AAS II*. Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha, 2019.
- [27] Červený, V.; Rychlovský P.; Hraníček, J.; Šíma, J. Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chemické Listy*. 103, 652–660, 2009.
- [28] Sturgeon, R. E. Photochemical Vapor Generation: A Radical Approach to Analyte Introduction for Atomic Spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 32 (12), 2319–2340, 2017.
- [29] Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J. Photochemical Alkylation of Inorganic Selenium in the Presence of Low Molecular Weight Organic Acids. *Environ. Sci. Technol.*, 37 (24), 5645–5650, 2003.

- [30] Zheng, C.; Ma, Q.; Wu, L.; Hou, X.; Sturgeon, R. E. UV Photochemical Vapor Generation–Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Conventional Hydride Generation Elements. *Microchemical Journal*, 95 (1), 32–37, 2010.
- [31] Leonori, D.; Sturgeon, R. E. A Unified Approach to Mechanistic Aspects of Photochemical Vapor Generation. *J. Anal. At. Spectrom.*, 34 (4), 636–654, 2019.
- [32] Dědina, J. Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy. In: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Meyers, R.A. (Ed.). Chichester: John Wiley & Sons, 2010.
- [33] Hou, X.; Ai, X.; Jiang, X.; Deng, P.; Zheng, C.; Lv, Y. UV Light-Emitting-Diode Photochemical Mercury Vapor Generation for Atomic Fluorescence Spectrometry. *Analyst*, 137 (3), 686–690, 2012.
- [34] Qin, D.; Gao, F.; Zhang, Z.; Zhao, L.; Liu, J.; Ye, J.; Li, J.; Zheng, F. Ultraviolet Vapor Generation Atomic Fluorescence Spectrometric Determination of Mercury in Natural Water with Enrichment by On-Line Solid Phase Extraction. *Spectrochim. Acta B*, 88, 10–14, 2013.
- [35] Šoukal, J.; Sturgeon, R. E.; Musil, S. Efficient Photochemical Vapor Generation of Molybdenum for ICPMS Detection. *Anal. Chem.*, 90 (19), 11688–11695, 2018.
- [36] Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. UV Photosynthesis of Nickel Carbonyl. *Appl. Organometal. Chem.*, 18 (5), 205–211, 2004.
- [37] de Quadros, D. P. C.; Borges, D. L. G. Direct Analysis of Alcoholic Beverages for the Determination of Cobalt, Nickel and Tellurium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry Following Photochemical Vapor Generation. *Microchemical Journal*, 116, 244–248, 2014.

- [38] Zhang, S.; Luo, H.; Peng, M.; Tian, Y.; Hou, X.; Jiang, X.; Zheng, C. Determination of Hg, Fe, Ni, and Co by Miniaturized Optical Emission Spectrometry Integrated with Flow Injection Photochemical Vapor Generation and Point Discharge. *Anal. Chem.*, 87 (21), 10712–10718, 2015.
- [39] Labutin, T. A.; Lednev, V. N.; Ilyin, A. A.; Popov, A. M. Femtosecond Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. *J. Anal. At. Spectrom.*, 31 (1), 90–118, 2016.
- [40] Grinberg, P.; Sturgeon, R. E.; Gardner, G. Identification of Volatile Iron Species Generated by UV Photolysis. *Microchemical Journal*, 105, 44–47, 2012.
- [41] Büyükpınar, Ç.; San, N.; Komesli, O. T.; Bakırdere, S. Accurate, Sensitive, and Precise Determination of Cobalt in Soil Matrices by the Combination of Batch Type Gas-Liquid Separator-Assisted Photochemical Vapor Generation and Atomic Absorption Spectrophotometry. *Environ. Monit. Assess*, 191 (5), 313, 2019.
- [42] Hu, J.; Chen, H.; Hou, X.; Jiang, X. Cobalt and Copper Ions Synergistically Enhanced Photochemical Vapor Generation of Molybdenum: Mechanism Study and Analysis of Water Samples. *Anal. Chem.*, 91 (9), 5938–5944, 2019.
- [43] Vyhnanovský, J.; Sturgeon, R. E.; Musil, S. Cadmium Assisted Photochemical Vapor Generation of Tungsten for Detection by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Anal. Chem.*, 91 (20), 13306–13312, 2019.
- [44] Gao, Y.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Pagliano, E.; Galea, R.; Saull, P.; Hou, X.; Yang, L. On-Line UV Photochemical Generation of Volatile Copper Species and Its Analytical Application. *Microchemical Journal*, 124, 344–349, 2016.

- [45] Nováková, E.; Horová, K.; Červený, V.; Hraníček, J.; Musil, S. UV Photochemical Vapor Generation of Cd from a Formic Acid Based Medium: Optimization, Efficiency and Interferences. *J. Anal. At. Spectrom.*, 35 (7), 1380–1388, 2020.
- [46] Nóbrega, J. A.; Sturgeon, R. E.; Grinberg, P.; Gardner, G. J.; Brophy, C. S.; Garcia, E. E. UV Photochemical Generation of Volatile Cadmium Species. *J. Anal. At. Spectrom.*, 26 (12), 2519, 2011.
- [47] de Oliviera, R. M.; Borges, D. L. G. UV photochemical vapor generation of noble metals (Au, Ir, Pd, Pt and Rh): a feasibility study using inductively coupled plasma mass spectrometry and seawater as a test matrix. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2018. Accepted Manuscript.
- [48] Gao, Y.; Li, S.; He, H.; Li, T.; Yu, T.; Liu, R.; Ni, S.; Shi, Z. Sensitive Determination of Osmium in Natural Waters by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry after Photochemical Vapor Generation. *Microchemical Journal*, 130, 281–286, 2017.
- [49] Zhen, Y.; Chen, H.; Zhang, M.; Hu, J.; Hou, X. Cadmium and Cobalt Ions Enhanced-Photochemical Vapor Generation for Determination of Trace Rhenium by ICP-MS. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1–20, 2021.
- [50] Koroleva, M. V.; Borisova, L. V.; Chibisov, A. K. Photoreduction of Rhenium(VII) in Hydrochloric and Sulfuric Acids and Their Mixtures. *Theor. Exp. Chem.*, 22 (3), 278–283, 1986.
- [51] Rybínová, M. et al. UV-fotochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod. *Chemické listy*. 109 (12), 930–937, 2015.
- [52] Pohl, P.; Prusisz, B. Chemical Vapor Generation of Noble Metals for Analytical Spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.*, 388 (4), 753–762, 2007.
- [53] Šoukal, J. Fotochemické generování těkavých specií niklu pro metody analytické atomové spektrometrie. Diplomová práce. Praha, 2017. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta.



- [54] Koide, Minoru.; Hodge, Vern.; Yang, J. S.; Goldberg, E. D. Determination of Rhenium in Marine Waters and Sediments by Graphite Furnace Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.*, 59 (14), 1802–1805, 1987.
- [55] Ketterer, M. E. Determination of Rhenium in Groundwater by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry with On-Line Cation Exchange Membrane Sample Cleanup. *Anal. Chem.*, 62 (23), 2522–2526, 1990.
- [56] Uchida, S.; Tagami, K.; Saito, M. Determination of Rhenium Traces in River Water by Q-ICP-MS and HR-ICP-MS. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 255 (2), 329–333, 2003.
- [57] Matoušek, T. The Efficiency of Chemical Vapour Generation of Transition and Noble Metals. *Anal. Bioanal. Chem.*, 388 (4), 763–767, 2007.