

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Barbora Kodříková

ATOMIZÁCIA HYDRIDOTVORNÝCH PRVKOV
V PLAZMOVÝCH VÝBOJOCH S DIELEKTRICKOU
BARIÉROU

Atomization of hydride forming elements in dielectric barrier
plasma discharges

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jan Kratzer, Ph.D.

Praha 2022

Tato diplomová práce vznikla na Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., na jeho detašovaném pracovišti Oddělení stopové prvkové analýzy v Praze. Tato práce byla finančně podporována výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i. (projekt RVO: 68081715) a Grantovou agenturou ČR (projekt č. 21-05285S). Konzultanty této práce byli RNDr. Milan Svoboda, Ph.D. a RNDr. Jakub Hraniček, Ph.D.

Prohlášení

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

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

V Praze dne 12. května 2022.

.....

Bc. Barbora Kodříková

Poděkování

Rada by som poďakovala svojmu školiteľovi RNDr. Janu Kratzerovi, Ph.D. za odborné vedenie, ústretovosť, trpezlivosť, cenné rady a pripomienky počas celej tvorby tejto práce. Ďalej by som rada poďakovala RNDr. Milanu Svobodovi, Ph.D. za pomoc pri experimentovaní, konzultácie a trpezlivosť. RNDr. Jakubu Hraníčkoví, Ph.D. by som rada poďakovala za sprostredkovanie práce na Ústave analytické chemie AV ČR v Prahe. Vďaka patrí aj všetkým kolegom z oddelenia stopovej prvkovej analýzy za ochotu a priateľskú atmosféru pri práci.

Osobitne ďakujem mojim rodičom, snúbencovi, celej rodine a priateľom za podporu počas celého štúdia.

Abstrakt

Cieľom tejto diplomovej práce bola optimalizácia podmienok pre atomizáciu hydridotvorných prvkov bizmutu a telúru v plazmových atomizátoroch s dielektrickou bariérou (DBD) s použitím atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) ako detekčnej metódy. Študované boli dva typy konštrukcie napájacieho zdroja striedavého vysokého napätia a síce so sínusovou a obdĺžnikovou (rektrngulárnou) moduláciou vysokého napätia. Študovaný bol aj vplyv konštrukcie elektród planárnych DBD atomizátorov: s lepenými a naprášenými elektródami. Taktiež bol skúmaný vplyv zaradenia sušidla do aparatury. Ako najefektívnejšie sušidlo bola určená trubica s naíónovou membránou. Jej účinnosť bola overená s použitím optickej emisnej spektrometrie. So zaradením naíónovej trubice do aparatury boli v danej konfigurácii aparatury optimalizované dva základné parametre DBD atomizátorov: výkon zdroja napätia a prietok argónu, ktorý slúžil ako plazmový plyn. Za použitia optimálnych podmienok boli pre všetky používané atomizátory určené analytické charakteristiky a tie boli následne porovnané s tými dosahovanými vo vyhrievanom kremennom (multi)atomizátore (MM)QTA.

V prípade bizmutu bol ako optimálny prietok argónu určený $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ pre všetky usporiadania atomizátorov (DBD aj QTA). Ako optimálna hodnota sínusovo modulovaného zdroja napätia bola určená hodnota 17,5 kV pre DBD atomizátor s lepenými elektródami a pre atomizátor s naprášenými elektródami 12,4 kV. Pre rektangulárny zdroj napätia v kombinácii s DBD atomizátorom s naprášenými elektródami to bolo 6,5 kV. Pre telúr boli optimálne podmienky atomizácie totožné, výnimky boli: prietok argónu pre MMQTA $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a hodnota rektangulárne modulovaného zdroja napätia 7 kV.

Zo získaných analytických charakteristík bolo zrejmé, že pri stanovení telúru sú citlivosť a medza detekcie pre DBD atomizátory a MMQTA zrovnateľné, zatiaľ čo pri stanovení bizmutu poskytujú DBD atomizátory výrazne horšie hodnoty než QTA.

Kľúčové slová:

atómová absorpčná spektrometria, telúr, bizmut, generovanie hydridov, plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou (DBD), atomizácia prchavých zlúčenín

Abstract

The aim of this diploma thesis was to optimize the atomization conditions of two hydride forming elements - bismuth and tellurium in dielectric barrier discharge (DBD) plasma atomizers using atomic absorption spectrometry (AAS) as a detector. Two types of electrode constructions of planar DBD atomizers were studied: glued and sputtered electrodes while two construction of high voltage power supply sources were investigated employing either a sinusoidal or square wave modulation of high voltage function. The effect of the gas phase dryer included in the apparatus upstream the atomizer was also investigated. A nafion membrane tube dryer was identified as the most effective one. Its efficiency was verified using optical emission spectrometry. With the nafion tube included in the apparatus, two main parameters of DBD atomizers were optimized: the voltage of the power supply source and argon flow rate, which served as a discharge gas. Using optimal conditions, analytical characteristics were determined for all atomizers used and these were subsequently compared with those achieved in an externally heated quartz (multi)atomizer (MM)QTA.

In the case of bismuth, the optimal argon flow rate was determined to be $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ for all atomizers. The optimal value for the power supply source with sinusoidal voltage modulation was 17.5 kV for the DBD atomizer with glued electrodes and 12.4 kV, respectively, for the atomizer with sputtered electrodes. It was 6.5 kV for a power supply source with rectangular modulation in combination with a DBD atomizer with sputtered electrodes. The optimal atomization conditions for tellurium determination were identical as those for bismuth determination, but the exceptions were: optimal argon flow rate for MMQTA was $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ and optimal rectangular voltage applied was found to be 7 kV.

According to analytical characteristics obtained for tellurium determination it was clear that the sensitivity and detection limits for DBD atomizers and MMQTA are comparable, while in the case of bismuth determination DBD atomizers were found to provide significantly worse values of sensitivity and detection limits than QTA.

Keywords:

atomic absorption spectrometry, tellurium, bismuth, hydride generation, dielectric barrier discharge (DBD) plasma atomizer, atomization of volatile compounds

Zoznam skratiek a symbolov

AAS	atómová absorpčná spektrometria
AES	atómová emisná spektrometria
AFS	atómová fluorescenčná spektrometria
CC	atomizátor s dielektrickou bariérou s dvomi kompaktnými naprášenými elektródami (z angl. compact-compact)
CC-RECT	atomizátor s dielektrickou bariérou s dvomi kompaktnými naprášenými elektródami v spojení s rektangulárne modulovaným zdrojom vysokého napätia
CC-SIN	atomizátor s dielektrickou bariérou s dvomi kompaktnými naprášenými elektródami v spojení so sínusovo modulovaným zdrojom vysokého napätia
DBD	plazmový výboj s dielektrickou bariérou
DF	difúzny plameň
ETAAS	atómová absorpčná spektrometria s elektrotermickou atomizáciou
FAAS	atómová absorpčná spektrometria s plameňovou atomizáciou
FI	prietokové injekčné usporiadanie
GLS	separátor fáz
HG	generovanie hydridov
HG-AAS	generovanie hydridov v spojení s detekciou atómovou absorpčnou spektrometriou
HG-AFS	generovanie hydridov v spojení s detekciou atómovou fluorescenčnou spektrometriou
HG-OES	generovanie hydridov v spojení s detekciou optickou emisnou spektrometriou
LOD	medza detekcie
LOQ	medza stanoviteľnosti
MMQTA	externe vyhrievaný kremenný multiatomizátor
OES	optická emisná spektrometria
PTFE filter	polytetrafluórethylénový filter
QTA	externe vyhrievaný kremenný atomizátor

REF-SIN	atomizátor s dielektrickou bariérou s dvomi kompaktnými lepenými elektródami v spojení so sínusovo modulovaným zdrojom vysokého napätia
VCG	generovanie prchavých zlúčenín

Obsah

Abstrakt	- 4 -
Zoznam skratiek a symbolov	- 6 -
1. Úvod	- 10 -
1.1 Ciele práce	- 10 -
2. Teoretická časť	- 11 -
2.1 Bizmut	- 11 -
2.2 Telúr	- 11 -
2.3 Atómová absorpčná spektrometria	- 12 -
2.4 Chemické generovanie prchavých hydridov	- 14 -
2.5 Atomizátory	- 15 -
2.5.1 Externe vyhrievaný kremenný multiatomizátor	- 15 -
2.5.2 DBD atomizátory	- 16 -
2.6 Optická emisná spektrometria	- 19 -
2.7 Interferencie	- 20 -
3. Experimentálna časť	- 22 -
3.1 Chemikálie a ich príprava	- 22 -
3.2 Prístroje	- 24 -
3.3 Aparatúra pre generovanie prchavých hydridov	- 28 -
3.3.1 Pracovný postup	- 29 -
3.3.2 Interferenčné štúdie	- 30 -
4. Výsledková časť	- 31 -
4.1 Vplyv sušidla	- 31 -
4.1.1 Vplyv sušidla na stanovenie telúru	- 32 -
4.1.2 Vplyv sušidla na stanovenie bizmutu	- 34 -
4.2 Optimalizácia podmienok atomizácie	- 35 -
4.2.1 Optimalizácia podmienok atomizácie telúru	- 36 -
4.2.2 Optimalizácia podmienok atomizácie bizmutu	- 40 -
4.3 Analytické charakteristiky atomizátorov	- 43 -
4.3.1 Analytické charakteristiky atomizátorov pre stanovenie telúru	- 44 -
4.3.2 Analytické charakteristiky atomizátorov pre stanovenie bizmutu	- 46 -
4.4 Interferencie pri stanovení telúru	- 48 -
4.5 Optická emisná spektrometria	- 52 -
5. Záver	- 56 -

1. Úvod

1.1 Ciele práce

- optimalizácia podmienok atomizácie vybraných hydridotvorných prvkov (Bi, Te) v plazmových atomizátoroch s dielektrickou bariérou (DBD). Vplyv konštrukcie elektród (lepené verzus naprášené) a napájacieho zdroja vysokého napätia (sínusová alebo obdĺžniková modulácia)
- určenie analytických charakteristík pre stanovenie Bi a Te hydridovou technikou (HG) s atomizáciou v DBD atomizátore a detekciou pomocou atómovej absorpčnej spektrometrie
- porovnanie týchto analytických charakteristík s charakteristikami dosahovanými v externe vyhrievanom kremennom atomizátore (QTA) či multiatomizátore (MMQTA)
- štúdium vybraných sušidiel plynnej fáze vedenej zo separátoru fáz do atomizátoru pre účinné odstránenie vody
- štúdium interferencií hydridotvorných prvkov na signál Te

2. Teoretická časť

2.1 Bizmut

Bizmut je krehký kryštalický kov bielej farby. V prírode sa bizmut vyskytuje najmä ako bizmit (Bi_2O_3), bizmutín (Bi_2S_3) a bizmutit [$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$], málokedy sa vyskytuje ako rýdzi kov, väčšinou je súčasťou rúd olova, kobaltu alebo striebra. Často tvorí zmiešané oxidy a ďalej halogenidy (BiX_3), ktoré sa v prítomnosti vzdušného kyslíku oxidujú na halogenoxidy BiOX . Bizmután (BiH_3), hydrid bizmutu, je veľmi nestabilný. Rovnako nestabilné sú aj všetky známe organické zlúčeniny bizmutu [1].

Bizmut a väčšina jeho zlúčenín vykazujú slabú alebo žiadnu toxicitu vďaka zlej rozpustnosti vo vode. Otravy bizmutom sú preto ojedinelé a zväčša vznikajú v súvislosti s liečbou bizmutom, nakoľko bizmut sa v medicíne používa vďaka svojim antibakteriálnym účinkom ako liečivo na gastritídu, žalúdočné vredy a rakovinu žalúdka. Dlhodobá liečba bizmutom sa prejavuje nežiadúcimi účinkami na centrálny nervový systém a obličky, v niektorých prípadoch bola dokonca pozorovaná toxicita už na úrovni genomu [2,3].

Bizmut je ako kov veľmi krehký a preto sa využíva najmä vo forme zliatín. Spoločne s cínom a kadmíom tvorí zliatiny s nízkym bodom topenia. Tie sa využívajú v požiarnych detektoroch, hasiacich prístrojoch a elektrických poistkách a spájkach. Žltý pigment oxidu bizmutitého (Bi_2O_3) nachádza uplatnenie v kozmetike, rovnako ako aj oxychlorid bizmutitý (BiOCl), ktorý kozmetickým prípravkom dáva perleťový efekt [4].

2.2 Telúr

Telúr je vzácne sa vyskytujúci polokov, ktorý sa získava vo forme šedého prášku. V prírode ho je možné nájsť v jeho elementárnej forme v síre, v sulfidoch v podobe teluridov elektropozitívnych prvkov, tvorí taktiež teluricité a telúrové anionty. Hydrid telúru (H_2Te) podlieha na svetle fotodegradácii a rozkladá sa taktiež vplyvom vzdušnej vlhkosti [4].

Intoxikácie spôsobené telúrom sú ojedinelé a takmer výlučne sa vyskytujú u osôb exponovaných telúru z povolania. Akútne otravy sa prejavujú útlmom dýchania a

kolapsom obehového systému. Chronické pôsobenie telúru na organizmus má za následok stratu chuti do jedla, pocit sucha a kovovej pachuti v ústach a potlačenie potenia. Zo všetkých príznakov otravy telúrom je najviac badateľný ostrý cesnakový zápach v dychu, pote a moči postihnutých osôb [5].

V priemysle sa telúr využíva spoločne s arzénom, selénom a antimónom na výrobu rôznych elektronických súčiastok a polovodičov. V súčasnosti sa telúr najviac používa v elektronickom priemysle na výrobu tenkovrstvých solárnych panelov, ktoré sa vyrábajú z teluridu kadmia. Výhodou týchto panelov je ich vysoká účinnosť, narozdiel od iných druhov fotočlánkov. Ďalšou výhodou sú aj pomerne nízke výrobné náklady. V prípade špeciálnych zliatin telúr zvyšuje ich tvrdosť a odolnosť voči korózii. Telúr taktiež našiel uplatnenie v medicíne, kde sa stal súčasťou niektorých protinádorových látok a taktiež sa diskutuje o využití rádioaktívneho telúru (^{128}Te a ^{130}Te) ako lieku na rakovinu štítnej žľazy [6].

2.3 Atómová absorpčná spektrometria

Pri použití atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) ako detekčnej metódy je merané množstvo žiarenia, ktoré je absorbované pri jeho prechode voľnými atómami daného analytu. Zistením množstva absorbovaného žiarenia je možné kvantitatívne určiť množstvo analytu vo vzorke. Čím väčší je počet voľných atómov analytu, tým je vyššie aj množstvo absorbovaného žiarenia. Aby mohlo dôjsť k absorpcii žiarenia voľnými atómami analytu v základnom stave, musí mať žiarenie vhodnú vlnovú dĺžku, resp. energiu, presne odpovedajúcu energetickému rozdielu medzi základným a excitovaným stavom. Energia žiarenia je tak špecifická pre každý prvok. Zdrojom žiarenia bývajú špeciálne výbojky, najčastejšie výbojky s dutou katódou či bezelektrodové výbojky. Tie obsahujú stanovovaný prvok. Pri zapnutí výbojky v nej dochádza k procesom atomizácie a následnej excitácii voľných atómov. Pri ich de-excitácii dochádza k vyžiareniu fotónov s energiou, ktorá môže byť absorbovaná voľnými atómami analytu [7].

Analyt je možné previesť na voľné atómy v plynnom stave rôznymi spôsobmi. Pri použití techniky FAAS (plameňovej AAS) dochádza k atomizácii analytu v plameni, do ktorého je kvapalná vzorka zavedená zhmľovaním. Najčastejším typom plameňa býva plameň acetylén-vzduch. Energia z plameňa slúži k odpareniu vzorky do plynnej fázy a

vzniku voľných atómov (atomizácii). Medzi dve veľké nevýhody použitia tejto techniky patria nízka účinnosť zavedenia vzorky a analytu do detektoru (1-5 %) zhmľovaním a nariadenie voľných atómov analytu plynmi tvoriacimi plameň. Tieto dve nevýhody majú za následok vysokú medzu detekcie tejto techniky, rádovo jednotky mg dm^{-3} .

Ďalšou používanou technikou je elektrotermická AAS (ETAAS). Pri tejto technike sa malé množstvo vzorky (10 – 50 μl) nadávkuje do odporovo vyhrievanej grafitovej kyvety. Teplotný program grafitového atomizátoru umožňuje sušenie vzorky, pyrolýzu matrice, atomizáciu, detekciu analytu, prípadne následné vyčistenie kyvety. Medza detekcie sa u techniky ETAAS pohybuje v rádoch jednotiek $\mu\text{g dm}^{-3}$ [8,9].

Poslednou technikou spojenou s detekciou AAS je generovanie prchavých zlúčenín VCG (z angličtiny volatile compound generation). V prípade generovania hydridotvorných prvkov ako najčastejšie stanovovaných analytov technikou VCG, sa jedná o tzv. hydridovú techniku (HG - z angličtiny hydride generation). Druhou najčastejšou VCG technikou je generovanie prchavých špecií ortuti, ktorá sa označuje ako generovanie studených pár. K prevedeniu analytu z kvapalnej fázy na prchavú zlúčeninu je možné použiť elektrochemické [10], fotochemické [11], sonochemické [12] alebo chemické generovanie [13]. V tejto práci bude bližšie rozobrané iba chemické generovanie prchavých hydridov v nasledujúcej kapitole. Vygenerovaný hydrid sa potom ďalej atomizuje v kremennom atomizátore na voľné atómy za použitia vysokej teploty, približne 1000 °C. Medza detekcie sa u techniky HG-AAS pohybuje v rádoch desiatín $\mu\text{g dm}^{-3}$ [14].

AAS sa v praxi zvyčajne využíva k stanoveniu celkového obsahu daného prvku, pričom stanovovanými analytmi bývajú väčšinou kovy. Stanovenie jednotlivých špecií daného prvku, tzv. špeciálnu analýzu, je možné s AAS previesť tiež, ale iba v spojení so separačnými metódami, najčastejšie s kvapalinovou (LC) alebo plynovou (GC) chromatografiou. AAS je deštruktívnym detektorom, pri atomizácii dochádza k strate špeciálnej informácie. V spojení s chromatografickými technikami sú jednotlivé špecie zavedené do AAS detektoru postupne a to na základe svojich retenčných časov [15]. V technike LC-AAS je možné na atomizáciu využiť nielen kremenný atomizátor, ale aj atomizáciu v plameni alebo v grafitovej kyvete. Všeobecné problémy vyskytujúce sa pri spojení LC s AAS sú najmä nekompatibilita zložiek eluentov používaných v jednotlivých technikách a nekompatibilita rýchlosti prietokov [16,17].

Technika AAS je relatívne rýchla, ekonomicky dostupná, zavedená a umožňuje stanoviť viac než 60 chemických prvkov z rôznych typov vzoriek. Technika nachádza uplatnenie vo väčšine výskumných laboratórií a v priemyselnej kontrole kvality [18].

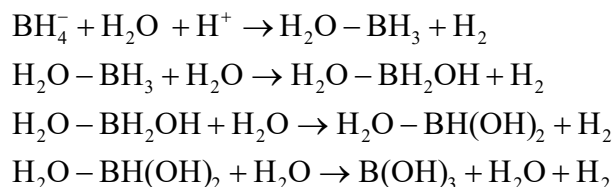
2.4 Chemické generovanie prchavých hydridov

Generovanie hydridov (HG) je založené na prevedení analytu z kvapalnej do plynnej fázy a to vo forme binárnych hydridov. Vzniknutý prchavý hydrid je následne za pomoci nosného plynu prenesený do atomizátoru, kde dochádza k jeho atomizácii a analyt je detekovaný [13,19].

Medzi najčastejšie generované hydridy patria binárne hydridy arzénu, bizmutu, telúru, selénu, antimónu, cínu, germánia a olova [19]. V nedávnej dobe pribudlo aj generovanie prchavých foriem vzácnych a prechodných prvkov: zlata [20], striebra [21], zinku [22], tália [23], kadmia [24] a india [25]. Štruktúra ich generovaných prchavých zlúčenín nebola pôvodne známa, preto sa ich generovanie priradzovalo k technike HG. Neskôr bolo preukázané, že v prípade Au a Ag sa jedná o nanočastice, studené pary (Cd) a hydridy (Tl, In), v prípade Zn nebola štruktúra generovanej prchavej zlúčeniny dôkazom potvrdená.

Okrem chemického generovania prchavých hydridov [13,19] rozlišujeme aj generovanie elektrochemické [26,27] a fotochemické [28,29]. Pri elektrochemickom generovaní sa analyt na daný hydrid redukuje elektrickým prúdom v elektrochemickej cele [26]. V prípade fotochemického generovania je konverzia analytu na hydrid zaistená ožiarení analytu ultrafialovým žiarením v prostredí organických kyselín, ktoré majú nízku molekulovú hmotnosť [28].

Najstaršou a najviac používanou metódou však naďalej zostáva chemické generovanie. K premene (redukcii) analytu na hydrid slúži chemická reakcia, kedy analyt reaguje s redukčným činidlom v kyslom prostredí. Ako redukčné činidlo je dnes takmer výlučne využívaný iba tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4), ktorý býva stabilizovaný približne 0,5% roztokom hydroxidu draselného (KOH). Samotný proces redukcie analytu na hydrid prebieha prostredníctvom reakcií analytu s medziproduktami vznikajúcimi počas hydrolyzy NaBH_4 . Vznikajúci plyný vodík uľahčuje uvoľnenie hydridu analytu do plynnej fázy. Procesom hydrolyzy vzniká okrem plyného vodíku aj kyselina boritá. Hydrolyzu BH_4^- vo vodnom roztoku popisujú nasledujúce rovnice [30]:



Ako už bolo spomenuté vyššie, hydrid je nosným plynom z generátoru prenesený do atomizátoru. Ako nosný plyn sa najčastejšie používa argón (Ar) alebo dusík (N₂) [31].

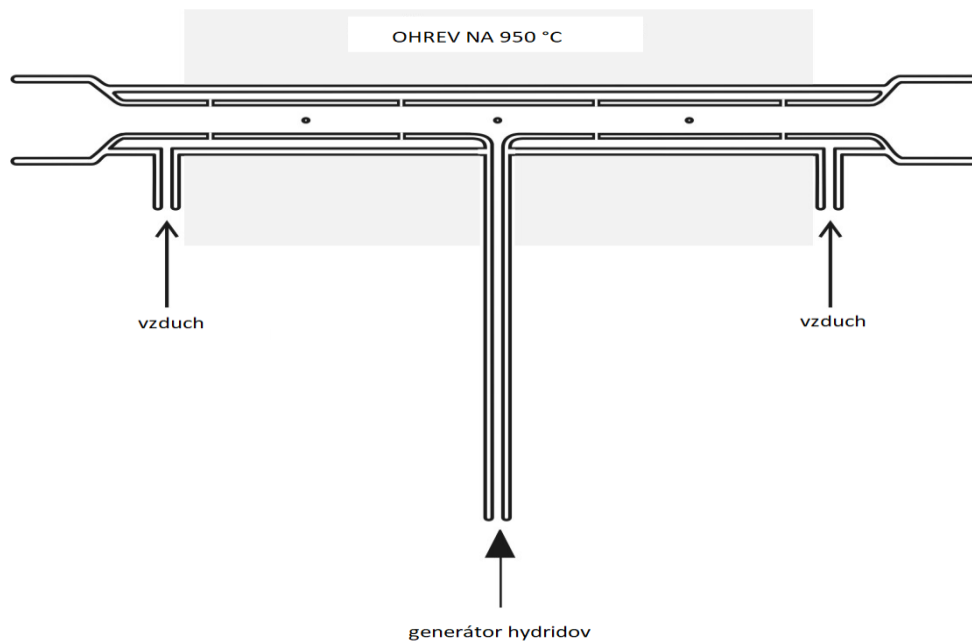
2.5 Atomizátory

Hydrid z generátoru je vedený do atomizátoru, kde dochádza k procesu atomizácie. V tejto práci boli použité rôzne typy atomizátorov: externe vyhrievaný kremenný atomizátor (QTA), externe vyhrievaný kremenný multiatomizátor (MMQTA) a plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou (DBD) s naprášenými a s lepenými elektródami.

2.5.1 Externe vyhrievaný kremenný multiatomizátor

Multiatomizátor (MMQTA) bol navrhnutý k prekonaniu nevýhod externe vyhrievaného kremenného atomizátoru (QTA), ktorému je svojou konštrukciou podobný. Detailnejší popis QTA je možné nájsť v [19] alebo v [31]. Jediný rozdiel oproti QTA spočíva v tom, že vyhrievané horizontálne rameno MMQTA má dve steny. Rameno sa skladá z dvoch koncentrických trubíc: vnútornej optickej trubice a vonkajšej trubice. Po celej dĺžke optickej trubice sú pravidelne rozmiestnené malé otvory (spravidla 14-16) a ich účelom je privádzať do optickej trubice vzduch alebo kyslík. V mieste každého otvoru na vnútornej stene optickej trubice vznikajú vodíkové radikály ako výsledok reakcie medzi vodíkom privádzaným vnútornou trubicou a kyslíkom privádzaným do priestoru medzi vnútornou a vonkajšou trubicou. Vďaka tejto skutočnosti je väčšia časť vnútorného objemu atomizátoru homogénne vyplnená vodíkovými radikálmi a analyt je následkom toho udržiavaný v stave voľných atómov po celej dĺžke optickej trubice. Oba tieto fakty prispievajú k eliminácii hlavných nevýhod QTA, medzi ktoré patria nízka odolnosť voči atomizačným interferenciám a

neuspokojivá linearita kalibračných kriviek [19,32,33]. V tejto diplomovej práci bol použitý MMQTA v tvare T-trubice, ktorého schéma je uvedená na Obrázku 2.1. Pre experimenty vykonávané s Te ako analytom bol do MMQTA privádzaný vzduch. V prípade Bi ako analytu však do MMQTA nebol privádzaný vzduch ani kyslík, atomizátor bol teda vlastne prevádzkovaný v režime QTA. Z tohto dôvodu a pre presné odlíšenie typu použitého externe vyhrievaného atomizátoru v tejto práci je v jej výsledkovej časti použitá skratka QTA pre Bi a MMQTA pre Te.



Obrázok 2.1 - Schéma MMQTA, prevzaté a upravené z [34].

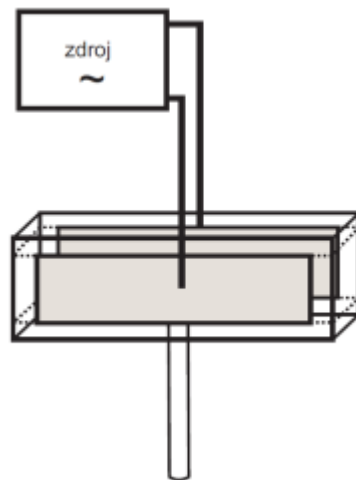
2.5.2 DBD atomizátory

Výboj s dielektrickou bariérou (z angličtiny dielectric barrier discharge, DBD) je plazma prevádzkovaná pri atmosférickom tlaku. Vzniká medzi dvomi kovovými elektródami, ktoré sú v planárnom usporiadaní pri spojení s AAS alebo cylindricky v kombinácii s AFS. Medzi elektródy je vložené vysoké striedavé napätie. Obidve alebo aspoň jedna z týchto elektród je krytá dielektrickou vrstvou [35,36]. V mnohých DBD vyhotoveniach sa používa ako dielektrikum kremenné sklo, ktoré zabraňuje vzájomnému kontaktu analytu s materiálom elektród a zároveň chráni kovové elektródy pred poškodením [37].

Vo väčšine analytických aplikácií sa plazma využíva na dodanie energie molekulám analytu v plynnej fáze. V závislosti od použitia detektoru tento prenos energie vedie k atomizácii, po ktorej nasleduje excitácia alebo dokonca až ionizácia. V minulosti sa v AAS na dodávanie energie na tieto procesy používal plameň. V súčasnosti im môže DBD plazma konkurovať, respektíve ich môže úplne nahradiť, pretože nabité častice ako sú elektróny a ióny sú v plazme efektívne zahrievané pôsobením vonkajšieho elektrického poľa. Tieto nabité častice sa potom zrážajú s atómami alebo molekulami analytu a predávajú im svoju kinetickú energiu. Okrem iónov a elektrónov môžu v plazme vznikáť aj metastabilné špecie s dlhou dobou života, ktoré môžu hrať významnú rolu v reakciách v plazme a pri prenose energie [37].

V rámci analytickej chémie DBD plazma môže byť využívaná rôznymi spôsobmi. Energia DBD plazmy môže byť využitá na desorpciu analytu z povrchu, zhml'ovanie vzoriek alebo generovanie pár zlúčenín analytu z roztoku. Akonáhle je analyt prevedený do plynnej fázy, tak DBD atomizátor môže slúžiť aj na atomizáciu, excitáciu alebo na mäkkú ionizáciu molekúl analytu. Možnosť spojenia desorpcie z povrchu a mäkkej ionizácie, ktorú DBD ponúka, nachádza široké uplatnenie v MS detekcii. V HG technike v spojení s detekciou pomocou AAS alebo atómovej fluorescenčnej spektrometrie (AFS) sa DBD používa na atomizáciu prchavých zlúčenín, pri technike optickej emisnej spektrometrie (OES) ako excitačný zdroj. Medzi hlavné výhody DBD plazmy patria nízke prevádzkové a výrobné náklady, univerzálne použitie, nízka spotreba energie, nízka prevádzková teplota a užívateľská prívetivosť [37].

Konštrukcia DBD atomizátorov sa líši podľa výrobcu a účelu použitia. V tejto práci boli testované dva typy DBD atomizátorov s planárnym usporiadaním elektród (vid' Obázok 2.2), ktoré budú bližšie popísané v kapitole 3.2.



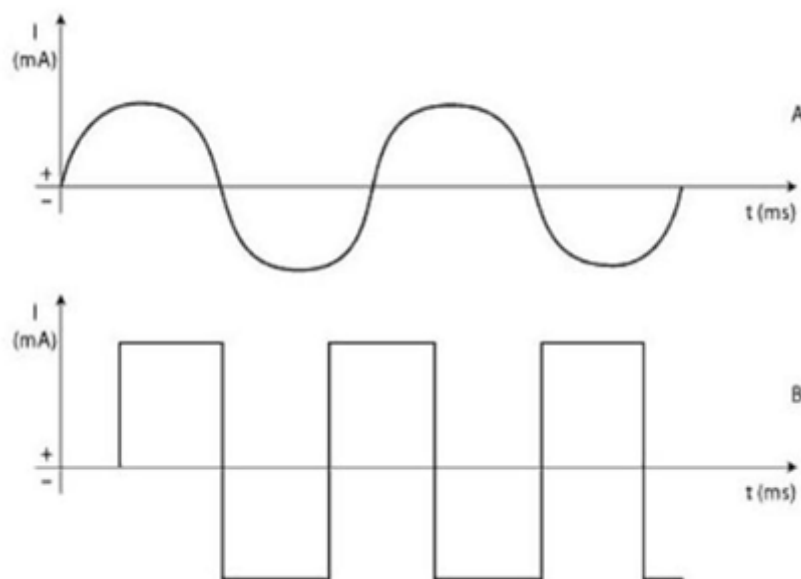
Obrázok 2.2 - Obecná schéma DBD atomizátoru, prevzaté a upravené z [34].

2.5.2.1 Zdroje napätia pre DBD atomizátor

Keďže dielektrická bariéra pôsobí ako izolant, je potrebné vysoké striedavé napätie na zapálenie výboja. Napätie môže mať rôznu moduláciu. Najbežnejšia je sínusová modulácia. Výhodou sinusového zdroja je jeho nízka cena, jednoduchá konštrukcia a jeho kompatibilita s AAS, AES a AFS. Používa sa ale aj iný tvar budiacej funkcie, okrem sínusovej je často používaná obdĺžniková (rektangulárna) modulácia. S rektangulárnym zdrojom je možné bez obtiaží dosiahnuť dobre definovaný vývoj napätia a prúdu v čase a taktiež uspokojivú opakovateľnosť od jednej periódy výboja k druhej. Porovnanie priebehu funkcie striedavého prúdu so sínusovou moduláciou a obdĺžnikovou moduláciou je zobrazené na Obrázku 2.3. Okrem rektangulárnej a sínusovej modulácie napätia sa menej často používa aj pílová alebo trojuholníková modulácia. V tejto diplomovej práci boli využívané iba sínusová a rektangulárna modulácia [37,39].

Pre niektoré aplikácie boli zistené výrazné rozdiely v signále analytu (citlivosti) vzhľadom k použitému spôsobu budenia plazmy. V prípade HG-AAS detekcie arzénu v kombinácii s rektangulárnym zdrojom bolo dostačujúce použiť polovičné napätie na dosiahnutie rovnakej citlivosti ako pri použití zdroja sínusového. V prípade HG-AAS stanovenia cínu s atomizáciou v DBD atomizátore bola dokonca dosiahnutá dvakrát vyššia citlivosť s použitím vysokonapäťového zdroja s rektangulárnou moduláciou vysokého napätia v porovnaní so zdrojom so sínusovou moduláciou [37]. Tým sa

ponúka veľké množstvo napäťových parametrov, ktoré sa dajú optimalizovať [37,39].



Obrázok 2.3 – Schéma priebehu striedavých prúdov, A – sínusový prúd. B – rektangulárny (obdĺžnikový) prúd. Prevzaté z [40].

2.6 Optická emisná spektrometria

Optická emisná spektrometria (OES) je analytická metóda, ktorá dovoľuje stanovenie viacerých prvkov súčasne a je ňou možné stanoviť aj stopové množstvo analytu vo vzorke. Princípom metódy je prevedenie analytu do excitovaného stavu. Prechodom späť na niektorý z nižších energetických stavov alebo až do stavu základného vysiela analyt žiarenie, ktorého spektrum je pre danú látku charakteristické. Z polohy a intenzity čiar v spektre je možné určiť kvalitatívne aj kvantitatívne informácie o vzorke. K excitácii analytu dochádza dodaním energie a to buď v plameni (plameňová fotometria) alebo v dnešnej dobe skôr v indukčne viazanej plazme (ICP). OES je kompatibilná so zhmŕňovaním kvapalných vzoriek alebo s VCG technikami zavádzaním vzorky, teda aj s hydridovou technikou. Detekčné limity ICP-OES sa rádovo pohybujú na úrovni jednotiek $\mu\text{g dm}^{-3}$ [41]. Využitie detekcie OES bolo v tejto práci doplnkové. Okrem merania emisných čiar Te ako analytu bola využitá aj ku sledovaniu intenzity emisnej čiary OH pásu (309 nm) v DBD atomizátore. Porovnaním

intenzity emisnej čiary OH v prítomnosti sušidla a v jeho neprítomnosti bolo možné posúdiť jeho účinnosť.

2.7 Interferencie

Termín interferencie označuje deje, pri ktorých je signál analytu v prítomnosti niektorých ďalších látok matrice vzorky (tzv. interferentov) odlišný (častejšie nižší) než by bol jeho signál, keby bol analyt vo vzorke sám. Všeobecne je interferent definovaný ako látka, ktorá pri určitej koncentrácii môže spôsobovať systematickú chybu analytického výsledku [42].

V HG technike môžeme interferencie rozdeliť na *interferencie v kvapalnej fáze* a na *interferencie vo fáze plynnej*. Interferencie v kvapalnej fáze môžu vznikáť pri tvorbe hydridu alebo pri jeho uvoľňovaní z kvapalnej fázy. Tieto interferencie majú za následok zmenu rýchlosti uvoľňovania hydridu (interferencie kinetiky generovania) a/alebo potláčajú redukciu a následné uvoľnenie analytu z roztoku vzorky (interferencie účinnosti generovania).

Interferencie plynnej fázy sú spôsobené prchavou formou daných interferentov. Tieto interferencie môžu mať dvojaký charakter: *priamy* alebo *pamäťový*. Interferencie priameho charakteru ovplyvňujú signál analytu iba pokiaľ sa interferent vyskytuje v atomizátore fyzicky spoločne s hydridom analytu, zatiaľ čo interferencie pamäťového typu majú na signál analytu dopad aj keď už ich prchavá forma prítomná nie je. Toto je zapríčinené tým, že pamäťové interferencie môžu rôzne modifikovať povrch aparatury (napr. vznikom depozitov na vnútorných stenách atomizátoru). V systéme tieto depozity zostávajú dávno po tom, ako bol prívod prchavej formy interferentu pozastavený, avšak prítomnosť depozitov znižuje dobu života voľných atómov analytu a urýchľuje ich zánik na stenách atomizátoru.

Interferencie plynnej fázy je ďalej možné rozdeliť podľa miesta ich vzniku na *interferencie transportné* a *interferencie atomizačné*. Transportné interferencie sa môžu objaviť počas transportu hydridu z generátoru do atomizátoru, čo má za následok oneskorený transport a/alebo stratu analytu. Atomizačné interferencie sú plne závislé na mechanizme atomizácie hydridu v konkrétnom type atomizátoru. Konkrétne v QTA sa hydridy atomizujú reakciou s vodíkovými radikálmi a voľné atómy analytu zanikajú prostredníctvom interakcií s inými atómami alebo časticami. Na základe tejto

skutočnosti sa v atomizátore môžu objaviť dva typy atomizačných interferencií. *Interferencie spôsobené zmenou zastúpenia vodíkových radikálov* sú prvým typom a vyskytujú sa v prípade, že daná interferencia zmení (zníži) zastúpenie vodíkových radikálov v radikálovom oblaku. Druhým typom interferencie je *zánik voľných atómov analytu* a môže sa objaviť v prítomnosti interferencie urýchľujúcej zánik voľných atómov reakciou medzi ňou a voľnými atómami analytu [43].

3. Experimentálna časť

3.1 Chemikálie a ich príprava

Všetky používané roztoky boli pripravované s použitím deionizovanej vody ($\leq 0,1 \mu\text{S cm}^{-1}$) z prístroja Watrex Ultrapur (Watrex, USA).

Vzorky bizmutu a telúru boli pripravované zo štandardných zásobných roztokov o koncentrácii $1000 \mu\text{g cm}^{-3}$ Bi (III) (Analytika, ČR), resp. $1000 \mu\text{g cm}^{-3}$ Te (IV) (Analytika, ČR). Konkrétne používané koncentrácie štandardov analytu sú uvedené nižšie v texte, pretože sa pre niektoré experimenty mohli líšiť. Štandardy boli riedené 3 mol dm^{-3} HCl v prípade Te a 1 mol dm^{-3} HCl v prípade Bi. HCl o žiadanej koncentrácii bola pripravovaná z koncentrovanej 37% HCl (p.a. Merck, Nemecko).

Ako redukčné činidlo bol využívaný roztok NaBH_4 . Tento roztok o danej koncentrácii (pre Bi 0,5%, v prípade Te 2%) bol pripravovaný z pevných tabliet NaBH_4 o hmotnosti 1g a o čistote $\geq 97,0\%$ (Sigma Aldrich, Nemecko). Na stabilizáciu redukčného roztoku bol do roztoku pridávaný KOH (p.a. Lach – Ner, ČR) tak, aby vznikol jeho 0,4% roztok. Roztok NaBH_4 bol vždy pripravovaný čerstvý.

Ako reakčné médium bol do generátoru privádzaný roztok HCl o koncentrácii 1 mol dm^{-3} HCl pri experimentoch s bizmutom a pri experimentoch s telúrom to bolo obdobné, avšak koncentrácia HCl bola 3 mol dm^{-3} HCl.

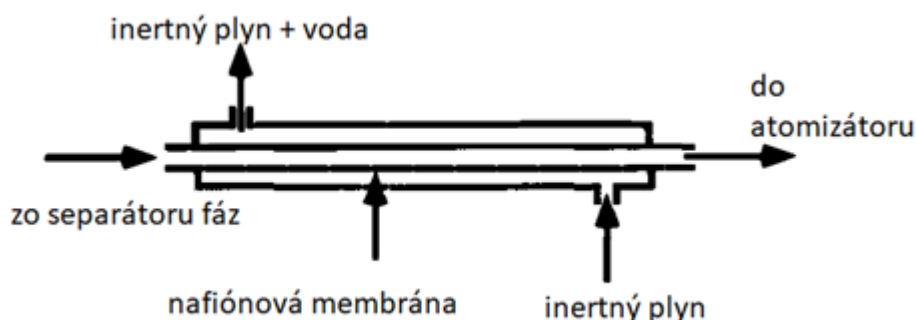
Ako nosný plyn bol použitý stlačený Ar čistoty 4.6 (SIAD, ČR). Zdrojom vzduchu bol kompresor.

Na čistenie (MM)QTA bola používaná zmes koncentrovanej 65% HNO_3 (p.a. Lach – Ner, ČR) a 38% HF (p.a. Spolchemie, ČR) v pomere 7:3. Atomizátor bol po dobu 10 minút naplnený touto zmesou a potom vypláchnutý deionizovanou vodou. Na vyčistenie DBD atomizátorov bola používaná približne 22% HNO_3 (pripravovaná riedením 65% HNO_3 p.a. Lach – Ner, ČR). Na modifikáciu vnútorného povrchu DBD atomizátorov sa v prípade meraní Bi používal 5% roztok dimetyldichlór silánu (DMDCS) v toluéne (Sylon CT solution, Supelco, USA) čistoty p.a. (Lachema, ČR), následne na vymytie toluén čistoty p.a. (Lachema, ČR) a metanol o čistote $\geq 99,99\%$ (Sigma Aldrich, Nemecko). Po skončení experimentovania bol vždy celý generátor hydridov prepláchnutý HCl (p.a. Merck, Nemecko) o danej koncentrácii (pre pokusy

s Bi 1 mol dm⁻³ HCl a v prípade Te bola koncentrácia HCl 3 mol dm⁻³).

Pre interferenčné štúdie boli pripravené pracovné štandardné roztoky zo štandardov o koncentrácii 1000 µg cm⁻³ As (III), Sb (III), Se (IV) (Fluka, Nemecko), Hg (II) (Merck, Nemecko) a Bi (III) (Analytika, ČR) nariadením na požadovanú koncentráciu 3 mol dm⁻³ HCl. V rámci tejto diplomovej práce boli skúmané interferencie iba v prípade analytu Te.

Pri skúmaní a hľadaní vhodného sušidla plynnej fázy boli postupne do sušiacej patróny realizovanej polypropylénovou trubicou (dĺžka 100 mm, vnútorný priemer 17 mm) nadávkované tieto chemikálie v pevnej forme: CaCl₂ (p.a. Lachema, ČR), silikagél (Sigma Aldrich, Nemecko) a NaOH (p.a. Penta s.r.o., ČR). Taktiež bola použitá 96% H₂SO₄ (p.a. Lach – Ner, ČR) v sklenenej uzavretej nádobke (vnútorný objem 15 cm³) s prírodnou a odvodnou hadičkou. Ďalej bol študovaný efekt sušiacej trubice s nafiónovou membránou o dĺžke 12'' a vnútornom priemere 0,11'' (Chromservis s.r.o., ČR). Nafiónové sušidlo ako také predstavuje dutá plastová trubica, v ktorej sa nachádza membrána z nafiónu, okolo ktorej koaxiálne prúdi suchý inertný plyn, ktorý aktívne odnáša vodu, tento proces je naznačený na Obrázku 2.4. Proces odstraňovania vody je riadený vlhkosťným gradientom medzi vnútorným a vonkajším prúdom plynu [44,45]. Ďalej bol skúšaný efekt zapojenia PTFE filtru o porozite 0,45 µm. Nakoniec bola ako sušidlo testovaná sklenená U-trubica s dĺžkou 65 cm o vnútornom priemere 2,5 mm a o vonkajšom priemere 4,3 mm. Táto trubica bola vložená do kúpeľa voda/ľad a vytemperovaná na 0°C – dĺžka chladenej časti trubice bola 40 cm.



Obrázok 2.4 – Priečny rez nafiónovou trubicou s naznačeným princípom sušenia. Prevzaté a upravené z [44].

3.2 Prístroje

Experimenty v tejto diplomovej práci boli realizované na nasledujúcich prístrojoch.

Na meranie odozvy oboch analytov bol používaný atómový absorpčný spektrometer GBC SavantAA (GBC Scientific Equipment, Austrália). Dáta boli získané a vyhodnocované v programe GBC SavantAA, verzia 3.02b1.

Parametry merania na spektrometri GBC SavantAA pre Te ako analyt:

Zdroj žiarenia:	Te výbojka s dutou katódou (Varian, Austrália)
Napájací prúd:	7,0 mA
Vlnová dĺžka:	214,3 nm
Šírka štrbiny:	0,5 nm
Režim merania:	plocha píku
Interval merania:	60 s

Parametry merania na spektrometri GBC SavantAA pre Bi ako analyt:

Zdroj žiarenia:	Bi výbojka s dutou katódou (Varian, Austrália)
Napájací prúd:	10,0 mA
Vlnová dĺžka:	223,1 nm
Šírka štrbiny:	0,2 nm
Režim merania:	plocha píku
Interval merania:	60 s

Na atomizáciu boli použité nasledujúce atomizátory:

- 2 kusy MMQTA – jeden pre Te, jeden pre Bi
- 2 kusy DBD s lepenými elektródami – jeden pre Te, jeden pre Bi
- 2 kusy DBD s naprášenými elektródami – jeden pre Te, jeden pre Bi

Oba kusy MMQTA mali rovnakú konštrukciu. Tvorilo ich optické rameno zložené z dvoch koncentrických trubíc (vnútornej a vonkajšej). Vnútorňá trubica bola perforovaná 14 otvormi a jej priemer bol 6 mm. Vonkajšia trubica bola kompaktná a jej priemer bol 14 mm. Dvojplášťové prívodné rameno atomizátoru bolo zložené z dvoch trubíc bez otvorov. Vnútorňá trubica o priemere 2mm slúžila k prívodu plynnej fázy zo separátoru fáz (GLS). Vonkajšia trubica prívodného ramena privádzala vzduch do optického ramena. Celková dĺžka prívodného ramena dosahovala 100 mm. Bližší popis

konštrukcie MMQTA je možné nájsť v práci [44]. Na obrázku 3.1 je schéma MMQTA. Ako už bolo spomenuté v kapitole 2.5.1, v prípade experimentov s Te bol do MMQTA privádzaný vzduch. Avšak v prípade Bi ako analytu nebol do MMQTA privádzaný vzduch ani kyslík. Atomizátor bol teda vlastne prevádzkovaný v režime QTA. MMQTA konštrukcia bola využívaná iba z toho dôvodu, že sa v školiacom laboratóriu vyskytuje častejšie. Z tohto dôvodu a pre presné odlíšenie typu použitého externe vyhrievaného atomizátoru v tejto práci je v jej výsledkovej časti použitá skratka QTA pre Bi a MMQTA pre Te. Na externé vyhrievanie MMQTA bola použitá odporová piecka (Perkin Elmer, USA) s regulátorom teploty (MSVT-1, Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i.) so spätnou väzbou a termočlánkovým senzorom teploty typu K (Omega Engineering).



Obrázok 3.1 – Konštrukcia používaného MMQTA.

Oba používané typy DBD atomizátorov boli z kremenného skla, ale líšili sa v konštrukcii elektród. Kremenné telo sa skladalo z optického ramena obdĺžnikového prierezu o dĺžke 75 mm, výške 15 mm a šírke 3 mm. V strede optického ramena bolo prítavené prívodné rameno kruhového prierezu o dĺžke 20 mm, vnútornom priemere 2 mm a hrúbke steny 1 mm.

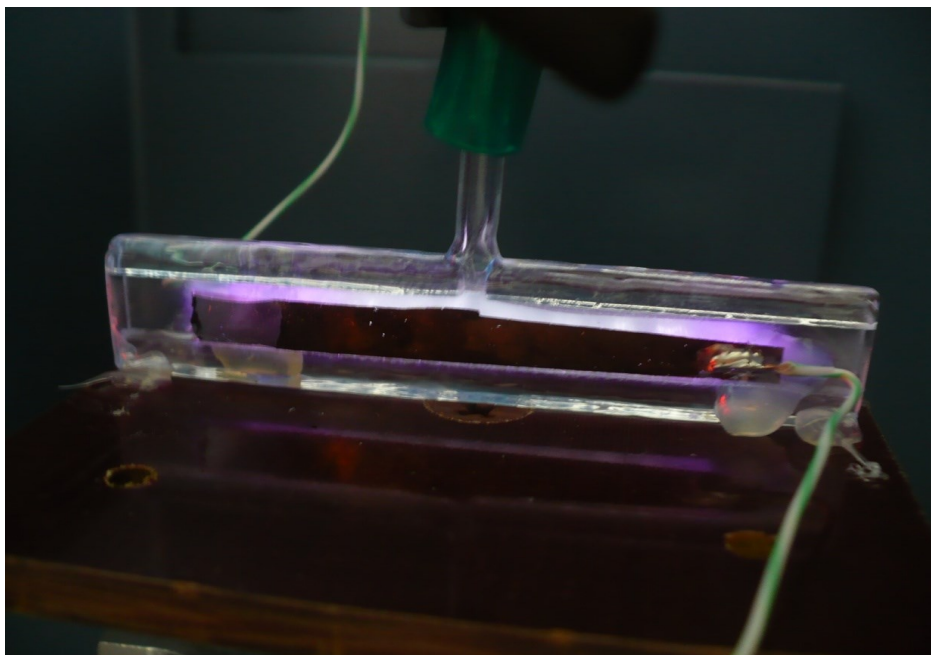
Prvý typ DBD atomizátoru (Obrázok 3.2) je tvorený dvomi medenými elektródami (5 mm široké, 50 mm dlhé, s hrúbkou 0,15 mm) nalepenými na strednú

časť kremenného tela. Táto konštrukcia DBD atomizátoru bude ďalej v texte označovaná ako referentná (REF). Elektródy boli z vonkajšej strany pokryté epoxidovou živicom, ktorá vytvára izolačnú vrstvu a tým zabraňuje vzniku parazitného povrchového výboja. DBD atomizátor bol umiestnený v nosnom rámečku z polyvinylchloridu, ktorý uľahčoval manipuláciu s atomizátorom pri jeho umiestňovaní do optickej osi spektrometru. Na spodu rámečka bol nainštalovaný ventilátor (typ bežne využívaný pre chladenie počítačov), ktorý chladil vzduchom atomizátor [46]. Pre tento typ DBD atomizátoru, teda REF, bol ako zdroj používaný výhradne zdroj so sínusovým priebehom vysokého napätia skladajúci sa z frekvenčného generátora (sínusová modulácia budiacej funkcie - frekvencia 28,5 kHz) a vysokonapäťového transformátora (Lifetech, ČR). Táto zostava zdroja bude ďalej označovaná ako SIN.

Druhý typ používaného DBD atomizátoru mal telo z kremenného skla rovnakého tvaru a rozmerov ako REF atomizátor (vid' vyššie), avšak v tomto prípade boli obidve elektródy na telo atomizátoru nanesené naprášením (Obrázok 3.3). Na kremenné telo bola najprv naprášená vrstva chrómu s hrúbkou 20 nm. Na túto vrstvu sa ďalej naprášila vrstva medi s hrúbkou 200 nm. Naprášené elektródy sú kompaktné s rozmermi 5x50 mm. Tento typ atomizátoru bude ďalej v texte označovaný, opäť kvôli súladu s predchádzajúcimi prácami publikovanými na pracovisku, ako CC (z angličtiny compact-compact). Plochy elektród sú pri atomizátoroch CC a REF rovnaké. Pre DBD atomizátor typu CC boli testované dva zdroje striedavého vysokého napätia, obidva s frekvenciou 28,5 kHz. Tieto dva zdroje sa líšili tvarom budiacej funkcie. Jedným zdrojom bol SIN zdroj (popísaný vyššie) a druhým zdrojom bol zdroj s rekrangulárnou moduláciou napätia (RECT). Boli použité dva vzájomne synchronizované rektangulárne generátory – každý s maximálnym napätím 3,5 kV a vysokou strmosťou nábehu vysokého napätia (60 V ns^{-1}), vyrobené v Liebniz Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS (Nemecko). Bližší popis RECT možno nájsť v práci [39].



Obrázok 3.2 – DBD atomizátor s lepenými elektródami.



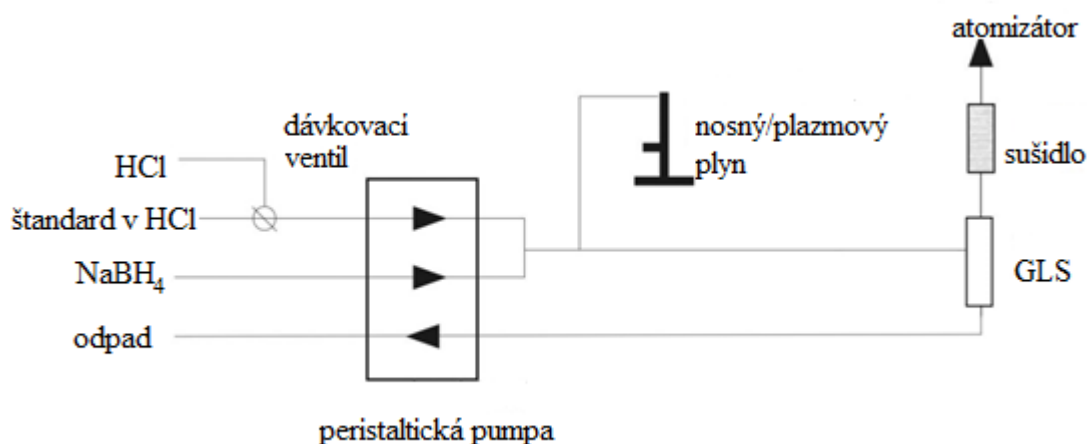
Obrázok 3.3 – DBD atomizátor s naprášenými elektródami.

Pri meraní optických emisných spektier bol používaný miniatúrny optický emisný spektrometer, konkrétne model BLACK-Comet C (StellarNet Inc., USA) osadený konkávnou mriežkou, ktorá pokrývala rozsah vlnových dĺžiek od 183 nm až do 850 nm. Žiarenie z výboja DBD atomizátoru bolo do spektrometru vedené za pomoci

optického vlákna s vnútorným priemerom 1000 μm (F1000-UVVIS-SR-1). Optické vlákno spektrometru bolo umiestnené do pozdĺžnej osi optického ramena atomizátoru. Optické emisné spektrá boli merané iba v konfigurácii REF-SIN.

3.3 Aparatúra pre generovanie prchavých hydridov

Generovanie prchavých hydridov bolo realizované v prietokovom injekčnom režime (FI). Medzi výhody tohto usporiadania patrí to, že pri každej analýze je nadávkovaný rovnaký objem štandardu či vzorky a že sa spotrebováva iba nevyhnutné množstvo vzorky. Aparatúra pre generovanie prchavých hydridov pozostávala z peristaltických púmp, tygonových čerpacích hadičiek, teflónových hadičiek, dávkovacieho ventilu s dávkovacou cievkou a separátoru fáz. Reakčné roztoky boli do generátoru pumpované prostredníctvom štvorkanálovej peristaltickej pumpy (Ismatec, Švajčiarsko). Roztok HCl, ktorý slúžil ako reakčné médium bol nasávaný cez tygonovú hadičku s priemerom 1,14 mm. Roztok tetrahydridoboritanu sodného bol nasávaný tygonovou hadičkou s priemerom 0,64 mm. Roztok s analytom alebo prípadne roztok slepého pokusu bol dávkovaný manuálne do dávkovacej cievky majúcej objem 0,5 cm³. Na dávkovanie slúžila injekčná striekačka spoločne s dávkovacím ventilom. Argón, ktorý slúžil ako nosný plyn, bol privádzaný prostredníctvom T-spoja. Prietok argónu bol regulovaný hmotnostným prietokomerom (Omega Engineering, USA). Separátor fáz (GLS) s objemom približne 10 cm³ slúžil k oddeleniu plynnej fázy od fázy kvapalnej. Odpadná kvapalná fáza bola ďalej odvádzaná zo systému prostredníctvom tej istej štvorkanálovej peristaltickej pumpy (Ismatec, Švajčiarsko) ako boli nasávané reakčné roztoky. Na odťah kvapalnej fázy bola používaná tygonová hadička s vnútorným priemerom 1,85 mm pri experimentoch s Bi a pri experimentoch s Te 2,29 mm. Plyná fáza ďalej postupovala z GLS do atomizátoru. Pri hľadaní vhodného sušidla bola naplnená patróna, vialka alebo sušiacia trubica vsunutá medzi GLS a atomizátor. Popísaná aparatúra je znázornená na Obrázku 3.4.



Obrázok 3.4 – Schéma aparatury pre generovanie prchavých hydridov.

3.3.1 Pracovný postup

Prietoková rýchlosť v kanále pre HCl činila $4,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a pre NaBH_4 $1,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Štandardný roztok Te, resp. Bi a taktiež HCl o požadovanej koncentrácii ako slepého pokusu bol dávkovaný manuálne pomocou dávkovacieho ventilu do dávkovacej slučky pomocou injekčnej striekačky. Odpad zo separátoru fáz (GLS) bol odvádzaný pomocou peristaltickej pumpy rýchlosťou $7,0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Hydridovým generátorom počas celej doby pretekalo nosné médium (HCl). Do dávkovacieho ventilu sa pomocou injekčnej striekačky nadávkovala vzorka do slučky a pri otočení ventilu sa kyselina dostala ku vzorke s analytom, ďalej sa pridal NaBH_4 a nakoniec došlo k reakcii. Vygenerovaný hydrid Te alebo Bi sa ďalej dostal do GLS. Plynná fáza pokračovala ďalej do atomizátoru, kde došlo k atomizácii analytu. Signál analytu bol zaznamenávaný počas 60 sekúnd a následne spracovaný pomocou programu popísaného vyššie v kapitole 3.2. Pri meraniach s (MM)QTA bolo optické rameno atomizátoru vyhriate na $900 \text{ }^\circ\text{C}$.

Je nutné podotknúť, že pracovný postup, používané zariadenia a prístroje boli rovnaké pri experimentoch s Bi aj s Te. Prípadné odlišnosti budú v texte vždy spomenuté.

3.3.2 Interferenčné štúdie

Interferenčný vplyv prvkov As, Bi, Hg, Sb a Se bol v rámci tejto práce skúmaný iba na signál Te. Interferencie boli skúmané v MMQTA a dvoch konfiguráciách DBD a to REF-SIN a CC-RECT.

Pre interferenčné štúdie boli pripravené tri rôzne koncentrácie interferentov 30 ng cm⁻³, 300 ng cm⁻³ a 3000 ng cm⁻³ (As, Bi, Hg, Sb a Se) v prostredí 3 mol dm⁻³ HCl. Koncentrácia analytu vo vzorke bola vždy rovnaká a to 30 ng cm⁻³ Te.

4. Výsledková časť

Prvá časť je venovaná hľadaniu vhodného sušidla plynnej fázy, druhá časť sa zaoberá optimalizáciou podmienok atomizácie v DBD atomizátoroch rôznych konštrukcií, v tretej časti sú uvedené analytické charakteristiky pre oba analyty a taktiež výsledky interferenčných štúdií pre Te. V poslednej časti sú diskutované výsledky získané s OES detekciou, pomocou ktorej bola overená účinnosť vybraného sušidla plynnej fázy.

4.1 Vplyv sušidla

Podstatou použitia sušidla plynnej fázy je odstránenie aerosólu a vodnej pary, ktoré sú prirodzenou súčasťou plynnej fázy vedenej z GLS do atomizátoru pri technike chemického generovania hydridov, keďže reakcia medzi tetrahydridoboritanom sodným a reakčným médiom je (v závislosti na experimentálnych podmienkach) búrlivého charakteru a preto dáva vznik aerosólu a vodnej pare [13].

Bol študovaný vplyv siedmich sušidiel na signál analytov Te a Bi v dvoch typoch atomizátorov: MMQTA a DBD v usporiadaní REF-SIN. Všetky sušidlá boli v aparatúre zavedené na rovnaké miesto – medzi výstup z GLS a vstup do atomizátoru. Ako prvé boli testované chemikálie a látky s hygroskopickými vlastnosťami – pevný hydroxid sodný, koncentrovaná kyselina sírová, chlorid vápenatý a silikagél. Ďalším typom študovaných sušidiel boli sušidlá zachytávajúce vodnú paru na fyzikálnom princípe: chladená U-trubica, sušiaci trubica s nafiónovou membránou a PTFE filter. Nafión je polymer podobný teflónu. Rozdiel je v tom, že do reťazca nafiónu je pridaná skupina kyseliny sulfónovej, ktorá prepožičiava materiálu vysokú afinitu k vode, čo má za následok to, že jedna skupina kyseliny sulfónovej môže absorbovať až 13 molekúl vody. Ďalšou výhodou nafiónu je to, že vďaka jeho štruktúre podobnej teflónu, je odolný voči pôsobeniu kyselín [44, 45].

Prvou dôležitou podmienkou, ktorú musí sušidlo splňovať, je tá, aby na materiáli sušidla nedochádzalo k stratám analytu záchytom. Konkrétne pre NaOH, ktorý je asi najčastejšie študovaným a pre niektoré analyty používaným sušidlom, boli v literatúre popísané výrazné straty hydridov Bi, Se a Pb pri použití sušiacich trubíc naplnených NaOH. V prípade hydridov As a Sn straty neboli popísané [47, 50]. Podobný efekt bol

pozorovaný aj pri použití PTFE filtra v prípade studených pár Cd, kedy bol signál analytu znížený o 20% [49].

Vplyv kogenerovaného aerosólu a vodnej pary závisí na konkrétnom analyte a type použitého atomizátoru. Vysoká teplota MMQTA zapríčiňuje rýchle odparenie kvapôčiek aerosólu bez toho, aby tým bola ovplyvnená teplota atomizátoru alebo samotná atomizácia. Toto ale neplatí pre plazmu v DBD atomizátore, pretože tá vzniká pri nižšej teplote a preto môžu mať vzniknutý aerosól a vodná para omnoho väčší negatívny vplyv na signál analytu. Ich prítomnosť odčerpáva energiu potrebnú pre vznik plazmy a môže spôsobiť až jej zhasínanie. To je príčinou menej efektívnej atomizácie a nižšieho signálu analytu [50]. V rámci tejto práce bol najskôr študovaný vplyv sušidiel na signál analytu s použitím MMQTA atomizátoru. S DBD atomizátorom (REF-SIN) boli už študované iba vybrané sušidlá – tie, v prítomnosti ktorých nedochádzalo k sorpcii analytu na materiáli sušidla v predchádzajúcich experimentoch s MMQTA.

4.1.1 Vplyv sušidla na stanovenie telúru

Sušidlá NaOH, CaCl₂, silikagél a H₂SO₄ mali na stanovenie Te veľmi negatívny efekt a signál analytu v ich prítomnosti nebol detekovateľný. Dôvodom straty signálu analytu je okrem adsorpcie vody aj adsorpcia vygenerovaného hydridu analytu. Z tohoto dôvodu tieto sušidlá neboli v spojení s DBD atomizátorom testované. Vzhľadom k detekčnému limitu 0,13 ng cm⁻³ Te diskutovanému ďalej (Tabuľka 4.4) a použitej koncentrácii 10 ng cm⁻³ Te v tejto sérii experimentov je možné odhadnúť, že detekčnému limitu odpovedá signál 1% zavedeného analytu. V prípade, že nebol signál Te s použitím príslušného sušidla detegovaný, je možné predpokladať, že straty hydridu Te v sušidle sú väčšie než 99 %. Zapojením vychladenej U-trubice došlo pri oboch atomizátoroch k poklesu signálu o 30 až 35%. Použitím PTFE filtra došlo u MMQTA atomizátoru k zníženiu signálu analytu takmer o 40%, zatiaľ čo pri použití rovnakého sušidla u DBD atomizátoru bol signál znížený iba o 7%. Fakt, že použitie PTFE filtra v systéme s MMQTA atomizátorom vedie k výraznému zníženiu citlivosti sa dá vysvetliť tak, že okrem plynného TeH₂ je časť analytu nesená aj vo forme drobných kvapôčiek. Určitá frakcia telúru tak vlastne môže byť do atomizátoru zhmľovaná vo forme jemného spreja. Reakcia medzi roztokom štandardu a redukčným činidlom v separátore fáz je pomerne búrlivá kvôli použitiu vysokých koncentrácií HCl a NaBH₄,

preto se toto vysvetlenie zdá byť pomerne logické. Pokiaľ se tento sprej dostane do vyhriateho kremenného atomizátoru, je odparený a frakcia telúru na ňom nesená je atomizovaná a detegovaná. V prípade zaradenia PTFE filtru do systému nie je aerosól do atomizátoru transportovaný a tým je na filtri zachytená aj frakcia analytu nesená na tomto aerosóle a signál analytu je výrazne nižší. Oproti tomu zaradenie PTFE filtra pred DBD atomizátor plochu píku telúru nijak významne neznižovalo. Tento fakt sa dá vysvetliť tým, že frakcia telúru nesená do atomizátoru ve forme kvapôčiek nemôže byť v plazme atomizovaná, keďže DBD atomizátor je schopný atomizovať iba plynný hydrid Te. Pre plochu signálu je teda načisto irelevantné, či se frakcia Te nesená spolu so sprejom do DBD atomizátoru dostane, alebo nie. Analogické výsledky boli pozorované v prípade atomizácie hydridu Pb v QTA a DBD, kde generovanie hydridu Pb taktiež prebieha pomerne búrlivo (2% NaBH₄) [54]. V prípade použitia trubice s nafiónovou membránou nedochádzalo k zvýšeniu signálu analytu, ale ani k jeho výraznému zníženiu ani v jednom type atomizátoru.

Tabuľka 4.1: Vplyv rôznych sušidiel na stanovenie Te (10 ng cm⁻³ Te) v MMQTA a DBD atomizátore. Relatívny signál analytu so sušidlom je vzťahnutý na signál analytu bez prítomnosti sušidla.

sušidlo	relatívny signál, %	
	MMQTA	DBD (REF-SIN)
bez sušidla	100	100
NaOH	n. d.	-
CaCl ₂	n. d.	-
silikagél	n. d.	-
H ₂ SO ₄	n. d.	-
PTFE filter	63 ± 3	93 ± 3
chladená U trubica	64 ± 3	71 ± 2
nafiónová trubica	98 ± 1	96 ± 2

n. d. – signál Te nebol detegovaný

4.1.2 Vplyv sušidla na stanovenie bizmutu

V prípade bizmutu bol priebeh reakcie pri generovaní hydridu Bi omnoho miernejší, pretože koncentrácia použitého NaBH_4 činila iba 0,5 %. Takže vodnej pary a aerosólu vznikalo podstatne menšie množstvo než v prípade generovania telúru. Vďaka tomu bolo možné zapáliť v DBD atomizátore plazmový výboj aj bez použitia akéhokoľvek sušidla aj v DBD atomizátore v konfigurácii aparatury CC-RECT. Pre sušidlá NaOH , CaCl_2 , H_2SO_4 a silikagél sa výsledky pre bizmut zhodujú s výsledkami získanými v prípade telúru – okrem záchytu aerosólu a vodnej pary dochádzalo aj ku kvantitatívnemu záchytu vygenerovaného hydridu, čo spôsobilo, že signál analytu nebol v QTA detekovateľný. Tieto sušidlá teda ďalej neboli skúmané s použitím DBD atomizátoru. Experimenty s vychladenou U-trubicou poskytovali v spojení s QTA atomizátorom rovnaké výsledky ako bez nej, ale v spojení s DBD atomizátorom bolo vo výsledkoch pozorované mierne zvýšenie signálu (o 15 %) oproti situácii bez sušidla. V prípade zaradenia PTFE filtru nedochádzalo s použitím QTA k zmene signálu Bi, zatiaľ čo u DBD bol pozorovaný jeho pokles o takmer 20%. Toto pozorovanie je ťažko intepretovateľné, pretože pokles signálu v DBD atomizátore v prítomnosti PTFE filtru určite nie je možné vysvetliť stratami hydridu analytu na filtri, keďže tieto straty by museli byť pozorované aj s použitím QTA atomizátoru. Zároveň sa nedá predpokladať, že by dôvodom poklesu signálu bolo odstránenie frakcie vodnej pary pomocou PTFE filtru. Nafiónová trubica v oboch atomizátoroch signál neovplyvňovala. V Tabuľke 4.2 je možné vidieť porovnanie jednotlivých sušidiel.

Tabuľka 4.2: Vplyv rôznych sušidiel na stanovenie Bi (50 ng cm^{-3} Bi) v MMQTA a DBD atomizátore. Relatívny signál analytu so sušidlom je vzťahnutý na signál analytu bez prítomnosti sušidla.

sušidlo	relatívny signál, %	
	QTA	DBD (REF-SIN)
bez sušidla	100	100
NaOH	n. d.	-
CaCl ₂	n. d.	-
silikagél	n. d.	-
H ₂ SO ₄	n. d.	-
PTFE filter	103 ± 2	82 ± 4
chladená U trubica	100 ± 3	115 ± 1
nafiónová trubica	99 ± 1	97 ± 4

n. d. – signál Bi nebol detegovaný

Nafiónová trubica bola vybraná ako vhodné sušidlo pre oba študované analyty, keďže umožnila študovať správanie sa Te v usporiadaní aparatúry CC-RECT, čo by inak z dôvodu vstupu vody do DBD nebolo možné. Všetky ďalšie experimenty pre oba analyty boli realizované v prítomnosti nafiónovej sušiacej trubice, pričom prietok vonkajšieho inertného plynu do nafiónovej trubice činil $1,0 \text{ dm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar.

4.2 Optimalizácia podmienok atomizácie

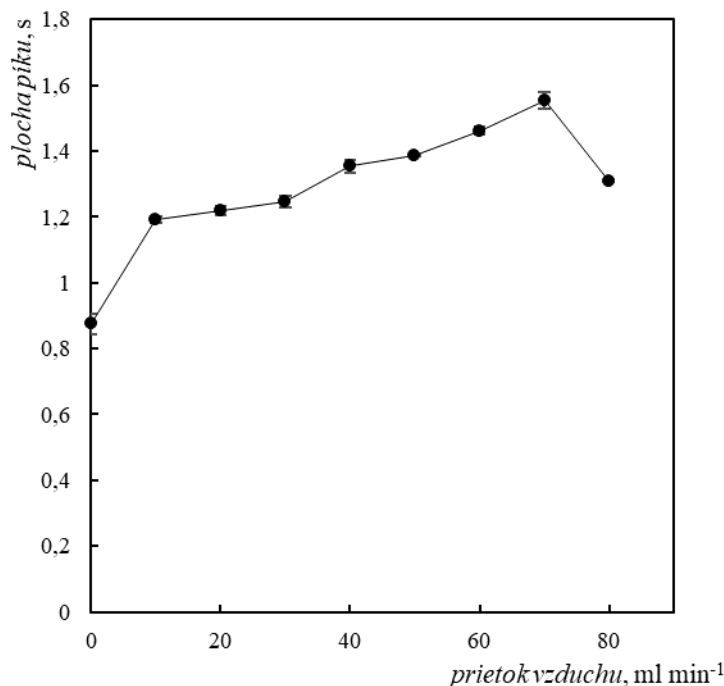
V tejto kapitole sú optimalizované hodnoty rôznych parametrov, ktoré majú vplyv na citlivosť a limit detekcie metódy. Experimenty boli uskutočnené pre oba analyty v štyroch rôznych usporiadaniach atomizátorov – (MM)QTA a DBD atomizátoroch v konfiguráciách: REF-SIN, CC-SIN a CC-RECT. Všetky merania boli prevedené s nafiónovou trubicou. Pre DBD atomizátory boli optimalizované nasledujúce parametre: prietok nosného (plazmového) plynu a hodnota vysokého napätia príslušného budiaceho zdroja. Pre QTA pre Bi bol optimalizovaný iba prietok nosného plynu, pre Te, kde bol použitý MMQTA, bol optimalizovaný nielen prietok nosného plynu, ale aj prietok vzduchu. Ostatné optimálne podmienky ako koncentrácia reagensí a atomizačná teplota v MMQTA boli prebraté z predošlých prác nameraných

v rovnakom laboratóriu. Pre telúr sú tieto podmienky prebraté z práce [52] a pre bizmut z práce [51].

4.2.1 Optimalizácia podmienok atomizácie telúru

4.2.1.1 Optimalizácia prietoku vzduchu v MMQTA

Cieľom tohto experimentu bolo nájsť optimálny prietok vzduchu privádzaného do MMQTA. Závislosť plochy píku telúru na prietoku vzduchu bola študovaná v rozmedzí $0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ až $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a je znázornená na Obrázku 4.1. K najvyššiemu nárastu signálu analytu došlo medzi meraním bez prívodu vzduchu do atomizátoru a $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vzduchu. Tento jav je možné vysvetliť tým, že množstvo kyslíku (vzduchu), ktoré sa do atomizátoru dostalo bez prívodu vzduchu, tj. difúziou z okolitého prostredia voľnými koncami MMQTA alebo cez netesnosti v aparatúre a kyslík rozpustený v roztokoch použitých chemikálií, nestačilo na dostatočnú tvorbu H radikálov potrebných k atomizácii hydridu Te. So zvyšujúcim sa prietokom vzduchu až do hodnoty $70 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ signál analytu postupne rastie, potom pozvoľna klesá. Tento pokles je pravdepodobne spôsobený jednak nariedením voľných atómov analytu v pozorovanom objeme MMQTA a taktiež ich rýchlejšim zánikom, ku ktorému môže vo vyššom než optimálnom množstve kyslíku dochádzať napr. tvorbou oxidov. Ako optimálny prietok vzduchu bolo určených $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ – kvôli lepšej opakovateľnosti meraní a ekonomickej úspore. Priebeh krivky sa zhoduje už so skôr publikovanou prácou [52].



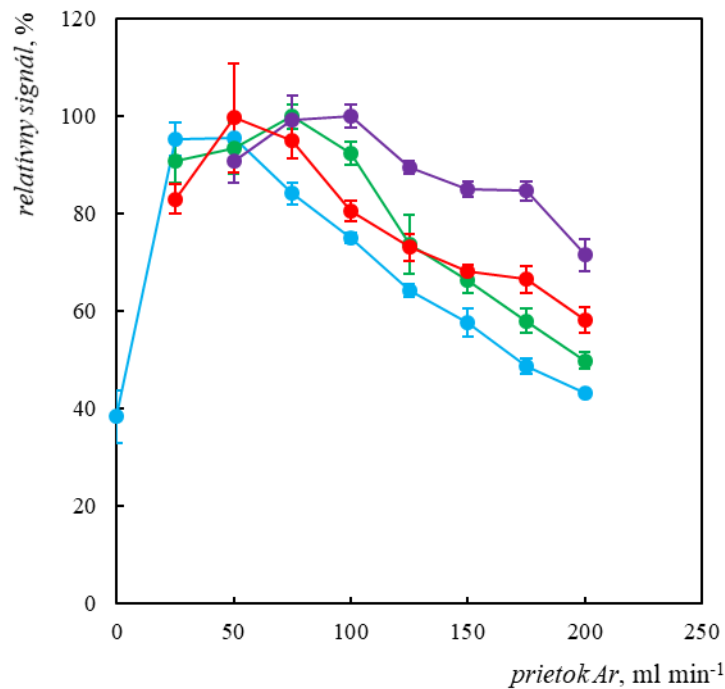
Obrázok 4.1 – Závislosť plochy píku na prietoku vzduchu do MMQTA

(šstandard $10 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Te}$, prietok Ar $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, teplota v atomizátore $900 \text{ }^\circ\text{C}$)

4.2.1.2 Optimalizácia prietoku argónu v MMQTA a DBD atomizátoroch

Ako ďalší parameter bol optimalizovaný prietok argónu, ktorý plní jednak funkciu nosného plynu pre všetky usporiadania atomizátorov a taktiež funkciu plazmového plynu pre DBD atomizátory. Merania boli uskutočnené v rozmedzí $0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ až $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ pre MMQTA, pre DBD v rozmedzí $25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ až $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Bez prietoku Ar nebolo možné v DBD atomizátoroch plazmu buď vôbec zapáliť, alebo bol jej charakter veľmi nestabilný, čo malo za následok nedostatočnú opakovateľnosť a vysoký šum základnej línie. Pre všetky atomizátory, MMQTA aj DBD vo všetkých konfiguráciách, majú závislosti veľmi podobný charakter ako znázorňuje Obrázok 4.2. Maximum signálu Te bolo dosiahnuté pri prietoku 50 až $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar. Ako optimálny prietok pre všetky DBD atomizátory v rôznych konfiguráciách bolo určených $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a pre MMQTA $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. So zvyšujúcim sa prietokom signál Te klesá kvôli nariedeniu voľných atómov nosným/plazmovým plynom a ich rýchlejšiemu transportu z optickej osi spektrometru.

Závislosť získaná pre DBD atomizátor v konfigurácii REF-SIN má zhodný priebeh ako závislosť získaná v práci [52]. Ďalšie merania už boli teda uskutočnené pri optimálnej prietokovej rýchlosti argónu.



Obrázok 4.2 – Závislosť relatívnej plochy píku na prietoku argónu;

• CC-RECT, • CC-SIN, • MMQTA, • REF-SIN

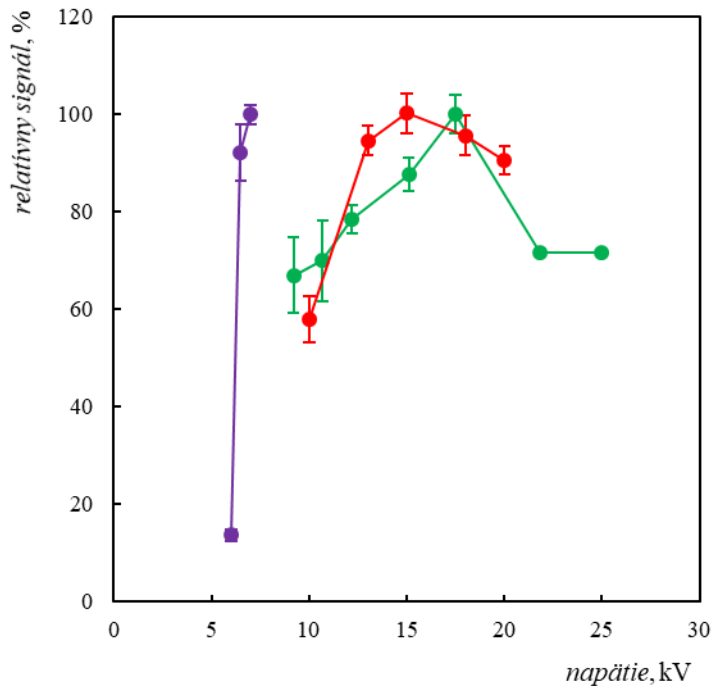
(štandard $10 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Te}$, HV 7 kV pre CC-RECT, 17,5 kV pre REF-SIN, 12,4 kV pre CC-SIN, teplota v MMQTA 900 °C)

4.2.1.3 Optimalizácia zdroja vysokého napätia

Cieľom týchto meraní bolo nájsť optimálnu hodnotu vysokého napätia v každej z troch študovaných konfigurácií DBD atomizátorov a jeho napájacieho zdroja a zároveň tiež vybrať najvýhodnejšiu konfiguráciu aparatury. Počas týchto optimalizácií bol pre všetky DBD atomizátory používaný optimálny prietok nosného plynu $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

V prípade DBD atomizátoru s lepenými elektródami v kombinácii so sínusovo modulovaným zdrojom napätia (REF-SIN) boli študované hodnoty napätia medzi 9,2 až 25 kV, v prípade DBD atomizátoru v konfigurácii CC-SIN v rozmedzí 9,4 až 15,4 kV a

pre konfiguráciu CC-RECT 6,0 až 7,0 kV. Vyššie hodnoty napätia neboli testované z dôvodu predchádzania termického poškodenia atomizátoru. Pri nižších hodnotách napätia nebolo možné získať stabilnú plazmu a preto merania pri nižších hodnotách než sú vyššie zmienené rozsahy neboli uskutočnené. Výsledky sú zobrazené na Obrázku 4.3. Z neho je zrejmé, že pre DBD atomizátory s naprášenými elektródami pri použití zdroja napätia so sínusovou moduláciou je optimálna hodnota vysokého napätia posunutá k nižším hodnotám. Priame porovnanie je možné uskutočniť pre konfigurácie REF-SIN a CC-SIN, keďže v oboch prípadoch je študovaný atomizátor pripojený k rovnakému zdroju. Optimálna hodnota vysokého napätia je v konfigurácii CC-SIN nižšia asi o 5 kV v porovnaní s usporiadaním aparatury REF-SIN. Dôvodom tohto pozorovania je to, že naprášené elektródy zaisťujú lepší kontakt a preto pri tejto konfigurácii elektród dochádza k nižším stratám vloženého napätia než v prípade lepených elektród. V DBD atomizátoroch s lepenými elektródami sa časť napätia vloženého na elektródy zo zdroja neefektívne stráca v podobe tepelných strát. Rovnaký jav bol pozorovaný aj v prácach venovaných iným prvkom, konkrétne As, Sn, Se a Pb [46, 50, 48]. Krivka pre konfiguráciu CC-RECT dosahuje svoje maximum pri hodnote 7 kV (vid' Obrázok 4.3), čo je aj maximálna hodnota vysokého napätia, ktorú bolo možné s použitím daného rektangulárneho zdroja dosiahnuť. Pri nižších hodnotách napätia v tejto konfigurácii nebolo možné buďto plazmu vôbec zapáliť, alebo bola veľmi nestabilná. Toto pozorovanie možno vysvetliť tým, že pri generovaní telúru vzniká $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ plynného vodíku, ktorý spôsobuje nestabilitu a zhasínanie plazmy. Ako optimálne napätie sinusového zdroja bolo určené pre konfiguráciu REF-SIN 17,5 kV a pre CC-SIN 12,4 kV. V konfigurácii CC-RECT bola určená optimálna hodnota vysokého napätia 7 kV.



Obrázok 4.3 – Závislosť relatívnej plochy píku na vysokom napätí zdroja;

• CC-RECT, • CC-SIN, • REF-SIN

(štandard $10 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Te}$, prietok Ar pre všetky konfigurácie $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

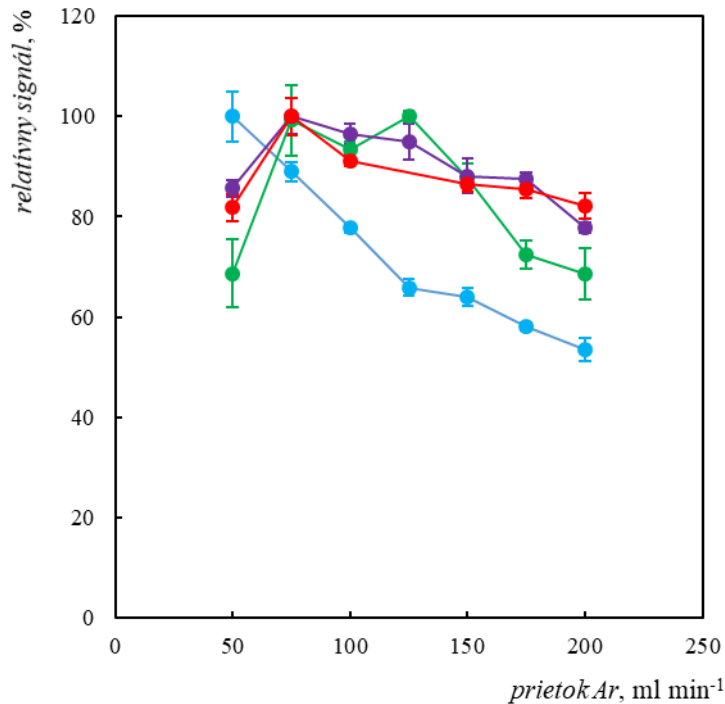
4.2.2 Optimalizácia podmienok atomizácie bizmutu

4.2.2.1 Optimalizácia prietoku argónu v QTA a DBD atomizátoroch

Vplyv prietoku argónu ako nosného plynu bol skúmaný v rozmedzí $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ až $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Povrch všetkých používaných DBD atomizátorov pre experimenty s bizmutom bol vopred pasivovaný postupom popísaným v kapitole 3.1. Bolo tak učinené na základe predchádzajúcich štúdií [53, 54] a vlastného pozorovania, že signál bizmutu s použitím plazmových atomizátorov neposkytoval opakovateľný signál medzi jednotlivými dňami, respektíve vykazoval nízku opakovateľnosť dokonca aj v rámci jedného dňa. Pasiváciou sa jednak odstránil problém s opakovateľnosťou meraní a zároveň sa signál stanovovaného analytu zdvihol až dvojnásobne. Z Obrázku 4.4 je zrejmé, že pri zvyšujúcom sa prietoku nosného plynu dochádza v QTA k poklesu signálu analytu z dôvodu nariedenia voľných atómov analytu atómami nosného plynu a zároveň aj z dôvodu rýchlejšieho transportu analytu mimo optickú os spektrometru.

Ako optimálny prietok Ar pre QTA bol určený prietok $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, aj keď pri prietoku $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ bola odozva analytu vyššia a to z dôvodu lepšej opakovateľnosti. Narozdiel od telúru je trend závislosti plochy píku na prietoku nosného plynu pre stanovenie bizmutu výrazne odlišný pre DBD atomizátory v porovnaní s QTA. Na Obrázku 4.4 je možné pozorovať pri DBD plató v rozmedzí $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ až $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Príčinou tohto pozorovania môže byť to, že v DBD atomizátore na voľné atómy analytu pôsobia dva protichodné deje. Kvôli významnej interakcii medzi voľnými atómami analytu a vnútornými stenami DBD atomizátoru dochádza k tvorbe depozitov analytu na vnútorných stenách DBD a ku skráteniu doby života voľných atómov. So zvyšujúcim sa prietokom argónu klesá pravdepodobnosť interakcie medzi voľnými atómami analytu a stenami DBD atomizátoru a teda sa signál analytu zvyšuje. Na druhú stranu s rastúcim prietokom dochádza k nariedeniu voľných atómov analytu nosným plynom a signál analytu klesá. V QTA atomizátore nedochádza k tak veľkým interakciám medzi stenami atomizátoru a voľnými atómami analytu a teda je pokles signálu analytu rýchlejší.

Ako optimálny prietok bol pre všetky konfigurácie DBD atomizátorov určený prietok $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Pri tejto hodnote bola dobrá opakovateľnosť meraní a zároveň stabilná plazma. Všetky ďalšie merania pre bizmut ako analyt už boli prevedené s optimálnym prietokom nosného plynu.



Obrázok 4.4 – Závislosť relatívnej plochy píku na prietoku argónu;

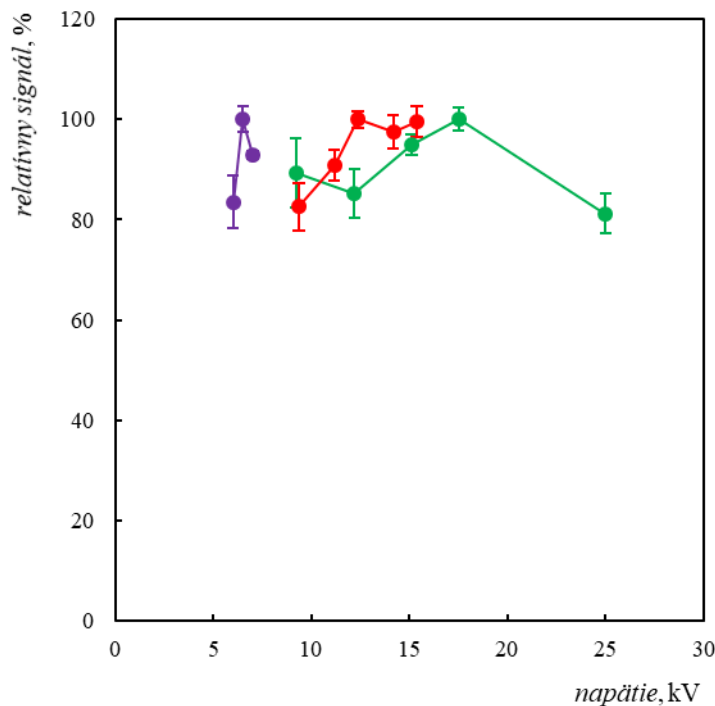
• CC-RECT, • CC-SIN, • MMQTA, • REF-SIN

(štandard 50 ng cm^{-3} Bi pre DBD, resp. 10 ng cm^{-3} Bi pre MMQTA, HV 6,5 kV pre CC-RECT, 17,5 kV pre REF-SIN, 12,4 kV pre CC-SIN, teplota v MMQTA 900 °C)

4.2.2.2 Optimalizácia zdroja vysokého napätia

Druhým parametrom, ktorý si vyžadoval optimalizáciu, bola hodnota vysokého napätia pre jednotlivé konfigurácie DBD atomizátorov a výber najvhodnejšieho usporiadania aparatury. Vysoké napätie zdroja bolo optimalizované pre sínusový aj rektangulárny zdroj. Cieľom experimentov bolo nájsť optimálne napätie, pri ktorom bude získaná najvyššia odozva signálu analytu, stabilná plazma a dobrá opakovateľnosť stanovení. Pre DBD atomizátor s naprášenými elektródami a rektangulárnym zdrojom boli premerané hodnoty napätia medzi 6 kV až 7 kV. Plazma bola stabilná aj pri hodnote napätia 6 kV narozdiel od experimentov s telúrom, čo možno vysvetliť tým, že pri generovaní bizmutu vzniká iba $15 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ plynného vodíku, zatiaľ čo pri generovaní telúru vznikalo jeho trojnásobné množstvo. Ako optimálna hodnota napätia pre CC-RECT bola určená hodnota 6,5 kV. Napätie bolo skúmané v rozsahu 9,4 kV až 15,4 kV pre konfiguráciu CC-SIN, respektíve v rozsahu 9,2 kV až 25 kV pre

konfiguráciu REF-SIN. Z Obrázku 4.5 je možné vidieť, že maximálny signál analytu bol pre REF-SIN dosiahnutý pri hodnote 17,5 kV, resp. 12,4 kV pre CC-SIN. Zároveň boli tieto hodnoty aj určené ako hodnoty optimálne. Trend kriviek bol obdobný ako ten pozorovaný pre Te ako analyt. Dôvody tohto pozorovania sú diskutované vyššie v kapitole 4.2.1.3.



Obrázok 4.5 – Závislosť relatívnej plochy píku na vysokom napätí zdroja;

• CC-RECT, • CC-SIN, • REF-SIN

(štandard $50 \text{ ng cm}^{-3} \text{ Bi}$, prietok Ar pre všetky konfigurácie $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$)

4.3 Analytické charakteristiky atomizátorov

Táto časť diplomovej práce je rozdelená na dve časti. Prvá časť je venovaná zhotoveniu kalibračných kriviek pre oba analyty za optimálnych podmienok, ktoré boli nájdené a popísané v predchádzajúcich kapitolách. Tieto kalibračné krivky boli zhotovené pre všetky typy používaných atomizátorov vo všetkých konfiguráciách. Po zostavení kalibračných kriviek boli určené základné analytické charakteristiky daných metód – limit detekcie (LOD), limit kvantifikácie (LOQ) a citlivosť. Druhá časť kapitoly sa zaoberá interferenciami iných hydridotvorných prvkov na stanovenie telúru.

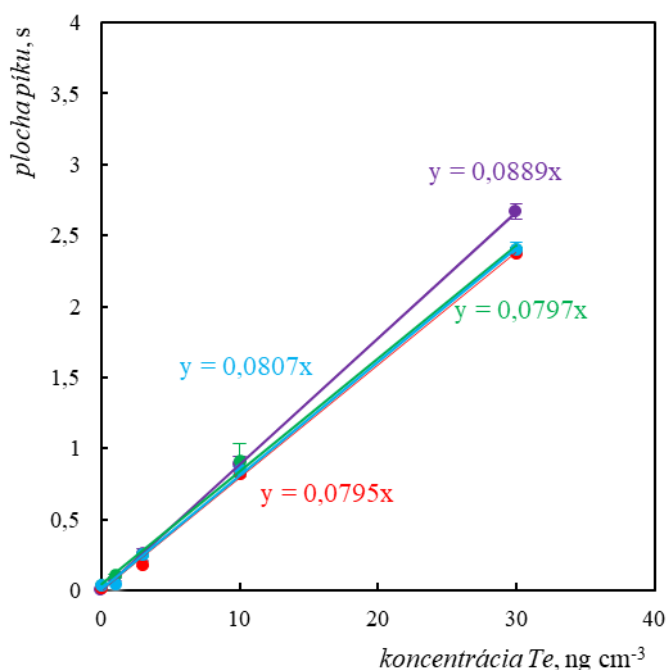
Interferencie daných prvkov na stanovenie telúru boli skúmané pre MMQTA, DBD v konfigurácii REF-SIN a CC-RECT. Interferencie pôsobiace na stanovenie bizmutu skúmané neboli a sú nad rámec danej diplomovej práce. Avšak v rámci budúcich štúdií bude určite žiadúce previesť experimenty aj na interferencie pôsobiace na stanovenie bizmutu.

4.3.1 Analytické charakteristiky atomizátorov pre stanovenie telúru

Za účelom získania kalibračných kriviek telúru boli preštudované pre všetky DBD atomizátory vo všetkých konfiguráciách a MMQTA koncentrácie v rozsahu 0 až 100 ng cm^{-3} telúru. Z kalibračných závislostí bola vylúčená hodnota najvyššej študovanej koncentrácie telúru z toho dôvodu, že táto koncentrácia sa už nevyskytovala v lineárnej oblasti využívanej analytickej metódy. Priebeh kalibračných závislostí je zobrazený na Obrázku 4.6 a vypočítané analytické charakteristiky sú uvedené v Tabuľke 4.3 spoločne aj s optimálnymi podmienkami stanovenia.

Najvyššia citlivosť pre Te bola získaná meraním v DBD atomizátore s lepenými elektródami v spojení so sínusovým zdrojom vysokého napätia (REF-SIN) a to $0,18 \text{ s ng}^{-1}$. Citlivosť stanovenia je plocha píku, ktorej odpovedá 1 ng analytu prejdeného systémom. Veľmi podobná citlivosť bola dosiahnutá aj s použitím MMQTA a DBD atomizátoru s naprášenými elektródami v spojení s rektangulárnym zdrojom (CC-RECT) $0,17 \text{ s ng}^{-1}$ Te, o niečo nižšia citlivosť bola zistená pri meraniach s DBD atomizátorom s naprášenými elektródami v kombinácii so sínusovým zdrojom napätia (CC-SIN) a to $0,15 \text{ s ng}^{-1}$ Te. Všeobecne bolo pozorované, že konfigurácia DBD atomizátoru s naprášenými elektródami a sínusového zdroja napätia nevykazuje dobrú kompatibilitu, nakoľko v tejto konfigurácii dochádzalo k častému termickému poškodeniu elektród. V predchádzajúcej práci [52] bola pre MMQTA nájdená citlivosť $0,48 \text{ s ng}^{-1}$ Te, zatiaľ čo hodnota citlivosti v DBD atomizátore (REF-SIN usporiadanie) činila $0,43 \text{ s ng}^{-1}$ Te. Hodnoty citlivosti nájdené v tejto práci sú asi 2,5-krát nižšie. Naopak v oboch prácach bolo zhodne pozorované, že citlivosť v MMQTA a REF-SIN usporiadaní DBD atomizátoru a zdroja sú dosahované porovnateľné hodnoty citlivostí pre Te. Dôvody pre rozdiely v absolútnych hodnotách citlivostí nájdených v tejto a predchádzajúcej práci neboli doposiaľ uspokojivo vysvetlené. Jednou z možností je nižšia hodnota účinnosti generovania v tejto diplomovej práci, pričom v práci [52]

dosahovala 93 %. Pre ostatné použité atomizátory zatiaľ neexistuje štúdia, s ktorou by mohli byť získané analytické charakteristiky porovnané. Najnižší LOD bol nájdený pre konfiguráciu CC-RECT 0,11 ng cm⁻³ Te, ďalej pre MMQTA 0,13 ng cm⁻³ Te, 0,18 ng cm⁻³ Te pre REF-SIN a najvyšší LOD bol zistený pre CC-SIN 0,27 ng cm⁻³. Citlivosť stanovenia je pre MMQTA a DBD atomizátory zrovnateľná, čo je vidieť aj z kalibračných závislostí na Obrázku 4.6. Do budúca je teda možné na dané stanovenie použiť všetky študované atomizátory, aj keď konfigurácia CC-SIN bude vyžadovať odstránenie problému s termickým poškodzovaním elektród.



Obrázok 4.6 – Kalibračná závislosť plochy píku na koncentrácii Te;

- CC-RECT, • CC-SIN, • MMQTA, • REF-SIN

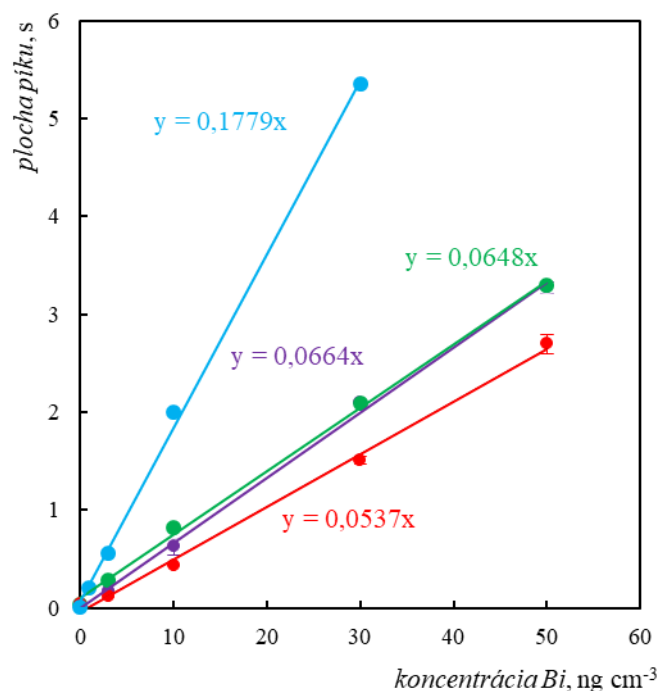
(podmienky v MMQTA: prietok 50 cm³ min⁻¹ vzduch, prietok 50 cm³ min⁻¹ Ar, teplota 900 °C; podmienky v DBD atomizátoroch: HV 7 kV pre CC-RECT, 17,5 kV pre REF-SIN, 12,4 kV pre CC-SIN, prietok 75 cm³ min⁻¹ Ar pre všetky DBD atomizátory)

Tabuľka 4.4: Analytické charakteristiky nájdené pre jednotlivé atomizátory pre stanovenie telúru a optimálne podmienky stanovenia.

analytická				
charakteristika	MMQTA	REF-SIN	CC-SIN	CC-RECT
LOD, ng cm ⁻³	0,13	0,18	0,27	0,11
LOQ, ng cm ⁻³	0,44	0,44	0,90	0,36
citlivosť, s ng ⁻¹	0,17 ± 0,02	0,18 ± 0,02	0,15 ± 0,02	0,17 ± 0,01
Ar, cm ³ min ⁻¹	50	75	75	75
Vysoké napätie, kV	-	17,5	12,4	7,0

4.3.2 Analytické charakteristiky atomizátorov pre stanovenie bizmutu

V rámci získania kalibračných závislostí pre bizmut boli v QTA študované koncentrácie 0 až 30 ng cm⁻³ a v DBD atomizátoroch 0 až 100 ng cm⁻³ Bi vo vzorke. Dôvodom pre študovanie rozdielnych koncentrácií v daných atomizátoroch bol predpoklad nižšej citlivosti a vyššieho LOD v DBD atomizátoroch pri stanovení bizmutu. V rámci zlepšenia citlivosti a opakovateľnosti meraní boli kalibračné krivky pre bizmut zostrojené s použitím DBD atomizátorov, ktorých vnútorný povrch bol vopred modifikovaný pasivačným činidlom ako bolo už popísané vyššie. Predpoklad nižšej citlivosti bol potvrdený ako možno vidieť v Tabuľke 4.5. Získané kalibračné krivky sú zobrazené na Obrázku 4.7 a analytické charakteristiky spoločne s optimálnymi podmienkami stanovenia sú uvedené v Tabuľke 4.5. Citlivosť QTA (0,40 s ng⁻¹ Bi) je trikrát vyššia ako citlivosť dosiahnutá v DBD atomizátore v konfigurácii REF-SIN (0,15 s ng⁻¹ Bi) a CC-RECT (0,13 s ng⁻¹ Bi). Najnižšia citlivosť bola dosiahnutá v DBD atomizátore v konfigurácii CC-SIN (0,09 s ng⁻¹ Bi) rovnako ako aj pri experimentoch s telúrom. Aj v tomto prípade bola zrejma nekompatibilita zdroja a konštrukcie elektród atomizátoru ako už bolo diskutované vyššie v prípade telúru. V skôr publikovaných prácach [37, 54] bola pre QTA nájdená hodnota citlivosti 0,52 s ng⁻¹ Bi, zatiaľ čo tá pre DBD atomizátor v konfigurácii REF-SIN, čo bola jediná doposiaľ skúmaná konfigurácia, činila hodnota citlivosti 0,14 s ng⁻¹ Bi. Obe hodnoty sú vo veľmi dobrej zhode s tými nájdenými pre rovnaké usporiadanie aparatury v rámci tejto práce. Najlepšie analytické charakteristiky pre bizmut boli dosiahnuté s použitím QTA, takže používanie DBD atomizátorov do budúcnosti pri stanoveniach tohto analytu bude vyžadovať detailnejšie skúmanie.



Obrázok 4.7 – Kalibračná závislosť plochy píku na koncentrácii Bi;

• CC-RECT, • CC-SIN, • MMQTA, • REF-SIN

(podmienky v MMQTA: prietok 75 cm³ min⁻¹ Ar, teplota 900 °C; podmienky v DBD atomizátoroch: HV 6,5 kV pre CC-RECT, 17,5 kV pre REF-SIN, 12,4 kV pre CC-SIN, prietok 75 cm³ min⁻¹ Ar pre všetky DBD atomizátory)

Tabuľka 4.5: Analytické charakteristiky nájdené pre jednotlivé atomizátory pre stanovenie bizmutu a optimálne podmienky stanovenia.

analytická				
charakteristika	QTA	REF-SIN	CC-SIN	CC-RECT
LOD, ng cm ⁻³	0,05	0,96	1,08	0,65
LOQ, ng cm ⁻³	0,18	3,20	3,58	2,15
citlivosť, s ng ⁻¹	0,40 ± 0,02	0,15 ± 0,01	0,09 ± 0,01	0,13 ± 0,01
Ar, cm ³ min ⁻¹	75	75	75	75
Vysoké napätie, kV	-	17,5	12,4	6,5

4.4 Interferencie pri stanovení telúru

Dôvodom interferenčných meraní bolo zistiť, či je DBD atomizátor či už v konfigurácii REF-SIN alebo CC-RECT voči daným interferenciám odolnejší než MMQTA. Prvky, pre ktoré bola interferencia študovaná, boli arzén, bizmut, selén, antimón a ortuť tvoriaca studené pary. Hydridy týchto prvkov (v prípade ortuti studené pary) môžu byť generované spoločne s hydridom telúru a spôsobovať interferencie. Interferenčné vplyvy daných hydridotvorných prvkov boli skúmané spôsobom popísaným v kapitole 3.3.2. Všetky merania boli uskutočnené s použitím nafiónovej trubice, aby boli získané výsledky porovnateľné. Výsledky interferenčnej štúdie sú zhrnuté v Tabuľke 4.6.

Aby bolo možné rozhodnúť, či sa v prípade vyskytujúcej sa interferencie jedná o interferenciu v plynnej fáze (atomizačná) alebo interferenciu vo fáze kvapalnej (počas generovania), bližšie vid' kapitola 2.7, boli prevedené merania na niektorých koncentračných úrovniach aj s použitím tzv. difúzneho plameňa (DF – diffusion flame) ako atomizátoru. Jedná sa o miniatúrny plameňový atomizátor realizovaný zvislo orientovanou kremennou trubicou s rozmermi (dĺžka 100 mm a vnútorný priemer 6 mm), do ktorej je privádzaná plynná fáza z GLS a ďalej vodík z tlakovej fľaše s prietokom $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ako palivo. Ďalej je pridávaný argón s prietokom $125 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ za účelom dosiahnutia lepšej stability horiaceho plamienku. Difúzny plameň bol nastavený do optickej osi atómového absorpčného spektrometru tak, že lúč výbojky s dutou katódou prechádzal tesne nad ústím atomizátoru (pozorovacia výška 0 mm). Atomizačná teplota v DF dosahuje až $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ a preto sa DF považuje za veľmi robustný voči atomizačným interferenciám, viac než externe vyhrievaný QTA či MMQTA [13].

Interferencia je definovaná ako zmena signálu analytu v prítomnosti interferentu o viac než 10% signálu v porovnaní s odozvou analytu v neprítomnosti interferentu [13]. Podľa tejto definície je z výsledkov uvedených v Tabuľke 4.6 zrejmé, že v žiadnom zo študovaných atomizátorov nedochádza, až na výnimky diskutované nižšie, k interferencii u žiadneho zo študovaných interferentov pri koncentrácii interferentu 300 ng cm^{-3} a nižších, pričom koncentrácia Te ako analytu činila vždy 30 ng cm^{-3} Te. Jedinými tromi výnimkami sú veľmi slabá interferencia Sb v usporiadaní DBD atomizátoru CC-RECT vedúca k potlačeniu signálu Te o 14% pri koncentrácii

300 ng cm⁻³ Sb. Ďalej interferencia Hg na stanovenie Te v MMQTA vedúca k potlačeniu signálu analytu o 17% na koncentračnej hladine 300 ng cm⁻³ Hg. Nakoniec Hg na rovnakej koncentračnej úrovni interferuje pri stanovení Te i v plazmovom DBD atomizátore v usporiadaní CC-RECT, kde dochádza k významnému potlačeniu signálu analytu o 32%. Tieto tri diskutované interferencie sa dajú jednoznačne označiť ako interferencie atomizačné, pretože k potlačeniu signálu dochádza výlučne v popísanom usporiadaní atomizátora, zatiaľ čo v iných usporiadaniach vrátane DF signál analytu potlačený nebol.

K výrazným interferenciám dochádza pri koncentráciách interferentu 3 000 ng cm⁻³, teda na najvyššej študovanej koncentračnej úrovni, kedy je interferent v stonásobnom nadbytku voči analytu. Výsledky sú uvedené v Tabuľke 4.6. V prípade arzenu ako interferentu dochádza k potlačeniu signálu analytu o 20-30 % v usporiadaniach aparatury s atomizátorom typu MMQTA, REF-SIN aj DF. V týchto prípadoch sa bude zrejme jednať o interferenciu v kvapalnej fáze. V prípade usporiadania aparatury s DBD atomizátorom s lepenými elektródami a rektangulárnym zdrojom (CC-RECT) sa okrem tohto typu interferencie prejavovala aj atomizačná interferencia a celkové potlačenie signálu dosahovalo 50 %. Antimón sa zdá byť najmenej interferujúcim prvkom, jeho interferencia nebola preukázaná v MMQTA, DF ani v DBD s lepenými elektródami a sínusovo modulovaným zdrojom (REF-SIN). V usporiadaní CC-RECT dochádza k potlačeniu signálu o viac než 50 % a jedná sa preukázateľne o interferenciu atomizačnú. Naopak Bi je najvýraznejším interferentom, pretože vo všetkých študovaných atomizátoroch dochádzalo pri jeho koncentrácii vo vzorke 3 000 ng cm⁻³ Bi k potlačeniu signálu Te o viac než 80 %. Vzhľadom k tomu, že závažnosť interferencie bola pre všetky študované atomizátory obdobná, vrátane DF, je možné odhadovať, že sa jedná o interferenciu v kvapalnej fáze. Interferencie Se sa svojím chovaním a rozsahom podobajú vyššie popísanej interferencii As. Dochádza k potlačeniu signálu analytu o cca 20% v usporiadaniach aparatury s atomizátorom typu MMQTA, REF-SIN i DF. V týchto prípadoch sa zrejme jednalo o interferenciu v kvapalnej fáze. V prípade usporiadania aparatury s DBD atomizátorom s lepenými elektródami a rektangulárnym zdrojom (CC-RECT) sa okrem tohto typu interferencie prejavovala aj atomizačná interferencia a celkové potlačenie signálu dosiahlo 40 %. Najťažšie interpretovateľné sú výsledky interferenčnej štúdie pre ortuť. V DBD

atomizátore s lepenými elektródami a sínusovou moduláciou vysokého napätia (REF-SIN) nebolo pozorované potlačenie signálu Te, čo svedčí o tom, že by nemalo dochádzať k interferenciám v kvapalnej fáze. V prípade MMQTA a DBD atomizátoru v CC-RECT konfigurácii došlo k potlačeniu signálu analytu o 30 – 40 %. K najvýraznejšiemu potlačeniu signálu dochádzalo prekvapivo v difúznom plameni a to takmer o 60 %, aj keď by mal byť tento atomizátor voči atomizačným interferenciám robustný.

Zo získaných výsledkov je zrejmé, že ako najodolnejšie atomizátory sa okrem DF ukázali MMQTA a DBD v konfigurácii REF-SIN. Hypotéza o DBD v konfigurácii CC-RECT ako najodolnejšieho atomizátoru voči interferenciám sa nepotvrdila. Najväčším interferentom pre všetky skúmané atomizátory bol práve bizmut, ktorý mal na stanovenie telúru najväčší interferenčný vplyv.

Tabuľka 4.6: Relatívny signál telúru (%) v prítomnosti rôznych hydridotvorných prvkov ako interferentov. Konštantná koncentrácia analytu 30 ng cm^{-3} Te.

Interferent	Atomizátor	Relatívny signál analytu (%) v prítomnosti rôznych koncentrácií interferentov (ng cm^{-3})			
		0	30	300	3000
As^{III}	MMQTA	100 ± 1	103 ± 1	97 ± 3	70 ± 3
	REF-SIN	100 ± 2	108 ± 2	100 ± 3	79 ± 4
	CC-RECT	100 ± 3	107 ± 3	105 ± 4	51 ± 20
	DF	100 ± 4	-	103 ± 5	82 ± 5
Sb^{III}	MMQTA	100 ± 1	101 ± 1	100 ± 1	93 ± 1
	REF-SIN	100 ± 2	103 ± 3	106 ± 3	90 ± 2
	CC-RECT	100 ± 5	94 ± 5	86 ± 5	47 ± 7
	DF	100 ± 3	-	110 ± 4	107 ± 4
Bi^{III}	MMQTA	100 ± 2	101 ± 3	97 ± 3	15 ± 19
	REF-SIN	100 ± 2	109 ± 2	100 ± 4	7 ± 33
	CC-RECT	100 ± 3	104 ± 3	92 ± 6	7 ± 47
	DF	100 ± 2	-	97 ± 2	17 ± 25
Se^{IV}	MMQTA	100 ± 1	103 ± 1	105 ± 1	80 ± 4
	REF-SIN	100 ± 1	104 ± 2	100 ± 2	77 ± 7
	CC-RECT	100 ± 2	105 ± 3	93 ± 5	62 ± 8
	DF	100 ± 1	-	98 ± 1	82 ± 4
Hg^{II}	MMQTA	100 ± 2	104 ± 2	83 ± 5	68 ± 4
	REF-SIN	100 ± 3	103 ± 4	94 ± 4	97 ± 6
	CC-RECT	100 ± 4	102 ± 2	68 ± 8	61 ± 7
	DF	100 ± 5	-	97 ± 6	42 ± 11

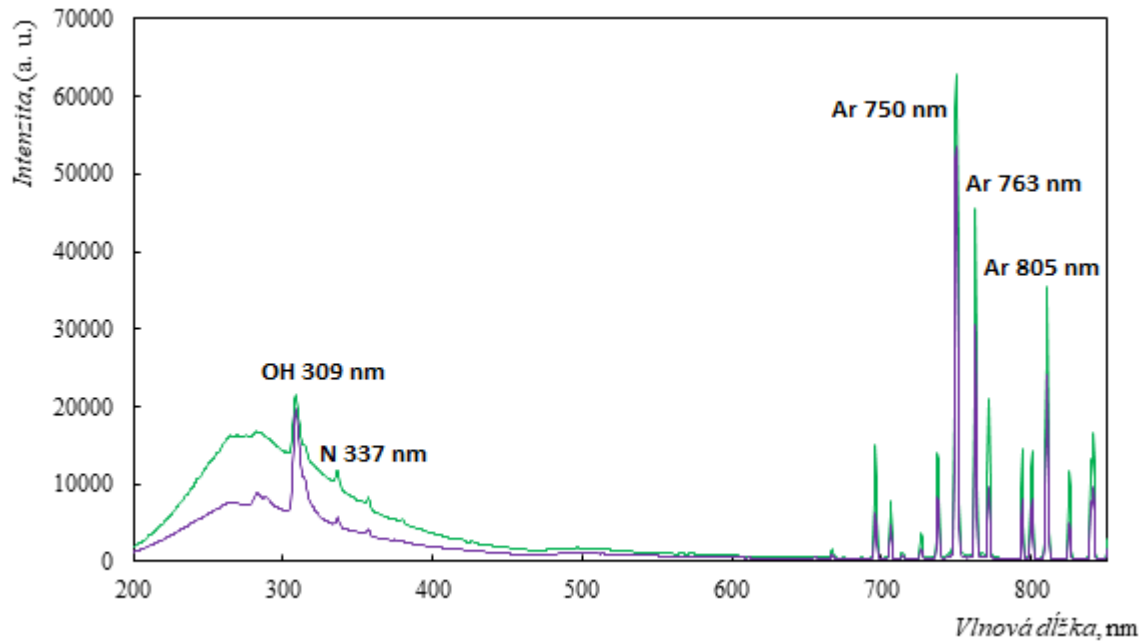
4.5 Optická emisná spektrometria

Pre potvrdenie vhodného výberu sušidla z predošlých experimentov (kapitola 4.1), bola nafiónová trubica využitá pri sušení plynnej fázy vychádzajúcej zo separátoru fáz a pri študovaní vplyvu na emisné spektrum plazmy. AAS detektor bol nahradený OES detektorom. Postup experimentu je detailne popísaný v kapitole 3.2. Optické emisné spektrá plazmy boli skúmané s použitím DBD atomizátoru v konfigurácii REF-SIN pri optimálnych podmienkach nájdených pre bizmut (Tabuľka 4.5) a pre telúr (Tabuľka 4.4). Celé emisné spektrum plazmy bez prítomnosti analytu za experimentálnych podmienok pre generovanie hydridu Te je zobrazené na Obrázku 4.8. V tomto spektre sú viditeľné emisné čiary argónu, ktorý bol používaný ako plazmový plyn. Zároveň je v tomto spektre možné pozorovať medzi 200 až 400 nm disociačné kontinuum vodíku, keďže meranie všetkých spektier bolo uskutočnené pri spustenom generovaní hydridu analytu, takže do atomizátoru sa dostával vodík vzniknutý v procese generovania. Pri vlnovej dĺžke 337 nm je pozorovateľná emisná čiara dusíku. Dusík sa nachádza ako nečistota v plazmovom plyne a taktiež v atomizátore, do ktorého difunduje oboma koncami DBD atomizátoru zo vzduchu. Intenzita všetkých emisných čiar v spektre je vyššia v prítomnosti nafiónovej sušiacej trubice (Obrázok 4.8). Jedinou výnimkou je intenzita OH pásu pri vlnovej dĺžke 309 nm – pri zapojení trubice s nafiónovou membránou klesla intenzita OH pásu približne na polovicu – klesajúci trend intenzity OH pásu je možné pozorovať aj pri zapojení iných skúmaných sušidiel ako je znázornené na Obrázku 4.9. NaOH sa ukázal byť najlepším sušidlom na odstránenie vody a vodnej pary, nakoľko intenzita OH pásu klesla približne na štvrtinu pôvodnej hodnoty, avšak hypotéza, že s použitím NaOH ako sušidla nedochádza iba k odstráneniu vodnej pary a kvapôčiek aerosólu, ale aj k záchytu samotného analytu v sušiacej patrône sa ukázala byť pravdivá, nakoľko emisná čiara telúru pri 238 nm takmer úplne zmizla. Samotná emisná čiara telúru pri 238 nm s použitím trubice s nafiónovou membránou ako sušidla mala dvojnásobnú intenzitu než mala bez jej zapojenia. Toto pozorovanie poukazuje na to, že prítomnosť hoci aj stopového množstva vody má negatívny vplyv na stanovenie a zapojením vhodného sušidla medzi GLS a atomizátor dochádza k zvýšeniu citlivosti HG-OES metódy. Na porovnanie LOD medzi metódami HG-OES a HG-AAS bolo zmerané emisné spektrum v závislosti na koncentrácii telúru za optimálnych podmienok s nafiónovou trubicou. Ako je zřejmé

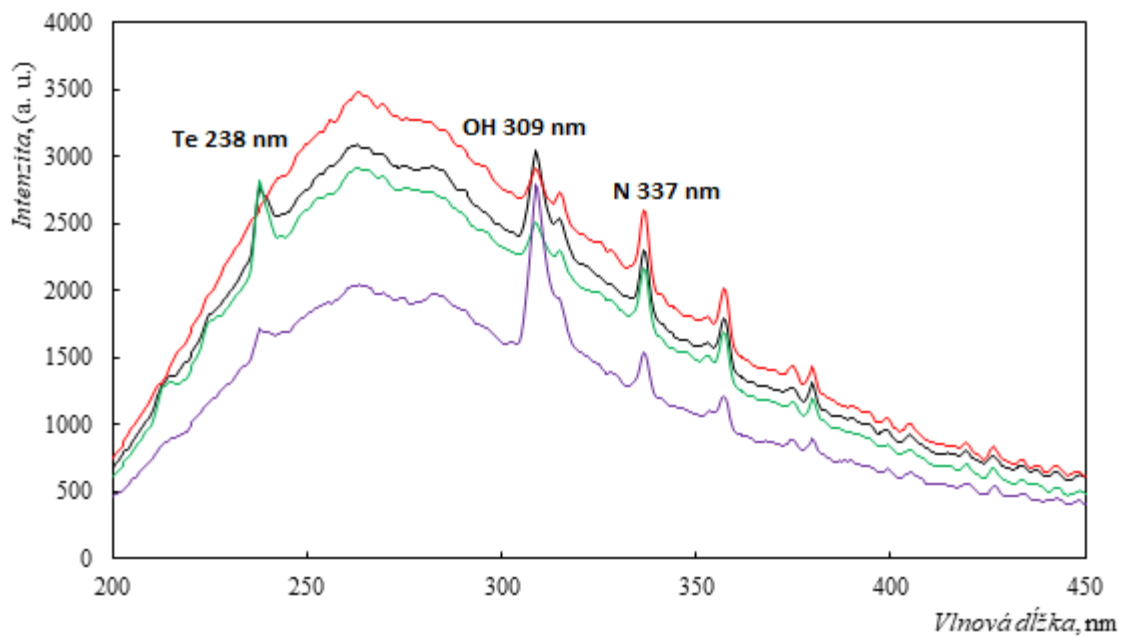
z Obrázku 4.10 emisná čiara telúru je v spektre zreteľne detegovateľná pri koncentracii 300 ng cm^{-3} Te, ale viditeľná je i pri koncentrácii 100 ng cm^{-3} Te. Z toho dôvodu bol ako LOD pre metódu HG-OES v prípade telúru určená hodnota 100 ng cm^{-3} Te, zatiaľ čo pri metóde HG-AAS s použitím rovnakého atomizátoru bola hodnota LOD $0,27 \text{ ng cm}^{-3}$ Te, čo znamená, že metóda HG-AAS je oproti metóde HG-OES viac než stokrát citlivejšia.

Kompletné emisné spektrum pre Bi sa zhoduje s tým pre Te, znázorneným na Obrázku 4.8, aj keď podmienky generovania boli odlišné. Avšak emisnú čiaru bizmutu, ktorá by sa mala objaviť pri 223 nm [55] sa nepodarilo identifikovať bez sušidla ani v prítomnosti trubice s nafiónovou membránou, ani v prítomnosti iných skúmaných sušidiel ako znázorňuje na výreze spektra Obrázok 4.11. Rovnako ako pri emisnom spektre telúru ale došlo s použitím trubice s nafiónovou membránou k výraznému obmedzeniu vstupu vody a vodnej pary do DBD, čo má za následok pokles intenzity OH pásu približne na polovicu. Taktiež je z výrezu na Obrázku 4.11 zrejmé, že trubica s nafiónovou membránou je spomedzi sušidiel skúmaných v technike OES najefektívnejším sušidlom.

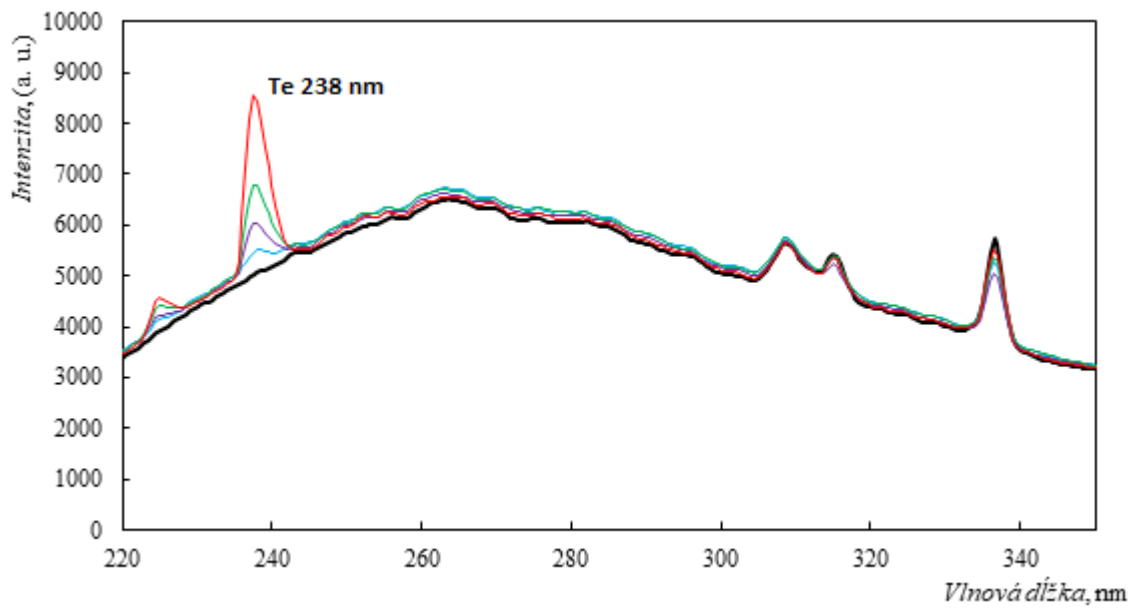
Pre oba študované analyty bola preukázaná vhodnosť nafiónovej trubice ako sušidla, pretože pri jej zapojení došlo k poklesu intenzity OH pásu pri 309 nm a zároveň došlo k nárastu signálu analytu v HG-OES v prípade Te, v prípade Bi emisná čiara detegovateľná nebola, čo môže byť spôsobené tým, že skúmaná koncentrácia Bi bola pod hodnotou LOD. Získané výsledky sú kvantitatívne porovnateľné s tými získanými v predchádzajúcich prácach pre iné prvky: Pb a Se [48], As [46] a Sn [50].



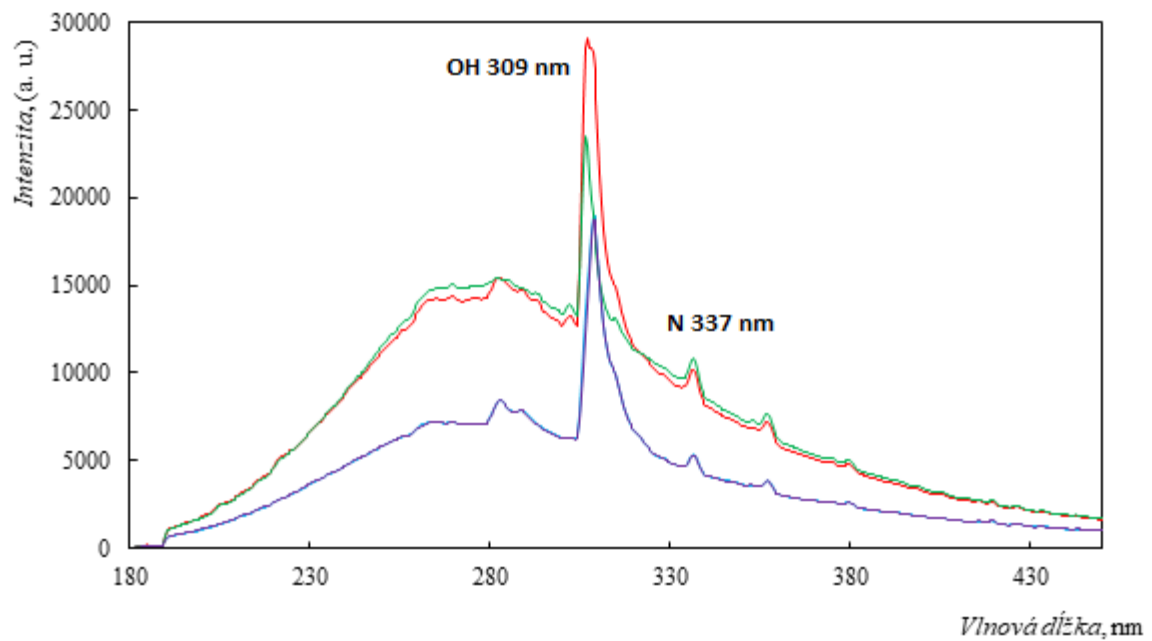
Obrázok 4.8 – Optické emisné spektrum slepého pokusu; bez (•) a v prítomnosti (•) trubice s nafiónovou membránou



Obrázok 4.9 – Optické emisné spektrum plazmy s koncentráciou 500 ng cm^{-3} Te vo vzorke pri zapojení rôznych sušidiel; bez sušidla (•), s nafiónovou trubicou (•), s chladenou U-trubicou (•) , s NaOH (•)



Obrázok 4.10 – Optické emisné spektrum plazmy v závislosti na koncentrácii Te vo vzorke; 0 ng cm⁻³ Te (●), 100 ng cm⁻³ Te (●), 300 ng cm⁻³ Te (●), 500 ng cm⁻³ Te (●), 1000 ng cm⁻³ Te (●)



Obrázok 4.11 – Optické emisné spektrum plazmy s koncentráciou 500 ng cm⁻³ Bi vo vzorke pri zapojení rôznych sušidiel; bez sušidla (●), s nafiónovou trubicou (●), s chladenou U-trubicou (●), s PTFE filtrom (●)

5. Záver

Cieľom tejto diplomovej práce bola optimalizácia podmienok atomizácie prchavých hydridov telúru a bizmutu v DBD atomizátoroch s dvoma typmi konštrukcie elektród (naprášené a lepené elektródy) a dvoma typmi zdrojov vysokého napätia (sínusový a rektangulárny zdroj) s detekciou AAS. Zámerom bolo za optimálnych podmienok nájsť analytické charakteristiky LOD, LOQ a citlivosť a tieto charakteristiky porovnať s charakteristikami dosahovanými v konvenčných (MM)QTA atomizátoroch. A ďalej na základe tohto porovnania rozhodnúť, ktorý atomizátor, resp. ktorý atomizátor s ktorým zdrojom poskytujú pre daný analyt lepšie výsledky v zmysle nižšej medze detekcie (LOD) a vyššej citlivosti. Na získanie analytických charakteristík bola použitá metóda kalibračnej krivky.

Molekuly vody, ktoré vznikajú pri generovaní prchavého hydridu, majú negatívny vplyv na atomizáciu a detekciu analytu, preto sa časť tejto práce zaoberala nájdením vhodného sušidla plynnej fázy. Spomedzi študovaných sušidiel bola ako najvhodnejšie sušidlo vybratá trubica s nafiónovou membránou, ktorá úspešne dokázala odstrániť molekuly vody bez toho, aby vplyvom sušidla dochádzalo ku stratám analytu. Efektivita sušidla bola overená pomocou optickej emisnej spektrometrie, no pozitívny vplyv a nevyhnutnosť použitia sušidla boli overené aj v praxi, keďže bez prítomnosti trubice s nafiónovou membránou nebolo možné v DBD atomizátore pri experimentoch s rektangulárnym zdrojom vysokého napätia v prípade telúru zapáliť plazmu.

Nosný plyn pri technike HG plní veľmi dôležitú funkciu, nakoľko zabezpečuje transport vygenerovaného hydridu do atomizátoru a preto bolo dôležité tento parameter optimalizovať. Ako je možné vidieť v Tabuľke 4.4 a 4.5 optimálny prietok nosného plynu bol pre všetky DBD atomizátory rovnaký nezávisle na konštrukcii elektród alebo type zdroja napätia. Tento fakt má logické opodstatnenie, keďže optimálny prietok argónu je daný stanovovaným analytom a geometriou atomizátoru, ktorá je v prípade oboch typov atomizátorov bez väčších rozdielov. V prípade bizmutu bola ale nutná pasivácia povrchu atomizátoru, nakoľko priebeh atomizácie indikoval interakciu voľných atómov bizmutu so stenami DBD a tým bola zhoršená citlivosť. Ďalším dôležitým parametrom, ktorý bol optimalizovaný, bolo napätie zdroja. Zdroj napätia dodáva energiu pre horenie plazmy. Optimálny výkon bol pre oba analyty nižší v DBD

atomizátore s naprášenými elektródami než v DBD atomizátore s elektródami lepenými. Príčinou je to, že pri DBD atomizátoroch s naprášenými elektródami dochádza k menším tepelným stratám.

Po nájdení optimálnych podmienok boli prevedené kalibračné experimenty s cieľom porovnať tieto charakteristiky medzi DBD atomizátormi a (MM)QTA a aj medzi jednotlivými konfiguráciami DBD atomizátorov medzi sebou. Porovnávaná bola najmä citlivosť stanovenia, pretože je robustnejším parametrom než LOD. Čo sa týka bizmutu, tak oproti QTA mali všetky DBD atomizátory vo všetkých konfiguráciách podstatne horšiu citlivosť – a to trikrát až štyrikrát horšiu. V prípade telúru bola citlivosť dosiahnutá v MMQTA totožná s tou dosiahnutou vo všetkých DBD atomizátoroch vo všetkých konfiguráciách. Na záver bol ešte študovaný interferenčný vplyv iných hydridotvorných prvkov na signál telúru. Tu opäť došlo k zhode medzi všetkými atomizátormi a najväčším interferentom sa ukázal byť bizmut, naopak antimón nepreukazoval žiadny negatívny vplyv na signál analytu naprieč atomizátormi.

Hypotéza, že DBD atomizátory v spojení s rektangulárnym a sínusovým zdrojom napätia by mohli poskytovať lepšie analytické charakteristiky než MMQTA sa v prípade analytov študovaných v tejto práci nepotvrdila. Je však zrejmé, že výsledky závisia priamo na študovanom analyte, pretože napríklad v prípade cínu konfigurácia CC-RECT poskytovala dvakrát lepšiu citlivosť než REF-SIN [50], v prípade As boli výsledky v konfigurácii DBD atomizátorov REF-SIN a CC-RECT vzájomne zhodné a zrovnateľné s MMQTA [39]. Pri použití konfigurácie CC-SIN namiesto REF-SIN bola pre selén dosiahnutá lepšia citlivosť o 20%, ale naopak pre olovo sa o 25% znížila [48]. Do budúcnosti bude prínosné skúsiť pre telúr a bizmut použitie zdroja napätia s obdĺžnikovo modulovou frekvenciou, avšak pri vyšších hodnotách napätia. Momentálne sa taký zdroj v laboratóriu nenachádzal a je potrebné ho skonštruovať. Taktiež bude prínosné preskúmať pre bizmut interferenčný vplyv rovnakých hydridotvorných prvkov ako boli skúmané na signál telúru.

6. Použitá literatura

- [1] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemistry of the Elements*, 2. vyd, Elsevier, Boston, 1997.
- [2] F. Thomas., B. Bialek., R. Hensel, Medical Use of Bismuth: the Two Sides of the Coin, *Journal of Clinical Toxicology*. s3:01 (2011).
- [3] C. Borbinha et al., Bismuth Encephalopathy - a rare complication of long-standing use of bismuth subsalicylate, *BMC Neurology*. 19:212 (2019).
- [4] J. Emsley, *Nature's Building Blocks: An A-Z Guide to the Elements*, Oxford University Press, New York, 2nd Edition, 2011.
- [5] R. Müller, W. Zschiesche, H. M. Steffen, K. H. Schaller, Tellurium - Intoxication, *Klin. Wochenschr.* 67 (1989) 1152–1155.
- [6] A. Ramoz-Ruiz, J. V. Wilkening, J. A. Field, R. Sierra-Alvarez, Leaching of Cadmium and Tellurium from Cadmium Telluride (CdTe) Thin-film Solar Panels Under Simulated Landfill Conditions, *Journal of Hazardous Materials*. 336 (2017) 57–64.
- [7] Richard D. Beaty, Jack D. Kerber, *Concepts, Instrumentation and Techniques in Atomic Absorption Spectrophotometry*, John Wiley & Sons, 2008.
- [8] B. Welz, M. Sperling, *Atomic absorption spectrometry*, Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [9] J. Komárek, *Atomová absorpční spektrometrie*, 1. vyd. Masarykova univerzita, Brno, 2000.
- [10] F. Laborda, E. Bolea, J. R. Castillo, Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications, *Anal. Bioanal. Chem* 388 (2007) 743–751.

-
- [11] X. Guo, R. E. Sturgeon, Z. Mester, G. J. Gardner, UV Vapor Generation for Determination of Selenium by Heated Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.* 75 (2003) 2092–2099.
- [12] S. Gil, I. Lavilla, C. Bendicho, Ultrasound-Promoted Cold Vapor Generation in the Presence of Formic Acid for Determination of Mercury by Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.* 78 (2006) 6260–6264.
- [13] J. Dědina, D. L. Tsalev, Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley, Chichester, 1995.
- [14] A. D’Ulivo, J. Dědina, Z. Mester, R. E. Sturgeon, Q. Wang, B. Welz, Mechanism of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination, *Pure Appl. Chem.* 83 (2011) 1283–1340.
- [15] Y. S. Fung, W. C. Sham, Determination of chromium (VI) in river water samples by electrothermal atomic absorption spectrometry, *Analyst.* 119 (1995) 1029–1032.
- [16] R. Halko, T. Neuročný, M. Hutta, Možnosti kombinácie metód kvapalinovej chromatografie a atómovej spektrometrie na špeciáciu prvkov, *Chemické listy.* 104 (2010) 223–231.
- [17] L. G. Mackay, Tin, In: *Encyclopedia of Analytical Science*, 2. vyd., Elsevier, Amsterdam, 2005.
- [18] H. J. Izário Filho, R. F. dos Santos Salazar, M. da Rosi Capri, Â. Capri Neto, M. A. Kondracki de Alcântara, A. L. de Castro Peixoto, State of the Arts and Trends in Atomic Absorption Spectrometry (Chapter 2), In: *Atomic Absorption Spectrometry*, InTech, Rijeka, 2012.
- [19] J. Dědina, Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy.* 62 (2007) 846–872.
- [20] Y. Arslan et al., Gold volatile compound generation: optimization, efficiency and

-
- characterization of the generated form, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 26 (2011) 828–837.
- [21] T. Matoušek, R. E. Sturgeon, Chemical vapour generation of silver: reduced palladium as permanent reaction modifier for enhanced performance, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 19 (2004) 1014–1016.
- [22] Z. Wang, X. Wang, Q. Wang, X. Xiong, H. Luo, K. Huang, Recent developments in chemical vapor generation atomic spectrometry for zinc detection, *Microchemical Journal*. 149 (2019) 104052.
- [23] L. Ebdon, P. Goodall, S. J. Hill, P. Stockwell, K. C. Thompson, Improved thallium hydride generation using continuous flow methodologies, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 10 (1995) 317–320.
- [24] L. Sagapova, S. Musil, B. Kodříková, M. Svoboda, J. Kratzer, Effect of additives on cadmium chemical vapor generation and reliable quantification of generation efficiency, *Analytica Chimica Acta*. 1168 (2021) 338601.
- [25] I. S. Busheina, J. B. Headridge, Determination of indium by hydride generation and atomic-absorption spectrometry, *Talanta*. 29 (1982) 519–520.
- [26] V. Červený, P. Rychlovský, J. Hraníček, J. Šíma, Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod, *Chemické listy*. 103 (2009) 652–660.
- [27] E. Nováková, J. Smolejová, T. Položijová-Resslerová, J. Hraníček, Increasing the sensitivity of electrochemical generation of volatile Te species, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 149 (2018) 294–299.
- [28] Y. Yin, J. Liu, G. Jiang, Photo-induced chemical-vapor generation for sample introduction in atomic spectrometry, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*. 30 (2011) 1672–1684.
- [29] Ch. Zheng, Q. Ma, L. Wu, X. Hou, R. E. Sturgeon, UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional

hydride generation elements, *Microchemical Journal*. 95 (2010) 32–37.

- [30] A. D’Ulivo, M. Onor, R. Spiniello, E. Pitzalis, Mechanisms involved in chemical vapor generation by aqueous tetrahydroborate(III) derivatization: Role of hexacyanoferrate(III) in plumbane generation, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 63 (2008) 835–842.
- [31] T. Černohorský, V. Červený, B. Dočekal, J. Komárek, J. Kratzer, V. Spěváčková, J. Sysalová, Atomová absorpční spektrometrie kurz AAS 1, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci a Vysoká škola chemicko-technologická, Praha, 2015.
- [32] O. Řezáčová, J. Dědina, Modular L-design of hydride atomizers for atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 64 (2009) 717–720.
- [33] T. Matoušek, J. Dědina, A. Selecká, Multiple microflame quartz tube atomizer - further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 57 (2002) 451–462.
- [34] O. Duben, J. Boušek, J. Dědina, J. Kratzer, Dielectric barrier discharge plasma atomizer for hydride generation atomic absorption spectrometry—Performance evaluation for selenium, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 111 (2015) 57–63.
- [35] T. Černohorský, R. Červenka, J. Dědina, L. Dempírová, B. Dočekal, M. Fara, Z. Fischerová, J. Knotková, D. Kolihová, J. Komárek, V. Kubáň, J. Pavelka, V. Spěváčková, J. Sysalová, J. Száková, Atomová absorpční spektrometrie II: Kurz pro pokročilé, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha, 2006.
- [36] S. Brandt, A. Schütz, F.D. Klute, J. Kratzer, J. Franzke, Dielectric barrier discharges applied for optical spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 123 (2016) 6–32.
- [37] J. Kratzer, S. Burhenn, Dielectric Barrier Discharges (Chapter 12), In: Vapor

Generation Techniques for Trace Element Analysis: Fundamental Aspects (A. D'Ulivo, R. Sturgeon (Eds.)), Elsevier, 2022, s. 403-442, ISBN 978-0-323-85834-2.

- [38] S. Brandt, A. Schütz, F.D. Klute, J. Kratzer, J. Franzke, Dielectric barrier discharges applied for optical spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 123 (2016) 6–32.
- [39] S. Burhenn, J. Kratzer, F. D. Klute, J. Dědina, J. Franzke, Atomization of arsenic hydride in a planar dielectric barrier discharge: Behavior of As atoms studied by temporally and spatially resolved optical emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 152 (2019) 68–73.
- [40] J. Poděbradský, Fyzikální terapie, Grada Publishing a.s., 2009.
- [41] V. Stůžka, Analytická atomová optická spektrometrie, 2. vyd., Olomouc, Univerzita Palackého, 2000.
- [42] W. E. Van Der Linden, Definition and classification of interferences in analytical procedures, *Pure Appl. Chem.* 61 (1989) 91–95.
- [43] J. Dědina, Interference of Volatile Hydride Forming Elements in Selenium Determination by Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation, *Anal. Chem.* 54 (1982) 2097–2102.
- [44] N. G. Sundin, J. F. Tyson, C. P. Hanna, S. A. McIntosh, The use of Nafion dryer tubes for moisture removal in flow injection chemical vapor generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 50 (1995) 369–375.
- [45] P. Taurková et al., Loss of di- and trimethylarsine on Nafion membrane dryers following hydride generation, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 26 (2011) 220–223.
- [46] M. Straka, S. Burhenn, K. Marschner, S. Brandt, U. Marggraf, J. Dědina, J. Franze, J. Kratzer, Novel designs of dielectric barrier discharge hydride atomizers

-
- for atomic spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 146 (2018) 69–76.
- [47] M. Svoboda, J. Kratzer, M. Vobecký, J. Dědina, A miniaturized cryogenic trap design for collection of arsanes, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 111 (2015) 46–51.
- [48] Z. Kráľová, Nová generácia atomizátorov hydridotvorných prvkov na báze plazmového výboja s dielektrickou bariérou, Bakalárska práca, Praha, 2021. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.
- [49] L. Sagapova, Optimalizace podmínek chemického generování a atomizace těžkých specií kadmia pro atomovou absorpční spektrometrii, Diplomová práca, Praha, 2019. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.
- [50] L. Juhászová et al., Hydride generation atomic absorption spectrometry with a dielectric barrier discharge atomizer: Method optimization and evaluation of analytical performance for tin, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 158 (2019) 105630.
- [51] M. Kolrosová, Generování hydridu bismutu pro atomovou absorpční a fluorescenční spektrometrii, Diplomová práca, Praha, 2019. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.
- [52] K. Bufková, Generování hydridu telluru pro atomovou absorpční spektrometrii, Diplomová práca, Praha, 2019. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta.
- [53] J. Kratzer, J. Boušek, R.E. Sturgeon, Z. Mester, J. Dědina, Determination of Bismuth by Dielectric Barrier Discharge Atomic Absorption Spectrometry Coupled with Hydride Generation: Method Optimization and Evaluation of Analytical Performance, *Analytical Chemistry*. 86 (2014) 9620–9625.
- [54] M. Albrecht, Praktické využití plazmového atomizátoru s dielektrickou bariérou v atomové absorpční spektrometrii s generováním hydridů (HG-DBD-AAS), Bakalárska práca, Praha, 2016. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká

fakulta.

- [56] A. Kramida, Y. Ralchenko, NIST Atomic Spectra Database, NIST Standard Reference Database 78, National Institute of Standards and Technology, 1999.