UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza

Klára Jelínková

VLIV VYBRANÝCH LÁTEK NA STANOVENÍ ANTIMONU ATOMOVOU FLUORESCENČNÍ SPEKTROMETRIÍ S UV-FOTOCHEMICKÝM GENEROVÁNÍM TĚKAVÝCH SLOUČENIN

The effect of selected compounds on determination of antimony by atomic fluorescence spectrometry with UV-photochemical generation of volatile compounds

Bakalářská práce

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

Praha 2023

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 2023

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zaměřuje na zkoumání vlivu vybraných chemických individuí na stanovení antimonu metodou UV-fotochemického generování těkavých sloučenin s detekcí atomovou fluorescenční spektrometrií (UV-PVG-AFS). Antimon, jako toxický polokov vyskytující se převážně v třímocném a pětimocném oxidačním stavu, zaujímá důležitou roli v mnoha průmyslových odvětvích. Jeho stanovení má význam nejen z pohledu analytické chemie, ale i pro sledování environmentálních vlivů a pro lidské zdraví.

Pro interferenční studie s Sb^{5+} byly zvoleny anorganické ionty Br^{-}, $Cr_2O_7^{2-}$, I^{-}, CO_3^{2-}, K^{+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Na^{+}, Zn^{2+}, organická rozpouštědla acetonitril, ethanol a methanol, dále extrakční činidla L-cystein a 2-merkaptoethanol. Možnými interferenty při stanovení Sb^{3+} byly zvoleny Br^{-}, $Cr_2O_7^{2-}$, I^{-}, CO_3^{2-}, K^{+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Na^{+} a Zn^{2+}. Roztoky interferentů byly připravovány v prostředí kyseliny octové (35‰$_{obj}$) a 50 μg l^{-1} Sb^{3+} nebo Sb^{5+}. Detekční limit stanovení v režimu průtokové injekční analýzy Sb^{3+} byl 3,7 μg l^{-1} pro plochu píku a 1,9 μg l^{-1} pro výšku píku. U stanovení Sb^{5+} byl detekční limit 3,6 μg l^{-1} pro plochu píku a 2,0 μg l^{-1} pro výšku píku. RSD pro koncentraci 50 μg l^{-1} obou iontů antimonu, vybranou pro interferenční studii, byla ve všech případech nižší než 5 %.

Ke zvýšení účinnosti UV-fotochemického generování došlo v přítomnosti určitých rozsahů koncentrací iontů Br^{-}, $Cr_2O_7^{2-}$, I^{-}, K^{+} pro Sb^{3+} a iontů Cr^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Na^{+}, Zn^{2+} a organického rozpouštědla acetonitrilu pro Sb^{5+}. V přítomnosti organických činidel ethanolu, methanolu, L-cysteinu a 2-merkaptoethanolu došlo k úplnému potlačení signálu Sb^{5+}.

Klíčová slova

interference, antimon, atomová fluorescenční spektrometrie, UV-fotochemické generování těkavých sloučenin

Abstract

This bachelor thesis is focused on the investigation of the influence of selected chemical individuals on the determination of antimony by UV-photochemical generation of volatile compounds with atomic fluorescence spectrometry detection (UV-PVG-AFS). Antimony, as a toxic semimetal occurring mainly in the trivalent and pentavalent oxidation state, plays an important role in many industries. Its determination is of importance not only from the point of view of analytical chemistry but also for monitoring of its environmental effects and for human health.

For the interference studies with Sb^{5+}, the inorganic ions Br^{-}, $Cr_2O_7^{2-}$, I^{-}, CO_3^{2-}, K^{+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Na^{+}, Zn^{2+}, the organic solvents acetonitrile, ethanol and methanol, as well as the extraction reagents L-cysteine and 2-mercaptoethanol were chosen. Br^{-}, $Cr_2O_7^{2-}$, I^{-}, CO_3^{2-}, K^{+}, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Na^{+} and Zn^{2+} were chosen as possible interferents in the determination of Sb^{3+}. Solutions of the interferents were prepared in a medium of acetic acid (35%v/v) and 50 μg l^{-1} Sb^{3+} or Sb^{5+}. The detection limit of the determination of Sb^{3+} in the flow injection mode analysis was 3.7 μg l^{-1} for peak area and 1.9 μg l^{-1} for peak height evaluation. For Sb^{5+} determination, the detection limit was 3.6 μg l^{-1} for peak area and 2.0 μg l^{-1} for peak height. The RSD for the 50 μg l^{-1} concentration of both antimony ions selected for the interference study was less than 5% in all cases.

The increase in UV-photochemical generation efficiency occurred in the presence of certain concentration ranges of Br^{-}, $Cr_2O_7^{2-}$, I^{-}, K^{+} ions for Sb^{3+} and Cr^{3+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Na^{+}, Zn^{2+} ions and the organic solvent acetonitrile for Sb^{5+}. In the presence of the organic reagents ethanol, methanol, L-cysteine and 2-mercaptoethanol, the signal of Sb^{5+} was completely suppressed.

Key words

interference, antimony, atomic fluorescence spectrometry, UV-photochemical generation of volatile compounds

Poděkování

Chtěla bych především poděkovat mému vedoucímu práce RNDr. Václavu Červenému, Ph.D. za všechen jeho čas a úsilí, které věnoval mé bakalářské práci. Také za jeho ochotu, laskavost a pevné nervy. Dále bych ráda poděkovala za přátelský a nápomocný kolektiv v laboratoři č. 107. A na závěr mé poděkování patří rodině, přátelům a příteli za podporu po celou dobu mého studia.

Obsah

1 Úvod 12

1.1 Cíl práce 13

2 Teoretická část 14

2.1 Antimon 14

2.2 Analytické metody stanovení antimonu 16

2.3 Atomová fluorescenční spektrometrie 16

2.3.1 Instrumentace AFS 17

2.4 Generování těkavých sloučenin 18

2.4.1 Generování hydridů 18

2.4.2 UV-fotochemické generování těkavých sloučenin 18

3 Experimentální část 20

3.1 Přístroje a materiály 20

3.2 Chemikálie a roztoky 20

3.3 Aparatura pro UV – fotochemické generování 22

3.4 Optimální podmínky 23

3.5 Statistické vyhodnocení 23

3.6 Postup interferenční studie 24

4 Výsledky a diskuse 26

4.1 Kalibrační závislosti 26

4.2 Interferenční studie 29

4.2.1 Anorganické anionty 29

Bromidový anion 29

Dichromanový anion 31

Jodidový anion 32
Uhličitanový anion 34
4.2.2 Anorganické kationty 35
Draselný kation 35
Chromitý kation 37
Kademnatý kation 39
Kobaltnatý kation 40
Měďnatý kation 42
Nikelnatý kation 43
Sodný kation 44
Zinečnatý kation 46
4.2.3 Organická činidla 47
Acetonitril 47
Ethanol a methanol 48
L-cystein a 2-merkaptoethanol 50
5 Závěr 52

Seznam zkratek a symbolů

A	Plocha píku modelového vzorku
A_0	Plocha píku modelového vzorku bez interferentu
AFS	Atomová fluorescenční spektrometrie
CE	Kapilární elektroforéza
CVG	Chemické generování par
DPASV	Diferenční anodická rozpouštěcí voltampérometrie
EcHG	Elektrochemické generování hydridů
EDL	Bezelektrodová výbojka
GC	Plynová chromatografie
H	Výška píku modelového vzorku
H_0	Výška píku modelového vzorku bez interferentu
HCL	Výbojka s dutou katodou
HG	Generování hydridů
HG-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů
HPLC	Vysokoúčinná kapalinová chromatografie
CHG	Chemické generování hydridů
i.d.	Vnitřní průměr
IARC	Mezinárodní agentura pro výzkum rakoviny
ICP	Indukčně vázané plazma
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

LOD	Mez detekce
LOQ	Mez stanovitelnosti
MDF	Miniaturní difuzní plamen
MS	Hmotnostní spektrometrie
o.d.	Vnější průměr
OES	Optická emisní spektrometrie
RSD	Relativní směrodatná odchylka
Superlampa®	Výbojka s vysokou září
U.S. EPA	Agentura pro ochranu životního prostředí Spojených států amerických
UV	Ultrafialové elektromagnetické záření
UV-PVG	UV-fotochemické generování těkavých sloučenin

1 Úvod

Antimon je stříbrolesklý toxický polokov spadající mezi těžké kovy. Je významný pro mnoho průmyslových oblastí, jako je např. ocelářství, elektrotechnika a lékařství. Dále se používá jako přísada zpomalovačů hoření a barviv. Díky vzrůstající spotřebě a využívání antimonu se jeho koncentrace v životním prostředí zvyšuje (především těžbou a následným zpracováním). Produkce Sb v roce 2022 byla přes 110 000 tun. Studie zabývající se toxicitou antimonu prokázaly, že expozice jak kovové formy, tak sloučeninám antimonu vyvolávají nepříznivé zdravotní účinky u lidí a zvířat. Evropskou unií a U.S. EPA byl označen jako prioritní znečišťující látka.

Jelikož přirozený výskyt antimonu je v nízkých koncentracích (v jednotkách $\mu g\ l^{-1}$ až $mg\ l^{-1}$), je pro jeho stanovení potřeba metod vykazujících vysokou citlivost a přesnost detekce. V současné době to jsou především metody atomová absorpční spektrometrie (AAS), optická spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) a atomová fluorescenční spektrometrie (AFS). Ke speciační analýze jsou zmiňované analytické metody často spojovány se separačními technikami (HPLC, GC, CE, a další) nebo s generováním těkavých sloučenin (CVG), např. generováním hydridů (HG) či UV-fotochemické generování těkavých sloučenin (UV-PVG). Možností je i spojení všech těchto technik dohromady, např. vysokoúčinné kapalinové chromatografie s UV-fotochemickým generováním a atomovou fluorescenční spektrometrií (HPLC-UV-PVG-AFS).

1.1 Cíl práce

Cílem této bakalářské práce je pozorování vlivu vybraných chemických individuí na výsledek stanovení antimonu metodou atomové fluorescenční spektrometrie s UV-fotochemickým generováním těkavých sloučenin v uspořádání dávkování do proudu, konkrétně průtokové injekční analýzy. Práce navazuje na předchozí experimenty, jejichž výsledky jsou řádně citovány. Z toho důvodu se seznam analytů, potenciálních modifikátorů a interferentů obsažený jen v této práci nemusí jevit jako ucelený. Jelikož vlivy různých potenciálních složek vzorků nebo k nim přidávaných látek nebyly pro tuto techniku prozatím v recenzovaných časopisech dostatečně popsány, je snahou zaplnit mezeru v soudobých poznatcích.

2 Teoretická část

2.1 Antimon

Antimon (Sb), chemický prvek patřící do 15. skupiny periodické soustavy prvků, je ve své elementární podobě krystalická, pevná látka se stříbřitě bílým vzhledem [1]. Většinou je popisován jako kov, avšak má kovové a nekovové vlastnosti. Proto je lepším označením polokov či metaloid. Běžně existují čtyři valenční stavy −3, 0, +3 a +5 [2]. Přirozená forma antimonového kovu je vzácná, spíše se vyskytuje v minerálech, kterých je dle Mezinárodní mineralogické asociace 264 druhů (uvedeno k červenci 2023). K těm nejvýznamnějším patří stibnit (Sb_2S_3) nebo valenit (Sb_2O_3). Antimon se vyskytuje i jako součást rud stříbra, mědi nebo olova [3].

V zemské kůře se nachází přibližně 250 μg kg^{-1} antimonu [4]. Celosvětové zásoby tvoří přibližně 1,8 milionů tun [5], což je od minulého roku o 0,2 milionu tun méně [6]. Nalezneme je především v Číně (350 000 t), Rusku (350 000 t), Bolívii (310 000 t) a Kyrgyzstánu (260 000 t). Velmocemi v těžbě antimonu k roku 2022 jsou Čína (60 000 t), Rusko (20 000 t) a Tádžikistán (17 000 t). Světová produkce byla 110 000 t [5].

První zmínka o využití antimonu (ve formě Sb_2S_3) je datována k roku 3 100 př. n. l., a to jako oční kosmetika v Egyptě [7]. Nyní má širokou škálu uplatnění v různých průmyslových odvětvích. V ocelářství k výrobě mnoha slitin, které díky příměsi antimonu získávají zlepšené mechanické vlastnosti a odolnost proti opotřebení. Tyto slitiny se používají při výrobě olovněných baterií, ložisek, brzdových destiček, keramiky nebo litinových dílů. V polovodičích slouží k výrobě infračervených detektorů, diod a zařízení s Hallovým efektem. Dále se Sb používá jako zpomalovač

hoření, přidávaný např. do textilií, hraček nebo povlaků sedadel v automobilech a letadlech. Dalším využitím je jako stabilizátor a katalyzátor pro výrobu polyethylentereftalátu (PET), z kterého se dále vyrábějí nápojové láhve, potravinářské folie a další produkty. A ve farmaceutickém průmyslu, kde jsou sloučeniny antimonu využívány jako léčiva ke specifickým tropickým onemocněním (schistosomózy, leishmaniózy) [8-10].

Mechanismy toxicity antimonu nejsou stále dokonale popsané. Jde o cennou důlní surovinu s potenciálním nebezpečím pro lidské zdraví i životní prostředí. Zejména použití v brzdových destičkách a rozsáhlá těžba s následným tavením antimonu významně přispívají ke zvyšujícím se koncentracím Sb v životním prostředí [11].

Neustále se spekuluje, zda je toxičtější třímocný nebo pětimocný antimon [12]. Spíše je uváděno, že Sb^{3+} je toxičtější než Sb^{5+} [13,14]. Přesto některé studie tvrdí, že tato tvrzení nejsou dostatečně prokazatelná. Uvádí, že toxicita závisí na mnoha parametrech, jako je zkoumaný organismus, expozice či jiné přítomné látky [12].

Nejvíce poskytnutých dat o zdravotních problémech při styku s Sb se týká pracovních expozic z těžebního průmyslu, především inhalačních nebo dermálních [15]. Akutní otrava při orální expozici způsobila zvracení, nevolnosti, abdominální křeče a průjem [16]. Jako karcinogen antimon prozatím klasifikován nebyl. Avšak dle Mezinárodní agentury pro výzkum rakoviny (IARC) by možným karcinogenem pro člověka mohl být Sb_2O_3 [17]. Toxikologie antimonu je často uváděna jako podobná arsenu [18]. V jejich trojmocném stavu jsou oba kovy genotoxické a potenciálními karcinogeny [19].

2.2 Analytické metody stanovení antimonu

K nejčastěji využívaným metodám patří optické. Jedná se především o atomovou absorpční spektrometrii (AAS), optickou emisní a hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES, ICP-MS) a atomovou fluorescenční spektrometrii (AFS), která byla využita pro tuto bakalářskou práci (viz podkapitola 2.3). Dále se jedná o metody separační, jako je vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC) a plynová chromatografie (GC) [20]. Tyto metody jsou často spojovány s metodami optickými, např. vysokoúčinná kapalinová chromatografie s atomovou fluorescenční spektrometrií založená na generování hydridů (HPLC-HG-AFS) [21]. Nakonec jsou to i metody elektroanalytické, např. diferenční anodická rozpouštěcí voltampérometrie (DPASV) [20].

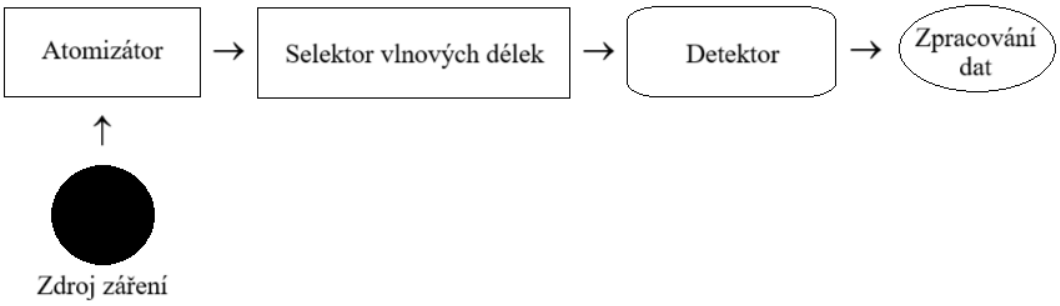
2.3 Atomová fluorescenční spektrometrie

Atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) je vysoce citlivá a selektivní analytická technika, patřící mezi spektrometrické metody. Využívá se k identifikaci a kvantifikaci prvků ve vzorcích na základě jejich charakteristického fluorescenčního záření.

Princip této metody je, že volné atomy v plynném stavu absorbují specifické elektromagnetické záření. Během tohoto procesu dochází k excitaci atomu. Z excitovaného stavu atom přechází zpět do nižších energetických stavů. Při tomto ději je přebytečná energie emitována fluorescenčním zářením, které je specifické pro každý prvek [22].

2.3.1 Instrumentace AFS

Na Obr. 2.1 je znázorněné jednoduché schéma uspořádání atomového fluorescenčního spektrometru.



Obr. 2.1 Schéma experimentálního uspořádání AFS

V AFS se zdroj primárního záření nachází nejčastěji v pravém úhlu od optické osy od atomizátoru k detektoru. Díky tomu není detekováno záření ze zdroje. Využívají se výbojky s dutou katodou (HCL), bezelektrodové výbojky (EDL), parní výbojky, avšak ty jsou dostupné pouze pro některé prvky, a tudíž nejsou univerzální. Dále lasery nebo výbojky s vysokou září (Superlampy®).

Atomizátor převádí prvek do plynného atomárního stavu. K atomizaci slouží plameny, např. v kombinacích vzduch-acetylen, oxid dusný-acetylen či pro těkavé sloučeniny nejčastěji difúzní argon-vodík. Také se využívají elektrotermické atomizátory, ICP, kruhové atomizátory – inertním plynem stíněné miniaturní difúzní argon-vodíkové plameny typu FIGS (*Flame in gas shield*) nebo křemenné atomizátory.

K výběru elektromagnetického záření vhodné vlnové délky slouží např. monochromátor, v levnějších spektrometrech častěji interferenční nebo multireflexní filtr. Detekčním zařízením bývají fotonásobiče s vysokou citlivostí zejména v UV oblasti a nízkým temným proudem. [22,23]

2.4 Generování těkavých sloučenin

Chemické generování par (CVG) je proces, kdy dochází k převedení netěkavé či polotěkavé sloučeniny na těkavou. Obvykle to jsou sloučeniny iontové, kovové nebo organokovové. Během tohoto generování je stanovovaný prvek z kapalného vzorku převeden na těkavou sloučeninu, která je lépe detekovatelná, protože přejde do plynné fáze účinněji než např. roztok vzorku při zmlžování. Navíc k atomizaci pak stačí dodat menší množství energie, protože není třeba sušit mokrý aerosol. [25].

2.4.1 Generování hydridů

Jednou z nejčastěji využívaných metod pro stanovení stopových množství antimonu je generování těkavých hydridů (HG). Vzniklý těkavý hydrid v plynné fázi je možno detekovat různými technikami, což je jednou z hlavních výhod. Mezi další patří např. oddělení stanovovaného prvku od matrice nebo možnost zakoncentrování v plynné fázi [26]. Jsou tři druhy generování těkavých hydridů: chemické (CHG), elektrochemické (EcHG) a UV-fotochemické (UV-PVG).

2.4.2 UV-fotochemické generování těkavých sloučenin

Principem je UV ozáření organické nízkomolekulární kyseliny (např. mravenčí, octové, propionové, malonové) za vzniku radikálů. Ty reagují s ionty stanovovaného prvku a vytváří těkavé sloučeniny, například hydridy, karbonyly. ethyly [27].

Výhodami oproti CHG jsou: (1) potřeba jen jedné čisté a stabilní organické látky; (2) metoda je ekologičtější, jelikož činidla a vedlejší produkty jsou relativně šetrné životnímu prostředí; (3) vysoké koncentrace některých prvků lze použít i bez předchozí separace, a další [28]. Lze aplikovat u mnoha prvků, a to u hydridotvorných prvků (As,

Bi, Sb, Se, Sn, Pb, Cd, Te), přechodných kovů (Ni, Co, Cu, Fe), ušlechtilých kovů (Ag, Au, Rh, Pd, Pt), nekovů (I, S) a také u Hg [29].

Experimentální uspořádání může být buď průtokové nebo dávkové. Základem obou aparatur je generátor těkavých sloučenin (fotoreaktor), avšak pro každé uspořádání je jiný.

Průtokové uspořádání

Peristaltickou pumpou je nasáván vzorek s přídavkem nízkomolekulární kyseliny do fotoreaktoru. Zde je složen nejčastěji z rtuťové výbojky, na jejíž povrch je namotána kapilára (teflonová nebo křemenná), jejímž vnitřkem proudí zmíněný roztok vzorku. Ve fotoreaktoru UV zářením dochází ke vzniku těkavých produktů stanovovaného analytu. Vznikají dvě fáze, které jsou v separátoru fází oddělovány. Kapalná je odváděna do odpadu, plynná fáze je unášena nosným plynem (především Ar) do atomizátoru.

Dávkové uspořádání

Fotoreaktor jsou zde reakční nádobky (skleněné nebo křemenné), do kterých je vnášen vzorek a roztok organické nízkomolekulární kyseliny. Zdroj UV-záření bývá přímo v nádobkách nebo z vnějšku. Reaktor zde má i jinou funkci než jen generování těkavých sloučenin, a slouží zároveň jako separátor fází. Následně jsou uvolněné těkavé produkty v plynném stavu opět unášeny nosným plynem do atomizátoru [30].

3 Experimentální část

3.1 Přístroje a materiály

Použité přístroje a materiál:

- atomový fluorescenční spektrometr PSA Millenium Excalibur (PS Analytical. UK), včetně peristaltického čerpadla
- Sb – Superlampa® (Photron, Austrálie)
- skleněný hydrostatický separátor fází s přepadem (PS Analytical UK)
- čerpací a spojovací hadičky (TYGON®, USA) o různých vnitřních průměrech
- digitální průtokoměry typu mass flow controller (Cole – Parmer, USA)
  - využívané k regulaci průtoku argonu a vodíku, rozsah 0–200 ml min^{-1}
- UV-fotochemický reaktor, nízkotlaká rtuťová UV výbojka (délka 610 mm, průměr 320 mm, 20 W, USHIO, Japonsko) s navinutou PTFE kapilárou o délce 2,5 m a průměru 1,6 mm (o.d.) x 1 mm (i.d.)
- teflonové těsnicí pásky (100% PTFE, 19 x 0,2 mm a 12 x 0,1 mm)
- dávkovací ventil 5020 (Rheodyne, USA) a PTFE smyčka 500 µl

3.2 Chemikálie a roztoky

Použité chemikálie a roztoky:

- deionizovaná voda ($MilliQ_{PLUS}$, Millipore, USA, měrný odpor 18,2 MΩcm)
- CH_3COOH (>99%) čistoty Suprapure (Merck, Německo)
- Sb_2O_3 (99,995%, Sigma-Aldrich, USA)
  - z pevného Sb_2O_3 byl připraven standardní roztok Sb^{3+}
  - navážka Sb_2O_3 byla rozpuštěna v 1M HCl v ultrazvukové lázni

– Sb_2O_5 (99,99%, Sigma-Aldrich, USA)
  - z pevného Sb_2O_5 byl připraven standardní roztok Sb^{5+}
  - navážka Sb_2O_5 byla rozpuštěna v čistém 46% NaOH (bez uhličitanů) v ultrazvukové lázni a následně doplněna 0,5M roztokem HCl
– nosný plyn – argon čistoty 4.8 (Linde, Česká republika)
– atomizační plyn – vodík čistoty 3.0 (Linde, Česká republika)
– sušicí plyn – dusík čistoty 4.0 (Linde, Česká republika)

Pro interferenční studii byly k přípravě roztoků využity tyto chemikálie:

– KI čistoty p.a. (Merck, Německo)
– KBr čistoty p.a. (Sigma-Alrich, USA)
– $K_2Cr_2O_7$ čistý (Lachema n.p. Brno, Česká republika)
– CH_3COOK čistoty č. (Lachema n.p. Brno, Česká republika)
– $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ čistoty p.a. (Lachema n.p. Brno, Česká republika)
– CH_3COONa čistoty p.a. (Merck, Německo)
– $(CH_3COO)_2Zn \cdot 2H_2O$ čistoty p.a. (Sigma-Alrich, USA)
– $(CH_3COO)_2Cd \cdot 2H_2O$ čistoty p.a. (Merck, Německo)
– Na_2CO_3 čistoty p.a. (Fluka, Německo)
– CH_3OH čistoty zv.č. (Sigma-Alrich, USA)
– C_2H_5OH čistoty ch.č. (Fisher Scientific, Belgie)
– C_2H_3N čistoty zv.č. (Fisher Scientific, Belgie)
– C_2H_6OS čistoty p.a. (Sigma-Alrich, USA)
– $C_3H_7NO_2S \cdot HCl \cdot H_2O$ čistoty č. (Sigma-Alrich, USA)

Pro přípravu zásobních roztoků k interferenční studii byly navážky příslušných chemikálií rozpuštěny v deionizované vodě. Pracovní roztoky interferentů byly ředěny 35%$_{obj}$ kyselinou octovou.

3.3 Aparatura pro UV – fotochemické generování

Roztok 35%$_{obj}$ kyseliny octové byl do aparatury pro UV–fotochemické generování nasáván peristaltickou pumpou. Roztok vzorku antimonu byl dávkován do proudu 35%$_{obj}$ kyseliny octové s průtokem 2,5 ml min^{-1} dávkovacím ventilem. Nosný plyn (argon) byl přiváděn za dávkovací ventil i peristaltické čerpadlo průtokem 140 ml min^{-1}. V UV-reaktoru vznikaly těkavé sloučeniny, které byly unášeny nosným plynem do separátoru fází, kde docházelo k oddělování plynné a kapalné fáze. Kapalná fáze byla odváděna do odpadu. Plynná fáze společně s proudem vodíku o průtoku 70 ml min^{-1} putovala do atomizátoru. Atomizace byla prováděna pomocí argon-vodíkového miniaturního difuzního plamene (MDF). K detekci byl použit atomový fluorescenční spektrometr (AFS), kde zdrojem primárního záření byla Sb Superlampa® (217,6 nm; 17,5 mA primární a 15,0 mA zesilující proud). Jako sušicí plyn byl použit dusík, který obtékal protisměrně kapiláru z Nafionu®. Průtok sušicího plynu byl řízen automaticky AFS na 2,5 l min^{-1}.

3.4 Optimální podmínky

Optimální podmínky pro experimenty byly převzaty z bakalářské práce Dominiky Adámkové [31]. Podmínky měření jsou uvedeny v Tab. 3.1.

Tab. 3.1 Optimální podmínky pro stanovení antimonu pomocí UV – PVG – AFS

Parametr	Optimální hodnoty
průtoková rychlost Ar (ml min^{-1})	140
průtoková rychlost H_2 (ml min^{-1})	70
délka reakční cívky (m)	2,5
koncentrace CH_3COOH (‰$_{obj}$)	35
průtoková rychlost kapaliny (ml min^{-1})	2,5
dávkovaný objem vzorku (ml)	0,5

3.5 Statistické vyhodnocení

Každé měření bylo opakováno přinejmenším třikrát. Naměřená data byla následně statisticky zpracována. K určení střední hodnoty byl využit aritmetický průměr. Pro výpočet směrodatné odchylky výběru byl použit následující vzorec:

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

, kde n je počet měření, x_i je naměřená hodnota a $\bar{x}$ je aritmetický průměr hodnot.

V grafech jsou odhady střední hodnoty zobrazeny body a směrodatné odchylky chybovými úsečkami.

Dále byla vypočtena relativní směrodatná odchylka (RSD):

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

, kde s je směrodatná odchylka a $\bar{x}$ je aritmetický průměr hodnot.

Mez detekce (LOD, *limit of detection*) je nejnižší koncentrace analytu, kterou lze

danou metodou zaznamenat, a mez stanovitelnosti (LOQ, *limit of quantification*) je nejnižší koncentrací analytu, kterou lze danou metodou stanovit na určité hladině spolehlivosti. Byly vypočteny dle následujících vzorců:

$$\mathrm{LOD} = 3 \cdot s_c$$

$$\mathrm{LOQ} = 10 \cdot s_c$$

, kde s_c je směrodatná odchylka koncentrace získané přepočítáním směrodatné odchylky odezvy přes rovnici příslušné kalibrace.

3.6 Postup interferenční studie

Tato bakalářská práce navazuje na bakalářskou [32] a diplomovou práci [31] Dominiky Adámkové a dále na bakalářské práce Anety Kračmarové [33] a Adély Klečkové [34]. Chemická individua pro tuto studii byla vybrána dle odborné literatury jako doplněk zmiňovaných prací. Jedná se o anorganické kationty: Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Na^{+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}; o anorganické anionty: Br^{-}, $Cr_2O_7^{2-}$, I^{-}, CO_3^{2-} a o organické látky: acetonitril, methanol, ethanol, 2-merkaptoethanol a L-cystein. Podmínky měření byly opět použity z Tab. 3.1.

Zásobní roztoky interferentů byly připravovány tak, že byla navážena vypočtená navážka pevného standardu, která byla rozpuštěna v deionizované vodě v odměrné baňce. U organických látek (krom L-cysteinu, pevná látka) se jednalo o kapaliny, tudíž byl vypočtený objem odpipetován a následně rozpuštěn v deionizované vodě v odměrné baňce. Z takto připravených zásobních roztoků byly dále ředěny pracovní roztoky pro interferenční měření. Pro Ni^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, 2-merkaptoethanol, methanol, ethanol a L-cystein byly připraveny roztoky o koncentracích 1, 2, 5, 10, 20, 50, 500, 1 000 $\mu g\ l^{-1}$, pro Zn^{2+}, Na^{+}, Cd^{2+}, Cr^{3+}, Br^{-}, $Cr_2O_7^{2-}$, I^{-} a CO_3^{2-} o koncentracích 5, 50, 500,

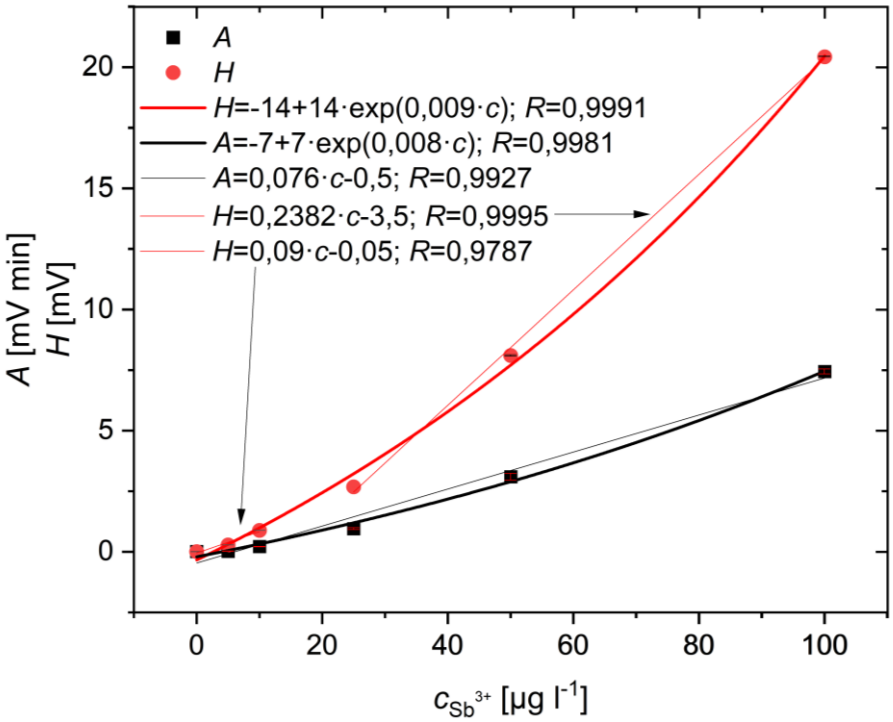
5 000 μg l^{-1}. A pro acetonitril byly připraveny vzorky o koncentracích 1, 2, 5, 10, 20, 50, 500, 1 000, 5 000, 1 000, 10 000 μg l^{-1}, 0,05 %, 0,1 %, 0,5 %, 1 %, 5 %, 10 % a 50 %. Koncentrace Sb^{3+} nebo Sb^{5+} byla ve všech vzorcích pro interferenční měření 50 μg l^{-1}. Všechny roztoky vzorků pro interferenční měření byly ředěny 35‰$_{obj}$ CH_3COOH.

Před vzorkem s interferentem byl vždy proměřen roztok vzorku iontů Sb^{3+} nebo Sb^{5+} o koncentraci 50 μg l^{-1} bez interferentu. Následně byl změřen roztok vzorku obsahující interferent a poté opět roztok obsahující pouze ionty Sb^{3+} nebo Sb^{5+}. Měření probíhalo vždy od nejnižší k nejvyšší koncentraci interferentu. Každý roztok byl proměřen třikrát. Na konci měření jednotlivých interferentů byl proměřen opět roztok vzorku bez interferentu pro ověření, zda nedošlo ke kontaminaci/modifikaci aparatury. Všechna naměřená data byla zapisována, vyhodnocována a statisticky zpracována v programu Microsoft Excel nebo Microcal OriginPro.

4 Výsledky a diskuse

4.1 Kalibrační závislosti

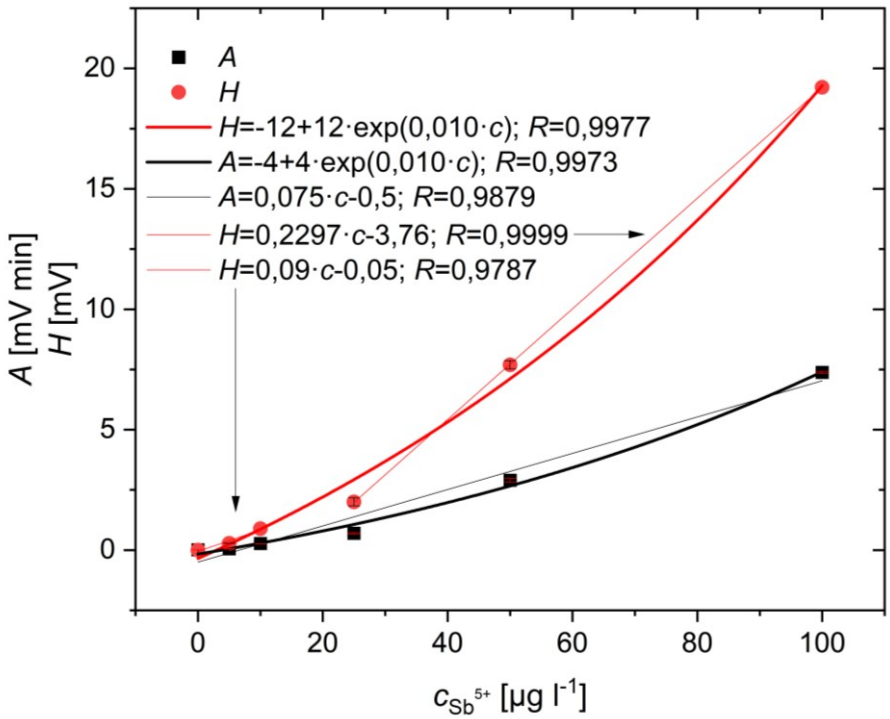
Nejprve bylo potřeba zjistit, jaké koncentrace iontů Sb^{3+} a Sb^{5+} budou optimální pro následné interferenční měření. Byly proto ze zásobních roztoků připraveny kalibrační roztoky v 35‰$_{obj}$ CH_3COOH o koncentracích 0, 5, 10, 25, 50 a 100 μg l^{-1}. Měření probíhalo za podmínek uvedených v Tab. 3.1. Naměřená data byla statisticky zpracována a následně z nich byly sestaveny kalibrační závislosti, a to plochy píku na koncentraci a výšky píku na koncentraci iontů Sb^{3+} a Sb^{5+}. Tyto kalibrační závislosti jsou vyobrazeny pro Sb^{3+} na Obr. 4.1 a pro Sb^{5+} na Obr. 4.2.



Obr. 4.1 Kalibrační závislost Sb^{3+} z ploch (A) a výšek (H) píků. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

Z Obr. 4.1 je vidno, že kalibrační závislost v celém rozsahu koncentrací nemá průběh lineární, ale spíše exponenciální, což u AFS není neobvyklé. Proto byly experimentální body proloženy jak exponenciálně, tak i lineárně. U závislosti výšek

píku na koncentraci byly jednou přímkou lineárně proloženy body pro koncentrace 0, 5 a 10 μg l^{-1} a druhou body pro 25, 50 a 100 μg l^{-1}. U závislosti ploch píků na koncentraci byly proloženy všechny body kalibrace jedinou přímkou. Pro interferenční studie byla zvolena koncentrace Sb^{3+} 50 μg l^{-1}, protože již poskytovala dostatečnou odezvu jak v případě plochy, tak i výšky píku.



Obr. 4.2 Kalibrační závislost Sb^{5+} z ploch (A) a výšek (H) píků. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

Kalibrace na Obr. 4.2 má velmi obdobný průběh jako na Obr. 4.1, tedy kalibrační závislosti jsou spíše exponenciální než-li lineární. Opět ale byly body proloženy jak exponenciálně, tak lineárně. U závislosti výšek píků na koncentraci Sb^{5+} byly přímkami proloženy zvlášť body pro koncentrace 0, 5 a 10 μg l^{-1} a zvlášť body pro 25, 50 a 100 μg l^{-1}. U závislosti ploch píků na koncentraci byly opět proloženy lineárně všechny body najednou. Pro interferenční studie byla opět zvolena koncentrace Sb^{5+} 50 μg l^{-1}.

Z kalibračních závislostí třímocného i pětimocného antimonu byly vypočteny základní charakteristiky stanovení, které jsou shrnuty v Tab. 4.1.

Tabulka 4.1 Charakteristiky stanovení Sb^{3+} a Sb^{5+}

	Sb^{3+}		**Sb^{5+}**	
veličina, jednotka	plocha	výška	plocha	výška
LOD, $\mu g\ l^{-1}$	3,7	1,9	3,6	2,0
LOQ, $\mu g\ l^{-1}$	12	6,3	12	6,7
LDR, $\mu g\ l^{-1}$	12-100	6,3-100	12-100	6,7-100
RSD, %	4,5	0,4	2,6	2,3
citlivost, $l\ mg^{-1}\ min$, $l\ mg^{-1}$	0,076	0,2382	0,075	0,2297
korelační koeficient	0,9927	0,9995	0,9879	0,9999

Na základě uvedených hodnot je možné konstatovat, že vyhodnocování výšek píků se vyznačuje vyšší citlivostí kalibrace a díky tomu lze dosáhnout nižších mezí detekce a stanovitelnosti. Rovněž přesnost se zdá být lepší, porovnáme-li hodnoty relativních směrodatných odchylek. Na druhou stranu, tento exponenciální průběh kalibrace je u výšek píků patrnější, což může být při rutinním použití podstatná komplikace. Při zmíněném rozdělení kalibrace na dva úseky, které lze s ohledem na uvedené koeficienty korelace považovat přibližně za mající přímkový charakter, je totiž citlivost kalibrace z výšek píků u vyšších koncentrací asi dvaapůlkrát vyšší než pro koncentrace analytu blízké LOD a LOQ.

Horní hranicí LDR v této bakalářské práci je 100 $\mu g\ l^{-1}$, jelikož je to nejvyšší použitá koncentrace v modelových roztocích standardů antimonu pro kalibraci. Díky bakalářské práci Anety Kračmarové [33] se stejnou instrumentací však víme, že kalibrace jsou lineární u Sb^{3+} do 350 $\mu g\ l^{-1}$ a u Sb^{5+} až do 750 $\mu g\ l^{-1}$.

4.2 Interferenční studie

Podstatným zaměřením této bakalářské práce byl vliv vybraných chemických individuí na stanovení Sb^{5+}, u některých i na stanovení Sb^{3+}, pomocí metody UV-PVG-AFS.

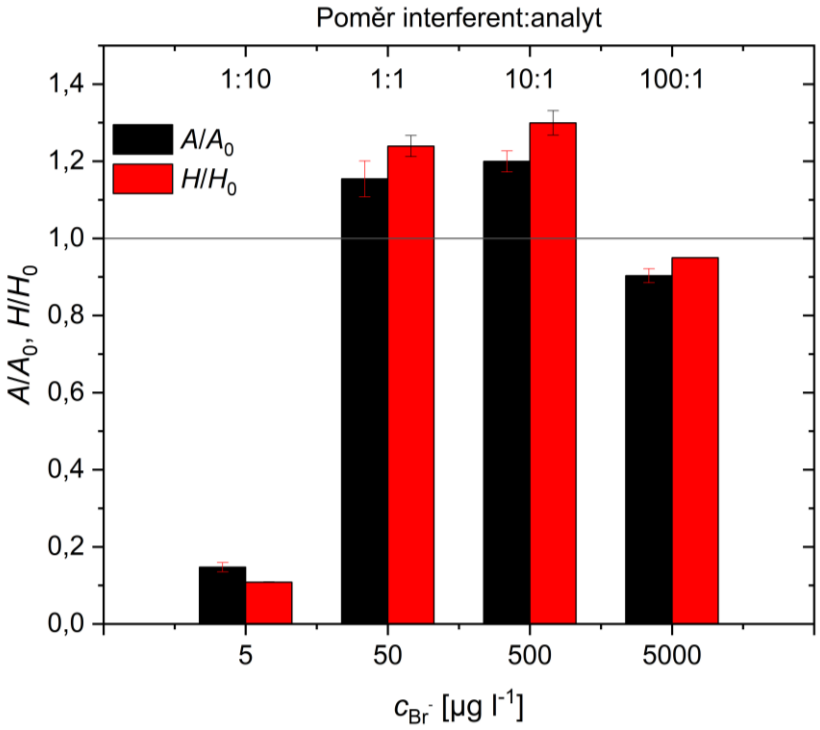
4.2.1 Anorganické anionty

Pro interferenční studii byly vybrány anorganické anionty Br^{-}, $Cr_2O_7^{2-}$, I^{-} a CO_3^{2-}.

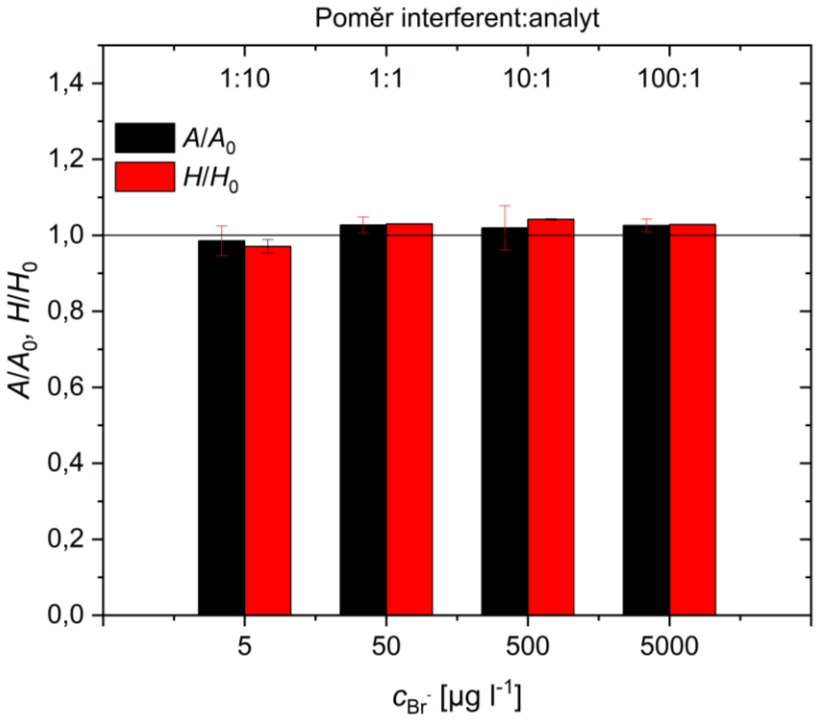
Bromidový anion

Již u koncentrace 5 μg l^{-1} bromidových aniontů došlo ke snížení odezvy Sb^{3+} o více než 80 %, jak znázorňuje Obr. 4.3. Na druhou stranu vyšší obsahy Br^{-} již výšku ani plochu píků neovlivňovaly tolik. Dokonce při desetinásobné koncentraci Br^{-} došlo k mírnému zvýšení odezvy. Všechny popsané trendy jsou patrnější u výšek píku než u ploch. Odborná literatura neposkytuje žádné vodítko k vysvětlení pozorovaných skutečností (výsledků).

Narozdíl od trojmocného antimonu, odezva pětimocného antimonu nebyla bromidovými anionty podstatně ovlivněna, viz Obr. 4.4.



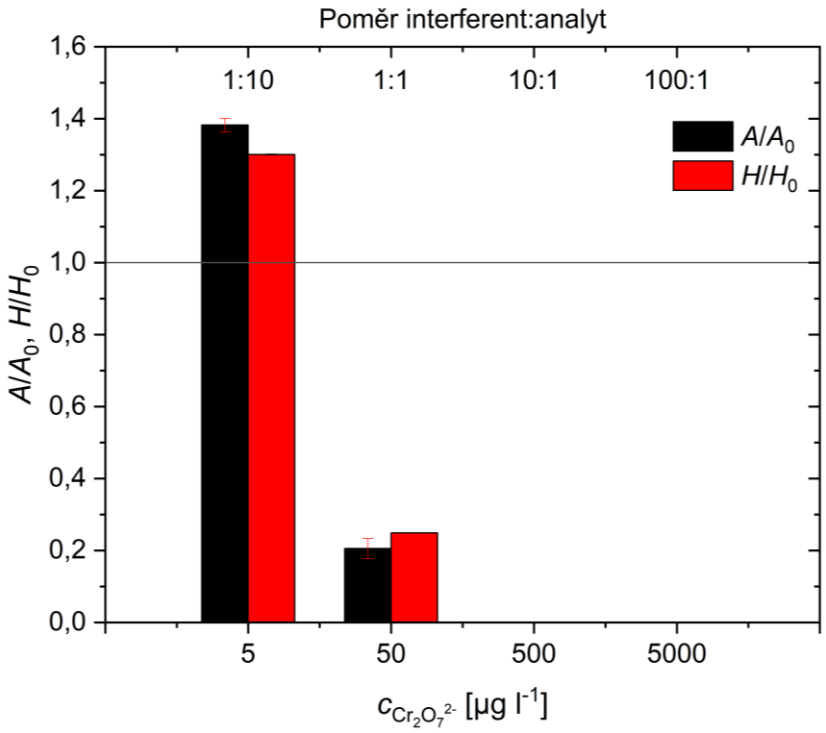
Obr. 4.3 Vliv Br^- na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{3+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.



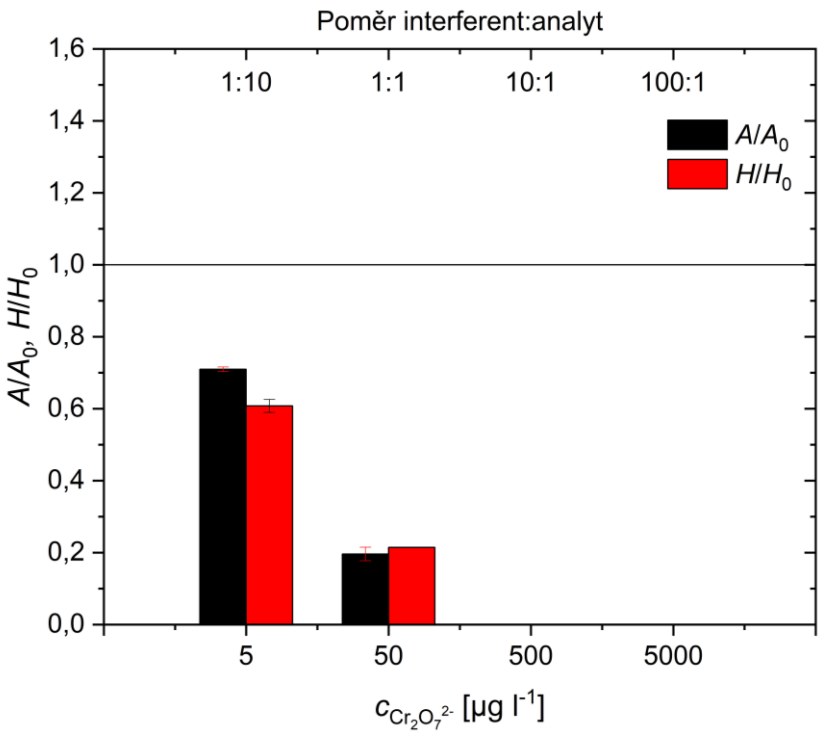
Obr. 4.4 Vliv Br^- na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

Dichromanový anion

Na Obr 4.5 a Obr 4.6 je znázorněn vliv $Cr_2O_7^{2-}$ na stanovení Sb^{3+} a Sb^{5+}. Trend vypadá obdobně, až na poměr koncentrace 1:10 (Cr_2O^{2-}:Sb^{3+}/Sb^{+5}). V případě třímocného antimonu se citlivost stanovení zvyšuje. V případě výšky píku se signál zvyšuje o 30 % a v případě plochy píku až o 40 %. U pětimocného antimonu je to opačně, tedy dochází ke snížení citlivosti. U výšky píku dochází ke snížení signálu o 40 % a u plochy píku o 30 %. Pokles signálu u koncentrace v poměru 1:1 ($Cr_2O_7^{2-}$:Sb^{3+}/Sb^{+5}) je u třímocného i pětimocného antimonu totožný, pokles je na 20 % původní výšky píků, o trochu více než 20 % u plochy píků. U vyšších koncentrací došlo k úplnému vymizení odezvy jak u třímocného, tak pětimocného antimonu.



Obr. 4.5 Vliv $Cr_2O_7^{2-}$ na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{3+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

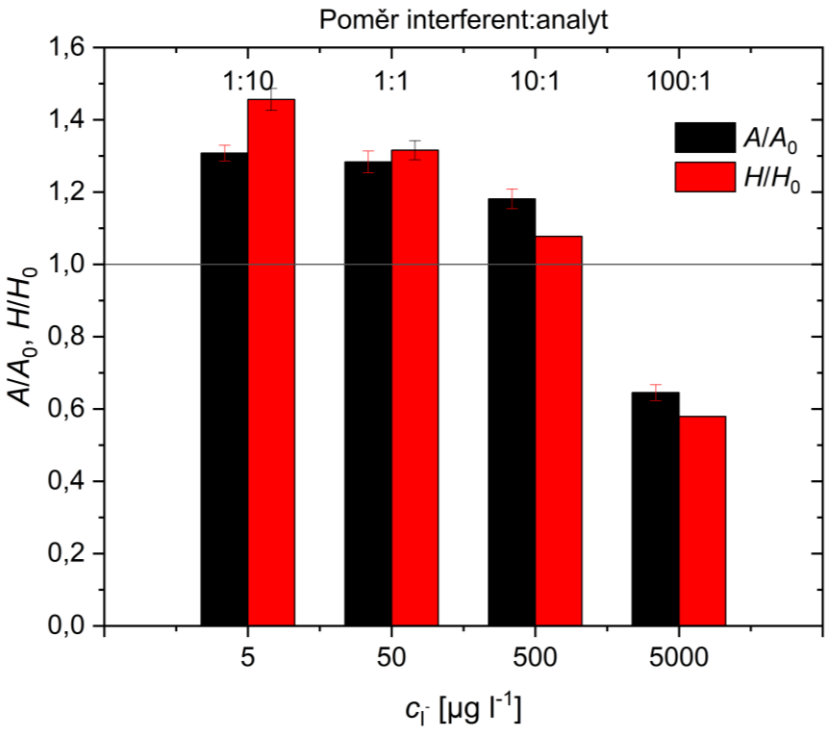


Obr. 4.6 Vliv $Cr_2O_7^{2-}$ na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

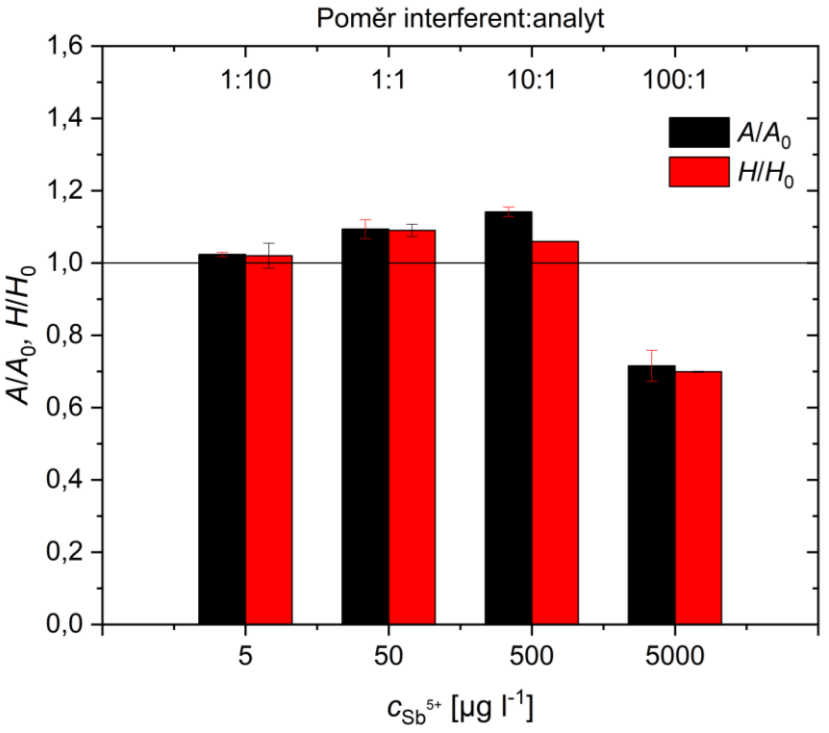
Jodidový anion

Přítomnost jodidového aniontu o koncentraci menší než desítinásobné oproti analytu opět způsobila nárůst jak výšek, tak ploch píků Sb^{3+}. Další navyšování koncentrace I^- vedlo ke snížení odezvy o 40 %. Závislost na Obr. 4.7 je monotónní a má pouze sestupnou tendenci.

Obdobný trend je patrný i z Obr. 4.8 pro pětimocný antimon, avšak interference I^- je menšího rozsahu, přičemž práh negativního vlivu je pro obě mocenství stejný. Narozdíl od předchozí závislosti je zde patrné maximum pro desetinásobné množství interferentu ku analytu.



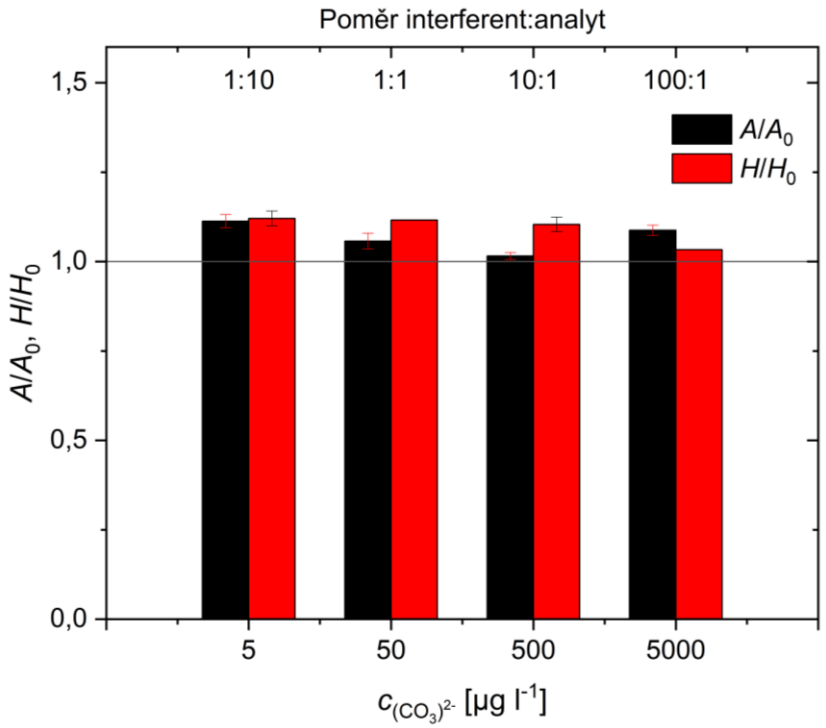
Obr. 4.7 Vliv I^- na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{3+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.



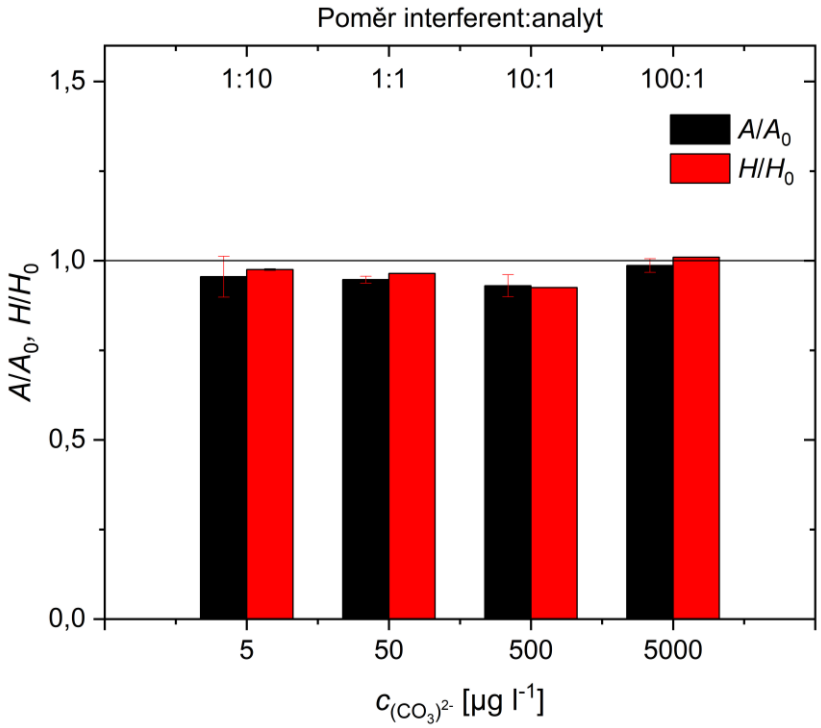
Obr. 4.8 Vliv I^- na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

Uhličitanový anion

Jak je vidět z Obr. 4.9 a Obr. 4.10, uhličitanový anion ovlivňuje odezvy Sb^{3+} i Sb^{5+} minimálně, ačkoliv u trojmocného antimonu dochází k nepatrnému zvýšení a u pětimocného k lehkému snížení výšek i ploch píků. Práh negativní interference se ani při stonásobném nadbytku interferentu nad analytem nepodařilo nalézt.



Obr. 4.9 Vliv CO_3^{2-} na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{3+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.



Obr. 4.10 Vliv CO_3^{2-} na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

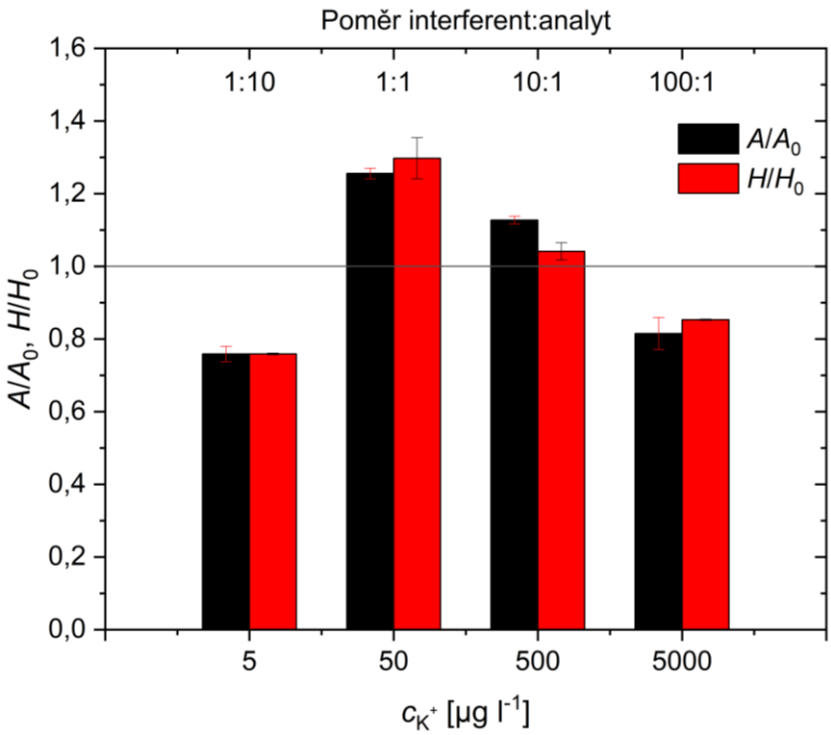
4.2.2 Anorganické kationty

Pro interferenční studii byly vybrány anorganické kationty K^+, Cr^{3+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Na^+ a Zn^{2+}.

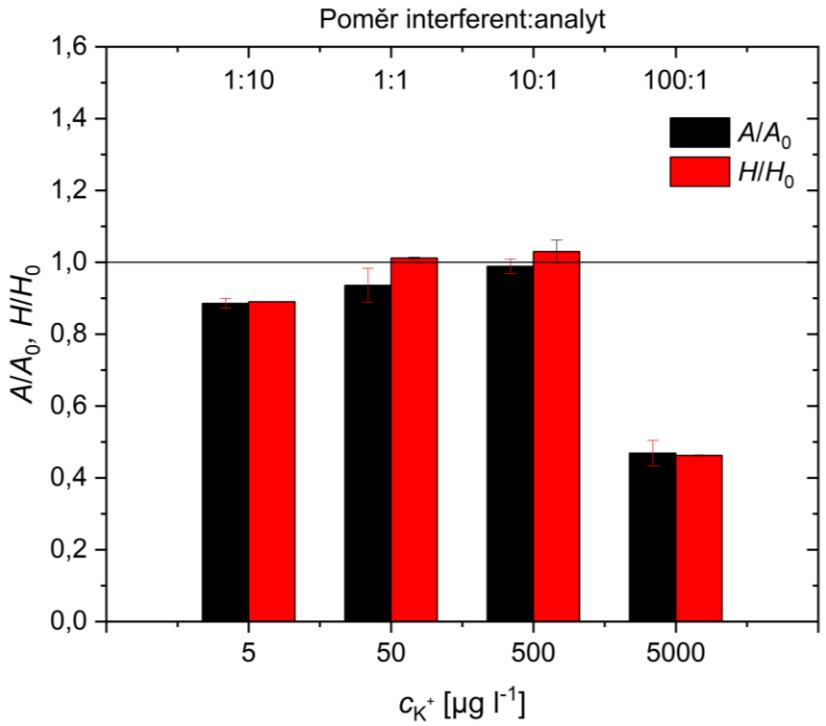
Draselný kation

Vliv K^+ na stanovení Sb^{3+} (Obr. 4.11) je pozorovatelný již od nejnižší koncentrace interferentu, kdy se snížil signál přibližně o 25 %. Následně se zvyšující se koncentrací byl zaznamenán naopak nárůst signálu. V poměru 1:1 (K^+:Sb^{3+}) narostl signál o 30 % pro plochu, o něco více pro výšku píku. Menší nárust byl pak sledován u poměru 10:1 (K^+:Sb^{3+}), kdy výška píku stoupla jen o 10 % a plocha píku o 20 %. U nejvyšší koncentrace se signál opět snížil, a to o 10 % pro výšku píku a o něco více pro plochu píku.

Pro pětimocný antimon je trend podobný. Prvotní pokles je ale o trochu menší, a to na 90 % původní hodnoty, jak ukazuje Obr. 4.12. U stejné koncentrace draselného kationtu a jeho desetinásobného nadbytku nad Sb^{5+} je jeho vliv skoro zanedbatelný, jelikož pokles není větší než 10 %. Avšak u stonásobné koncentrace interferentu signál klesá na necelých 50 % původní hodnoty.



Obr. 4.11 Vliv K^+ na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{3+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

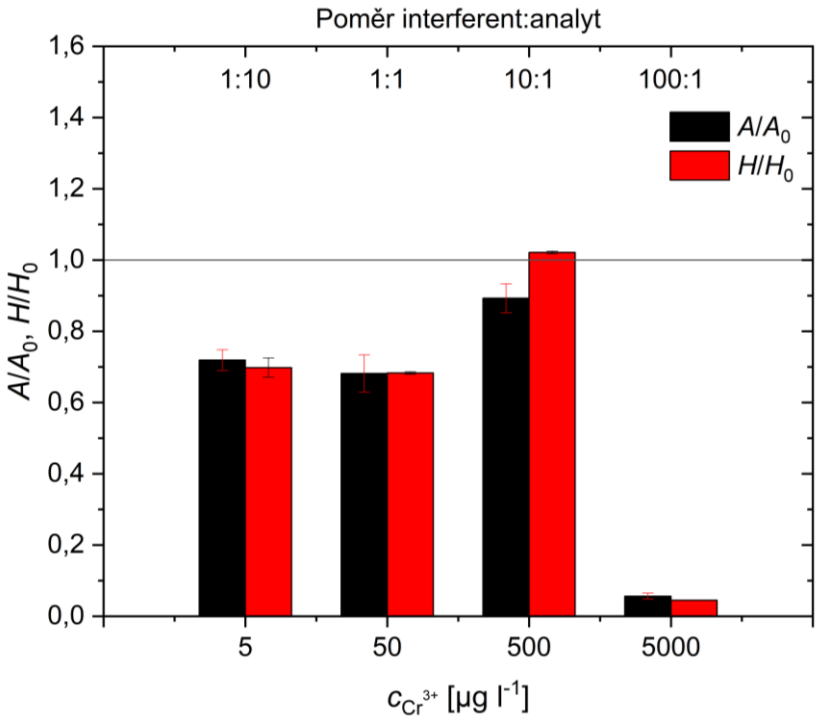


Obr. 4.12 Vliv K^+ na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

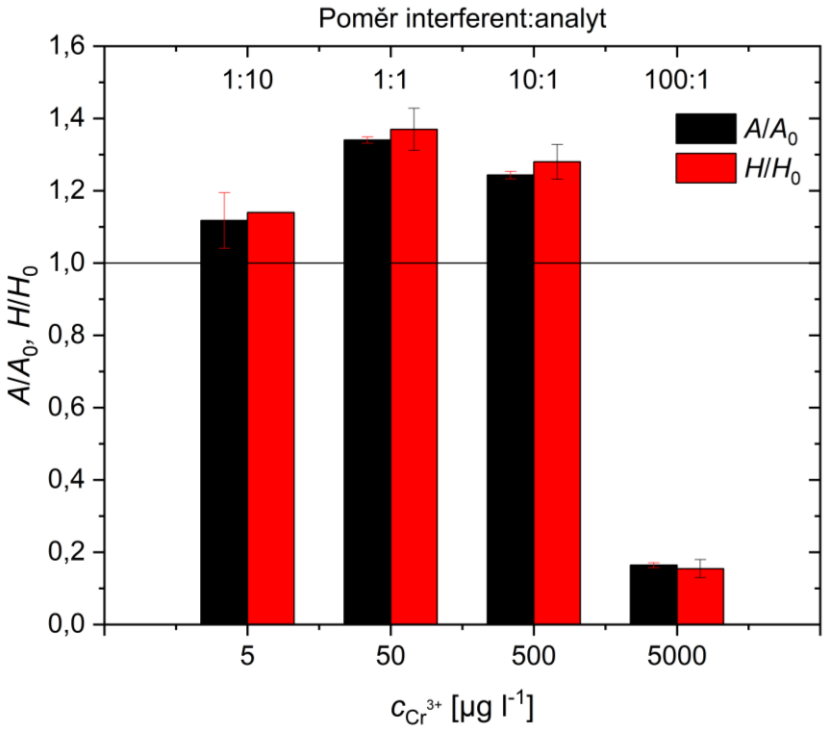
Chromitý kation

Výrazné ovlivnění stanovení třímocného antimonu bylo při stonásobné koncentraci Cr^{3+}, kdy odezva klesla více jak o 90 %, což je vyobrazeno na Obr. 4.13. Koncentrace chromitého kationtu 5 a 50 µg l^{-1} odezvu také snížily, ale ne tak markantně, pouze o 30 %. U koncentrace interferentu 500 µg l^{-1} byl signál pro výšku píku ovlivněn zanedbatelně a pro plochu píku signál klesl o 10 %.

Vliv Cr^{3+} na stanovení pětimocného antimonu byl obdobný pouze u stonásobné koncentrace, odezva poklesla o nepatrně méně, a to o 80 %. U nižších koncentrací došlo naopak ke zlepšení signálu. Nejvíce o 40 % u koncentrace 50 µg l^{-1} chromitých kationtů, jak je vidět na Obr. 4.14.



Obr. 4.13 Vliv Cr^{3+} na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

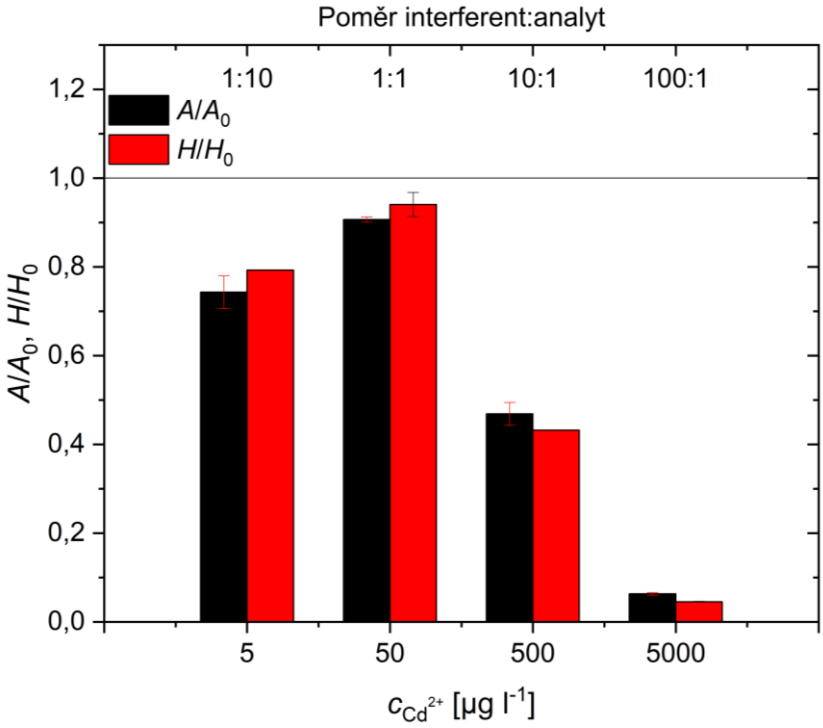


Obr. 4.14 Vliv Cr^{3+} na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

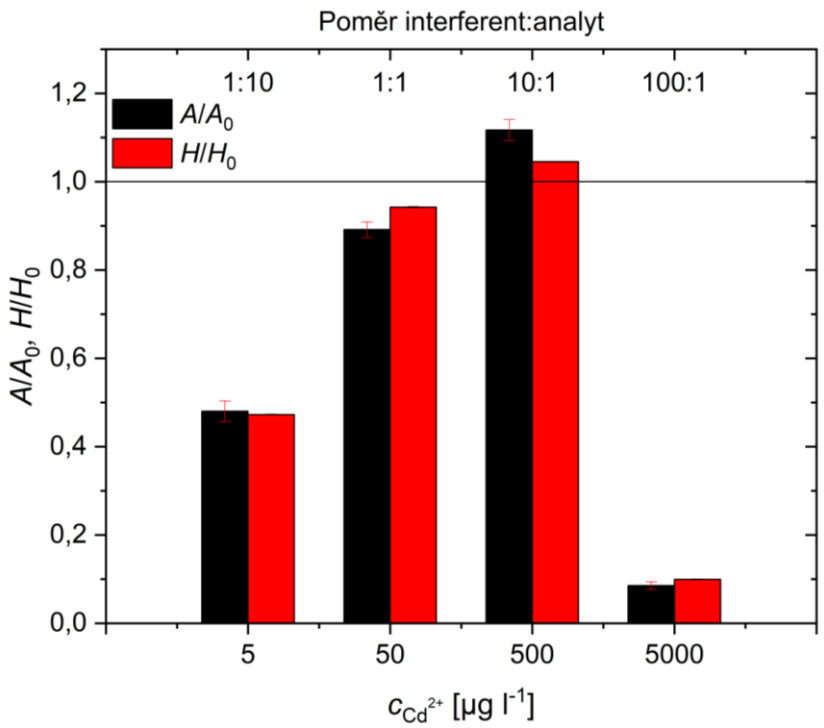
Kademnatý kation

Při stanovení Sb^{3+} s interferentem Cd^{2+} došlo již u nejnižší koncentrace ke snížení odezvy o 20 % pro výšku a o přibližně 25 % pro plochu píku. K menšímu poklesu odezvy došlo u poměru 1:1 (Cd^{2+}:Sb^{3+}). Výška píku se snížila o cca 5 % a plocha se snížila o 10 %. Dále se signál snižoval. K největšímu poklesu došlo v poměru 100:1, kdy snížení bylo o více jak 90 %. Zde se naopak více snížila výška než plocha píku, jak je vykresleno na Obr. 4.15.

Pro stanovení pětimocného antimonu je odezva s nejnižší koncentrací interferentu nižší, něž u třímocného. Jak je vidět na Obr. 4.16, při koncentraci v poměru 1:10 odezva klesá o 50 %. Rozdílem u Sb^{5+} je také od Sb^{3+} nepatrně zvýšená odezva v poměru 10:1. Avšak zvýšení je nepatrné, přibližně o 10 % pro plochu píku. Stonásobný nadbytek kademnatých iontů nad antimoničnými vedl opět ke snížení odezvy na necelých 10 % původní hodnoty, což je srovnatelné s vlivem tohoto interferentu na ionty antimonité.



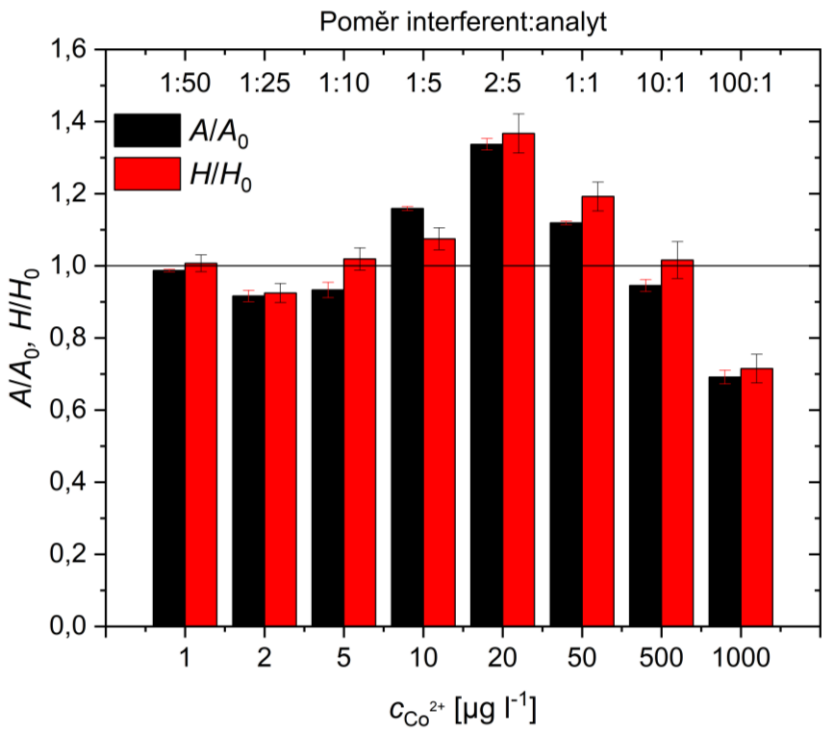
Obr. 4.15 Vliv Cd^{2+} na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{3+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.



Obr. 4.16 Vliv Cd^{2+} na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

Kobaltnatý kation

U pozorování vlivu Co^{2+} na stanovení Sb^{5+} můžeme vidět na Obr. 4.17 zvýšení plochy píku při koncentraci 10 µg l^{-1} o necelých 20 %. Při dalším zvýšení koncentrace interferentu na 20 µg l^{-1} stoupl signál o 40 %, nyní o trochu více u výšky píku. V této koncentraci je patrné maximum získané závislosti. Následně se zvyšující se koncentrací dochází ke snižování odezvy. U nejvyšší koncentrace Co^{2+} klesla odezva o 30 %.

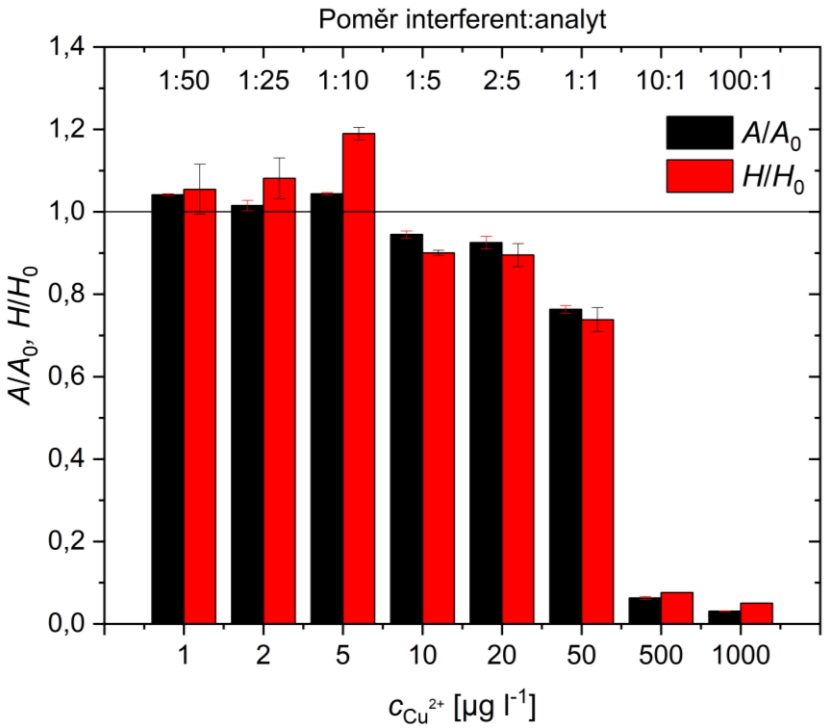


Obr. 4.17 Vliv Co^{2+} na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

V článku zabývajícím se stanovením Sb metodou fotochemického generování par s atomovou fluorescenční spektrometrií využívali kobaltnaté ionty o koncentraci 5 000 µg l^{-1} ke zvýšení účinnosti generování [35]. Zkoumaný rozsah koncentrací Co^{2+} byl 0, 1 000, 2 000, 3 000 a 5 000, 10 000, 20 000 a 40 000 µg l^{-1}. Dále měřený roztok obsahoval vždy 50 µg l^{-1} Sb, 10%$_{obj}$ kyselinu mravenčí a 20%$_{obj}$ kyselinu octovou. Nejvyšší signál byl pozorován právě u koncentrace Co^{2+} 5 000 µg l^{-1}, poté se signál snižoval. V této studii je maximum závislosti při koncentraci Co^{2+} 20 µg l^{-1} a taktéž se po něm signál pouze snižuje, avšak v reakčním médiu nebylo použito takové směsi kyselin, jakou popisuje zmíněný článek.

Měďnatý kation

Obr. 4.18 ukazuje vliv měďnatých kationtů na stanovení Sb^{5+}. Do koncentrace 5 μg l^{-1} je zaznamenán pozitivní vliv Cu^{2+}, a to hlavně pro výšky píků. Výška píku při koncentraci 5 μg l^{-1} stoupla o 20 %. Následně při zvýšení koncentrace interferentu se odezva začala snižovat. Větší pokles byl zaznamenán při koncentraci 50 μg l^{-1} na 75 %. Razantní snížení odezvy proběhlo u koncentrace 500 μg l^{-1} měďnatých kationtů a to na 10 % původní hodnoty. Při dalším zvýšení koncentrace interferentu proběhl pokles signálu až na 5 %.



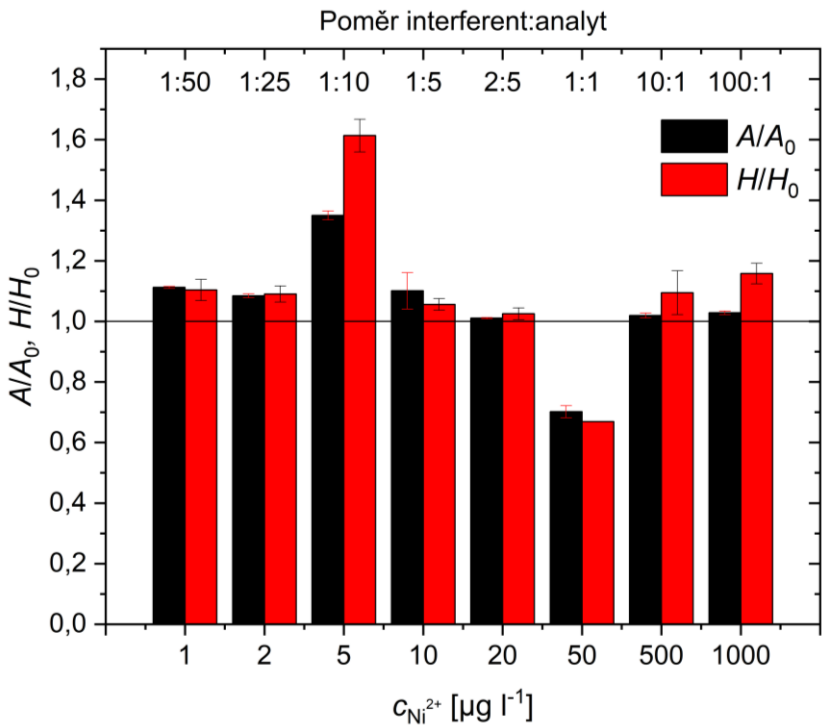
Obr. 4.18 Vliv Cu^{2+} na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 μg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

Jelikož o interferencích při stanovení antimonu pomocí UV-PVG není v odborné literatuře dostatek informací, je možné pouze srovnání s interferencemi měďnatých iontů při chemickém generování. Studie zabývající se interferencí Cu^{2+} na stanovení Sb

metodou CHG-AAS nezaznamenala v přítomnosti HCl a redukčního činidla $NaBH_4$ žádné ovlivnění, což naznačuje významnou odlišnost v mechanismech chemického a UV-fotochemického generování těkavých sloučenin [36].

Nikelnatý kation

Při zkoumání vlivu Ni^{2+} na stanovení Sb^{5+} (Obr. 4.19) byl zaznamenán nárůst skoro 40 % v případě plochy píku a 60 % v případě výšky píku u vzorku s koncentrací nikelnatého kationtu 5 μg l^{-1}. Naopak u koncentrace interferentu 50 μg l^{-1} došlo ke snížení odezvy na 70 %. Ostatní koncentrace nikelnatého kationtu ovlivnily stanovení pětimocného antimonu navýšením odezvy maximálně o necelých 20 %.



Obr. 4.19 Vliv Ni^{2+} na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 μg l^{-1}. Experimentální podmínky viz. Tab. 3.1.

Obdobně jako v případě vlivu měďnatých iontů je možné pouze srovnání s interferencemi nikelnatých iontů při chemickém generování. Očekávání, že by

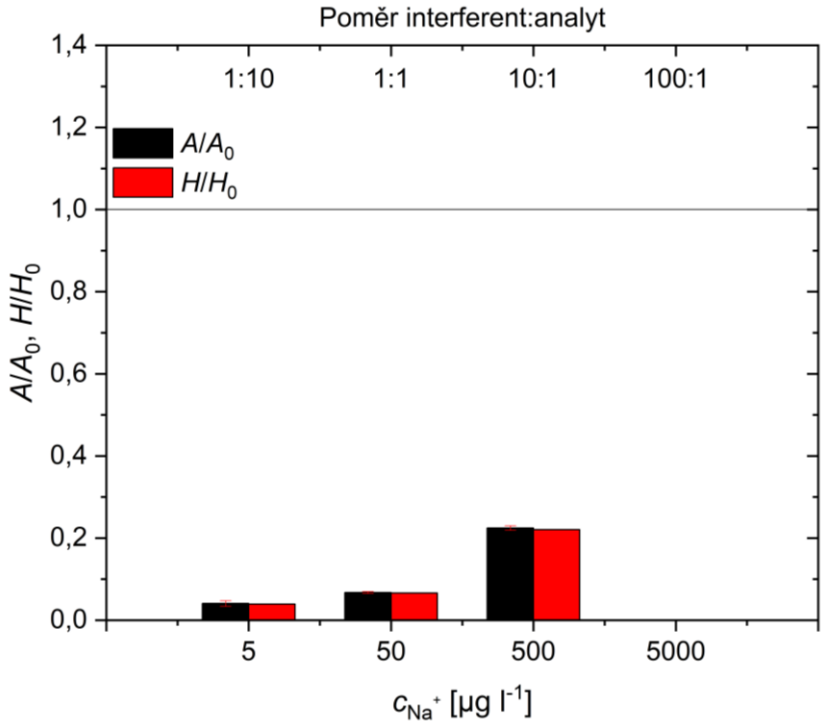
fungoval Ni^{2+} při stanovení Sb jako úspěšný modifikátor tak, jak v případě generování hydridů a prekoncentrace in-situ v grafitové trubici AAS, se však nepotvrdila [37].

Sodný kation

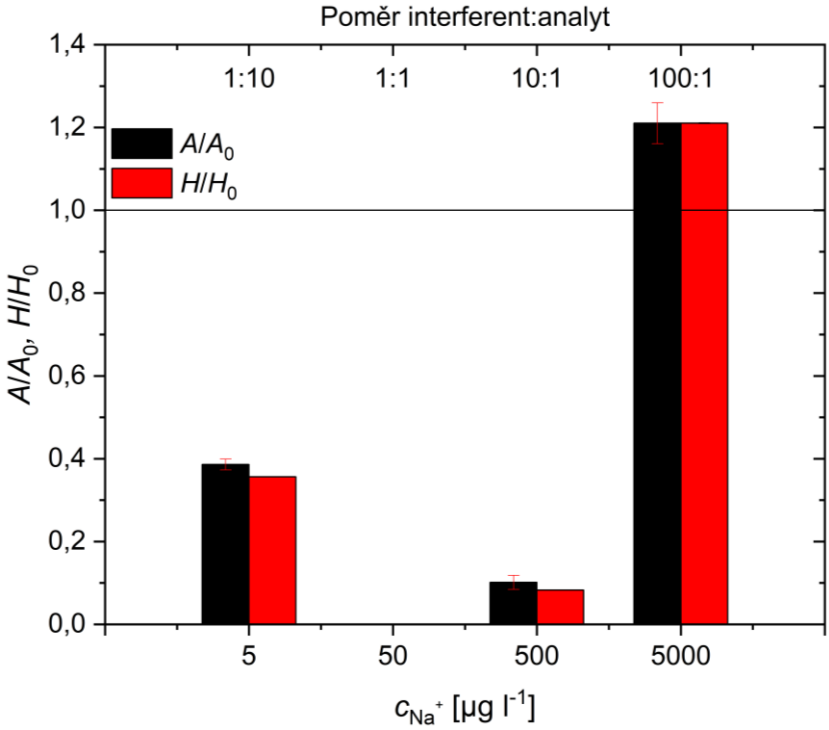
Narozdíl od publikovaných informací [38] o interferencích při stanovení antimonu, u použitého způsobu stanovení Sb^{3+} i Sb^{5+} sodné ionty interferují významně. Překvapivý je i rozdíl získaných závislostí pro draselné a sodné ionty.

V přítomnosti Na^{+} (10:1) bylo dosaženo nejvýše cirka 20% odezvy Sb^{3+} oproti původnímu roztoku bez sodných kationtů. Jak je vidět z Obr. 4.20, u ostatních poměrů (větších i menších koncentrací Na^{+}) vůči analytu byly píky ještě menší nebo žádné. Toto zatím žádná studie nepopisovala. Jelikož je UV – fotochemické generování těkavých sloučenin závislé na pH roztoku nebyly sodné ionty přidávány v podobě NaOH, ale CH_3COONa. Vliv pH na účinnost generování je i přes to možný, neboť pH modelového vzorku bez interferentu bylo 1,6 a s interferentem 1,9, to však nevysvětluje celý průběh této závislosti, ani té na Obr. 4.21 pro pětimocný antimon.

Na^{+} měly na stanovení pětimocného antimonu nečekaný vliv. Stonásobná koncentrace interferentu zvýšila citlivosti o 20 %. U nižších poměrů koncentrací sodných kationtů vůči analytu (1:10, 10:1) byla citlivost oproti původnímu roztoku bez Na^{+} snížena nebo dokonce byla potlačena úplně (1:1). Z důvodu nedostatečných informací v odborné literatuře je obtížné získané závislosti diskutovat a porovnat s jinými.



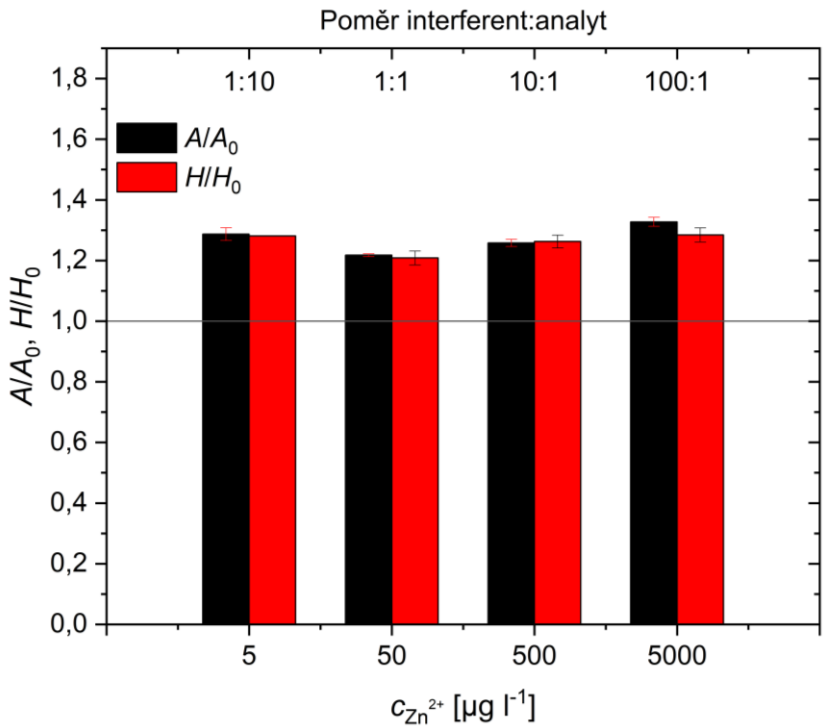
Obr. 4.20 Vliv Na^+ na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{3+} o koncentraci 50 μg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.



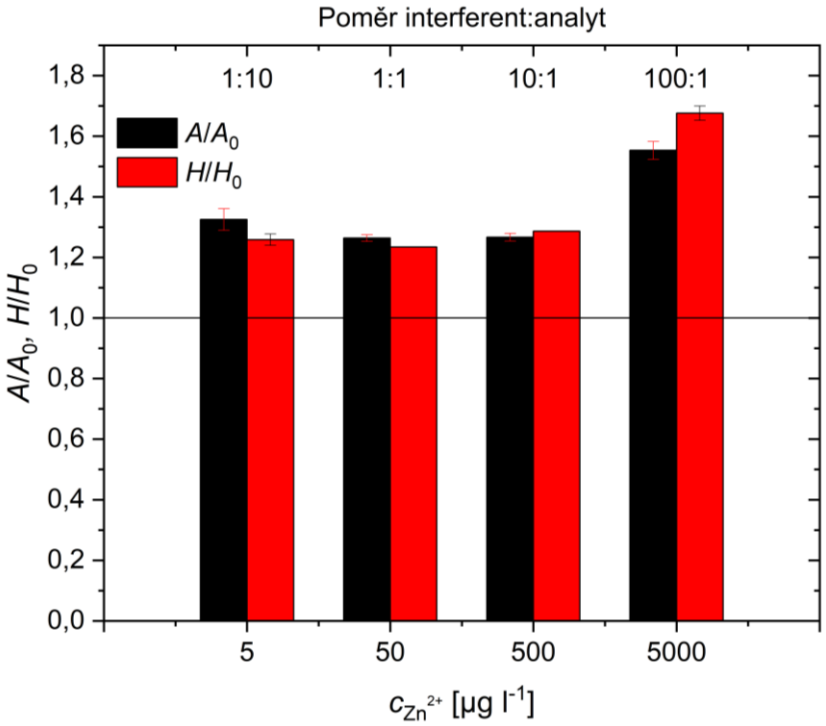
Obr. 4.21 Vliv Na^+ na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 μg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

Zinečnatý kation

Vliv zinečnatých kationtů je do desetinásobné koncentrace obdobný pro odezvu třímocného i pětimocného antimonu, kdy se signál zvýšil přibližně o 30 % jak pro plochu, tak výšku píku. Avšak rozdílné signály můžeme vidět u stonásobné koncentrace. U Sb^{3+} na Obr. 4.22 je zvýšení stále přibližně o 30 % pro výšku a nepatrně větší, přibližně 35 %, pro plochu píku. Na rozdíl od toho u Sb^{5+} na Obr. 4.23 můžeme při stonásobné koncentraci zaznamenat zvýšení plochy píku skoro o 60 % a výšky píku o 70 %.



Obr. 4.22 Vliv Zn^{2+} na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{3+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.



Obr. 4.23 Vliv Zn^{2+} na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 µg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

Jak tato, tak studie [39] prokazuje, že Zn^{2+} nepatří mezi kritické prvky pro stanovení Sb. Ve zmiňované práci ale byla využita metoda atomové absorpční spektrometrie s chemickým generováním hydridů (CHG-AAS).

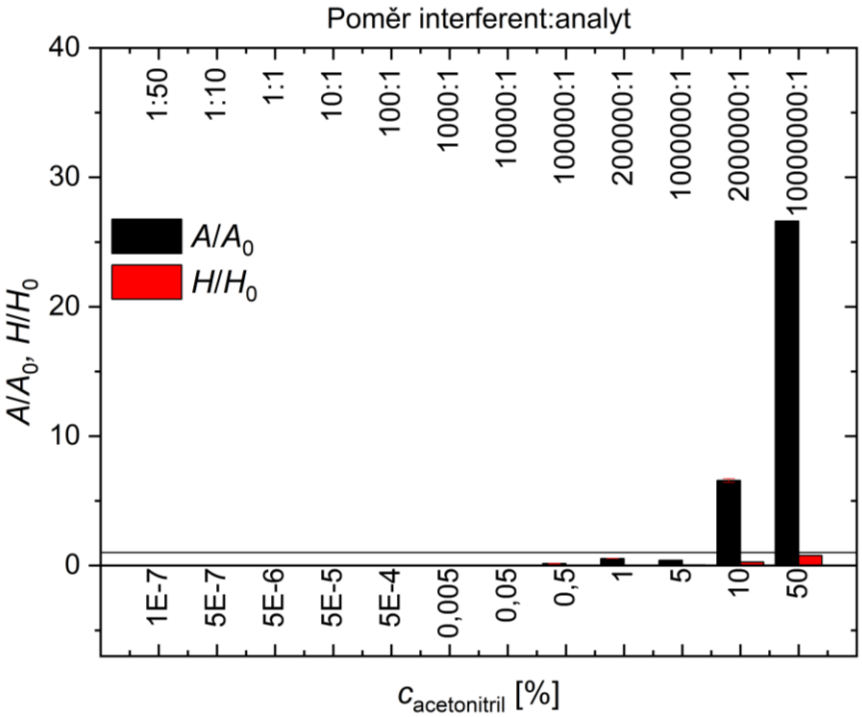
4.2.3 Organická činidla

Pro interferenční studii byla vybrána také organická rozpouštědla acetonitril, ethanol a methanol, dále extrakční činidla L-cystein a 2-merkaptoethanol. Pro účel této práce byly vybrány pouze některé látky z mnoha zkoumaných, například v článku [38].

Acetonitril

Již nízké koncentrace acetonitrilu způsobují úplné potlačení odezvy pětimocného antimonu. S navýšením koncentrace interferentu na 0,5 %, 1 % a 5 % je signál pro

plochu píků zaznamenatelný; mezi 15 a 55 % původní plochy píků bez interferentu. U nejvyšších koncentrací interferentu můžeme na Obr. 4.24 zaznamenat razantní navýšení ploch píků. Diametrálně odlišný poměr ploch a výšek píků v přítomnosti acetonitrilu nad 10 % může mít několik spekulativních vysvětlení. Dvacetisedminásobné zvýšení citlivosti opravdu může být odezvou Sb^{5+} nebo se může jednat třeba i o spektrální interefrenci acetonitrilu. Průkaz pravdivosti některé z hypotéz bude předmětem dalších experimentů.



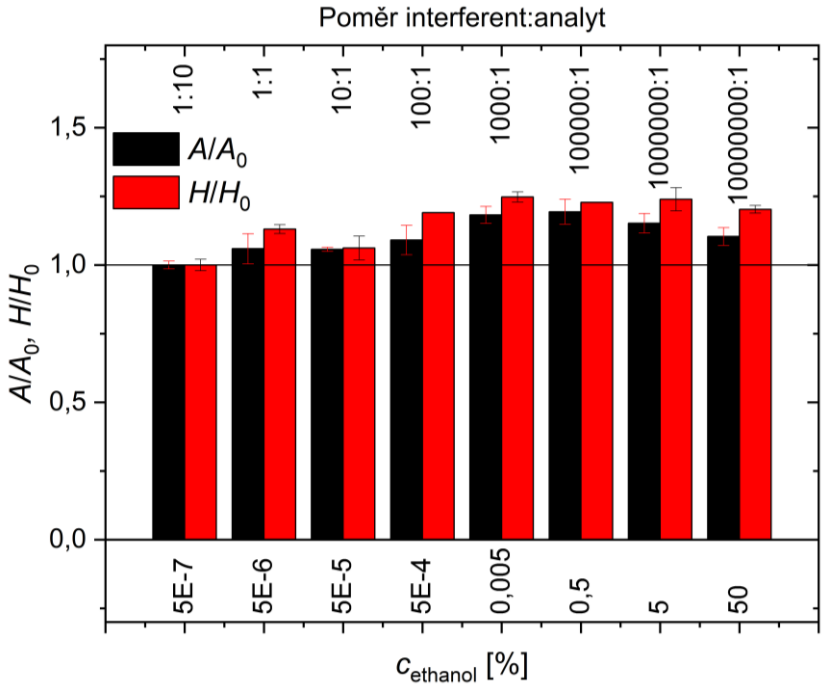
Obr. 4.24 Vliv acetonitrilu na relativní plochu a výšku píku pro Sb^{5+} o koncentraci 50 $\mu g\ l^{-1}$. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

Ethanol a methanol

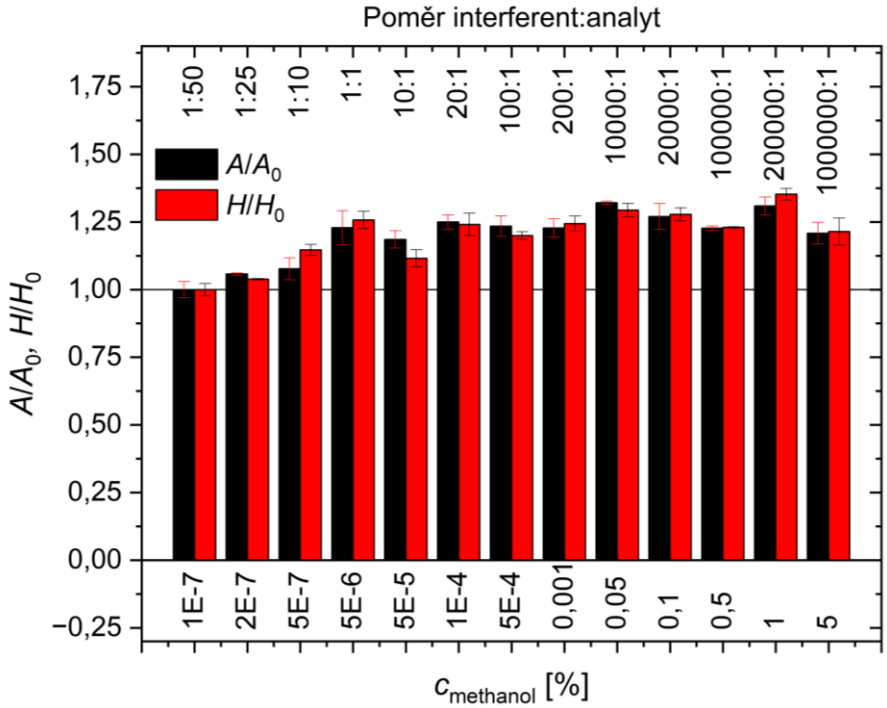
Ostatní zkoumaná organická rozpouštědla také způsobila úplné potlačení odezvy pětimocného antimonu, a to v celém použitém rozsahu koncentrací ethanolu a methanolu. Ve srovnání s trojmocným antimonem, který měl v přítomnosti těchto dvou rozpouštědel až do 1 % odezvu nesníženou [34], je tedy uvažované stanovení

pětimocného antimonu na tyto dvě látky mnohem citlivější. Toho by mohlo být využito pro speciační analýzu antimonu bez kapalinové chromatografie přístupem tzv. selektivního generování [40].

Z důvodu možné modifikace aparatury interferentem, která by způsobila přetrvávající změnu odezvy, byly mezi modelové vzorky s interferentem vkládány kontrolní vzorky bez interferentu. Na Obr. 4.25 a Obr. 4.26 jsou zaznamenané relativní plochy a výšky píků pro modelové vzorky bez interferentů získané mezi měřeními s interferentem. Je z nich patrné mírné zvýšení citlivosti při vyhodnocování z ploch i výšek píků. Pokud tedy k modifikaci dochází, je v případě ethanolu a methanolu pozitivní.



Obr. 4.25 Vliv ethanolu na relativní plochu a výšku píku kontrolního vzorku bez ethanolu o koncentraci Sb^{5+} 50 μg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

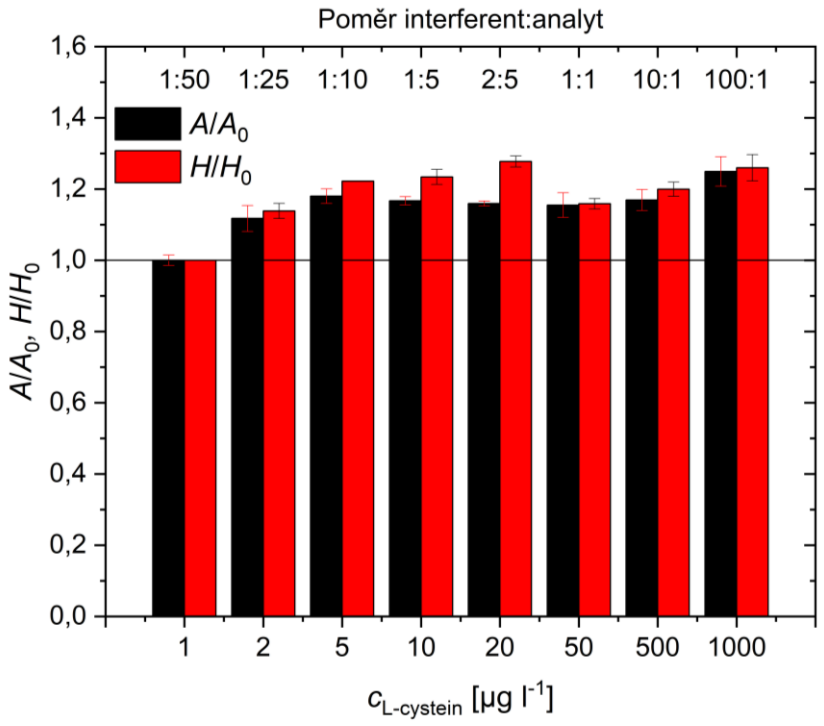


Obr. 4.26 Vliv methanolu na relativní plochu a výšku píku kontrolního vzorku bez methanolu o koncentraci Sb^{5+} 50 $\mu g\ l^{-1}$. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

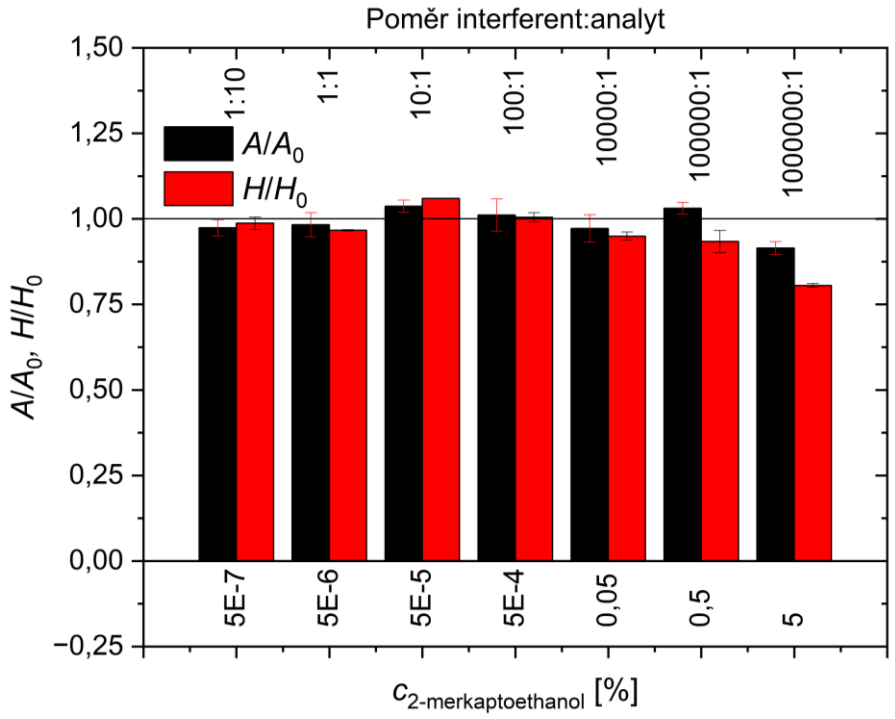
L-cystein a 2-merkaptoethanol

Obvyklá organická extrakční činidla pro ionty prvků tvořících těkavé specie rovněž způsobila úplné vymizení píků pětimocného antimonu, a to v celém rozsahu koncentrací L-cysteinu a 2-merkaptoethanolu. Využití pro speciační analýzu antimonu selektivním generováním by bylo možné pouze v případě 2-merkaptoethanolu do koncentrace 10^{-4} %. L-cystein totiž i v případě trojmocného antimonu snižoval odezvu téměř od nejnižších koncentrací [34].

Přetrvávající změnu odezvy kontrolních vzorků bez interferentu jsem z Obr. 4.27 a Obr. 4.28 nevyhodnotila jako statisticky významnou, ačkoli po vzorcích s vyššími obsahy 2-merkaptoethanolu (v jednotkách procent) došlo k poklesu odezvy o cca 10 až 20 % plochy resp. výšky píků.



Obr. 4.27 Vliv L-cysteinu na relativní plochu a výšku píku kontrolního vzorku bez L-cysteinu o koncentraci Sb^{5+} 50 μg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.



Obr. 4.28 Vliv 2-merkaptoethanolu na relativní plochu a výšku píku kontrolního vzorku bez 2-merkaptoethanolu o koncentraci Sb^{5+} 50 μg l^{-1}. Experimentální podmínky viz Tab. 3.1.

5 Závěr

V této bakalářské práci byl sledován vliv 17 chemických individuí (z řad anorganických kationtů, aniontů a organických látek) na stanovení antimonu UV-fotochemickým generováním těkavých sloučenin s detekcí atomovou fluorescenční spektrometrií. U většiny individuí byl posuzován vliv na stanovení třímocného a pětimocného antimonu. U některých z nich byl zkoumán pouze vliv na stanovení Sb^{5+}, jelikož jejich účinky na stanovení Sb^{3+} byly zkoumány již dříve v citovaných pracích.

Důležitým závěrem práce je také srovnatelná citlivost kalibrace pro antimonité i antimoničné ionty a téměř totožné meze detekce a stanovitelnosti. To jsou velmi slibná fakta pro případné využití při speciační analýze s HPLC.

Z anorganických aniontů zvyšoval signál Sb^{3+} ion Br^{-} (u koncentrace 50 a 500 $\mu g\ l^{-1}$), naopak u stanovení Sb^{5+} nebylo pozorováno žádné podstatné ovlivnění. Jodidové ionty citlivost zvyšovaly do koncentrace 500 $\mu g\ l^{-1}$, následně koncentrace 5 000 $\mu g\ l^{-1}$ signál snížila o 40 %. Uhličitanové anionty neměly na stanovení Sb^{3+} ani Sb^{5+} žádný podstatný vliv. Negativní vliv byl pozorován u dichromanových aniontů.

Mezi anorganickými kationty je rozhodně namístě zmínit pozitivní vliv Zn^{2+} jak na stanovení třímocného, tak pětimocného antimonu. U Sb^{5+} došlo až k 60% zvýšení odezvy. Nikelnaté kationty měly taktéž pozitivní vliv, a to hlavně o koncentraci 5 $\mu g\ l^{-1}$, kdy se signál zvýšil o 60 %. Další pozitivní vliv, zvýšení výšky píku až o 40 %, měl na stanovení Sb^{5+} ion Co^{2+}. U některých iontů se opakoval trend ve snížení odezvy o více jak 60 % při vyšších koncentracích interferentu. Ionty K^{+} a Cr^{3+} o koncentraci 5 000 $\mu g\ l^{-1}$ a Cu^{2+} již od koncentrace 500 $\mu g\ l^{-1}$ snižují odezvu Sb^{5+} o 60-90 %.

U kademnatých kationtů byl tento trend zaznamenán u Sb^{3+} i Sb^{5+}. Zajímavý průběh interferenční závislosti měly i ionty sodné u stanovení Sb^{5+}, kdy byl signál snížen do koncentrace 500 $\mu g\ l^{-1}$, od 5 000 $\mu g\ l^{-1}$ došlo ke zvýšení citlivosti o 20 %. Naopak u Sb^{3+} byla interference pouze negativní.

Organické látky (ethanol, methanol, L-cystein a 2-merkaptoethanol) úplně potlačily odezvu, s výjimkou acetonitrilu. Zde byl signál zaznamenán od 1% koncentrace, a u 10% a 50% se odezva zvýšila skoro o desetinásobek a třicetinásobek.

Použité zdroje

[1] Husted, R.; et al.: Antimony. Periodic Table of elements: *Los Alamos National Laboratory* (2011). [online] https://periodic.lanl.gov/51.shtml

[2] Butterman, W.C.; Carlin, J.F.: Mineral Commodity Profiles: Antimony. *Open-File Report* **2003**:19, 6–23 (2004). Dostupné z: https://doi:10.3133/ofr0319.

[3] Haynes, W. M.; Lide, D. R., ed.: *CRC Handbook of chemistry and physics.* 95nd ed. Boca Raton, *CRC Press* 2011. ISBN 978-1-4398-5511-9.

[4] Yaroshevsky, A.A.: Abundances of chemical elements in the Earth's crust. *Geochem. Int.* **44**, 48–55 (2006). Dostupné z: https://doi.org/10.1134/S001670290601006X.

[5] U.S. Geological Survey*: Mineral commodity summaries 2023*. U.S. Geological Survey 2023. ISBN 978-1-4113-4504-1.

[6] U.S. Geological Survey: *Mineral commodity summaries* 2022. U.S. Geological Survey 2022. ISBN 978-1-4113-4434-1.

[7] Omanovich, O.L.; Turg'unboy o'g'li, X.I.: A look at the history of antimony. *Journal of new century innovations* **23**:4, 83-84 (2023). Dostupné z: http://newjournal.org/index.php/new/article/view/3972/3762.

[8] Wiberg N.: *Inorganic chemistry*. Academic Press 2001. ISBN 978-0-12-352651-9.

[9] Filella M., Benzile N.; Yu-Wei Ch.: Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Science Reviews* **57**:(1-2), 125-176 (2002). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/S0012-8252(01)00070-8.

[10] Uexküll O.; Skerfving S.; Doyle R.; Braungart M.: Antimony in brake pads-a carcinogenic component? *Journal of Cleaner Production* **13**:1, 19-31 (2005). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2003.10.008.

[11] Fu Z.; Wu F.; Mo Ch.; Liu B.; Zhu J; Deng Q.; Liao H.; Zhang Y.: Bioaccumulation of antimony, arsenic, and mercury in the vicinities of a large antimony mine, *China. Microchemical Journal* **97**:1, 12-19 (2011). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.microc.2010.06.004.

[12] Filella M.; Williams P.A.; Belzile N.: Antimony in the environment: knowns and unknowns. *Environmental Chemistry* **6**:2, 95-105 (2009) Dostupné z: https://doi.org/10.1071/EN09007.

[13] Hajiani N.J.; Ghaderian S. M.; Karimi N.; Schat H.: A comparison of antimony accumulation and tolerance among Achillea wilhelmsii, Silene vulgaris and Thlaspi arvense. *Plant and Soil* **412**:(1-2), 267-281 (2017). Dostupné z: https://doi.org/10.1007/s11104-016-3064-1.

[14] Deng R.; Chen Y.; Deng X.; Huang Z.; Zhou S.; Ren B.; Jin G.; Hursthouse A.: A Critical Review of Resistance and Oxidation Mechanisms of Sb-Oxidizing Bacteria for the Bioremediation of Sb(III) Pollution. *Frontiers in Microbiology* **12**, 1-22 (2021). Dostupné z: https://doi.org/10.3389/fmicb.2021.738596.

[15] Sundar S.; Chakravarty J.: Antimony Toxicity. *Int. J. Environ. Res. Public Health* **7**:12, 4264-4277 (2010). Dostupné z: https://doi.org/10.3390/ijerph7124267.

[16] Coopera R.G.; Harrison A. P.: The exposure to and health effects of antimony. *Indian J Occup Environ Med.* **13**:1, 3-10 (2009). Dostupné z: https://doi.org/10.4103/0019-5278.50716.

[17] Committee on Toxicity: *The Al-Zn of element toxicity.* 2008. URL: https://www.yumpu.com/en/document/read/5505225/the-al-zn-of-element-toxicity-cot-food-standards-agency.

[18] Norseth, T., Martinsen, I.: Biological Monitoring of Antimony. In: Clarkson, T.W., Friberg, L., Nordberg, G.F., Sager, P.R. (eds) Biological Monitoring of Toxic Metals. Rochester Series on Environmental Toxicity. *Springer,* 337-367 (1988). Dostupné z: https://doi.org/10.1007/978-1-4613-0961-1_14.

[19] Wilson S. C.; Lockwood P.V.; Ashley P.M.; Tighe M.: The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review. *Environmental Pollution* **158**:5, 1169-1181 (2010). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.envpol.2009.10.045.

[20] Chomisteková Z.; Culková E.; Bellová R.; Melicherčíková D.; Durdiak J.; Beinrohr E.; Rievaj M.; Tomčík P.: Metódy a postupy stanovenia antimónu ako environmentálne významného analytu. *Chemické Listy* **110**:10, 671-677 (2016). Dostupné z:http://ww.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/149.

[21] Bellido-Martín A.; Gómez-Ariza J.L.; Smichowsky P.; Sánchez-Rodas D.: Speciation of antimony in airborne particulate matter using ultrasound probe fast extraction and analysis by HPLC-HG-AFS. *Analytica Chimica Acta* **649**:2, 191-195 (2009). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.aca.2009.07.036.

[22] Butcher D.J.: Atomic Fluorescence Spectrometry. In: Worsfold P.; Townshend A.; Poole C.: *Encyclopedia of Analytical Science* (Second Edition), 221-228 (2005). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/B0-12-369397-7/00034-0.

[23] Hill S. J.; Fisher A. S.: Atomic Fluorescence, Methods and Instrumentation. In: Lindon J. C.; Tranter G. E.; Koppenaal D. W.: *Encyclopedia of Spectroscopy and Spectrometry (Third Edition)*, 65-69 (2017). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803224-4.00371-X.

[24] Sanchez-Rodas D.; Corns W. T.; Chenb B.; Stockwell P. B.: Atomic Fluorescence Spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25**:7, 933-946 (2010). Dostupné z: https://doi.org/10.1039/B917755H.

[25] Sturgeon R. E.; Guo X.; Mester Z.: Chemical vapor generation: are further advances yet possible? *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **382**, 881-883 (2005). Dostupné z: https://doi.org/10.1007/s00216-005-3118-3.

[26] Hagarová I.; Kubová J.: Speciation of Antimony in Waters Using Separation Coupled with Atomic Spectrometry. *Chemické listy* **102**:9, 782-790 (2008). Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/1621.

[27] Guo X.; Sturgeon R. E.; Mester Z.; Gardner G.J.: Photochemical Alkylation of Inorganic Selenium in the Presence of Low Molecular Weight Organic Acids. *Environ. Sci. Technol.* **37**, 5645-5650 (2003). Dostupné z: https://doi-org.ezproxy.is.cuni.cz/10.1021/es034418j.

[28] Zheng Ch.; Ma Q.; Wu L.; Hou X.; Sturgeon R. E.: UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. *Microchemical Journal* **95**:1, 32-37 (2010). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.microc.2009.09.010.

[29] Guo X.; Sturgeon R. E.; Mester Z.; Gardner G. J.: Vapor Generation by UV Irradiation for Sample Introduction with Atomic Spectrometry. *Anal. Chem.* **76**:8, 2401-2405 (2004). Dostupné z: https://doi-org.ezproxy.is.cuni.cz/10.1021/ac0353536.

[30] Rybínová M.; Červený V.; Hraníček J.; Rychlovský P.: UV-fotochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod. *Chemické listy* **109**:12, 930-937 (2015). Dostupné z: http://www.chemicke-listy.cz/ojs3/index.php/chemicke-listy/article/view/275.

[31] Adámková D.: *Porovnání různých přístupů ke stanovení antimonu pomocí atomové fluorescenční spektrometrie.* Univerzita Karlova 2018.

[32] Adámková D.: *Studium vlastností UV-fotochemického generování těkavých sloučenin antimonu.* Univerzita Karlova 2020.

[33] Kračmarová A.: *Intereference při stanovení antimonu UV-fotochemickým generováním těkavých sloučenin a atomovou fluorescenční spektrometrií,* Univerzita Karlova 2021.

[34] Klečková A.: *Kompatibilita stanovení antimonu UV-fotochemickým generováním těkavých sloučenin a atomovou fluorescenční spektrometrií s potenciálními složkami matrice.* Univerzita Karlova 2022, dosud neobhájeno.

[35] Zeng W.; Hu Z.; Luo J.; Hou X.; Jiang X.: Highly sensitive determination of trace antimony in water samples by cobalt ion enhanced photochemical vapor generation coupled with atomic fluorescence spectrometry or ICP-MS. *Analytica Chimica Acta* **1191** (2022). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.339361.

[36] Calixto de Campos R.; Grinberg P; Takase I.; Luna A. S.: Minimization of Cu and Ni interferences in the determination of Sb by hydride generation atomic absorption spectrometry: the use of picolinic acid as masking agent and the influence of l-cysteine. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **57**:3, 463-472 (2002). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/S0584-8547(02)00012-5.

[37] Niedzielski P.; Siepak M.; Siepak J.: Comparison of modifiers for determination of arsenic, antimony and selenium by atomic absorption spectrometry with atomization in graphite tube or hydride generation and in-situ preconcentration in graphite tube. *Microchemical Journal* **72**:2, 137-145 (2002). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/S0026-265X(01)00161-8.

[38] Bowles K.C.; Tiltman M.D.; Apte S. C.; Hales L. T.; Kalman J.: Determination of butyltins in environmental samples using sodium tetraethylborate derivatisation: characterisation and minimisation of interferences. *Analytica Chimica Acta* **509**:2, 127-135 (2004). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.aca.2003.12.038.

[39] Martínez-Soria M. T.; Asensio J.S.; Bernal J. G.: Interpretation of the interference mechanisms occurring in the determination of antimony (III) by hydride generation atomic absorption spectrometry, based on normal reduction potentials. Journal of *Analytical Atomic Spectrometry* **10**:11, 975-980 (1995). Dostupné z: https://doi.org/10.1039/JA9951000975.

[40] Matoušek T.; Hernández-Zavala A.; Svoboda M.; et al.: Oxidation state specific generation of arsines from methylated arsenicals based on l-cysteine treatment in buffered media for speciation analysis by hydride generation-automated cryotrapping-gas chromatography-atomic absorption spectrometry with the multiatomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **63**:3, 396-406 (2008). Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.sab.2007.11.037.