UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

PŘÍRODOVĚDECKÁ FAKULTA

Katedra analytické chemie

PREKONCENTRACE HYDRIDOTVORNÝCH PRVKŮ V KŘEMENNÝCH ATOMIZÁTORECH PRO ATOMOVOU ABSORPČNÍ SPEKTROMETRII

Autoreferát disertační práce

Praha 2008

RNDr. Jan Kratzer

OBSAH

OBSAH **2**
ODBORNÝ ŽIVOTOPIS **4**
SEZNAM PUBLIKACÍ **6**
ABSTRAKT **9**
1 ULTRASTOPOVÁ ANALÝZA HYDRIDOTVORNÝCH PRVKŮ **11**
2 CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE **13**
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST **15**
3.1 Aparatura 15
3.2 Procedura 16
3.3 Detekce atomovou absorpční spektrometrií 18
3.4 Radiometrická měření 19
4 VÝSLEDKY A DISKUSE **20**
4.1 Optimalizace prekoncentrace s AAS detekcí 20
4.2 Rutinní aplikace 21
4.3 Radioindikátorová studie 22
4.4 Studium mechanismů 23
4.5 Srovnání studovaných analytů 24
5 ZÁVĚR **26**
6 LITERATURA **27**

Tato práce byla finančně podporována Grantovou agenturou UK (projekt 306/2006/B-CH/PřF), Grantovou agenturou AV ČR (projekt A400310507), výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i. (projekt Z40310501), výzkumným záměrem PřF UK (projekt MSM0021620857) a Ministerstvem školství, mládeže a tělovýchovy (projekt FRVŠ 1011/2006/G6).

Tato disertační práce byla vypracována na Ústavu analytické chemie AVČR, v.v.i., v Laboratoři stopové prvkové analýzy v Praze.

Školitel: RNDr. Jiří Dědina, DSc. (Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i.)

Školitel-konzultant: doc. RNDr. Petr Rychlovský, CSc. (PřF UK)

ODBORNÝ ŽIVOTOPIS

Jméno a příjmení: **Jan Kratzer**

Datum narození: 6. 2. 1981 v Praze

Zaměstnání

od 2004 Ústav analytické chemie AV ČR, v.v.i., Laboratoř stopové prvkové analýzy, Vídeňská 1083, 142 20 Praha 4

Vzdělání

2006 RNDr., Přírodovědecká fakulta UK v Praze, Katedra analytické chemie

rigorózní práce: In-situ prekoncentrace antimonu a bismutu v křemenném atomizátoru pro jejich ultrastopová stanovení metodou HG-AAS

2005 státní doktorská zkouška z analytické, fyzikální a anorganické chemie

od 2004 doktorské studium, Přírodovědecká fakulta UK v Praze, Katedra analytické chemie

2004 Mgr., diplomová práce: Nový přístup k prekoncentraci antimonu: záchyt stibanu na křemenném povrchu s následným stanovením metodou AAS

2000-2004 souběžné studium učitelství chemie, PřF UK, Katedra učitelství a didaktiky chemie

1999-2004 Přírodovědecká fakulta UK v Praze, od 2001 specializace analytická chemie

Jazykové dovednosti

Angličtina First Certificate in English, 2005

Němčina Zentrale Mittelstufenprüfung, 2002

Ocenění

2006 XVIII. Slovenská spektroskopická konference, cena za nejlepší studentskou prezentaci

2004 Spektroskopická společnost Jana Marka Marci – Soutěž o nejlepší práci v oboru spektroskopie mladých autorů do 35 let – 2. místo v kategorii diplomové práce

Aktivity související s profesí

2007 zkouška pro radiační pracovníky kategorie B

od 2003 člen pražské krajské komise Chemické olympiády

2002-2005 externí pracovník Domu dětí a mládeže hl. m. Prahy, Stanice přírodovědců, vedoucí zájmového útvaru - chemického kroužku

Účast v grantových projektech

1. Development of promising techniques of generation and atomization of volatile compounds for (ultra)trace element analysis and for speciation by atomic spectrometry methods, GA CR 203/01/0453, 2001-2003. (člen řešitelského kolektivu)

2. Optimized Hydride Generation Systems for Arsenic Speciation Analysis, NIH/FIRCA project no. 1 R03 TW007057-01, 2004-2007. (člen řešitelského kolektivu)

3. Speciation analysis by hydride generation atomic fluorescence and atomic absorption spectrometry, Grant agency of CSAS No. A400310507, 2005-2009. (člen řešitelského kolektivu)

4. Stanovení stopových koncentrací hydridotvorných prvků technikou HG-AAS, FRVŠ č. 1011/2006, 2006. (***hlavní řešitel***)

5. Vývoj a optimalizace křemenných prekoncentračních zařízení a atomizátorů pro ultrastopové stanovení hydridotvorných prvků metodou AAS, GA UK 306/2006/B-CH/PřF, 2006-2008. (***hlavní řešitel***)

Seznam publikací

Články v impaktovaných časopisech

1. KRATZER J., DĚDINA J.: In situ trapping of stibine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry. Spectrochim. Acta Part B 60 (2005) 859-864.

2. KRATZER J., DĚDINA J.: In situ trapping of bismuthine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry. J. Anal. Atom. Spectrom 21 (2006), 208-210.

3. KRATZER J., DĚDINA J.: Arsine and selenium hydride trapping in a novel quartz device for atomic absorption spectrometry. Anal. Bioanal. Chem. 388 (2007), 793-800.

4. KRATZER J., DĚDINA J.: Stibine and bismuthine trapping in quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry - method optimization and analytical applications. Spectrochim. Acta Part B, v tisku.

Patentové přihlášky

1. DĚDINA J., KRATZER J.: Způsob prekoncentrace antimonu pro jeho stanovení metodami atomové spektrometrie. Úřad průmyslového vlastnictví, patentová přihláška PV-2004-854, podáno 2.8. 2004.

2. DĚDINA J., KRATZER J.: Způsob prekoncentrace bismutu pro jeho stanovení metodou atomové absorpční spektrometrie. Úřad průmyslového vlastnictví, patentová přihláška PV 2005-761, podáno 8.12.2005.

3. DĚDINA J., KRATZER J.: Kompaktní zařízení pro prekoncentraci a atomizaci hydridotvorných prvků pro jejich stanovení atomovou absorpční spektrometrií. Úřad průmyslového vlastnictví, patentová přihláška PV 2007-112, podáno 13.2. 2007.

Výše uvedené články v impaktovaných časopisech a patentové přihlášky jsou přílohami disertační práce.

Seznam konferenčních příspěvků

Orální příspěvky

1. DĚDINA J., KORKMAZ D., KRATZER J., ATAMAN Y.: Hydride preconcentration on the quartz surface with subsequent atomization in the quartz multiatomizer. In: Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIII, (Fernandéz J., Pérez J., Eds.), Granada, Spain, 7.-12. September 2003, p. 162, ISBN 84-338-3017-1

2. KRATZER J., DĚDINA J., RYCHLOVSKÝ P.: Prekoncentrace antimonu na křemenném povrchu po generování stibanu. In: 7. ročník soutěže o nejlepší studentskou práci v oboru analytická chemie „O cenu firmy Merck“, (Barek J., Ventura K., Eds.) Ostrava, 4.-5. 2. 2004, vydala ČSCH, Praha, 2004, str. 40-46, ISBN 80-86238-38-5

3. KRATZER J., DĚDINA J., RYCHLOVSKÝ P.: A new approach to stibine preconcentration: *in-situ* trapping in quartz tube atomizer for atomic absorption spectrometry. In: 6th Joint Seminar of Young Scientists, 24.5. 2004, p.13, Prague

4. DĚDINA J., KRATZER J.: In-situ trapping of hydrides in quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry: is it feasible? In: 8th Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Brazil, Paraty, 1. – 6. August 2004, p. 18

5. DĚDINA J., KRATZER J.: Hydride Trapping in Quartz Tube Atomizers. In: 2. Ulusal Analitik Kimya Kongresi, Malatya, Turkey, 2.-4. September 2004

6. KRATZER J., DĚDINA J.: Nový přístup k prekoncentraci antimonu: záchyt stibanu na křemenném povrchu s následným stanovením metodou AAS. In: Bulletin Spektroskopické společnosti JMM, č. 125 (prosinec 2004), p.7-8. Soutěž mladých spektroskopiků, 1.12. 2004, Praha

7. DĚDINA J., KRATZER J.: Hydride trapping in quartz tube atomizers. In: CSI XXXIV - Colloquium Spectroscopicum Internationale, Antwerpen, Belgium, 5.-9.9. 2005, p. 297

8. DĚDINA J., KRATZER J.: A new approach to preconcentration of hydride forming elements: hydride trapping in quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry. In: IV. International conference on inorganic environmental analysis, Pardubice, 18.-22.9. 2005, p. 22

9. KRATZER J., DĚDINA J.: Hydride trapping at the quartz surface for AAS: A powerful tool for ultratrace analysis. In: IV. International conference on inorganic enviromental analysis. Pardubice, 18.-22.9. 2005, p. 127-128

10. KRATZER J., DĚDINA J., RYCHLOVSKÝ P.: Hydride preconcentration at the quartz surface for AAS: Why should an analytical chemist use it? In: 2nd international student conference „Modern analytical Chemistry“, Prague, 26.-27.9. 2005, p. 73-79 ISBN 80-903103-1-1

11. KRATZER J., DĚDINA J.: A challenging approach to trace analysis: AsH3 trapping at quartz surface for HG-AAS. In: XVIIIth SSC – Slovak Spectroscopic Conference, Book of Abstracts, Spišská Nová Ves, Slovakia, 15.-18. October 2006, ISBN 80-223-2244-X, p. 54

12. DĚDINA J., KRATZER J.: New way of hydride trapping for atomic absorption spectrometry: In quartz tube atomizers! In: XVIIIth SSC – Slovak Spectroscopic Conference, Book of Abstracts, Spišská Nová Ves, Slovakia, 15.-18. October 2006, ISBN 80-223-2244-X, p. 25

13. DĚDINA J., KRATZER J.: Trapping of arsine and selenium hydride in quartz atomizers for atomic absorption spectrometry: a new way to ultratrace analysis. In: Ninth Rio Symposium on Atomic Spectrometry, Book of Abstracts, Barquisimeto, Venezuela, November 5-10 2006, p.78

14. KRATZER J., DĚDINA J., RYCHLOVSKÝ P.: As and Se hydride trapping at the quartz surface - a step forward to in-situ trapping in quartz tube atomizers for AAS. In: 3rd International Student Conference „Modern Analytical Chemistry“, Book of Proceedings, Prague, 29.-30.1. 2007, ISBN 80-86238-96-2, p. 59-67

15. KRATZER J., VOBECKÝ M., RYCHLOVSKÝ P., DĚDINA J.: Prekoncentrace hydridotvorných prvků na křemenném povrchu: stopová stanovení As a Se technikou HG-AAS. In: 13. Spektroskopická konference, Konferenční sborník, Lednice, 18.-21.6. 2007, ISBN 80-903732-2-4, p.21

16. KRATZER J., VOBECKÝ M., RYCHLOVSKÝ P., DĚDINA J.: Hydride Trapping in Quartz Atomizers for Atomic Absorption Spectrometry: Radiotracer Study and Routine Applications. In: CSI XXXV- Colloquium Spectroscopicum Internationale, Xiamen, China, 23.-27.9. 2007, p. 34

17. DĚDINA J., KRATZER J.: New Tool for Ultratrace Analysis: Hydride Trapping in Quartz Atomizers for Atomic Absorption Spectrometry. In: CSI XXXV- Colloquium Spectroscopicum Internationale, Xiamen, China, 23.-27.9. 2007, p.16

Posterové příspěvky

1. KRATZER J., DĚDINA J., RYCHLOVSKÝ P.: A novel approach to hydride preconcentration: in-situ trapping of SbH_3 in quartz tube atomizer for AAS. In: XVIIth Slovak Spectroscopic Conference, (Ružičková, S. Eds.), Tatranské Zruby, High Tatras, Slovakia, 5.-9. September 2004, p. 57, ISBN 80-8073-167-5

2. KRATZER J., DĚDINA J.: Preconcentration of Sb and Bi Hydrides at the Quartz Surface for AAS. In: CANAS´05 - Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Freiberg, Germany, 6.-10.3. 2005, p. 75

3. KRATZER J., DĚDINA J.: Arsine trapping at the quartz surface: A powerful tool for AAS determination of arsenic at low ppt levels. In: CSI XXXIV - Colloquium Spectroscopicum Internationale, Antwerpen, Belgium, 5.-9.9. 2005, p. 297

4. KRATZER J., DĚDINA J.: Hydride preconcentration at the quartz surface for AAS: determination of arsenic at low ppt levels. In: VIIth EFS – European Furnace Symposium on Atomic Absorption Spectrometry, Electrothermal Vaporization and Atomization and XIIth SSC - Solid Sampling Colloquium with Atomic Spectrometry, Sankt Petersburg, Russia, 2.-7. July 2006, p.74

5. KRATZER J., VOBECKÝ M., RYCHLOVSKÝ P., DĚDINA J.: As and Se Hydride Trapping at the Quartz Surface. In: CANAS´07 - Colloquium Analytische Atomspektroskopie, Konstanz, Germany, 18.-21.3. 2007, p. P16

Konferenční příspěvky nesouvisející s tématem disertace

1. BAREK J., KONEČNÁ B., KRATZER J., HRUŠKOVÁ M., NAVRÁTIL T.: Voltammetric determination of cytostatics using silver solid amalgam electrode. [stať ve sborníku] In: Moderní elektrochemické metody. Praha, Česká společnost chemická 2003, 16-19. ISBN 80-86238-29-6. MSM 113100002, GAUK 253/2001/B-Ch/PrF.

2. MUSIL S., KRATZER J., VOBECKÝ M., RYCHLOVSKÝ P., MATOUŠEK T.: Chemical Vapour Generation of Silver as a Method for Sample Introduction for Atomic Absorption Spectrometry, In: 4th International Student Conference „Modern Analytical Chemistry“, Book of Proceedings, Prague, 28.-29.1. 2008, ISBN 978-80-903103-2-2, p. 113-117

Abstrakt

Tato práce studuje prekoncentraci hydridotvorných prvků v křemenných atomizátorech pro stanovení jejich ultrastopových koncentrací atomovou absorpční spektrometrií. Optimalizační studie byly prováděny v prekoncentračním zařízení, které tvořilo součást přívodního ramene křemenného multiatomizátoru. Výhodami prekoncentrace v křemenném atomizátoru jsou jednoduchost a kompaktnost celého uspořádání, nízká pořizovací cena i nízký šum měření. Výhodou samostatné křemenné pasti jako prekoncentračního zařízení je kontrola její teploty nezávisle na atomizační teplotě.

Pro každý ze čtyř studovaných analytů (As, Sb, Bi, Se) byly optimalizovány podmínky pro záchyt i uvolnění analytu (teplota povrchu, složení atmosféry) a dále i pro atomizaci uvolněné formy (obsah kyslíku v atomizátoru ovlivňující množství vodíkových radikálů). Byly vyvinuty a validovány analytické metody *in-situ* prekoncentrace hydridů Sb a Bi v konvenčním křemenném atomizátoru a *in-atomizer* prekoncentrace As a Se v křemenném multiatomizátoru. Díky novému postupu záchytu, prováděnému za přebytku kyslíku vůči vodíku v aparatuře, je dosahováno 100% účinnosti záchytu. Účinnost celé prekoncentrační procedury činí 100 % pro Sb a Bi. Prekoncentrační účinnost pro As a Se je rovněž analyticky využitelná a pohybuje se kolem 50 %, resp. 70 %. Použitelnost metod byla demonstrována na reálných vzorcích, detekční limity se pohybují v řádu pg ml^{-1} pro 5 min prekoncentraci (20 ml vzorku).

V případě Bi a As byla účinnost záchytu a uvolnění ověřena nezávislou studií s využitím radioaktivního indikátoru.

Rovněž byly provedeny série měření k objasnění dějů probíhajících během prekoncentrace v aparatuře.

1 Ultrastopová analýza hydridotvorných prvků

Instrumentální analytické metody stojí v posledních letech před novým úkolem – stanovovat koncentrace vybraných prvků na stopových a ultrastopových úrovních - nejen pro účely speciační analýzy[1]. Tento požadavek často vychází z platné legislativy, zejména u prvků toxických (arsen, rtuť, kadmium), či naopak esenciálních jako je např. selen. Požadavky kladené analytickou praxí na rutinní analytické metody jsou zejména: dostatečně nízký detekční limit, nízká cena a vysoká rychlost analýzy i nenáročnost metody pro operátora. Metoda by měla rovněž být robustní a poskytovat přesné a správné výsledky pro různé matrice vzorků, ve kterých je analyt nejčastěji stanovován, tedy např. potraviny, složky životního prostředí, apod.

K dosažení odpovídající citlivosti je potřeba buď vybavit laboratoř velmi drahou instrumentací, nebo provést před vlastní analýzou prekoncentrační krok. Spektrometrické metody, zejména atomová absorpční spektrometrie (AAS)[2], jsou ideálními detektory pro prvkovou analýzu, splňují všechny požadavky kromě dostatečně nízkého detekčního limitu pro ultrastopovou analýzu. Pro stanovení prvků, které lze převést na těkavé hydridy, jako jsou arsen, selen, antimon či bismut se používá atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů (HG-AAS)[3]. Tato metoda totiž minimalizuje rušivý vliv matrice vzorku na stanovení požadovaného prvku. Navíc lze analyt prekoncentrovat z plynné fáze, což může být v některých

případech výhodné. Nezbytná atomizace hydridů je nejčastěji prováděna v jednoduchých atomizátorech z křemenného skla. Klasické použití HG-AAS bez předřazeného prekoncentračního kroku ovšem na požadavky ultrastopové analýzy nestačí.

V posledních 10 letech výrazně vzrostlo množství prací zabývajících se prekoncentrací hydridotvorných prvků na různých površích před jejich detekcí pomocí AAS. Důvodem jsou oblíbenost AAS jako detekční techniky, tlak na neustálé snižování detekčních limitů analytických metod používaných v prvkové analýze i vysoké pořizovací a provozní náklady dostatečně citlivých technik typu ICP - MS. Testované materiály lze rozdělit do tří skupin[4] – jedná se o grafit[5], kovové materiály[6-9] a křemenné sklo[10-13].

Naformátováno

2 Cíle disertační práce

Disertační práce byla vypracována na Ústavu analytické chemie AVČR, v.v.i. v rámci dlouhodobého výzkumného záměru Laboratoře stopové prvkové analýzy v Praze, jež vyvíjí vysoce citlivé metody pro stanovení a speciační analýzu analyticky významných hydridotvorných prvků.

Obecným cílem této práce bylo rozvinout nový přístup k prekoncentraci hydridotvorných prvků založený na záchytu hydridů v křemenných atomizátorech. Konkrétní cíle byly:

- Vyvinout vhodné kompaktní a univerzální spojení křemenného prekoncentračního zařízení a křemenného atomizátoru pro studium optimálních prekoncentračních podmínek.
- Optimalizovat podmínky záchytu a uvolnění As, Sb, Bi a Se na křemenném povrchu (teplota záchytu, teplota uvolnění, složení plynné fáze).
- Navrhnout a validovat analytickou metodu pro stanovení ultrastopových koncentrací As, Sb, Bi a Se (účinnost prekoncentrace, detekční limit, opakovatelnost, interferenční vlivy).
- Přispět k vysvětlení mechanismu záchytu a uvolnění analytu.

Předkládaná práce je komentovaným souborem 4 původních vědeckých prací publikovaných v recenzovaných mezinárodních časopisech zabývajících se analytickou atomovou spektrometrií a 3 patentových přihlášek podaných u Úřadu průmyslového vlastnictví ČR. Výsledky práce byly dále prezentovány formou 22 příspěvků (z toho 6 zvaných přednášek, 11 orálních sdělení a 5 posterových sdělení) na celkem 9 mezinárodních a 9 tuzemských či regionálních konferencích.

Naformátováno: Odrážky a číslování

~~2~~3 Experimentální část

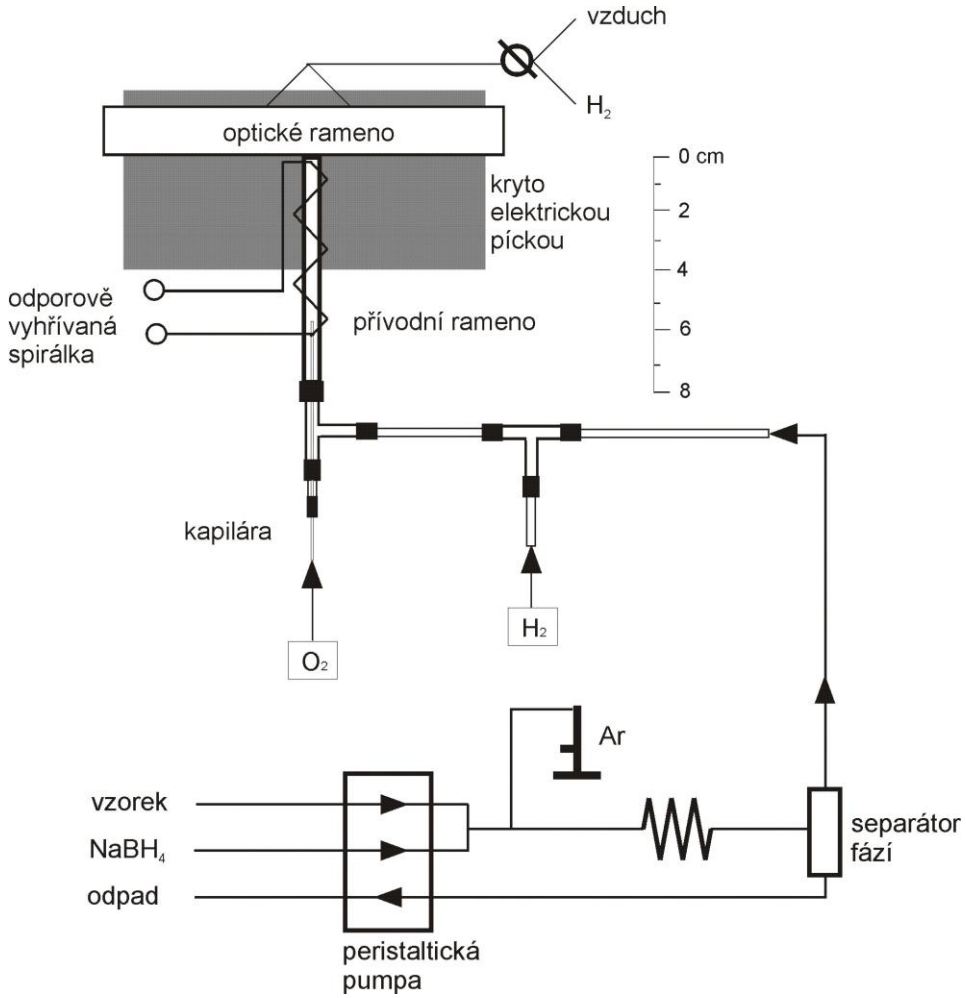
~~2.1~~3.1 Aparatura

Naformátováno: Odrážky a číslování

Pro studium a optimalizaci jednotlivých kroků prekoncentrační procedury byl v rámci této práce upraven křemenný multiatomizátor vyvinutý dříve v naší laboratoři Dědinou a Matouškem[14,15].

Přívodní rameno multiatomizátoru o délce 80 mm, vnitřním průměru 2 mm a vnějším průměru 3 mm bylo upraveno tak, že sloužilo zároveň jako prekoncentrační zařízení (*in-atomizer* prekoncentrace). Přívodní rameno bylo od svého spoje s optickým ramenem vyhříváno v délce 60 mm pomocí navinuté odporové spirálky z Ni-Cr (kanthalového) drátu (délka 40 cm, průměr 0,65 mm, měrný odpor 4,17 $\Omega.m^{-1}$). Topná spirálka byla připojena na proudově-regulovatelný zdroj a umožňovala vyhřátí přívodního ramene na cca 80 – 1100 °C nezávisle na optickém rameni, které bylo vyhříváno konstantně na 900 °C.

Uspořádání aparatury umožňuje dávkovat do přívodního ramene pomocnými kanály definované množství vodíku a kyslíku z tlakových lahví, přičemž kyslík je do přívodního ramene dávkován úzkou křemennou kapilárou, ostatní plyny jsou vedeny koncentrickou teflonovou trubičkou kolem této kapiláry. Jako vnější plyn byl do optického ramene multiatomizátoru přiváděn vzduch nebo vodík. Schéma aparatury je na obr.1.



Obr. 1 – Schéma aparatury pro *in-atomizer* prekoncentraci

~~2.2~~3.2 Procedura

Navržená prekoncentrační procedura se skládá ze dvou kroků – **záchytu** a **uvolnění**.

V kroku záchytu je analyt zachycen v přívodním rameni v stechiometrickém nadbytku kyslíku vůči vodíku. Vodík vzniká v hydridovém generátoru v množství cca 15 $ml.min^{-1}$ jako vedlejší produkt při chemickém generování hydridu analytu a je zapotřebí ho

Naformátováno: Odrážky a číslování

odstranit, neboť jeho přítomnost způsobuje ztráty při prekoncentraci. Na špičce křemenné kapiláry sloužící pro dávkování kyslíku hoří v kroku záchytu kyslíko-vodíkový plamínek, v němž je nežádoucí vodík spálen.

Uspořádání aparatury umožňuje sledovat také tzv. **průnikový signál** během kroku záchytu, tj. detegovat analyt nezachycený v pasti a pronikající do atomizátoru. Pro tyto účely je použit vodík jako vnější plyn do multiatomizátoru. V optickém rameni je totiž pro atomizaci a detekci průnikového signálu pomocí AAS nutné zajistit podmínky stechiometrického nadbytku vodíku vůči kyslíku, tj. poměr přesně opačný než v přívodním rameni.

V kroku **uvolnění** je zachycený analyt uvolněn, atomizován a detegován. Bylo prokázáno, že ve druhém kroku prekoncentrace je přítomnost vodíku v přívodním rameni naopak nezbytná. Signál uvolněného analytu je detegován s použitím vzduchu jako vnějšího plynu do multiatomizátoru.

Naformátováno

V kroku záchytu i v kroku uvolnění lze volit libovolnou teplotu pasti v rozmezí 100-1100 °C. V rámci optimalizační studie, kdy ještě nejsou známy optimální podmínky, lze po kroku uvolnění provést ještě **čistící krok**, kdy je past vyhřáta na vysokou teplotu a veškerý neuvolněný analyt je odstraněn.

Optimalizační studie byly prováděny jako jednoparametrové. Studovanými parametry byly: teplota záchytu, teplota uvolnění a průtok vodíku v kroku uvolnění.

Se znalostí velikosti průnikového signálu během kroku záchytu, volatilizačního signálu v kroku uvolnění a dalšího volatilizačního signálu během čistícího kroku lze provést celkovou bilanci analytu v průběhu celé prekoncentrační procedury. Při porovnání těchto signálů s referentními signály měřenými za stejných podmínek, avšak bez prekoncentrace, lze účinnost jednotlivých kroků kvantifikovat.

Tab. 1 Podmínky při provádění optimalizačních studií

parametr	krok záchytu	dosažení podmínek uvolnění	krok uvolnění	dosažení podmínek čištění	čistící krok	dosažení podmínek záchytu
doba (s)	60	60	15	60	15	60
Ar (ml min^{-1})	75	75	75	75	75	75
O_2 (ml min^{-1})	10	10	0	10	0	0
$H_2(BH_4^-)$ (ml min^{-1})	15	0	0	0	0	0
pumpa zapnutá	ANO	NE	NE	NE	NE	NE
čtení signálu	ANO	NE	ANO	NE	ANO	NE
vnější plyn (25 ml min^{-1})	H_2	vzduch	vzduch	vzduch	vzduch	vzduch

~~2.3~~3.3 Detekce atomovou absorpční spektrometrií

Naformátováno: Odrážky a číslování

Atomový absorpční spektrometr VarianAA 300 (Varian, Austrálie)

Tab. 2 Parametry používaných výbojek s dutou katodou

	Prvek			
Parametr	As	Sb	Bi	Se
λ (nm)	193,7	217,6	223,1	196,0
Šířka štěrbiny (nm)	0,5	0,2	0,2	1,0
I (mA)	10,0	10,0	10,0	10,0

~~2.4~~3.4 Radiometrická měření

Naformátováno: Odrážky a číslování

V případě bismutu a arsenu byla ke studiu prekoncentrace kromě AAS využita i radioindikátorová studie.

Účinnost záchytu, resp. uvolnění byla kvantifikována studnovým scintilačním NaI(Tl) detektorem (Minaxi 5000, Packard).

Prostorová distribuce radioaktivně značeného analytu byla studována pomocí *image plate* autoradiografie, tj. bezfilmovou radiografií na desce. Radiogramy byly vyhodnocovány laserovým scannerem Fuji BAS 5000.

Tab. 3 Charakteristika použitých radioaktivních indikátorů

Izotop	$T_{1/2}$	$E_{\gamma,\ okno}$ (keV)	m (g kBq^{-1})	příprava
^{73}As	80,30 d	30-200	$1{,}2.10^{-13}$	$Ge_{nat}(p, x\ n)$
^{74}As	17,78 d	30-1300	$2{,}7.10^{-13}$	
^{205}Bi	15,3 d	80-1800	$6{,}5.10^{-13}$	$Pb_{nat}(p, x\ n)$
^{206}Bi	6,24 d	80-1100	$2{,}7.10^{-13}$	

$T_{1/2}$ – poločas rozpadu, d-dny, nat-přírodní, x = 1,2, m-hmotnost radioaktivního indikátoru o aktivitě 1 kBq (odhad), $E_{\gamma,\ okno}$ – rozsah energií měřícího okna

Naformátováno: Odrážky a číslování

~~3~~4 Výsledky a diskuse

Jako studovaný prekoncentrační povrch bylo zvoleno křemenné sklo, neboť i atomizátory hydridů jsou nejčastěji právě z křemenného skla. Optimalizační studie byly prováděny v pasti integrované s křemenným multiatomizátorem, což umožňuje využít výhody odděleného prekoncentračního zařízení (nezávislá kontrola experimentálních podmínek) s jednoduchostí *in-atomizer* prekoncentrace. Podmínky pro generování hydridu byly převzaty z literatury a postupů běžně používaných na pracovišti. Zcela nový je postup záchytu za přítomnosti kyslíku, což podstatně zlepšuje účinnost záchytu.

Pro každý ze čtyř studovaných analytů (As, Sb, Bi, Se) byly optimalizovány podmínky pro záchyt i uvolnění (teplota povrchu, složení atmosféry) a dále i pro atomizaci uvolněné formy (obsah kyslíku v atomizátoru ovlivňující množství vodíkových radikálů). Následně byly vyvinuty a validovány analytické metody *in-situ* záchytu hydridů Sb a Bi v konvenčním křemenném atomizátoru a *in-atomizer* prekoncentrace As a Se v křemenném multiatomizátoru.

~~3.1~~4.1 Optimalizace prekoncentrace s AAS detekcí

Naformátováno: Odrážky a číslování

Navržené uspořádání aparatury (obr.1) a pracovní postup (kap. 3.2) se jeví jako nejvhodnější ze všech testovaných uspořádání díky své jednoduchosti a univerzální použitelnosti pro studium prekoncentrace všech hydridotvorných prvků.

Pro Sb a Bi bylo dosaženo 100% prekoncentrační účinnosti, v případě As byly pozorovány 50% ztráty mezi krokem záchytu a uvolnění, pro Se 15% ztráty během záchytu a 15% mezi krokem záchytu a uvolnění.

Tab. 4 Nalezené optimální hodnoty pro prekoncentraci na křemenném povrchu

parametr		**krok záchytu**	**krok uvolnění**
Teplota pasti (°C)			
	As	100-700	600-800
	Sb	500-950	800-950
	Bi	100-950	800-950
	Se	100-300	550-650
Průtok H_2 (ml.min^{-1})			
	As		100
	Sb		75
	Bi		100
	Se		50

~~3.2~~4.2 Rutinní aplikace

Naformátováno: Odrážky a číslování

Díky překryvu optimálních hodnot teploty záchytu a uvolnění i jejich shody s teplotou atomizace (900 °C) - lze provádět prekoncentraci Sb a Bi bez použití pasti, čímž lze celou prekoncentrační proceduru významně zjednodušit. Pro prekoncentraci není třeba používat speciální past integrovanou s multiatomizátorem, ale tato se provádí přímo v optickém rameni konvenčního křemenného atomizátoru. Děje záchytu, uvolnění a atomizace analytu probíhají při stejné teplotě a jsou kontrolovány pouze složením plynné fáze.

Vyvinuté metody umožňují stanovení Sb a Bi s detekčním limitem 2,8 pg ml^{-1}, resp. 3,9 pg ml^{-1} (doba prekoncentrace 300 s). Správnost

výsledků získaných vypracovanou metodou byla demonstrována stanovením obsahu Sb v referenčním materiálu stopové prvky ve vodě (tab. 5). Experimentálně bylo ověřeno, že vliv ostatních hydridotvorných prvků na stanovení Sb či Bi jako analytů nově vypracovanou technikou je srovnatelný jako v případě použití HG-AAS bez prekoncentrace na křemenném povrchu.

Tab. 5 Stanovení Sb v referenčním materiálu a minerální vodě

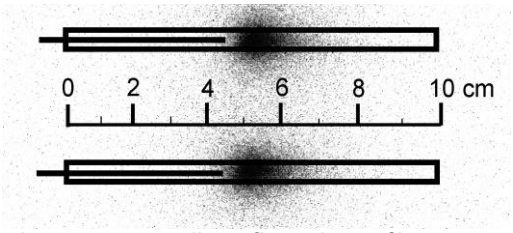
vzorek	Sb (ng ml^{-1})	Certifikováno Sb (ng ml^{-1})
Grumo K	0,39 ± 0.01	0,54 ± 0.19
Minerální voda	0,28 ± 0.02	-

~~3.3~~4.3 Radioindikátorová studie

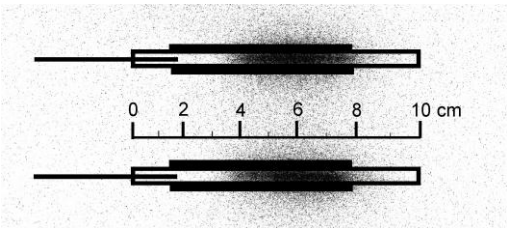
Naformátováno: Odrážky a číslování

Bismut

V případě bismutu byla radioindikátorovou metodou nalezena účinnost záchytu na křemenném povrchu (96±5)%, účinnost uvolnění byla kvantifikována na (98±2)% (n=5). Autoradiografií bylo prokázáno, že s rostoucí teplotou záchytu se zóna zachyceného analytu rozšiřuje z cca 1,5 cm v nevyhřívané pasti (obr. 2A) na asi 4 cm v pasti vyhřáté na 900 °C (obr. 2B). Účinnost záchytu však zůstává zachována kolem 100 % v celém studovaném teplotním rozsahu.



Obr. 2 A – autoradiografie zachyceného Bi v nevyhřívané pasti (n=2)



Obr. 2 B – autoradiografie zachyceného Bi v pasti při 900 °C (n=2)

Arsen

Pro arsen byla radioindikátorovou metodou nalezena účinnost záchytu na křemenném povrchu 93±4 %, po kroku uvolnění zůstalo na křemenném povrchu 4±3 % (n=5) zachyceného analytu.

S pomocí radioaktivního indikátoru bylo dále prokázáno, že ke ztrátám arsenu jako analytu dochází mezi krokem záchytu a krokem uvolnění, během 60 s intervalu, kdy je teplota prekoncentračního zařízení zvyšována z teploty záchytu (cca 100 °C) na teplotu uvolnění 800 °C. Ztráty analytu během tohoto intervalu činí cca 50 %, což vysvětluje proč se výsledky dosažené AAS za optimálních podmínek pohybovaly kolem 50 %. Odporové vyhřívání přívodního ramene nedovoluje dosáhnout rovnovážné teploty vnitřního povrchu 800 °C dříve než po 60 s. Ztráty zachyceného arsenu jsou nižší, pokud je do nosného argonu přidáván kyslík.

~~3.4~~4.4 Studium mechanismů

Naformátováno: Odrážky a číslování

Přesná identifikace zachycené a uvolňované formy analytu by vyžadovala použití hmotnostní spektrometrie jako detekční techniky a přesahuje rámec této práce. Nicméně žádná z provedených pozorování nejsou v rozporu s teorií, že analyt je na křemenném povrchu po působení kyslíko-vodíkového plamínku zachycen jako oxid. K uvolnění analytu dochází spolupůsobením vodíku a vysoké teploty křemenného povrchu, uvolnění se děje patrně radikálovým mechanismem.

Provedená mechanistická studie na bismutu jako modelovém analytu potvrdila, že k účinnému uvolnění zachycené formy bismutu dochází za současného působení vysoké teploty (870 °C) a přítomnosti vodíku (100 ml.min^{-1} H_2, tj. frakce vodíku v nosném plynu 57 %). K uvolnění analytu dochází pravděpodobně radikálovým mechanismem. Za současné přítomnosti vodíku a kyslíku, tj. v případě tvorby velkého množství H radikálů, dochází k uvolnění analytu při podstatně nižších teplotách uvolnění než je-li v kroku uvolnění přítomen pouze vodík bez kyslíku.

Uvolněná forma antimonu a bismutu je buď schopná termální atomizace při 900 °C, či se přímo jedná o volné atomy analytu, neboť analyt lze po prekoncentraci detegovat v konvenčním křemenném atomizátoru vyhřátém na 900 °C. V případě arsenu je po jeho prekoncentraci k atomizaci nutno použít multiatomizátor s přívodem vzduchu jako vnějšího plynu, v konvenčním atomizátoru k atomizaci a detekci signálu při 900 °C nedochází. Z toho lze usuzovat, že prekoncentrovaný arsen je uvolněn v atmosféře bohaté na vodík nejspíše ve formě n-meru arsenových atomů, které jsou atomizovány v prostředí vysoké koncentrace H radikálů v multiatomizátoru.

~~3.5~~4.5 Srovnání studovaných analytů

Naformátováno: Odrážky a číslování

Vzhledem k tomu, že všechny čtyři hydridotvorné prvky – As, Sb, Bi a Se byly studovány ve stejném experimentálním uspořádání, lze dosažené výsledky vzájemně porovnávat a vyvozovat z nich závěry.

Studované prvky lze podle podobnosti v chování při záchytu, uvolnění a atomizaci rozdělit do dvou skupin. První skupinu tvoří As a Se, druhou pak Sb a Bi. Body varu[16] elementární formy analytů první skupiny leží v rozmezí 600-700 °C, body varu jejich oxidů (As_2O_3 a SeO_2) se pohybují kolem 400 °C. U zástupců druhé skupiny leží body varu jak elementární formy, tak jejich oxidů (Sb_2O_3 a Bi_2O_3) podstatně výše, nad teplotou 1500 °C. Naměřené výsledky jsou s tímto ve shodě, nalezené optimální teploty záchytu a uvolnění pro As a Se jsou nižší než optima pro Sb a Bi (srov. tab. 4).

Nízká těkavost zachycené formy může znamenat obtížnost jejího uvolnění v druhém kroku prekoncentrační procedury. Naopak vysoká těkavost zachycené formy může značit riziko ztrát analytu při záchytu. Pečlivou optimalizací a individuálním přístupem ke každému analytu lze nalézt vhodné podmínky pro prekoncentraci daného hydridotvorného prvku.

Naformátováno: Odrážky a číslování

45 Závěr

Hlavními výstupy práce jsou:

1) nový postup prekoncentrační procedury, se záchytem analytu za přítomnosti nadbytku kyslíku vůči generovanému vodíku

2) konstrukce kompaktního prekoncentračního a atomizačního zařízení na bázi křemenného multiatomizátoru

3) optimalizované podmínky záchytu, uvolnění a atomizace všech čtyř studovaných analytů – As, Sb, Bi a Se

4) vyvinuté jednoduché metody prekoncentrace Sb a Bi v konvenčním křemenném atomizátoru pro rutinní použití a jejich validace - ve srovnání s klasickým použitím HG-AAS náš postup neklade vyšší požadavky na přípravu vzorků ani nezvyšuje náklady na vybavení a přitom zlepšuje citlivost o 1-2 řády

5) další poznatky o mechanismech dějů při záchytu a uvolnění analytu získané radioindikátorovou technikou či atomovou absorpcí

Naformátováno: Odrážky a číslování

~~5~~6 Literatura

1. Cornelis, R.(*Ed.*): *Handbook of Elemental Speciation: Techniques and methodology*. J. Wiley, New York, 2003.
2. Welz, B.; Sperling, M.: *Atomic Absorption spectrometry*. Wiley-VCH, Weinheim, 1998.
3. Dědina, J.; Tsalev, D. L.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Wiley and Sons Inc., Chichester, 1995.
4. Dědina, J.: Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochim. Acta Part B* **62** (2007), 846-872.
5. Dočekal, B.: Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices: Part 2. Investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a surface and in cavity of a graphite rod. *Spectrochim. Acta Part B* **59** (2004), 497-503.
6. Dočekal, B.; Gücer, S.; Selecká, A.: Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices: Part I. investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a molybdenum foil strip. *Spectrochim. Acta Part B* **59** (2004), 487-495.
7. Krejčí, P.; Dočekal, B.; Hrušovská, Z.: Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices. Part 3. Investigation of collection of antimony and bismuth on a molybdenum foil strip following hydride generation. *Spectrochim. Acta Part B* **61** (2006), 444-449.
8. Guo, X.; Guo, X.: Determination of ultra-trace amounts of selenium by continuous flow hydride generation AFS and AAS with collection on gold wire. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **16** (2001), 1414-1418.
9. Cankur O.; Ertas, N.; Ataman, Y.: Determination of bismuth using on-line preconcentration by trapping on resistively heated W coil and hydride generation atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **17** (2002), 603-609.
10. Korkmaz, D.; Ertas, N.; Ataman, Y.: A novel silica trap for lead determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* **57** (2002), 571-580.
11. Korkmaz, D.; Dědina, J.; Ataman, Y.: Stibine preconcentration in a quartz trap with subsequent atomization in the quartz multiatomizer for atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **19** (2004), 255-259.

12. Korkmaz, D.; Demir, C.; Aydin, F. ; Ataman, Y.: Cold vapour generation and on-line trapping of cadmium species on quartz surface prior to detection by atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom* **20** (2005), 46-53.

13. Menemenlioglu, I.; Korkmaz, D.; Ataman, Y.: Determination of antimony using a quartz atom trap and electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* **62** (2007), 40-47.

14. Dědina, J.; Matoušek, T.: Multiple microflame - a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry. *J. Anal. Atom. Spectrom.* **15** (2000), 301-304.

15. Matoušek, T; Dědina, J.; Selecká, A.: Multiple microflame quartz tube atomizer - further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B* **57** (2002), 451-462.

16. Weast, R.C.: *Handbook of Chemistry and Physics.* 64th edition, CRC Press, Florida, 1983-1984.