

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

ZVÝŠENÍ ÚČINNOSTI ELEKTROCHEMICKÉHO
GENEROVÁNÍ TĚKAVÉ FORMY KADMIA PRO
STOPOVOU ANALÝZU METODOU ATOMOVÉ
ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE

Increasing of the Efficiency of Electrochemical Generation of
Volatile Form of Cadmium for Trace Analysis Using Atomic
Absorption Spectrometry

Diplomová práce
studijního oboru Analytická chemie

Praha 2010

Pavla Růžková

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru
MSM 0021620857

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracovala samostatně pod vedením
školitele Doc. RNDr. Petra Rychlovského, CSc., a že jsem všechny použité prameny
řádně citovala.

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

V Praze dne

.....

Podpis

Poděkování

Děkuji Doc. RNDr. Petru Rychlovskému, CSc. za čas, který mi věnoval, za odborné vedení diplomové práce a za poskytnuté rady a připomínky. Dále bych ráda poděkovala RNDr. Jakubovi Hraníčkoví za obětavou pomoc při řešení technických problémů a dobře mířené rady.

Děkuji také všem blízkým a přátelům, kteří mně při psaní diplomové práce podporovali.

Abstrakt

Cílem této diplomové práce bylo zvýšení účinnosti elektrochemického generování těkavé sloučeniny kadmia pro potřeby atomových spektrometrických metod. Zvýšením účinnosti elektrochemického generování těkavé sloučeniny vede k celkovému zvýšení citlivosti stanovení a je možné dosáhnout nižších hodnot meze detekce a meze stanovitelnosti. Jednou z možností zvýšení celkové účinnosti je minimalizování transportních ztrát těkavé sloučeniny. Další podstatnou možností je spojení techniky generování těkavé sloučeniny s „in-situ“ záchytem a (atomizací) v grafitové kyvetě atomového absorpčního spektrometru.

Klíčová slova:

atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování těkavých sloučenin, účinnost generování, elektrolytická průtoková cela, křemenný atomizátor, elektrotermický atomizátor, záchyt „in-situ“, kadmium

Abstract

The aim of the diploma thesis was an improvement of the efficiency of electrochemical generation of volatile form of cadmium used in atomic spectrometric methods. The increase of the efficiency of electrochemical generation of volatile form results in overall improvement of the sensitivity of measurement and therefore, it is possible to achieve lower values of detection limits and limits of determination. One of all the possibilities for improving of overall efficiency is a minimization of loss of volatile form of Cd during transport. Another essential possibility is coupling of the technique of electrochemical generation of volatile form of Cd with in-situ collection (and atomization) in graphite furnace of atomic absorption spectrometer.

Keywords:

Atomic absorption spectrometry, electrochemical generation of volatile compounds, generation efficiency, electrolytic flow-through generation cell, quartz-tube atomizer, graphite furnace, in-situ trapping, cadmium

Obsah

Obsah	6
Seznam zkratk a symbolů	8
1 Úvod.....	10
1.1 Cíl diplomové práce.....	10
2 Teoretická část	11
2.1 Metody stopové prvkové analýzy	11
2.2 Atomová absorpční spektrometrie	11
2.3 Generování těkavých sloučenin	14
2.4 Techniky generování těkavých sloučenin.....	15
2.4.1 Chemické generování těkavých sloučenin.....	15
2.4.2 Elektrochemické generování těkavých sloučenin.....	16
2.4.2.1 Reakční mechanismus elektrochemického generování	17
2.4.2.2 Účinnost při elektrochemickém generování hydridů.....	19
2.4.2.2.1 Možnosti zvýšení účinnosti generování.....	19
2.4.3 Uspořádání při elektrochemickém generování hydridů	20
2.4.3.1 Průtokový systém.....	20
2.4.3.2 Elektrolytická průtokový cela	20
2.4.3.3 Zdroj konstantního proudu.....	23
2.4.3.4 Separátory fází	23
2.4.3.5 Nosný plyn.....	26
2.4.3.6 Spojovací materiál	26
2.4.3.7 Atomizace těkavých sloučenin	26
2.5 Význam stanovení kadmia.....	28
2.6 Statistické zpracování výsledků.....	30
2.6.1 Měření.....	30
2.6.2 Šum	30
2.6.3 Kalibrace, regrese	30
2.6.4 Statistické odhady [61, 62]	31
2.6.5 Mez detekce a mez stanovitelnosti	33
2.6.6 Opakovatelnost	33
2.6.7 Použité počítačové programy.....	34
3 Experimentální část.....	35
3.1 Použité chemikálie	35
3.2 Používané přístroje a příslušenství	35
3.3 Elektrolytická cela	36
3.4 Aparatury použité k měření	37
3.4.1 Základní aparatura použitá pro elektrochemické generování kadmia. ...	37
3.4.2 Modifikované aparatury pro elektrochemické generování kadmia	38
4 Výsledky měření a diskuse	42
4.1 Atomizace v externě vyhřívaném křemenném atomizátoru	43
4.1.1 Vliv rychlosti průtoku tenzidu	44
4.1.2 Vliv koncentrace tenzidů	44
4.1.3 Vliv místa zavádění tenzidu do aparatury.....	45
4.1.4 Kalibrační závislost s přidavkem tenzidu	47

4.1.5	Vliv přídavku kobaltu	49
4.1.6	Vliv přídavku thiomochoviny	50
4.1.7	Vliv přídavku <i>N,N</i> -Diethyldithiokarbamátu sodného přímo do roztoku vzorku	51
4.1.8	Modifikace povrchu separátoru fází	52
4.1.9	Vliv zavádění kyslíku (O ₂)	53
4.1.10	Vliv zavádění kyslíku do separátoru fází.....	54
4.1.11	Vliv zavádění inertního plynu (argonu) do separátoru fází přes fritu.....	55
4.1.12	Kalibrační závislost při zavádění argonu do separátoru fází	56
4.2	Atomizace a kolekce metodou in-situ záchytu těkavé formy v grafitové kyvetě	58
4.2.1	Vliv teploty záchytu.....	60
4.2.2	Vliv doby záchytu.....	61
4.2.3	Vliv rychlosti průtoku argonu.....	63
4.2.4	Výsledný teplotní program	64
4.2.5	Kalibrační závislosti	65
5	Závěr	68
6	Literatura.....	70

Seznam zkratk a symbolů

A	absorbance
AAS	atomová absorpční spektrometrie (atomový absorpční spektrometr)
AdSV	adsorpční rozpouštěcí voltametrie
AES	atomová emisní spektrometrie
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
anolyt	roztok protékající anodovým prostorem elektrolytické cely
ASV	elektrolytická rozpouštěcí voltametrie
c	koncentrace anolytu v adsorpčním prostředí
c_a	koncentrace anolytu (H_2SO_4)
c_{AFB}	koncentrace Antifoam B
c_{DDTC}	koncentrace DDTC
CFA	kontinuální průtoková analýza
c_k	koncentrace katolytu (HCl)
c_{NaBH_4}	koncentrace roztoku $NaBH_4$
c_{sept}	koncentrace septonexu
c_T	koncentrace tenzidu
c_{Th}	koncentrace thiomochoviny
DPV	diferenční pulzní voltametrie
DDTC	<i>N,N</i> -Diethyldithiokarbamát sodný trihydrát (Kupral)
ECHG	elektrochemické generování hydridů
EMA	elektronová mikroanalýza
ET-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
FIA	průtoková injekční analýza
F-AAS	atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací
GF	grafitová kyveta
h	výška píku
HCL	výbojka s dutou katodou
HG-AAS	atomová absorpční spektrometrie s generováním těkavých sloučenin
I	aplikovaný generační elektrický proud
ICP	indukčně vázané plazma

Katolyt	roztok protékající katodovým prostorem elektrolytické cely
l	délka absorpčního prostředí
LDR	lineárně dynamický rozsah
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
MIP	mikrovlně indukované plazma
MS	hmotnostní spektrometrie
NAA	neutronová aktivační analýza
R	korelační koeficient
S	plocha píku
SDS	dodecylsulfát sodný
t_{Atm}	atomizační teplota
t_z	teplota záhytu
v_{AFB}	průtoková rychlost Antifoam B
v_{Ar}	průtoková rychlost nosného plynu (Argon)
v_{el}	průtoková rychlost elektrolytu
v_{O_2}	průtoková rychlost kyslíku
v_{T}	průtoková rychlost tenzidu
v_{Th}	průtoková rychlost thiomčoviny
v_{vz}	průtoková rychlost vzorku
β_c	účinnost konverze analytu na těkavou sloučeninu
β_g	účinnost generování těkavé sloučeniny
β_p	účinnost převodu generované těkavé sloučeniny z kapalné do plynné fáze
β_t	účinnost transportu těkavé sloučeniny
κ	atomový absorpční koeficient
ϕ	intenzita záření prošlého analytem
ϕ_0	intenzita záření nezeslabeného analytem

1 Úvod

1.1 Cíl diplomové práce

Dnešní doba klade vysoké nároky na analytické metody stanovení, především na jejich správnost a spolehlivost. Stále je tak potřeba hledat nové metody stanovení, které jsou dostatečně citlivé a dosahují nízkých hodnot mezí detekce a stanovitelnosti. Atomová absorpční spektrometrie ve spojení s technikou generováním těkavých sloučenin těmto nárokům vyhovuje a je proto potřeba testovat možnosti této kombinované techniky na další analyty. Dále lze předpokládat, že vhodnou úpravou experimentálních podmínek stanovení je možné u daného analytu posunout hranice stanovitelnosti do nižších koncentračních rozsahů.

Cílem této diplomové práce bylo nalézt cesty ke zvýšení účinnosti elektrochemického generování těkavé formy kadmia. Prvním úkolem bylo zjištění vlivu přídavku vybraných chemikálií, které již byly úspěšně použity ke zvýšení účinnosti chemického generování. Druhým úkolem pak bylo testování metody elektrochemického generování těkavých sloučenin ve spojení se záchytem a (atomizací) těkavé formy v grafitové kyvetě elektrotermického atomizátoru: optimalizace experimentálních parametrů a následné určení charakteristik této kombinované metody.

Touto prací navazují na některé dříve vypracované projekty na Katedře analytické chemie PřF UK zaměřené na elektrochemické generování těkavých sloučenin ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií, přímo pak na diplomovou práci Lenky Bártové (2009).

2 Teoretická část

2.1 Metody stopové prvkové analýzy

Samostatnou část moderní analytické chemie tvoří stopová prvková analýza. Toto odvětví analytické chemie je dnes velmi významné, zejména v oblastech kontroly kvality životního prostředí, sledování kvality průmyslových materiálů, nebo také při rozbořech klinických, biologických, geologických či zemědělských vzorků.

V dnešní době jsou na analytické metody kladeny vysoké požadavky, především vysoká citlivost (mez detekce a mez stanovitelnosti v řádu jednotek ppb či ppt, tedy $\mu\text{g.l}^{-1}$ či ng.l^{-1}), ale také vysoká reprodukovatelnost a opakovatelnost měření a v neposlední řadě i uspokojivá robustnost celého procesu.

Z běžných spektrometrických analytických metod mezi stopové a ultrastopové metody patří atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) [1] a neutronová aktivační analýza (NAA) [2].

Z analytických metod elektrochemických sem patří především elektrochemická (anodická, adsorpční) rozpouštěcí voltametrie (ASV, AdSV) a elektroanalytické metody za nestacionárních podmínek, např. diferenční pulzní voltametrie (DPV) [3].

2.2 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie je jedna z nejčastěji používaných metod prvkové analýzy. Je založena na selektivní absorpci monochromatického záření ze speciálních zdrojů volnými atomy stanovovaného prvku v plynném stavu.

Dnes patří atomový spektrometr k základnímu vybavení každé analytické laboratoře pro stopovou a ultrastopovou analýzu a to hlavně kvůli své selektivitě, rychlosti stanovení, jednoduchosti i pohodlnosti analýzy. Díky těmto vlastnostem je metoda atomové absorpční spektrometrie jedna z nejpoužívanějších metod prvkové

analýzy. Velký význam pro stopovou a ultrastopovou analýzu má především ve spojení s elektrochemickou atomizací, které se vyznačuje vysokou citlivostí.

K vlastnímu měření se využívá atomový absorpční spektrometr, vysoce selektivní a citlivý přístroj, který je složen z těchto hlavních částí: zdroj záření, atomizátor, disperzní (optický) systém, detektor.

Zdroj záření – jedná se vždy přímo o žhavený stanovovaný kov, který emituje záření ve formě atomových čar o přesně stejné vlnové délce, jakou je jen aktuálně stanovovaný prvek (analyt) schopen absorbovat, tedy vybudit své valenční elektrony do vyšších energetických hladin v rámci výběrových pravidel. Nejčastěji používané zdroje záření jsou: výbojka s dutou katodou (HCL), bezelektrodová výbojka, popř. superlampa; pro korekci nespecifické absorpce pozadí je používána deuteriová výbojka, popř. lepší a cenově málo dostupné systémy (Smith-Hieftje, korekce s použitím Zeemana jevu).

Atomizátor – část spektrometru kde dochází k absorpci primárního záření vzorkem a jeho následné atomizaci.

Disperzní (optický) systém – tvořen polopropustnými zrcadly, dutými zrcadly a ostřicími čočkami, rovinnou odraznou (popř. Echelle) mřížkou (Ebertovým monochromátorem), dále také štěrbinami, jež vymezují jednu jedinou (dostatečně intenzivní) spektrální čáru stanovovaného prvku o dané spektrální šířce.

Detektor – nejčastěji se využívá fotonásobič, který střídavě měří intenzitu dopadajícího, atomizátorem prošlého, monochromatického záření a intenzitu pozadím zeslabeného záření z deuteriové výbojky; vlastní signál je pak rozdíl intenzit těchto dvou paprsků a platí pro něj Lambertův-Beerův zákon:

$$A = -\log \frac{\phi}{\phi_0} = \kappa \cdot c \cdot l, \quad (1)$$

kde A je absorbance, ϕ_0 je intenzita záření nezeslabeného analytem, ϕ je intenzita záření prošlého analytem, κ je atomový absorpční koeficient, c je koncentrace analytu v absorpčním prostředí a l je délka absorpčního prostředí.

Na základě způsobu převedení prvku do atomárního stavu se metody atomové absorpční spektrometrie dělí do těchto tří základních skupin:

- F-AAS (Flame-atomic absorption spectrometry)
- ETA-AAS (Electrothermal atomization-atomic absorption spectrometry)
- HG-AAS (Hydride generation-atomic absorption spectrometry)

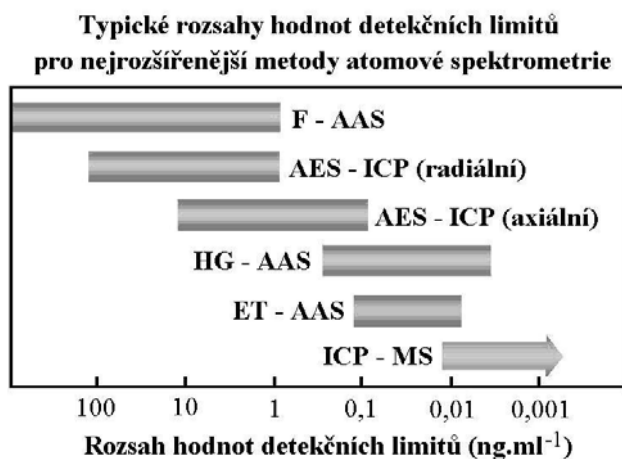
Plamenová atomizace se vyznačuje vysokou rychlostí analýzy, vysokou robustností a nízkými provozními náklady. Její nevýhodou je poměrně vysoký detekční limit, a proto není vhodná pro ultrastopové analýzy.

Elektrotermická atomizace je vhodná pro ultrastopovou analýzu celé řady prvků. Nevýhodou tohoto způsobu atomizace je vyšší vliv interferencí, delší doba analýzy a také vysoká pořizovací cena.

Metoda generování těžkých sloučenin spojuje výhody plamenové a elektrotermické atomizace. Je to velmi citlivá metoda, která umožňuje zakoncentrování analytu v absorpčním prostředí. Také umožňuje separaci analytu od matrice vzorku, tj. omezení vlivu interferencí. Pomocí metody generování těžkých sloučenin je možné stanovit pouze prvky, které lze nějakým způsobem převést na těžkou formu [4].

Plamenová atomová absorpční spektrometrie (F-AAS) je dnes často nahrazována atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (AES-ICP) a atomová absorpce s elektrotermickou atomizací (ETA-AAS) pak hmotnostní spektrometrií s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS); i přesto stále patří ET-AAS vedle metody ICP-MS k nejcitlivějším metodám prvkové analýzy [5]. Citlivost atomové absorpční spektrometrie je možno zvýšit některou z prekoncentračních technik.

Výhodou metod atomové emisní spektrometrie proti metodám atomové absorpční spektrometrie je možnost simultánní analýzy řady prvků přítomných ve vzorku a následkem toho vynikají v rychlosti analýzy. Proti tomu jsou metody atomové absorpční analýzy vhodnější pro analýzu jednoho prvku ve velké sérii vzorků.



Obr. 2.1 Porovnání mezi detekce nejběžnějších atomových spektrálních metod [5]

V atomové absorpční spektrometrii lze rozlišovat dva druhy interferencí, spektrální a nespektrální. Spektrální interference (pozadí, nespecifickou absorpci) způsobuje mimo jiné absorpce jinými částicemi než volnými atomy analytu a je ve své podstatě aditivní. Druhý typ interferencí, nespektrální interference, pak ovlivňuje složení matrice vzorku. Tento druh interferencí se může projevit ve všech fázích měření a to od zavedení vzorku do přístroje až po generování atomárního plynu. Nespektrální interference se dále ještě dělí na interference v kapalně fázi a na interference v plynné fázi; dále pak třeba na fyzikální a chemické.

Interference v kapalně fázi negativně ovlivňují rychlost a účinnost uvolnění hydridu z kapalně fáze. Interference v plynně fázi jsou způsobeny přítomností jiných hydridů nebo aerosolu vznikajícího v hydridovém generátoru. Tyto interference je možné ještě dále dělit na dvě podskupiny a to transportní interference a interference v atomizátoru [4].

2.3 Generování těkavých sloučenin

Již více než 100 let je známo, že reakcí atomárního vodíku s prvky čtvrté, páté a šesté skupiny vznikají kovalentní těkavé hydridy (Marshova a Gutzeitova zkouška) [4, 6]. Atomární vodík se dříve získával reakcí zinku s kyselinou chlorovodíkovou [4, 7].

Generování těkavých sloučenin je možné propojit s různými detekčními technikami, jako je atomová absorpční spektrometrie, nebo s metodami atomové emisní spektrometrie či s ICP-MS [6, 8]. Generování hydridů je možné použít také jako derivatizační techniku v plynové nebo kapalinové chromatografii [8, 9, 10] a atomový spektrometr pak použít jako vysoce selektivní a citlivý detektor [10].

Nejběžněji generovanými těkavými sloučeninami jsou kovalentní hydridy arsenu, antimonu, bismutu, selenu, teluru, germania, cínu, popř. olova. Velký význam má dnes generování studených par rtuti [10], byly generovány také studené páry kadmia [11, 12] a těkavé sloučeniny některých drahých a přechodných kovů [13]. Dalším úspěchem v této oblasti byly pokusy s generováním hydridů india [14, 15] a thalia [16].

2.4 Techniky generování těkavých sloučenin

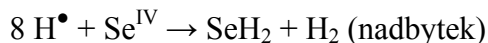
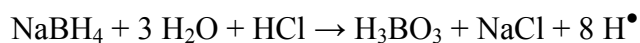
Techniky generování těkavých sloučenin se obvykle dělí na metody přímého přenosu a na kolekční metody. Metody přímého přenosu jsou kontinuální průtoková analýza (CFA), průtoková injekční analýza (FIA) a dávkové uspořádání experimentu. Mezi kolekční techniky obvykle řadíme kolekci v absorpčním médiu, kolekci tlakovou, kolekci vymrazováním [6] a tzv. in-situ trapping. Těkavou sloučeninu lze generovat procesem chemické nebo elektrochemické redukce.

2.4.1 Chemické generování těkavých sloučenin

V počátcích generování těkavých sloučenin pro AAS se jako redukční činidlo obvykle používal kov (Zn) v prostředí kyseliny (HCl). Tento způsob generování je zatížen řadou nevýhod. Je možné stanovit jen omezené množství hydridů a způsob provedení je omezen pouze na dávkové uspořádání, což je velká nevýhoda především při rutinní praktické analýze. Navíc je v tomto případě velice nízká účinnost uvolnění hydridu.

Tento způsob generování byl v dnešní době nahrazen mnohem efektivnějším redukčním systémem NaBH_4/HCl , jehož výhodou je vyšší redukční výtěžek, nižší reakční čas, nižší kontaminace a v neposlední řadě možnost provádět analýzu

i v průtokovém režimu. Schéma chemické reakce vzniku selenovodíku uvádí následující schéma:



Vodík se při reakci vyvíjí velmi intenzivně a vznikající hydrid je spontánně unášen do atomizátoru. Pro zvýšení průtokové rychlosti a snížení transportních ztrát se navíc často využívá inertního plynu.

Nevýhody chemického generování spočívají především v nestabilitě redukčního činidla NaBH_4 , které se za laboratorní teploty rozkládá, je nutno je uchovávat v chlazeném stavu. Pro zvýšení stability se NaBH_4 připravuje v roztoku NaOH , nebo KOH a pro přesná stanovení se doporučuje připravovat denně čerstvý. Další nevýhodou je cena této sloučeniny (její spotřeba bývá obvykle vysoká) a také maximálně 99% čistota, což přináší možné riziko kontaminace vzorku a slepého pokusu, především interferujícími ionty.

Dalším problémem chemického generování je jeho omezení pouze na některé (zpravidla nižší) oxidační stavy. Následkem toho je nutné předřadit redukční krok, kterým je analyt převeden z vyššího oxidačního stavu do nižšího. Jako příklad lze uvést redukci As^{V} a Sb^{V} na trojmocné formy pomocí L-cysteinu nebo jodidu draselného [17]. Jiným příkladem je předredukce Se^{VI} na čtyřmocnou formu reakcí s HCl o koncentraci $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ po dobu 25 – 30 minut při teplotě 95 – 100 °C [18].

2.4.2 Elektrochemické generování těkavých sloučenin

Alternativou chemického generování, která nedisponuje jeho nevýhodami je metoda elektrochemického generování. Při elektrochemickém generování se pro redukci analytu na hydrid používá místo chemického redukčního činidla elektrický proud v prostředí velmi čistých minerálních kyselin, což minimalizuje možnost kontaminace roztoku analytu nečistotami v redukčním činidle. To umožňuje dosažení nižších mezí detekce a stanovitelnosti [6]. Další významnou výhodou této metody je úspora drahého redukčního činidla (NaBH_4), které je nestálé, a při chemickém generování je poměrně velká spotřeba.

Elektrochemické generování je možné použít také ve spojení s atomové emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem [19], nebo s ICP-AES [20] a ICP-MS [21].

2.4.2.1 Reakční mechanismus elektrochemického generování

Představa o podstatě mechanismu elektrochemického generování vychází ze tří po sobě následujících procesů, které probíhají na povrchu generační elektrody, která je ponořena do roztoku elektrolytu obsahujícího stanovovaný analyt [22].

Nejprve dochází k depozici analytu na povrch katody a k jeho redukci. Druhým krokem je reakce mezi deponovaným analytem a atomárním vodíkem generovaným na povrchu katody. Konečným stupněm mechanismu je desorpce vzniklého těkavého produktu, který je proudem současně vznikajícího vodíku a nosného plynu veden do separátoru fází. V separátoru fází dochází k oddělení plynného produktu od kapalné matrice a plynná fáze je pak transportována do atomizátoru atomového absorpčního spektrometru.

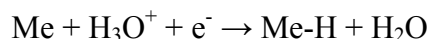
1) **Depozice analytu na povrchu katody a jeho redukci** na výsledný oxidační stav 0.

Tento krok probíhá v silně kyselém prostředí a jde o reakci přenosu náboje. Účinnost depozice a následné redukce závisí na velikosti dosaženého negativního potenciálu na katodě. Nejnegativnějšího potenciálu lze dosáhnout na elektrodách s největším přepětím vodíku ve spojení s malou proudovou hustotou. U elektrodových materiálů roste přepětí vodíku za podmínek elektrochemického generování hydridů v řadě: Pt < Au < Ag < skelný uhlík < Cd < Hg-Ag < Pb < Pb-Sn.

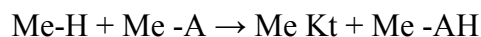
2) **Reakce mezi redukováným analytem a atomárním vodíkem** vznikajícím na povrchu katody za vzniku hydridu příslušného analytu.

Podle velikosti přepětí vodíku na dané elektrodě při elektrochemickém generování se rozlišují dva základní mechanismy reakce mezi redukováným analytem a atomárním vodíkem. U elektrod (katody) s nízkým přepětím vodíku (Pd, Pt, Au, Ag), probíhá mechanismus elektrokatalytický. Jde-li o elektrody, na jejichž povrchu je velké přepětí vodíku (Cd, Pb, Hg), probíhá mechanismus elektrochemický. Základem obou

mechanizmů je předpoklad tvorby vodíkových atomů deponovaných na povrchu katody (zde je katoda značena „Me“). Jedná se o Volmerovu reakci:



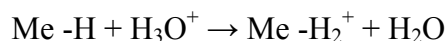
Elektrokatalytický mechanismus předpokládá reakci deponovaných vodíkových atomů s nasorbovanými redukovanými atomy hydridotvorného prvku (A) v několika krocích. Pouze konečný produkt může být desorbován z povrchu katody [22].



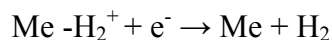
Kromě těchto reakcí mohou adsorbované atomy vodíku rekombinovat na molekulární vodík Tafelovou reakcí:



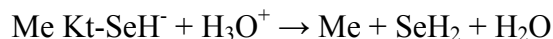
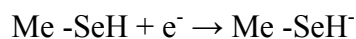
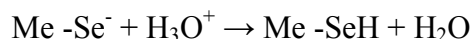
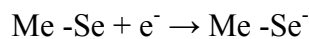
Elektrochemický mechanismus předpokládá reakci deponovaných atomů vodíku s H_3O^+ ionty v roztoku katolytu:



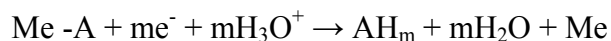
Vodík pak opouští povrch katody redukcí (Heyrovského reakce):



Vznik hydridů probíhá redukcí hydridotvorného prvku adsorbovaného na povrchu elektrody a následnou reakcí s H_3O^+ ioty z katolytu přes řadu meziproductů:



Reakci lze souhrnně zapsat:



Jak je patrné, celý mechanismus se odehrává na povrchu katody. Teprve konečný produkt může být deponován z povrchu katody do proudu katolytu. U elektrod se střední hodnotou přepětí vodíku se předpokládá, že oba mechanismy probíhají současně.

Oba mechanismy vysvětlují, proč je účinnost elektrochemického generování nižší v případě elektrod s nízkým přepětím vodíku. Tafelova i Heyrovského reakce jsou kompetitivní vůči reakcím tvorby hydridů. Nižší účinnost při elektrokatalytickém

mechanizmu je způsobena snazší sorpcí vodíku na povrch katody než analytu a také stericnými efekty na povrchu záporné elektrody, kdy musí být těsně vedle sebe deponován jak redukovaný analyt tak i vodík. Naproti tomu při elektrochemickém mechanismu lze využít teoreticky celý povrch elektrody k navázání redukovaného analytu.

2.4.2.2 Účinnost při elektrochemickém generování hydridů

Proces generování těkavých sloučenin se skládá ze tří základních kroků: převod analytu na těkavou sloučeninu, její uvolnění z kapalně do plynné fáze a přenos uvolněné těkavé sloučeniny proudem nosného plynu do atomizátoru.

Účinnost generace těkavé sloučeniny β_g lze vyjádřit jako [6]:

$$\beta_g = \beta_c \cdot \beta_p \cdot \beta_t, \quad (2)$$

kde β_c představuje účinnost konverze analytu na těkavou sloučeninu, β_p účinnost převodu generované těkavé sloučeniny z kapalně do plynné fáze a β_t účinnost transportu těkavé sloučeniny.

Účinnost elektrochemického generování těkavého hydridu ovlivňuje celá řada faktorů. Mezi základní faktory patří chemická forma analytu a jeho oxidační stav. Dále také experimentální podmínky jako je: průtoková rychlost nosného plynu, složení a průtoková rychlost analytu a katolytu, či velikost generačního proudu. V neposlední řadě závisí účinnost generování na vlastnostech elektrod, jako je katodový materiál, velikost aktivního povrchu katody a úprava povrchu elektrody. A také se mohou projevit interferenční vlivy přítomných přechodných kovů, či ostatních hydridotvorných prvků.

2.4.2.2.1 Možnosti zvýšení účinnosti generování

Zvýšit účinnost generování těkavých forem kadmia, zlata, stříbra,... je možné několika způsoby. Například lze snížit transportní ztráty modifikací povrchu přívodních hadiček a separátoru fází. Jako modifikátor je v literatuře uváděn roztok *N,N*-Diethyldithiokarbamátu sodného, buď samotný [23] nebo jako roztok paládia v *N,N*-Diethyldithiokarbamátu sodném [24]. Také je popsáno použití povrchově aktivní látky, u kterého je prokázán vliv na účinnost při chemickém generování [23]. Povrchově

aktivní látka může také usnadňovat uvolňování těkavé sloučeniny z kapalných fází v separátoru fází.

Na uvolnění těkavé sloučeniny z kapalných fází může mít také vliv zavádění kyslíku, nebo inertního plynu (argon) přímo do separátoru fází přes vsazenou fritu. Zavádění kyslíku má také vliv na atomizační prostředí.

Při chemickém generování byl též prokázán vliv přídavku kobaltu [25, 26, 27, 28] a thiomočoviny [25, 26, 27] na účinnost generování.

Kolekce analytu technikou in-situ záchytu v grafitové kyvetě. Více viz kapitola 2.4.3.7.

2.4.3 Uspořádání při elektrochemickém generování hydridů

Aparatura pro elektrochemické generování je tvořena z následujících částí: průtokový systém, průtoková elektrolytická cela, zdroj konstantního proudu, separátor fází, zásobník s nosným plynem a spojovací materiál.

2.4.3.1 Průtokový systém

Průtokový (transportní) systém bývá uskutečněn nejčastěji multikanálovou peristaltickou pumpou s odpovídajícími čerpacími a transportními hadičkami, zavádí katolyt (roztok protékající katodovým prostorem) a anolyt (roztok protékající anodovým prostorem) do průtokové elektrolytické cely. Vzorek může být buď injektován do proudu katolytu dávkovacím ventilem s dávkovací smyčkou příslušného objemu, nebo solenoidovým ventilem z dalšího kanálu (doba sepnutí ventilu při dané průtokové rychlosti určuje nadávkovaný objem). nebo je kontinuálně přiváděn dalším kanálem s katolytem (spojeno přes „T“ – spojku), nebo místo katolytu. Roztok anolytu může být čerpán kontinuálně, nebo může být recirkulován [29, 30, 31].

2.4.3.2 Elektrolytická průtoková cela

Průtoková elektrolytická cela používaná pro generování těkavých hydridů se obvykle skládá ze dvou částí označovaných jako katodový a anodový prostor podle jimi protékajících roztoků. Nejčastěji jsou tyto dvě části vzájemně odděleny iontově výměnnou membránou (Nafion 117, Nafion 112, Nafion 417, Raipore 1010...)

[29, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41,]. Další možnost oddělení katodového a anodového prostoru je pomocí skleněné frity [42, 43], či keramické porézní trubice [44]. Cílem tohoto oddělení je zabránit anodickým reakčním produktům difundovat do katodového prostoru průtokové cely. To se týká zejména vznikajícího chloru (je-li použita jako anolyt kyselina chlorovodíková), proto je potřeba volit membránu s co nejnižší permeabilitou pro vznikající plyny.

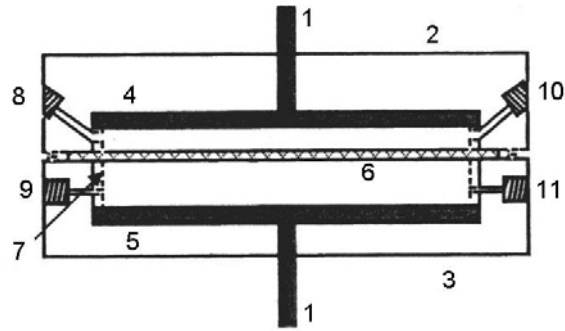
V současné době je nejpoužívanější tenkovrstvá průtoková elektrolytická cela zavedená Linem a Brockmannem [45] a je možno se setkat s celou řadou jejích modifikací [43, 46, 47, 48]. Základem cely je vždy katodový a anodový prostor vyrobený z různých materiálů (plexisklo, teflon, polypropylen). Katodové a anodové prostory mohou mít různé rozměry a tvary, a mají příslušné přívodní a výstupní konektory. Oba prostory jsou od sebe odděleny iontově výměnnou membránou a jsou spojeny pomocí šroubů, nebo svěrek.

Elektrody mohou být z různých materiálů, odlišných tvarů a velikostí. Bývají upevněny v katodovém i anodovém prostoru a jsou opatřeny konektory pro vedení elektrického proudu. Aby nedocházelo k nežádoucímu úniku roztoků ven z cely, musí být po obvodu anodového a katodového prostoru těsnění.

Jako materiál pro výrobu katody lze použít platinu, stříbro, platinou potažené stříbro, amalgamové stříbro, měď, skelný uhlík [49], retikulární uhlík, pyrolytický grafit, olovem potažené uhlíkové vlákno, či olovo. Obecně platí, že žádný z těchto materiálů není vhodný pro všechny aplikace.

Materiál vhodný pro výrobu anody je platina, která je inertní i v silném oxidačním prostředí vznikajícího kyslíku, či chloru při elektrolýze anodového roztoku.

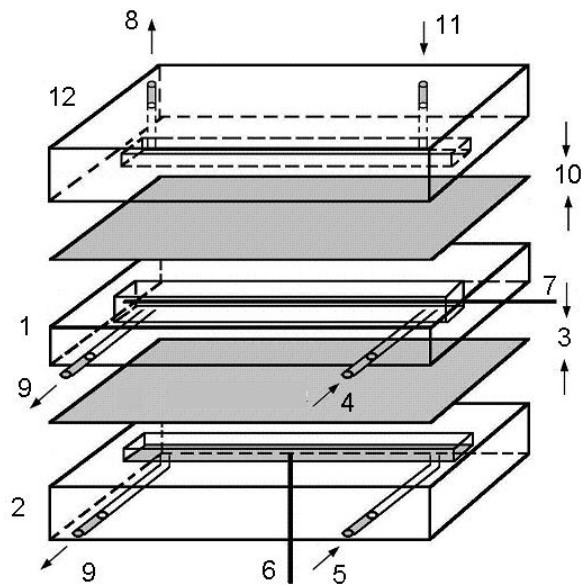
Původní konstrukce tenkovrstvé průtokové cely podle Brockmmana je uvedena na Obr. 2.2



Obr. 2.2 Tenkovrstvá průtoková elektrolytická cela podle Brockmanna [29]

1 – kontakt, 2 – katodový prostor, 3 – anodový prostor, 4 – katoda, 5 – anoda, 6 – nafionová membrána, 7 – těsnění, 8 – přívod katolytu, 9 – přívod anolytu, 10 – odvod katolytu, 11 – odvod anolytu

Dalším typem průtokové cely je kompaktní integrovaná cela s membránovým separátorem fází [50]:

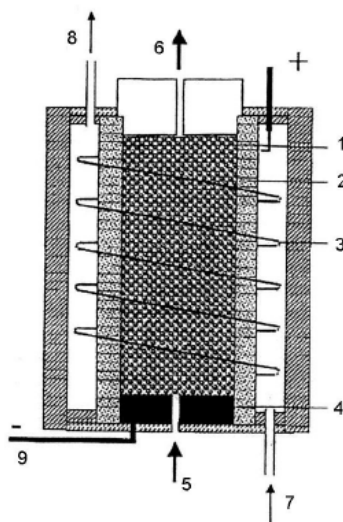


Obr. 2.3 Tenkovrstvá průtoková cela s integrovaným membránovým separátorem fází

1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – nafionová membrána, 4 – přívod katolytu, 5 – přívod anolytu, 6 – platinová anoda s měděným kontaktem, 7 – katoda z olověného drátku, 8 – odvod do atomizátoru, 9 – odvod do odpadu, 10 – teflonová membrána, 11 – přívod nosného plynu, 12 – separátor fází

Jiný typ konstrukce průtokové cely je tubulární uspořádání [44] zobrazený na Obr. 2.4. Tato cela se skládá z katody z porézního skelného uhlíku, která vyplňuje

keramickou porézní trubici oddělující katodový a anodový prostor. Anoda ve formě platinového drátku je navinuta na této trubici a celek je upevněn v teflonové trubici. Skrz porézní katodu pak proudí katolyt a anolyt prostorem mezi keramickou a teflonovou trubicí.



Obr. 2.4: Příčný řez průtokovým tabulárním generátorem

1 – porézní keramická trubice, 2 – porézní skelný uhlík nebo rozemletý porézní skelný uhlík, 3 – platinová drátová anoda, 4 – grafitový elektrický kontakt, 5 – přívod katolytu, 6 – odvod katolytu, 7 – přívod anolytu, 8 – odvod anolytu, 9 – elektrický kontakt

2.4.3.3 Zdroj konstantního proudu

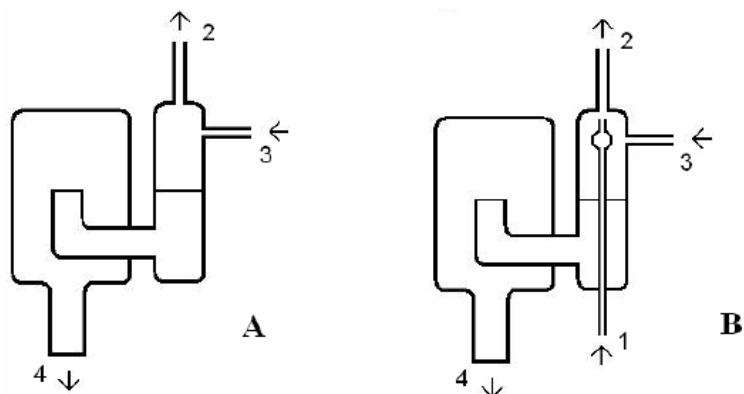
Jako zdroj konstantního generačního elektrického proudu nebo napětí je možné použít libovolný stabilizovaný laboratorní zdroj s potřebným výstupním příkonem.

2.4.3.4 Separátory fází

Separátory fází slouží k oddělení plynných produktů vznikajících při generování těkavých sloučenin (samotný hydrid popř. jiná těkavá sloučenina a nadbytek vodíku) a nosného plynu od kapalné fáze, tedy od roztoku vzorku, ve kterém se daný analyt stanovuje. K separaci plynné fáze od kapalné bylo navrženo mnoho typů separátorů fází [50, 51, 52, 53].

Nejčastěji používaný typ separátoru fází je hydrostatický separátor fází (popř. hydrostatický separátor fází s fritou [54]), a to především díky jeho jednoduchosti.

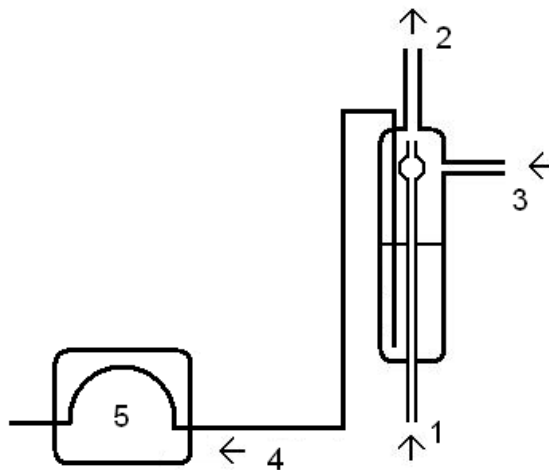
Separátor funguje na principu sifonu a je vhodný pro kontinuální generování. Nevýhodou hydrostatických separátorů je nemožnost pracovat s vyšším přetlakem a také relativně velký vnitřní objem. Schématické zobrazení tohoto typu separátoru je na Obr. 2.5.



Obr. 2.5: Hydrostatický separátor fází obyčejný (A), s možností zavedení inertního plynu (B)

1 – přívod inertního plynu, 2 – odvod plynné fáze do atomizátoru, 3 – přívod reakční směsi, 4 – odvod do odpadu

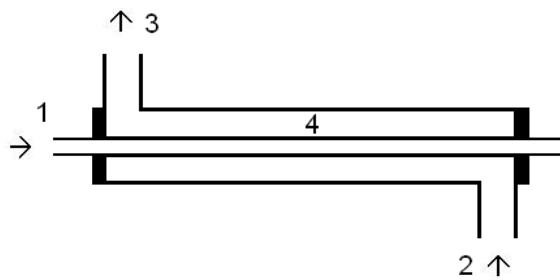
Druhý typ separátoru je hydrostatický separátor s nuceným odtahem (Obr. 2.6). Tento separátor eliminuje nedostatky hydrostatického separátoru. Vyžaduje však zapojení dalšího čerpadla na odsávání odpadního roztoku. Rychlost odčerpávání odpadního roztoku musí být v rovnováze s rychlostí přítoku směsi, aby nedocházelo k odčerpávání plynných produktů do odpadu.



Obr. 2.6 Hydrostatický separátor fází s nuceným odtahem

1 – přívod inertního plynu, 2 – odvod plynné fáze do atomizátoru, 3 – přívod reakční směsi, 4 – odvod do odpadu, 5 – peristaltická pumpa

Třetím typem separátorů je membránový separátor fází (Obr. 2.7). Je založena na difúzi plynů skrz porézní membránu, která bývá zhotovena ze silikonu nebo teflonu. Velkou výhodou membránových separátorů fází je odstranění jemného aerosolu, který předchozí typy separátorů nedokáží odstranit, a ten se pak dostává až do atomizátoru.



Obr. 2.7 Membránový separátor fází

1 – přívod reakční směsi, 2 – přívod inertního plynu, 3 – odvod plynné fáze do atomizátoru, 4 – membrána

Dalším typem separátoru fází je sprejový separátor fází, který se využívá především při plamenové atomizaci.

2.4.3.5 Nosný plyn

Jako nosný plyn se jak v chemickém tak v elektrochemickém generování používá inertní plyn, a to především argon.

Je několik možností kam zavést nosný plyn. První možností je zavedení nosného plynu před vstup katolytu do katodového prostoru, druhou pak zavedení až za výstupem z katodového prostoru elektrochemického generátoru. Další možností je zavádění nosného plynu až do separátoru fází či přímo do atomizátoru.

V případě zavádění nosného plynu na vstup elektrolytické generační cely je jeho úkolem urychlení desorpce vznikajícího hydridu z povrchu elektrody. V dalších případech slouží jako přenosové médium pro urychlení transportu vzniklého hydridu do atomizátoru.

2.4.3.6 Spojovací materiál

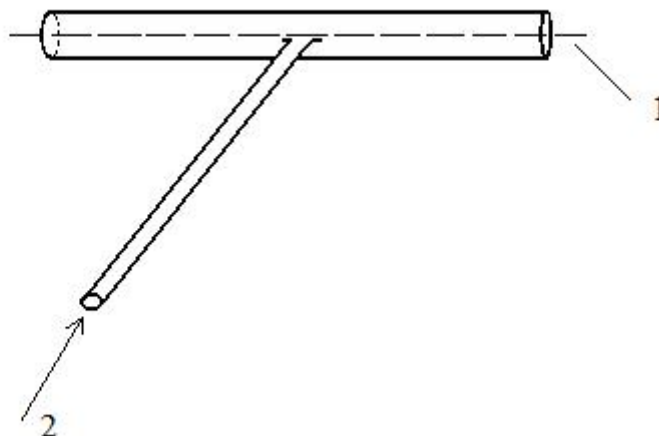
Nejčastěji používaný spojovací materiál je teflon. Všechno spojovací vedení by mělo být co nejkratší, aby byly minimalizovány transportní ztráty, které nejčastěji vznikají sorpcí hydridu na povrchu neinertního materiálu.

2.4.3.7 Atomizace těkavých sloučenin

Dnes jsou v metodě HG-AAS nejčastěji používány následující typy atomizátorů a to jak přímé atomizaci, tak k atomizaci prekoncentrovaného hydridu [55, 56, 57]:

1. externě vyhřívaný křemenný atomizátor
2. atomizátor typu plamínek v křemenné trubici
3. atomizátor typu mnohonásobného mikroplamínku
4. grafitové elektrotermické atomizátory
5. kovové (wolframové) elektrotermické atomizátory
6. difusní plameny typu inertní plyn-vodík

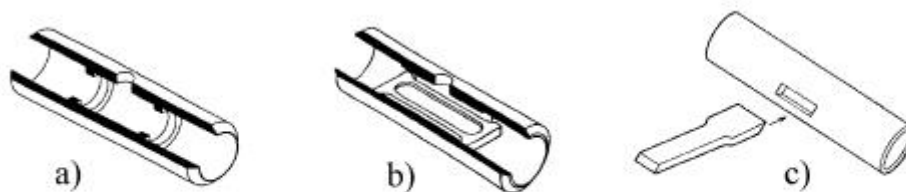
V této práci byl nejprve použit křemenný atomizátor ve tvaru „T“. Atomizační rameno atomizátoru je umístěno v optické ose atomového absorpčního spektrometru, který je možno vyhřívat buď plamenem (acetylen – vzduch), nebo elektricky (odporově). Schématické zobrazení tohoto typu atomizátoru je ukázáno na Obr. 2.8.



Obr. 2.8: Křemenný, externě vyhřívaný atomizátor těkavých sloučenin

1 – optická osa, 2 – vstup plynné fáze

Druhým typem atomizátoru použitým v této práci byla grafitový kyveta ve spojení s kolekční metodou in-situ záchytu. Schéma grafitové kyvety je na Obr. 2.9. [1]

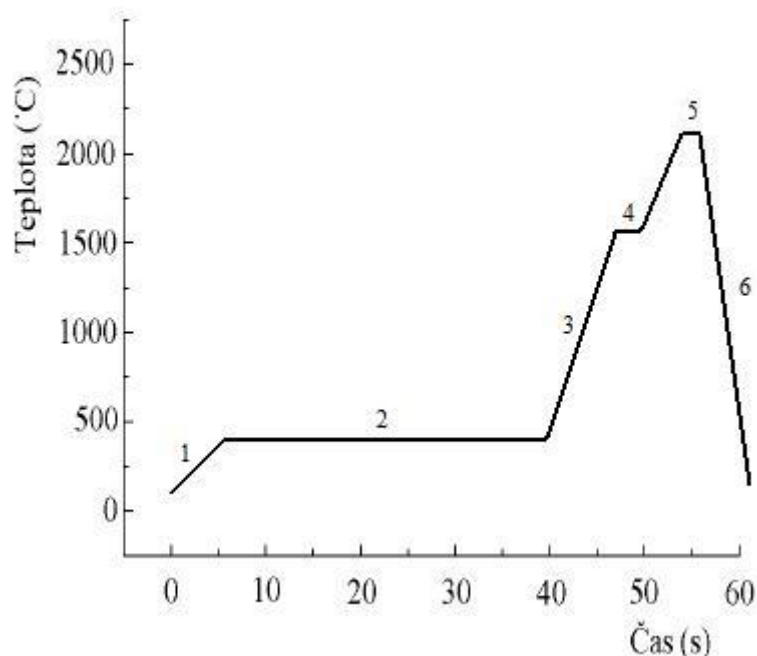


Obr. 2.9 Grafitová kyveta

a – standardní, b – s vloženou platformou, c – se sondou

Při technice s in-situ záchytem je grafitová kyveta používána jako kolekční medium a současně jako atomizátor. Hydrid, popř. jiná těkavá sloučenina, je zachytáván na povrchu grafitové kyvety vyhřívané obvykle v teplotním rozsahu 200 – 600°C po předem určený optimální časový úsek. Poté dochází k atomizaci obecně při teplotách kolem 2000°C. Po skončení atomizace dochází k čištění kyvety krátkodobím zahřátím

nad teplotu atomizace. Obecné schéma teplotního programu je na Obr.2.10. Teplotní program je pro každý prvek individuální a je nutná jeho optimalizace před stanovením.



Obr.2.10: Obecné schéma teplotního programu techniky in-situ záchytu.

1 – vsunutí dávkovací kapiláry, 2 – záchyt, 3 – vysunutí dávkovací kapiláry, 4 – atomizace, 5 – čištění květy, 6 – ochlazení květy na původní teplotu

Na účinnost záchytu má také modifikace povrchu grafitové květy. Pro zvýšení účinnosti záchytu se povrch grafitové květy většinou upravuje použitím různých modifikátorů. Nejčastěji používané modifikátory jsou kovy ze skupiny platinových kovů (paladium, rhodium, ruthenium, platina, iridium, a osmium), a to především platina a iridium [58]. V literatuře je také popsáno použití wolframu a zirkonia [28].

2.5 Význam stanovení kadmia

Kadmium je vysoce toxický prvek a řadí se mezi kumulativní jedy. Toxicita kadmia se vysvětluje především inhibicí sulfhydrolových enzymů a kompeticí se zinkem, mědí a železem. Působením kadmia a jeho sloučenin vzniká jak akutní, tak chronická otrava.

Akutní otrava se vyskytuje při požití sloučenin kadmia, a je převážně neprofesionální. Projevuje se zvracením, pálením a křečovitými bolestmi v žaludeční

krajině, často sliněním a průjmem, závratěmi až bezvědomím. Při požití větších dávek (udává se 30 až 40 mg), může akutní otrava končit smrtí.

Chronická otrava je ve většině případů profesionální a vzniká například inhalací par při tavení kadmia a jeho slitin. Projevy chronické otravy jsou poměrně pestré. Objevuje se úbytek váhy, žlutavý nádech pleti, úporná nespavost a neurčité zažívací obtíže. Jako jeden z prvních příznaků chronické otravy kadmiem bývá uváděn zlatožlutý lem kolem zubních krčků.

Kadmium se poměrně málo vstřebává v trávicím traktu (cca 5 – 8% z celkové dávky). Vstřebané kadmium je krví transportováno do jater a ledvin, kde se ukládá. Zasahuje do metabolismu cukrů, inhibuje sekreci insulínu a vede ke zvýšení hladiny cukrů v krvi a ke glykosurii. Při větší expozici je pravidelným nálezem bílkovina v moči a těžší poškození ledvin, patrně v souvislosti se změnami v bílkovinném spektru krve. Albuminurie se vykládá i poškozením proximální části ledvinných kanálků, jako důsledek vstřebávání hemoglobinu, neboť bylo experimentálně prokázáno, že kadmium způsobuje hemolysu. Koncentrační schopnost ledvin může být snížena a vylučování kyselin zmenšeno, těžší poškození ledvin však bývá vzácné. Častěji se vyskytují i ledvinové kameny, převážně fosfátové. Vdechování oxidu kademnatého způsobuje poškození plic, a je popsán častější a dřívější výskyt rozedmy plic. Kadmium také negativně ovlivňuje metabolismus vápníku a tím tvorbu vitamínu D, což způsobuje řídnutí a lámavost kostí.

Některé sloučeniny kadmia (chlorid kademnatý, síran kademnatý) mají teratogenní účinek, u elementárního kadmia a některých jeho sloučenin (bis-diethyldithiokarbaminan kademnatý, chlorid kademnatý, oxid kademnatý, síran kademnatý, sulfid kademnatý) je popisován účinek karcinogenní.

Hlavní zdroje znečištění životního prostředí jsou těžba rud železa a zinku, spalování fosilních paliv a výroba plastů. Dalším zdrojem jsou opotřebované a nesprávně likvidované akumulátorové baterie. Kadmium se také může dostat do půdy jako součást nekvalitních amonných a především fosforečných hnojiv.

Také v půdě dochází ke kumulaci kadmia, které se snadno adsorbuje na organické materiály. Potravním řetězcem se tak dostává z rostlin k vyšším živočichům a k člověku. Dále může kontaminace půdy kadmiem ovlivnit celý půdní ekosystém,

protože především žížaly a další půdní organizmy jsou velice citlivé na tuto kontaminaci [59, 60].

Kvůli těmto účinkům kadmia na životní prostředí a zdraví člověka je potřeba vyvinout rychlou, přesnou a dostatečně citlivou metodu k jeho stanovení jak v biologických, tak také v ekologických materiálech.

2.6 Statistické zpracování výsledků

2.6.1 Měření

Při měření vyjadřujeme kvantitativně, tj. číselnou formou a v určitých jednotkách, úroveň jisté kardinální veličiny, která charakterizuje vlastnost daného systému. Hodnota naměřené veličiny může sama o sobě vyjadřovat požadovanou informaci. Běžněji však nastává případ, kdy se tato veličina musí převést definovaným způsobem na požadovanou informaci. Hodnota požadované veličiny se obvykle vypočítává ze souboru výsledků různých měření [47, 61].

Podstatnou vlastností každého přístroje je citlivost. Je definovaná jako změna odezvy na výstupu v závislosti na změně měřené veličiny dle následujícího vztahu:

$$S = \frac{dy}{dx} \quad (3)$$

kde y značí odezvu a x měřenou veličinu.

2.6.2 Šum

Během měření se může vyskytnou několik typů šumu. Jako bílý šum je označován takový druh šumu, jehož součet negativních a pozitivních výchylek v dostatečně dlouhé době je roven nule. Šum, jehož suma je nenulová, je tzv. náhodný šum. Při dalším typu šumu vykazuje jeho suma časovou závislost v následných intervalech pozorování. Tento typ se označuje jako drift.

2.6.3 Kalibrace, regrese

Jako kalibrace je označován empirický postup zjištění závislosti mezi měřenou veličinou a požadovanou informací. Provádí se pomocí standardů se známou koncentrací analytu, nebo pomocí referenčních materiálů se známým celkovým

složením. Získaná intenzita signálu y pak odpovídá danému obsahu stanovované složky ve vzorku. Kalibrační závislost lze vyjádřit příslušnou regresní závislostí. Pokud je tvar této závislosti znám, nebo je z teorie předpokládán, jde pouze o hledání parametrů této závislosti. Pokud tento tvar znám není, hledá se vhodný model pro jeho vyjádření. V této práci je nejčastěji používána lineární závislost dvou proměnných. Jedná se o jednoduchou lineární regresi popsanou vztahem:

$$y_i = \alpha + \beta x_i + \varepsilon_i \quad (4)$$

kde α a β jsou parametry uvedené lineární regresní rovnice a ε_i je náhodná chyba.

Odhady parametrů α a β lze určit metodou nejmenšího součtu čtverců podle rovnice:

$$\beta = b = \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)\left(\sum_{i=1}^n y_i\right) - n \sum_{i=1}^n x_i y_i}{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2 - n \sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (5)$$

$$\alpha \approx a = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i \right) \quad (6)$$

Horní mez lineárního dynamického rozsahu bývá dána vlastnostmi měřícího systému, dolní mez pak mezi stanovitelnosti.

2.6.4 Statistické odhady [61, 62]

Ze souboru výsledků získaných opakovaným měřením odhadneme správnou hodnotu pomocí aritmetického průměru \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (7)$$

kde n je počet měření a x_i naměřená hodnota sledované veličiny při i -tém měření.

Aritmetický průměr je nestranný a vydatný ukazatel odhadu očekávané hodnoty, který téměř úplně odstraní vliv náhodných chyb. Není však příliš robustní, zejména pro menší počet měření.

Pro malý počet měření ($n < 7$) je robustnějším odhadem medián \tilde{x} . Medián je střední hodnota z výběru seřazeného podle velikosti. Pro sudý počet měření se medián počítá jako aritmetický průměr dvou prostředních hodnot.

Charakteristikou náhodné chyby (přesnosti výsledků) měření je tzv. směrodatná odchylka s :

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (8)$$

Druhou možností k odhadu přesnosti výsledků je rozpětí R , které je méně vydatné a málo robustní:

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (9)$$

kde x_{\max} a x_{\min} je největší a nejmenší hodnota celého náhodného výběru.

Směrodatná odchylka je metrologickou charakteristikou přesnosti výsledků, tj. charakterizuje náhodné chyby. Pro normálně rozdělené výsledky lze směrodatnou odchylku vypočítat z rozpětí:

$$s_R = k_n \cdot R \quad (10)$$

kde k_n je koeficient pro dané n .

Charakteristikou relativní hodnoty náhodné chyby je relativní směrodatná odchylka, jež je vyjádřena jako:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (11)$$

Pro vyjádření hodnoty směrodatné odchylky v procentech pak:

$$s_r (\%) = 100 \frac{s}{\bar{x}} \quad (12)$$

2.6.5 Mez detekce a mez stanovitelnosti

Základní charakteristiky metody stopové a ultrastopové analýzy, pro její použití při kvalitativní, resp. kvantitativní analýze, jsou mez detekce a mez stanovitelnosti. Kvalitativně lze prokázat pouze takové množství analytu, které odpovídá minimálnímu signálu, právě rozlišitelnému od šumu nulového vzorku nebo slepého pokusu.

Podle definice IUPAC je:

mez detekce koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný trojnásobku směrodatné odchylky ($3s$) signálu nulového vzorku. Je to nejmenší koncentrace analytu, kterou můžeme danou analytickou metodou detekovat.

mez stanovitelnosti koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný desetinasobku směrodatné odchylky ($10s$) signálu nulového vzorku. Je to nejmenší koncentrace analytu, kterou můžeme danou analytickou metodou ještě stanovit ve vzorku s přijatelnou přesností.

Experimentálně se mez detekce a stanovitelnosti určuje takto: za podmínek odpovídající dané analytické spektrometrické metodě se změří desetkrát nejtěsněji za sebou signál vzorku o malé (ale ještě detekovatelné) koncentraci. Současně se sestrojí kalibrační přímka pro uvažované vzorky v oboru nízkých koncentrací. Deset naměřených koncentrací se přepočte pomocí kalibrační přímky na příslušné koncentrace a určí se směrodatná odchylka těchto koncentrací [1]. Mez detekce analytu odpovídá koncentraci $3s$ a mez stanovitelnosti analytu odpovídá koncentraci $10s$.

2.6.6 Opakovatelnost

Opakovatelnost měření je obecně vyjádřena směrodatnou odchylkou výsledků analýz provedených v určité laboratoři na stejném vzorku za stejných podmínek. V této práci je opakovatelnost O vyjadřována jako relativní směrodatná odchylka deseti nejtěsněji za sebou naměřených hodnot.

$$O(\%) = 100 \cdot \frac{s}{\bar{x}} \quad (13)$$

2.6.7 Použité počítačové programy

Pro zpracování naměřených výsledků používán následující software: Microsoft Word 2003, Microsoft Excel 2003 (Microsoft Corporation, USA); Microcal Origin 6.0 Profesional (Microcal Software Inc., USA).

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Používaný roztok Cd^{II} v příslušné koncentraci HCl byl připravován ze základního standardního roztoku Cd^{II} ($1,000 \pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) v 2,0% HNO_3 (Analytika, Praha).

Pro přípravu roztoků katolytu a anolytu byly používány kyseliny HCl Suprapure (Merck, Darmstadt) a H_2SO_4 research grade (Merck, Darmstadt).

Používané detergenty byly: Triton X – 100 (Merck, Germany), dodecylsulfát sodný (Merk, Germany) a Septonex (Slovakofarma, národní podnik, Hlohovec).

Při práci v oblasti kritické micelární koncentrace tenzoru byl používán Antifoam B Emulsion (Sigma – Aldrich, USA).

Jako modifikátor povrchu grafitové kyvety byl použit roztok $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$ ($10,0 \pm 0,2 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$) v 15% HNO_3 (Merck, Germany) a hexachloroiriditan amonný mohohydrát (Sigma – Aldrich, USA).

Pro přípravu všech roztoků byla používána deionizovaná voda připravená zařízením Milli Q_{PLUS} firmy Millipore (U.S.A.).

Používaným nosným plynem byl argon čistoty 99,998% (Linde Technoplyn, Praha).

K čištění platinové katody byla používána zředěná kyselina dusičná (Merck, Darmstadt).

3.2 Používané přístroje a příslušenství

V experimentální práci byl používán atomový absorpční spektrometr Unicam Solaar 939 (Unicam, U.K.). Zdrojem primárního záření pro stanovení kadmia byla výbojka s dutou katodou (Cathodeon, U.K.). Pracovní vlnová délka byla 228,8 nm, šířka spektrálního intervalu byla nastavena na 0,5 nm. Výbojka byla napájena proudem 6 mA. Ke korekci nespecifické absorpce pozadí sloužila deuteriová výbojka.

Pro atomizaci byly použity dva druhy atomizátorů. Nejprve byl používán externě vyhřívaný křemenný atomizátor (obr. 2.7). Délka atomizačního ramene byla 120 mm a vnitřní průměr trubice 8 mm. Do středu atomizačního ramene je nataveno přívodní rameno délky 100 mm a vnitřního průměru 5 mm. Atomizátor byl vyhříván elektrickou vyhřívací jednotkou EHA 10 (RMI, ČR).

Druhým typem atomizátoru byl elektrotermický atomizátor GTA 90+ firmy Unicam (Unicam, U.K.).

Elektrolytická cela byla vyrobena z plexiskla. Katodový prostor byl od anodového oddělen membránou z nafionu 117 (Aldrich, U.S.A.).

Jako zdroj stejnosměrného proudu byl používán laboratorní lineární zdroj LPS 303 firmy American Reliance, Taiwan (maximální nastavitelný proud 3,0 A, maximální napětí 30,0 V).

K čerpání elektrolytů a vzorku sloužila programovatelná osmikanálová peristaltická pumpa MasterFlex® L/S (Cole-Parmer, U.S.A.). K odčerpávání roztoku ze separátoru fází s nuceným odtahem byla použita čtyřkanálová peristaltická pumpa – Stavebnicové čerpadlo SC4 (ČSAV, Praha). Roztoky elektrolytů a dalších chemikálií byly čerpány hadičkami „Tygon“ různých vnitřních průměrů.

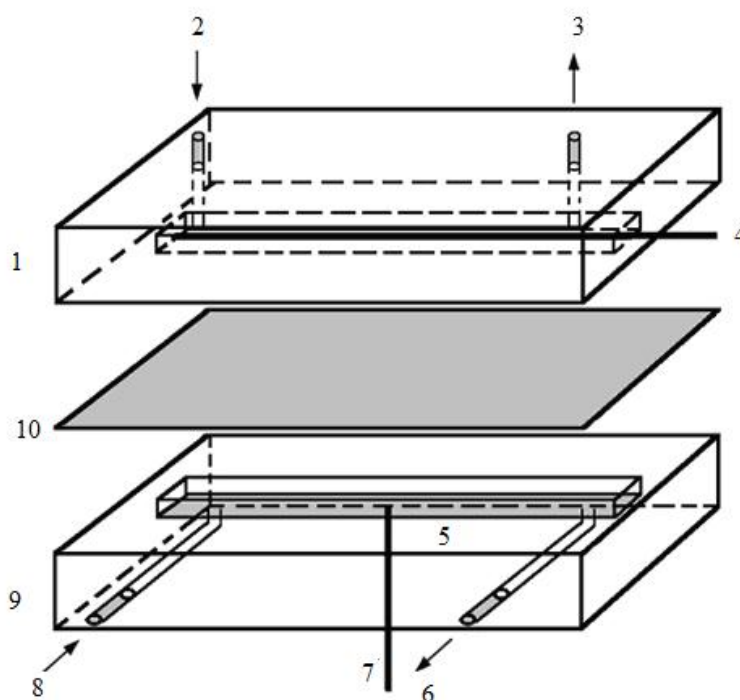
K oddělení kapalně a plynně fáze byl používány dva druhy separátorů fází. Primárně byl používán separátor fází s nuceným odtahem (obr. 2.6.). Druhým typem byl hydrostatický separátor fází s fritou.

3.3 Elektrolytická cela

Jako generátor těkavé sloučeniny kadmia byla použita tenkovrstvá elektrolytická cela (Obr. 3.1). Cela je tvořena anodovým a katodovým prostorem. Jedná se o dva stejně velké bloky plexiskla, ve kterých jsou vyfrézovány žlábků o vnitřních objemech 900 μ l. Jsou odděleny iontově výměnnou membránou z Nafionu 117 a jsou vzájemně pevně spojeny pomocí 6 šroubů.

Jako katodový materiál byl použit olověný drátek (průměr 1 mm, povrch 345 mm^2 , 99,99%, GoodFellow, Velká Británie). Toto uspořádání zajistilo velký povrch

elektrody v daném objemu katodového prostoru. Jako anodový materiál byl použit platinový plíšek (99,99%, povrch 300 mm², Safina, Vestec u Prahy).



Obr 3.1: Elektrochemický průtokový tenkovrstvý generátor tekavé formy kadmia

1 – katodový prostor, 2 – přívod elektrolytu (katolyt), 3 – odtok k separátoru fází, 4 – olověná katoda, 5 – platinová anoda, 6 – odtok do odpadu, 7 – měděný kontakt, 8 – přívod elektrolytu (anolyt), 9 – anodový prostor, 10 – iontové výměnná membrána (Nafion 117)

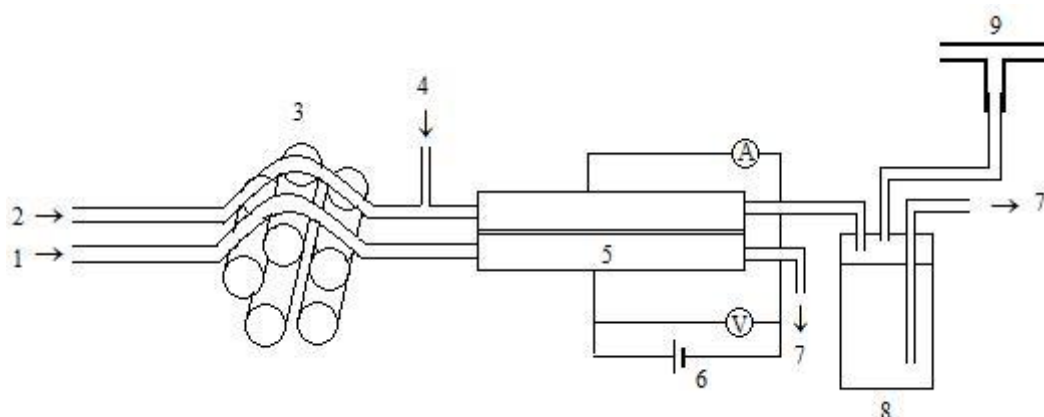
3.4 Aparatury použité k měření

Pro kontinuální elektrochemické generování byla sestavena jedna základní aparatura, od které se následně odvíjely další typy.

3.4.1 Základní aparatura použitá pro elektrochemické generování kadmia.

Schéma zapojení základní aparatury pro elektrochemické generování tekavé formy kadmia je zobrazeno na Obr. 3.2. Katolyt (HCl) i anolyt (H₂SO₄) jsou stejnou rychlostí přiváděny do elektrolytické průtokové cely pomocí peristaltického čerpadla. Přívod nosného plynu (argon) je zapojen do proudu katolytu před průtokovou celou. V generační cele dochází působením elektrického proudu ke vzniku tekavé formy

kadmia a vodíku. Reakční směs je dále odváděna do separátoru fází s nuceným odtahem, kde dochází k oddělení plynné fáze od kapalné. Plynná fáze je proudem nosného plynu vedena do atomizátoru, kde dochází k atomizaci kadmia. Kapalná fáze je ze separátoru odčerpávána do odpadu. V průběhu měření bylo zjištěno, že je důležité udržovat konstantní hladinu kapaliny v separátoru. Také je významná výška hladiny kapaliny, která by měla být co nejvyšší.

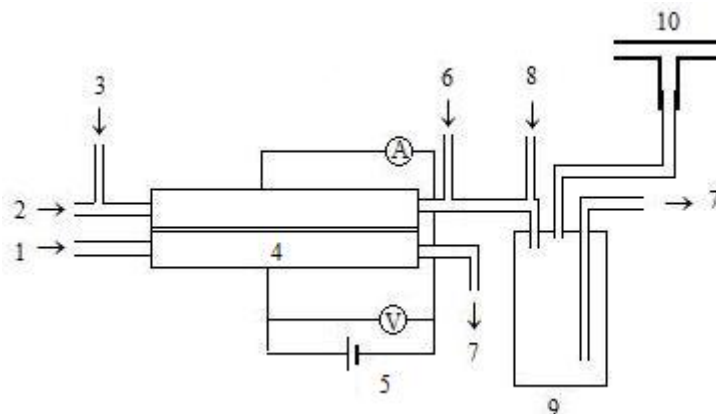


Obr. 3.2: Schéma základní aparatury použité pro elektrochemické generování tekavé formy kadmia

1 – přívod anolytu (H_2SO_4), 2 – přívod katolytu (HCl)/vzorku, 3 – peristaltické čerpadlo, 4 – přívod nosného plynu (argon), 5 – elektrolytická průtoková cela, 6 – zdroj konstantního elektrického proudu, 7 – odpad, 8 – separátor fází s nuceným odtahem, 9 – externě vyhříváný křemenný atomizátor

3.4.2 Modifikované aparatury pro elektrochemické generování kadmia

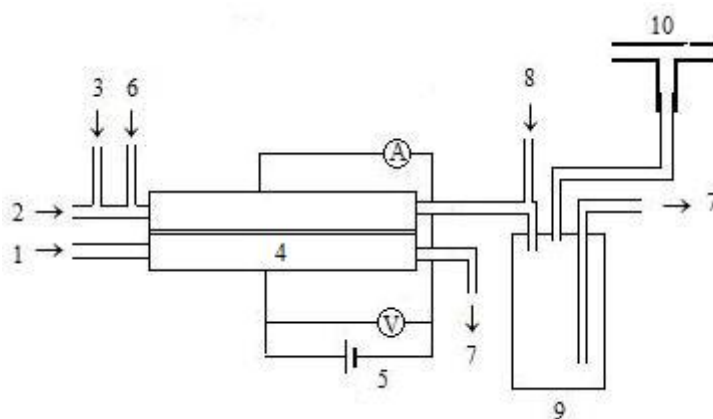
Malými úpravami základní aparatury byly odvozeny další varianty zapojení. Jsou zobrazeny na následujících schématech. Na Obr. 3.3 je aparatura s přívodem roztoku povrchově aktivní látky - schéma zapojení přívodu povrchově aktivní látky za elektrolytickou průtokovou celu a zapojení roztoku antipěnidla těsně před separátor fází. Zbylé parametry aparatury zůstávají nezměněny.



Obr. 3.3: Schéma aparatury pro elektrochemické generování při zavádění tenzidu za generační celu

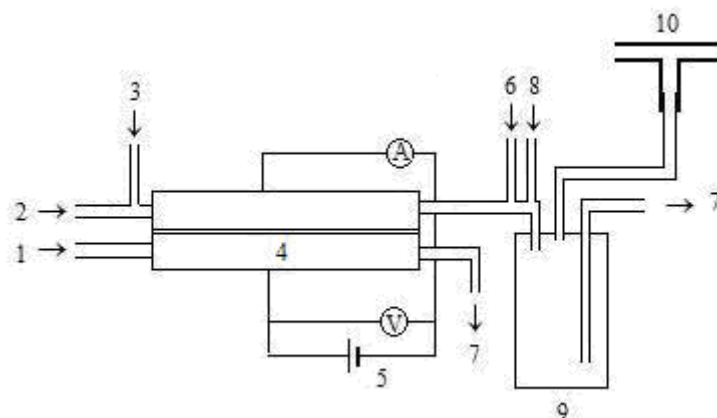
1 – přívod anolytu (H_2SO_4), 2 – přívod katolytu (HCl)/vzorku, 3 – přívod nosného plynu (argon),
 4 – elektrolytická průtoková cela, 5 – zdroj konstantního elektrického proudu, 6 – přívod detergentu,
 7 – odpad, 8 – přívod roztoku proti pění detergentu, 9 – separátor fází s nuceným odtahem,
 10 – externě vyhříváný křemenný atomizátor

Další modifikací základní aparatury byla varianta, kdy povrchově aktivní látka byla do aparatury zaváděna před generační celu. Toto zapojení je zobrazeno na schématu (Obr. 3.4). Poslední modifikací aparatury pro zavádění povrchově aktivní látky bylo zapojení přívodu tenzidu před separátor fází (Obr. 3.5). Roztok antipěnídla byl v obou případech opět zaváděn těsně před separátor fází.



Obr. 3.4: Schéma aparatury pro elektrochemické generování při zavádění tenzidu před generační celu

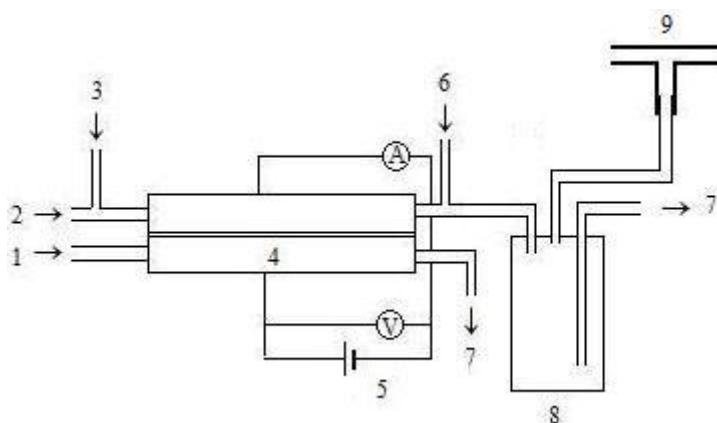
1 – přívod anolytu (H_2SO_4), 2 – přívod katolytu (HCl)/vzorku, 3 – přívod nosného plynu (argon),
 4 – elektrolytická průtoková cela, 5 – zdroj konstantního elektrického proudu, 6 – přívod tenzidu,
 7 – odpad, 8 – přívod roztoku proti pění tenzidu, 9 – separátor fází s nuceným odtahem,
 10 – externě vyhříváný křemenný atomizátor



Obr. 3.5: Schéma aparatury pro elektrochemické generování při zavádění tenzidu před separátor fází

1 – přívod anolytu (H_2SO_4), 2 – přívod katolytu (HCl)/vzorku, 3 – přívod nosného plynu (argon),
 4 – elektrolytická průtoková cela, 5 – zdroj konstantního elektrického proudu, 6 – přívod tenzidu,
 7 – odpad, 8 – přívod roztoku proti pění tenzidu, 9 – separátor fází s nuceným odtahem,
 10 – externě vyhřívaný křemenný atomizátor

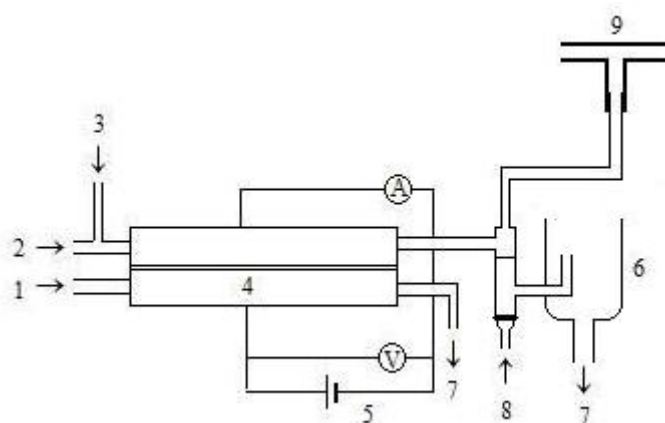
Na následujícím schématu (Obr.3.6) je znázorněno zapojení aparatury s přívodem, kterým byly postupně přiváděny roztoky kobaltu, thiomocoviny a roztok paladia v diethyldithiokarbamátu sodném. Do stejné části aparatury byl také zaváděn kyslík z tlakové láhve přes připojený průtokoměr.



Obr. 3.6: Schéma aparatury pro elektrochemické generování při zavádění kobaltu, thiomocoviny, roztoku paladia v DDTC nebo kyslíku

1 – přívod anolytu (H_2SO_4), 2 – přívod katolytu (HCl)/vzorku, 3 – přívod nosného plynu (argon),
 4 – elektrolytická průtoková cela, 5 – zdroj konstantního elektrického proudu, 6 – přívod
 kobaltu/thiomocoviny/paladia v DDTC/kyslíku, 7 – odpad, 8 – separátor fází s nuceným odtahem,
 9 – externě vyhřívaný křemenný atomizátor

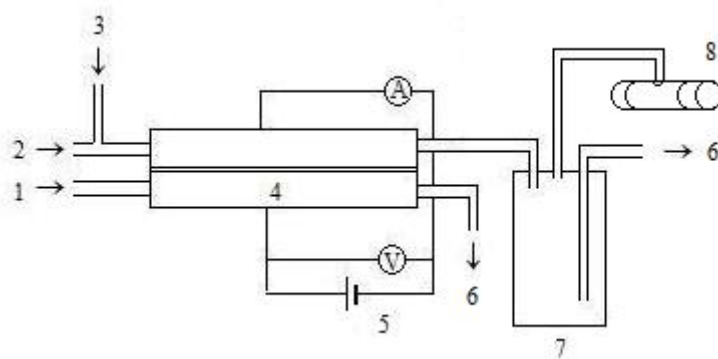
Další změnou v aparatuře bylo nahrazení separátoru fází s nuceným odtahem hydrostatickým separátorem s fritou (Obr. 3.7). Přes fritu byl do separátoru fází zaváděn různými průtokovými rychlostmi kyslík, nebo argon.



Obr. 3.7: Schéma aparatury pro elektrochemické generování při použití hydrostatického separátoru s fritou

1 – přívod anolytu (H_2SO_4), 2 – přívod katolytu (HCl)/vzorku, 3 – přívod nosného plynu (argon), 4 – elektrolytická průtoková cela, 5 – zdroj konstantního elektrického proudu, 6 – hydrostatický separátor fází, 7 – odpad, 8 – přívod argonu/kyslíku přes fritu, 9 – externě vyhřívaný křemenný atomizátor

K poslední změně aparatury pro elektrochemické generování těkavé formy kadmia došlo se změnou způsobu atomizace. Externě vyhřívaný křemenný atomizátor byl nahrazen elektrotermickým atomizátorem. Toto zapojení je schématicky zobrazeno na Obr. 3.8. Těkavá forma kadmia byla do grafitové kyvety zaváděna křemennou kapilárou pomocí dávkovacího ramene autosampleru.



Obr. 3.8: Schéma aparatury pro elektrochemické generování při použití grafitové kyvety

1 – přívod anolytu (H_2SO_4), 2 – přívod katolytu (HCl)/vzorku, 3 – přívod nosného plynu (argon), 4 – elektrolytická průtoková cela, 5 – zdroj konstantního elektrického proudu, 6 – odpad, 7 – separátor fází s nuceným odtahem, 8 – odporově vyhřívaná grafitová kyveta

4 Výsledky měření a diskuse

Hlavním cílem této diplomové práce, která úzce navazuje na diplomovou práci Lenky Bártové [64], bylo nalézt možnosti zvýšení citlivosti stanovení kadmia technikou elektrochemického generování těkavé formy kadmia ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií. Lenka Bártová ve své diplomové práci optimalizovala experimentální podmínky pro elektrochemické a chemické generování těkavé formy kadmia v módu CFA i FIA ve spojení s on-line detekcí AAS s křemenným atomizátorem a našla a porovnávala dosažené charakteristiky stanovení v jednotlivých módech.

Optimální podmínky pro kontinuální elektrochemické generování kadmia s atomizací v křemenném atomizátoru jsou shrnuty v Tab. 1 [64].

Tab.4.1: Optimální podmínky kontinuálního elektrochemického generování kadmia

Velikost generačního elektrického proudu	1,5 A
Průtok nosného plynu (argon)	23 ml·min ⁻¹
Průtoková rychlost elektrolytů	3,0 ml·min ⁻¹
Koncentrace katolytu (HCl)	0,5 mol·dm ⁻¹
Koncentrace akolytu (H ₂ SO ₄)	2,0 mol·dm ⁻¹
Atomizační teplota	950°C

Možností, jak obecně zvýšit citlivost stanovení prvku, které je založeno na technice generování jeho těkavé formy v atomových spektrometrických metodách, je několik: zvýšit účinnost generování, omezit transportní ztráty těkavé formy analytu, zvýšit účinnost uvolnění těkavé formy z kapalně fáze a použít techniku in-situ zachytu v elektrotermickém atomizátoru.

Při sledování jednotlivých možností zvýšení citlivosti stanovení kadmia byla vždy hodnotícím kritériem dosažená citlivost (vyjádřená jako směrnice rovnice

kalibrační přímky) a dále dosažená mez detekce a mez stanovitelnosti výsledného stanovení založeného na generování těkavé formy.

Při on-line atomizaci s externě vyhřívaným křemenným atomizátorem byl vyhodnocován analytický signál vyjádřený jako rozdíl absorbance ustáleného stavu a absorbance základní linie. Při in-situ záchytu těkavé formy kadmia v grafitové kyvetě byla vyhodnocována výška i plocha analytického píku.

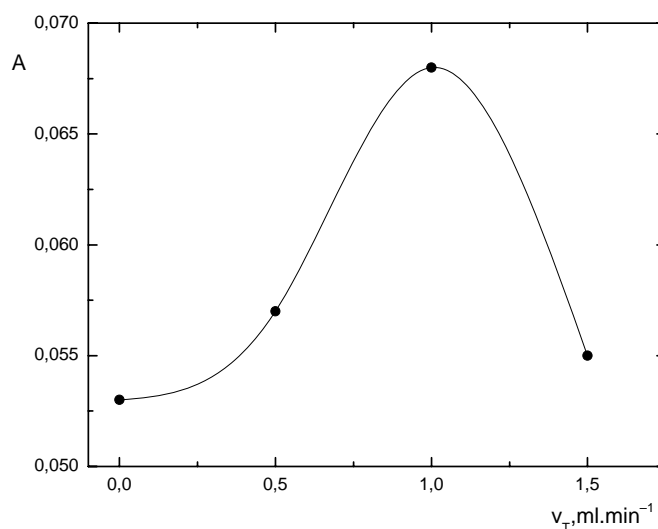
V první části práce bylo navázáno na práci Lenky Bártové a byly testovány možnosti zvýšení citlivosti stanovení kadmia kombinovanou technikou EcHG-AAS s on-line atomizací v externě vyhřívaném křemenném atomizátoru. Ve druhé části pak technika EcHG byla kombinována s in-situ záchytem (a atomizací) vygenerované těkavé formy kadmia v grafitové kyvetě elektrotermického atomizátoru.

4.1 Atomizace v externě vyhřívaném křemenném atomizátoru

Při použití externě vyhřívaného křemenného atomizátoru byly zjišťovány vlivy přídavku několika různých chemikálií na dosaženou citlivost. Při předběžných experimentech byla vyhodnocována a porovnávána výška signálu. Nejprve byl sledován vliv přídavku zástupců tří typů povrchově aktivních látek. Z anionaktivních tenzidů byl vybrán dodecylsulfát sodný, z kationaktivních tenzidů Septonex a z neionogenních tenzidů byl použit Triton X-100. Kromě přídavku povrchově aktivních látek byl sledován vliv přídavku kobaltnatých iontů a thiomocoviny. Omezení ztrát bylo testováno úpravou povrchu spojovacích hadiček a povrchu separátoru fází působením roztoku paladia v *N,N*-Diethyldithiokarbamátu sodném (DDTC), popř. samotného DDTC. Podobně byl také sledován vliv kyslíku a argonu v atomizačním prostředí.

4.1.1 Vliv rychlosti průtoku tenzidu

Při optimalizaci zavádění povrchově aktivní látky, byl její přívod nejdříve umístěn za generační celu (Obr.:3.3). Povrchově aktivní látkou použitou k optimalizaci průtokové rychlosti byl roztok Septonexu o koncentraci $3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Prvním sledovaným parametrem byla jeho průtoková rychlost v rozsahu $0 - 1,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Závislost dosaženého signálu kadmia na průtokové rychlosti tenzidu je zobrazena na Obr.4.1. Pro další měření byla zvolena optimální průtoková rychlost $1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.



Obr.4.1: Závislost absorpance na průtokové rychlosti tenzidu (Septonex)

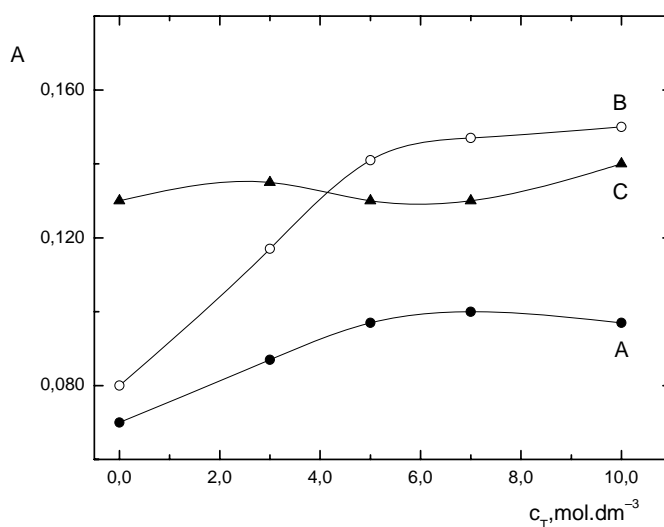
Podmínky měření: $c_{Cd} = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_T = 3,7 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $v_k = 3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 23 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $c_k = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{am} = 950^\circ \text{C}$

4.1.2 Vliv koncentrace tenzidů

Důležitým parametrem byla koncentrace povrchově aktivní látky, která byla proměřená v rozsahu $0 - 10 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Byl sledován vliv tří tenzidů: anionaktivního dodecylsulfátu sodného (SDS), kationaktivního Septonexu a neionogenního Tritonu X-100. K potlačení nežádoucí pěnivosti (zabránění průniku pěny do atomizátoru) při koncentracích tenzidů v blízkosti jejich kritické micelární koncentrace byl používán roztok „antipěnicího“ činidla Antifoamu B o koncentraci

1,0 % a o průtokové rychlosti $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Tato koncentrace i průtok byly dostačující. Antifoam B byl zaváděn těsně před separátor fází (Obr.3.3-5).

Vliv koncentrace jednotlivých typů tenzidů na dosaženou výšku signálu je zobrazen na Obr 4.2. Jak je z grafu patrné, nejmenší změny signálu (nárůst) jsou patrné při použití dodecylsulfátu sodného (A). Naproti tomu Triton X-100 (B) vykazuje nejvyšší nárůst signálu. Nejmenší vliv byl pozorován při použití Septonexu (C). Pro další práci byl zvolen a doporučen tenzid Triton X-100 o koncentraci $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$.



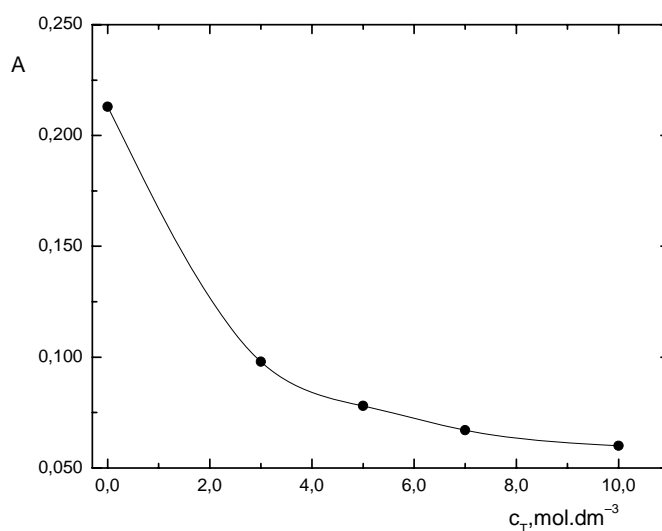
Obr.4.2: Závislost absorbance na koncentraci ($\times 10^{-4}$) tenzidů: A – SDS, B – Triton X-100, C – Septonex.

Podmínky měření: $c_{Cd} = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_{AFB} = 1\%$, $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_D = 1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{AFB} = 0,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{am} = 950^\circ\text{C}$

4.1.3 Vliv místa zavádění tenzidu do aparatury

Kromě optimální koncentrace povrchově aktivní látky a jejího průtoku, bylo dále testováno místo pro připojení přívodu tenzidu do generační aparatury. Tenzid byl přiváděn kromě předchozího zapojení za generační celou ještě před generační celou (Obr.3.4) a těsně před připojením roztoku antipěnidla (Obr.3.5). Cílem těchto variant připojení bylo rozhodnout, zda přítomnost povrchově aktivní látky ovlivňuje tvorbu tekavé sloučeniny, její transport nebo uvolnění z kapalné fáze. Obě další možnosti

zapojení se ukázaly jako neefektivní. Na Obr. 4.3 je vidět výrazný pokles signálu s rostoucí koncentrací tenzidu (Triton X-100) v případě zapojení přívodu povrchově aktivní látky před generační celu. Tento pokles je s největší pravděpodobností způsoben negativním působením tenzidu na katodu, kdy v čase docházelo ke snižování odezvy signálu a tedy ke snížení účinnosti generování těkavé sloučeniny. Při zavádění tenzidu těsně před přívod antipěnidla byl zjištěn podobný průběh závislosti jako v případě zavedení tenzidu těsně za celu. Závěrem této části je možné říct, že vliv povrchově aktivní látky není ve fázi generování těkavé formy kadmia, ani v omezení transportních ztrát, ale ve fázi uvolňování těkavé formy z kapalně fáze.



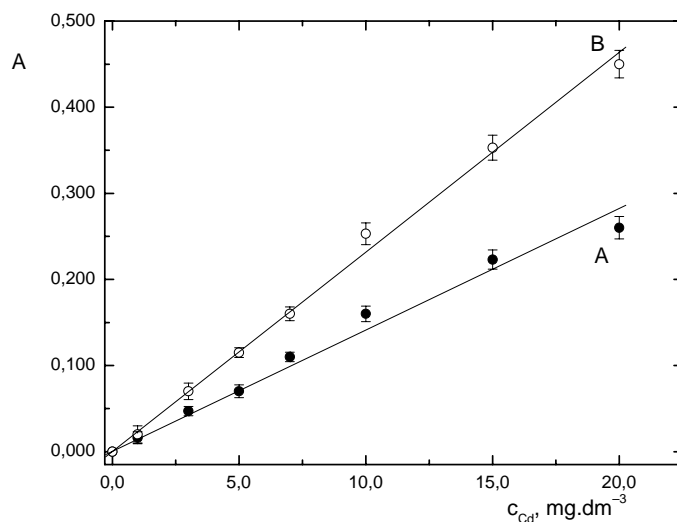
Obr.4.3: Vliv koncentrace tenzidu na dosažený signál kadmia; zapojení přívodu tenzidu před generační celu; koncentrace ($\times 10^{-4}$)

Podmínky měření: $c_{Cd} = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_T = 1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
 $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{am} = 950^\circ\text{C}$

4.1.4 Kalibrační závislost s přidavkem tenzidu

Po optimalizaci koncentrace, průtoku a místa přívodu povrchově aktivní látky byla proměřena kalibrační závislost stanovení kadmia v koncentračním rozsahu 0 až $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ s přidavkem tenzidu a bez přidavku tenzidu. Byl přidáván tenzid Triton X-100 o koncentraci $1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, přívod tenzidu byl za generační celu, průtoková rychlost Tritonu X-100 byla $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Dále byl do aparatury zaváděn Antifoam B o koncentraci 1,0% a rychlosti průtoku $0,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, což bylo postačující k odstranění pění.

Na Obr. 4.4 jsou zobrazeny kalibrační závislosti bez přidavku tenzidu (A) a s přidavkem tenzidu (B). Je patrné, že přidavek povrchově aktivní látky vedl prakticky k dosažení dvojnásobné citlivosti stanovení.



Obr.4.4: Porovnání kalibrační závislosti stanovení Cd: **A** – bez přidavku tenzidu, **B** – s přidavkem tenzidu (Triton X-100).

Podmínky měření: $c_T = 1\cdot 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_{AFB} = 1\%$, $v_T = 1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{AFB} = 0,1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
 $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{am} = 950^\circ\text{C}$

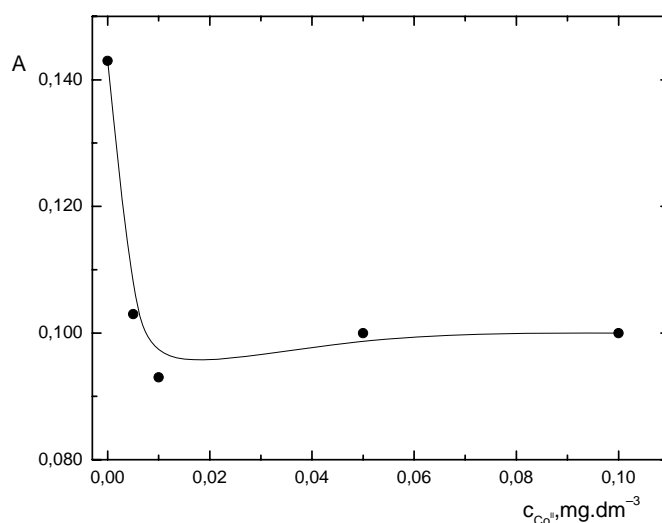
Z této kalibrace (Obr.4.4) byly určeny základní charakteristiky stanovení kadmia: byla určena mez detekce, mez stanovitelnosti, citlivost měření a korelační koeficient (při měření bez tenzidu i s tenzidem). Základní charakteristiky stanovení kadmia metodou kontinuálního elektrochemického generování ve spojení s QFAAS detekcí jsou uvedeny v Tab.4.2.

Tab.4.2 Základní charakteristiky stanovení kadmia technikou EchG-QFAAS bez přídavku tenzidu a s přídavkem tenzidu

Parametr	Bez tenzidu	S tenzidem
LOD [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	0,305	0,210
LOQ [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	1,015	0,699
Opakovatelnost [%]	3,9	2,8
Citlivost [$\text{ml}\cdot\mu\text{g}^{-1}$]	0,0141	0,0232
Korelační koeficient	0,9926	0,9926
LDR [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	LOQ – 20,0	LOQ – 20,0

4.1.5 Vliv přídavku kobaltu

V další části diplomové práce byl sledován vliv přídavku kobaltnatých iontů, který má podle literatury pozitivní vliv na dosaženou citlivost při chemickém generování těkavých forem [28, 64]. V našem případě byl kobalt zaváděn, stejně jako tenzid, za generační celu (Obr.3.6) průtokovou rychlostí $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ v koncentračním rozsahu 0 až $0,1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Závislost dosaženého signálu na koncentraci přidávaného kobaltu je zobrazena na Obr.4.5. Je patrné, že při nízké koncentraci kobaltu ($0,05 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$) signál viditelně poklesl. S rostoucí koncentrací kobaltu se pak signál již nemění a zůstává nižší než bez přídavku kobaltu. Na rozdíl od chemického generování má kobalt při elektrochemickém generování negativní vliv na dosaženou výslednou citlivost generování těkavé sloučeniny. Dále již přídavek kobaltu nebyl uvažován.

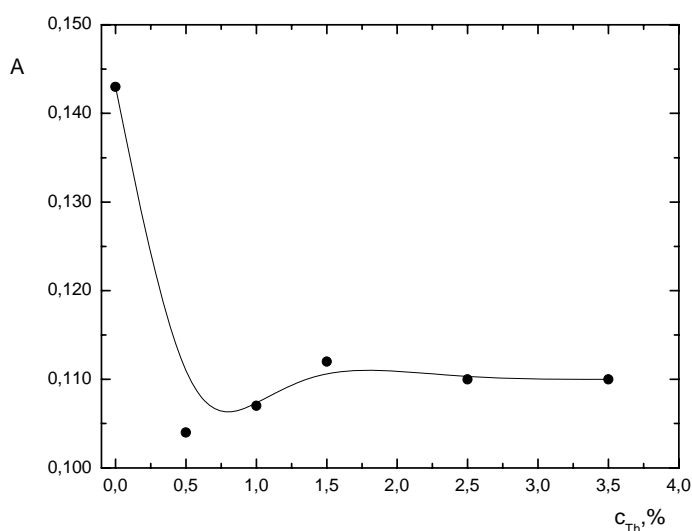


Obr.4.5: Vliv přídavku Co^{2+} na dosažený signál kadmia

Podmínky měření: $c_{\text{Cd}} = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_{\text{Co}} = 1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{\text{k}} = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{\text{a}} = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
 $v_{\text{Ar}} = 23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_{\text{k}} = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_{\text{a}} = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{\text{am}} = 950^\circ\text{C}$

4.1.6 Vliv přidavku thiomochoviny

Další parametr, který má pozitivní vliv na dosažený signál při chemickém generování je přidavek thiomochoviny. Při elektrochemickém generování byl tedy opět testován přidavek thiomochoviny v koncentračním rozsahu 0 až 3,5 %. Thiomochovina byla zaváděna za generační celu (Obr.3.6)) průtokovou rychlostí $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Zjištěný vliv přidavku thiomochoviny při elektrochemickém generování těkavé formy kadmia je ukázán na Obr. 4.6. Z grafu je patrný výrazný pokles signálu při přidavku thiomochoviny a to již při koncentraci 0,5 %. Při vyšších koncentracích thiomochoviny je vidět určitý nárůst signálu, který ale nedosáhne ani původní hodnoty. Přidavek thiomochoviny tedy také nebyl dále aplikován.

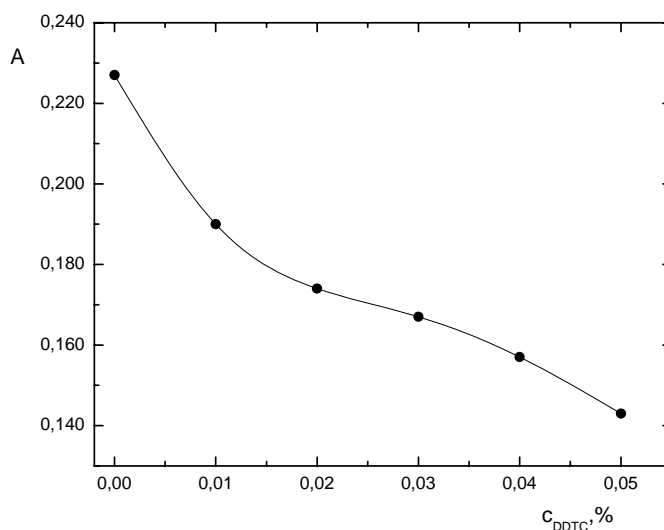


Obr.4.6: Vliv přidavku thiomochoviny na dosažený signál kadmia

Podmínky měření: $c_{Cd} = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_{Th} = 1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
 $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{am} = 950^\circ\text{C}$

4.1.7 Vliv přidavku *N,N*-Diethyldithiokarbamátu sodného přímo do roztoku vzorku

Při chemickém generování těkavé formy kadmia byl v literatuře také pozorován nárůst signálu při přidavku *N,N*-Diethyldithiokarbamátu sodného přímo do roztoku vzorku [23]. V této práci bylo do roztoků kadmia o koncentraci $10 \mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ přidáno DDTC o koncentraci od 0 do 0,05 %. Výsledná naměřená závislost výšky signálu na koncentraci DDTC je na Obr.4.7. Je patrné, že při elektrochemickém generování má přidavek DDTC negativní vliv na výšku signálu a to téměř o desetinu jednotky absorbance. Tento pokles může být způsoben působením DDTC na katodu v generační cele, následkem čehož je snížená účinnost generování těkavé sloučeniny kadmia.



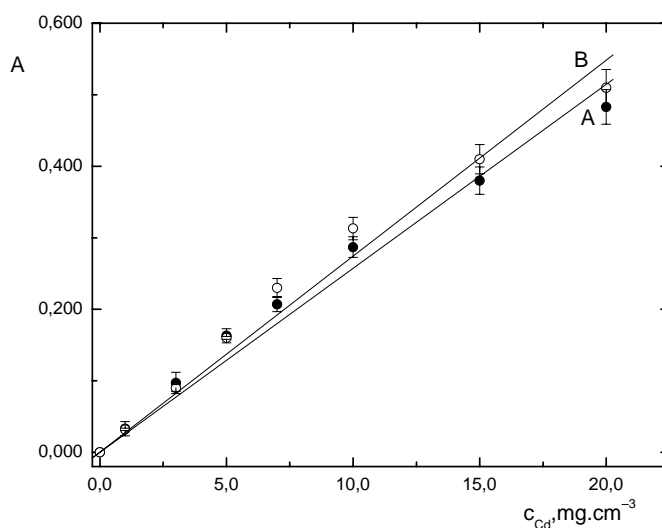
Obr.4.7: Vliv přidavku DDTC přímo do roztoku vzorku kadmia na dosažený signál

Podmínky měření: $c_{\text{Cd}} = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
 $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{\text{am}} = 950^\circ\text{C}$

4.1.8 Modifikace povrchu separátoru fází

Druhou možností sledování vlivu DDTC na generování těkavé formy kadmia bylo jeho zavedení až za generační celou. V tomto případě bylo v roztoku 50 ml DDTC o koncentraci 0,03 % přítomno paladium o koncentraci $2,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Tento roztok byl zaváděn průtokovou rychlostí $1 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ před započítáním samotného měření. Současně byl zaváděn 1 % roztok NaBH_4 v 0,4 % roztoku KOH průtokovou rychlostí $0,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Zapojení přívodu tohoto roztoku bylo těsně za připojením DDTC. Následkem zavádění těchto roztoků měla být provedena úprava vnitřního povrchu teflonové hadičky spojující generační celou a separátor fází a vnitřního povrchu separátoru fází podle literatury [24].

Po protečení 50 ml roztoku DDTC byla proměřena kalibrační řada roztoků kadmia a naměřené hodnoty byly porovnány s naměřenými hodnotami kalibrační řady před úpravou vnitřních povrchů. Výsledné kalibrační závislosti (před úpravou – A, po úpravě – B) jsou ukázány na Obr.4.8. Nárůst výšky signálu po úpravě povrchu je minimální až zanedbatelný.

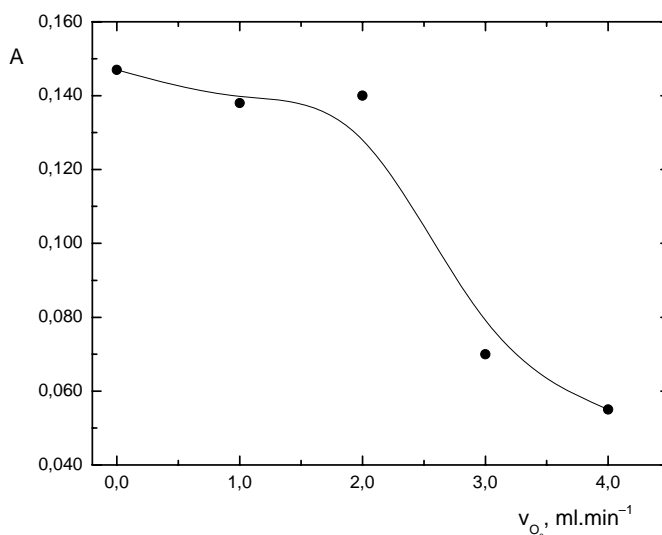


Obr.4.8: Vliv modifikace povrchu GLS pomocí Pd na výšku signálu Cd.

Podmínky měření: $c_{\text{Pd}(\text{NO})_3} = 2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_{\text{DDTC}} = 0,03 \%$, $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
 $v_{\text{Ar}} = 23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{\text{am}} = 950^\circ\text{C}$

4.1.9 Vliv zavádění kyslíku (O₂)

Dalším parametrem, kterým může být ovlivněna dosažená výsledná citlivost stanovení kadmia technikou generování jeho těkavé formy může být úprava atomizační atmosféry (princip multiatomizátoru); konkrétně zaváděním kyslíku za generační celou (Obr.3.6). Kyslík byl v tomto případě zaváděn proměnou průtokovou rychlostí od 0 do 5,0 ml·min⁻¹. Výsledná závislost dosaženého signálu na průtokové rychlosti kyslíku je zobrazena na Obr.4.9. Z grafu vyplývá, že při průtoku kyslíku do 2,0 ml·min⁻¹ se signál prakticky nemění a od této hodnoty nastává prudký pokles hodnoty signálu. Měření při vyšších průtocích kyslíku (přes 5 ml·min⁻¹) nebyla možná z důvodu nestability signálu, které byla způsobeno reakcí vodíku s kyslíkem.

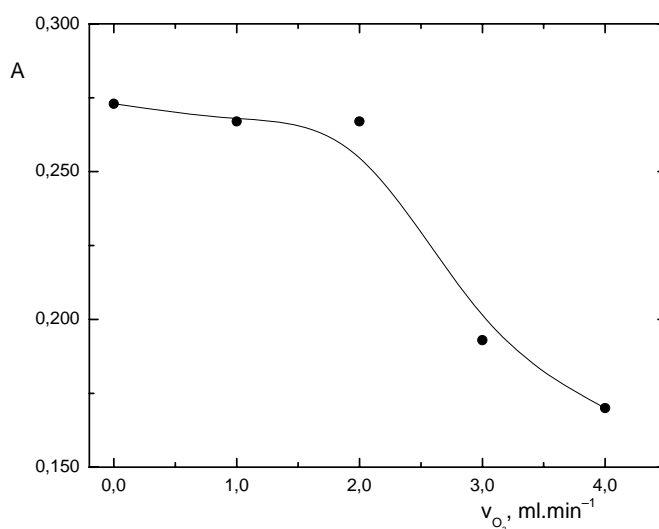


Obr.4.9: Vliv průtoku kyslíku na dosažený signál

Podmínky měření: $c_{Cd} = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $v_k = 3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 23 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$,
 $c_k = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{atm} = 950^\circ\text{C}$

4.1.10 Vliv zavádění kyslíku do separátoru fází

Pokus se zaváděním kyslíku byl ještě jednou zopakován, tentokrát byl separátor fází s nuceným odtahem nahrazen hydrostatickým separátorem s fritou (Obr.3.7). Kyslík byl v tomto případě zaváděn přes tuto fritu průtokovou rychlostí od 0 do 5,0 ml·min⁻¹. Průběh závislosti průtokové rychlosti kyslíku na výšce signálu (Obr.4.10) je téměř shodný s průběhem závislosti při zavádění kyslíku za generační celu (Obr.4.9). U zavádění kyslíku přímo do separátoru fází přes fritu (probublávání roztoku s těkavou formou kadmia plynem) se zároveň předpokládalo další zvýšení účinnosti uvolňováním těkavé formy kadmia z kapalné fáze. Bohužel nestabilita signálu při vyšších průtocích kyslíku (reakce vodíku s kyslíkem) znemožnila potvrzení tohoto efektu.

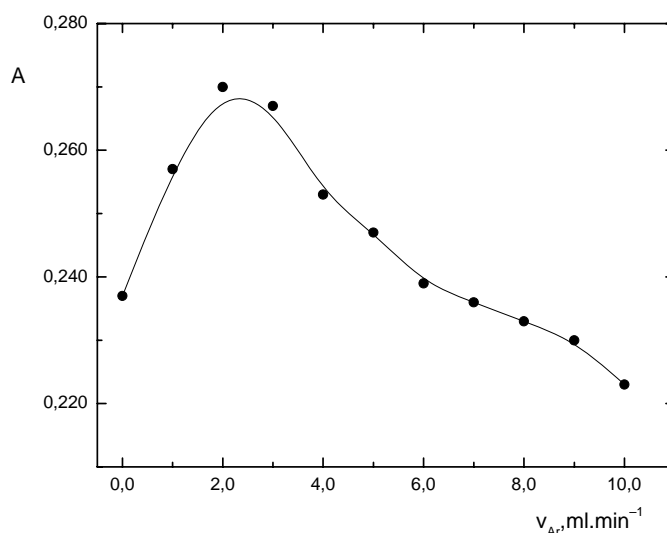


Obr.4.10: Vliv průtoku kyslíku přes fritu separátoru fází na dosažený signál Cd

Podmínky měření: $c_{Cd} = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $v_k = 3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 23 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$,
 $c_k = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{atm} = 950^\circ\text{C}$

4.1.11 Vliv zavádění inertního plynu (argonu) do separátoru fází přes fritu

Možností, jak prokázat vliv zavádění plynu přímo do separátoru fází přes fritu na účinnost uvolňování těkavé formy z kapalně fáze bylo nahrazení kyslíku inertním plynem (Ar). Argon byl zaváděn průtokovou rychlostí v intervalu od 0 do $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ opět přes fritu přímo do hydrostatického separátoru fází. V tomto případě byl prokázán pozitivní vliv na dosaženou hodnotu signálu. Nejvyšší signál byl naměřen při průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Při vyšších průtokových rychlostech signál postupně opět klesal a od průtoku $6,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ byl dokonce nižší než signál bez zavádění argonu do separátoru fází. Průběh závislosti výšky signálu na průtokové rychlosti argonu je na Obr.4.11.

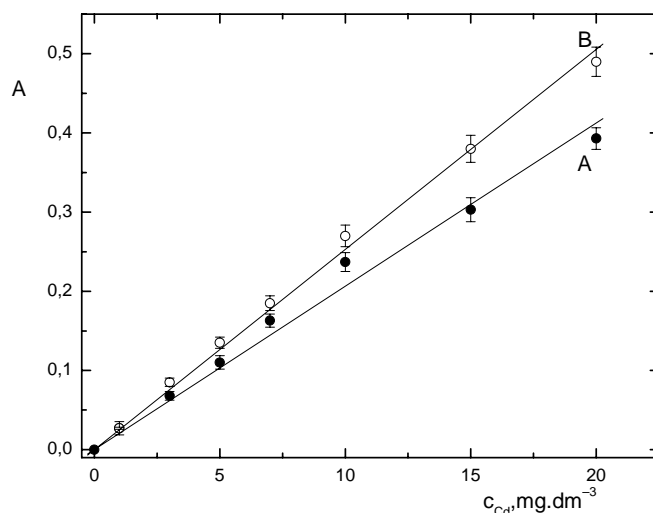


Obr.4.11: Vliv průtoku Ar přes fritu v separátoru fází na dosažený signál Cd

Podmínky měření: $c_{Cd} = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{am} = 950^\circ\text{C}$

4.1.12 Kalibrační závislost při zavádění argonu do separátoru fází

Při průtokové rychlosti argonu $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ zaváděného přímo do separátoru fází byla proměřena kalibrační závislost roztoků kadmia o koncentraci od 0 do $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Na Obr. 4.12 jsou zobrazeny kalibrační závislosti bez zavádění argonu (A) a se zaváděním argonu (B). Z grafu je patrný nárůst signálu při zavádění argonu do separátoru fází, i když není tak výrazný jako v případě zavádění tenzidu (Triton X-100).



Obr.4.12: Porovnání kalibrační závislosti stanovení Cd: A – bez průtoku Ar, B – s průtokem Ar

Podmínky měření: $v_{\text{Ar}} = 2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{\text{atm}} = 950^\circ\text{C}$,

Z těchto kalibračních závislostí (Obr.4.12) byla určena mez detekce, mez stanovitelnosti, citlivost měření a korelační koeficient a to při měření bez zavádění argonu i se zaváděním argonu. Základní charakteristiky stanovení kadmia metodou kontinuálního elektrochemického generování ve spojení s QFAAS detekcí jsou uvedeny v Tab.4.3.

Tab.4.3 Základní charakteristiky stanovení kadmia technikou EcHG-QFAAS bez zavádění argonu a se zaváděním argonu

Parametr	Bez argonu	S argonem
LOD [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	0,401	0,275
LOQ [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	1,336	1,124
Opakovatelnost [%]	3,1	3,5
Citlivost [$\text{ml}\cdot\mu\text{g}^{-1}$]	0,0206	0,0253
Korelační koeficient	0,9951	0,9988
LDR [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	LOQ – 20,0	LOQ – 20,0

4.2 Atomizace a kolekce metodou in-situ záchytu těkavé formy v grafitové kyvetě

V další části diplomové práce byla sledována možnost dalšího zvýšení citlivosti stanovení kombinací techniky elektrochemického generování se záchytem a následné atomizaci vygenerované těkavé sloučeniny v grafitové kyvetě elektrotermického atomizátoru AA spektrometru. Technika in-situ záchytu hydridu nebo jiné těkavé formy se používá poměrně často s výbornými výsledky ve zvýšení dosažené citlivosti výsledného stanovení. Záchyt těkavé sloučeniny (formy) se většinou provádí na modifikovaném vnitřním povrchu grafitového atomizátoru. Povrch je nejčastěji modifikován paladiem, iridiem nebo zlatem.

V našem případě byl nakonec povrch grafitové kyvety před začátkem samotného měření modifikován iridiem. Iridium se v klasické technice elektrotermické atomizace úspěšně používá jako modifikátor matrice. Na rozdíl od paladia, které musí být dávkováno do grafitové kyvety pokaždé s nadávkováním vzorku, je iridium takzvaný permanentní modifikátor [6]. Povrch kyvety je jím modifikován trvale (řádově desítky analýz).

Aby bylo zaručeno dostatečné a rovnoměrné pokrytí vnitřní stěny kyvety, byla modifikace jejího povrchu provedena opakovaně (3×) 60-ti μl roztoku hexachloroiriditanu amonného o koncentraci $1,0 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ [28]. Po každém nadávkování roztoku byla kyveta zahřátá na pyrolyzní teplotu 800°C . Při této teplotě dojde k redukci na kovové iridium a jeho „imobilizaci“ na povrchu grafitu.

Jak již bylo uvedeno v experimentální části vzniklá těkavá forma kadmia je do grafitové kyvety zaváděna teflonovou kapilárou zakončenou křemennou kapilárou. Její transport je zajištěn proudem nosného plynu a vzniklým nadbytkem vodíku. Bohužel se ze separátoru fází uvolňuje také malé množství vodní páry (vodního aerosolu), který je strháván společně s těkavou formou do vedení. To se bohužel projevuje kondenzací této vodní páry na vnitřních stěnách spojovací hadičky (i.d. 0,8 mm). Tento fakt pak výrazně ovlivňuje opakovatelnost měření. Pokud dojde uvnitř spojovacího vedení k vytvoření větší kapičky, může být tato kapička stržena a transportována až do grafitové kyvety. V tomto případě pak vždy došlo ke snížení schopnosti modifikovaného povrchu zachytit těkavou formu kadmia a odpovídající signál byl nevyhodnotitelný.

V rámci experimentů byly vyzkoušeny dvě možnosti potlačení vniknutí vlhkosti do transportní cesty. Jako první byla mezi separátor a spojovací hadičku zapojena hadička plněná silikagelem. Tento způsob se nám již dříve osvědčil při in-situ záchytu vygenerovaných atomových par rtuti. V tomto případě se však tento přístup ukázal jako nepoužitelný, protože v silikagelu se zachytávala i těkavá forma kadmia. Tento fakt podporuje naše předešlé tvrzení, že generovanou těkavou formou kadmia nejsou atomové páry kadmia. Druhým způsobem sušení bylo zapojení malé promývací nádoby s 98 % kyselinou sírovou do transportní dráhy. V tomto případě se nám podařilo alespoň částečně vzniklou vlhkost eliminovat, ale zároveň došlo k určitému snížení signálu. Kyselinu sírovou bylo potřeba také dost často měnit.

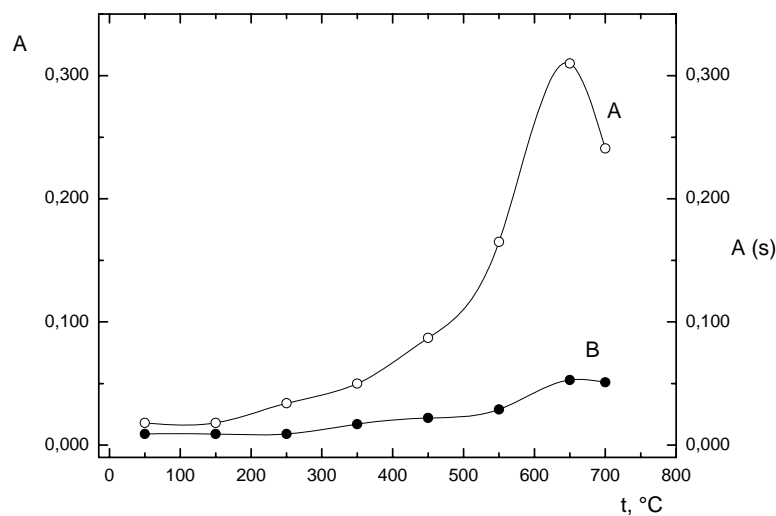
Po sestavení aparatury a provedení předběžných experimentů bylo nutné provést optimalizaci experimentálních parametrů tohoto kombinovaného stanovení kadmia využívající technikou in-situ záchytu. Byly sledovány čtyři základní parametry: výška dávkovací kapiláry nad vnitřní stěnou grafitové kyvety, teplota kyvety během záchytu těkavé formy, doba záchytu a rychlost průtoku nosného plynu (argon) aparaturou během záchytu.

Nejdříve byla optimalizována poloha zaváděcí kapiláry. Bylo zjištěno, že změna polohy (výška ústí kapiláry nad povrchem) v intervalu do 5 mm nemá na dosažený signál ani jeho opakovatelnost prakticky žádný vliv.

Všechny tři další parametry byly proměřeny jak bez použití sušící kyseliny, tak s ní. Atomizační teplota byla také optimalizována a používána byla hodnota 1500°C. Ostatní experimentální podmínky, jako průtoková rychlost elektrolytů, koncentrace elektrolytů a generační elektrický proud zůstaly nezměněny. Při měřeních byla vyhodnocována jak výška a plocha atomizačního píku.

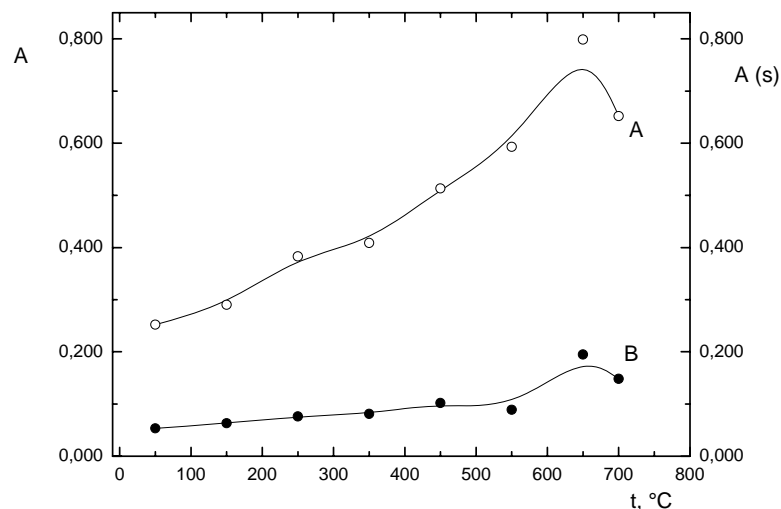
4.2.1 Vliv teploty záchytu

Prvním sledovaným parametrem byla teplota, při které byla těkavá forma kadmia zachytávána na povrchu grafitové kyvety. Pro stanovení byl použit roztok kadmia o koncentraci $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Teplota kyvety byla měněna v rozsahu $50\text{-}700^\circ\text{C}$ (při vyšší teplotě by mohlo již dojít k poškození křemenné dávkovací kapiláry). Ostatní parametry měření byly: doba záchytu 60 sekund, průtoková rychlost nosného plynu $23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Vliv teploty záchytu na dosaženou velikost signálu je ukázán na Obr.4.13 a 4.14. Na Obr. 4.13 je ukázán průběh měření při sušení pomocí kyseliny sírové a na Obr.4.14 je průběh měření bez sušení. Z obou grafů je patrný nárůst signálu s rostoucí teplotou záchytu a to především u vyhodnocení výšky píku. K růstu dochází až do teploty 650°C , při vyšší teplotě pak nastává výrazný pokles signálu. Pro další stanovení byla jako optimální teplota zvolena hodnota 650°C .



Obr.4.13: Vliv teploty záchytu těkavé sloučeniny na dosažený signál; A – výška píku, B – plocha píku

Podmínky měření: $c_{Cd} = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
 $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_z = 600^\circ\text{C}$, sušení pomocí H_2SO_4



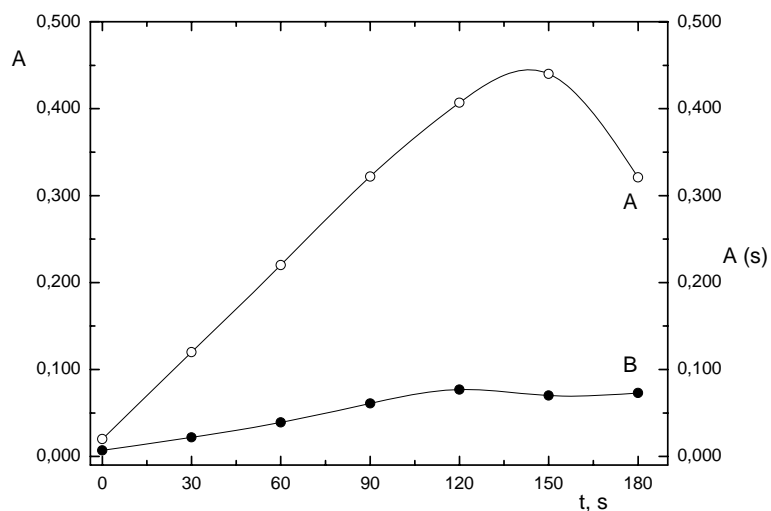
Obr.4.14: Vliv teploty záchytu těkavé sloučeniny na dosažený signál; A – výška píku, B – plocha píku

*Podmínky měření: $c_{Cd} = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
 $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t = 60 \text{ s}$, bez sušení*

Při porovnání obou grafů je vidět snížení signálu kadmia při použití kyseliny sírové, jako sušícího média.

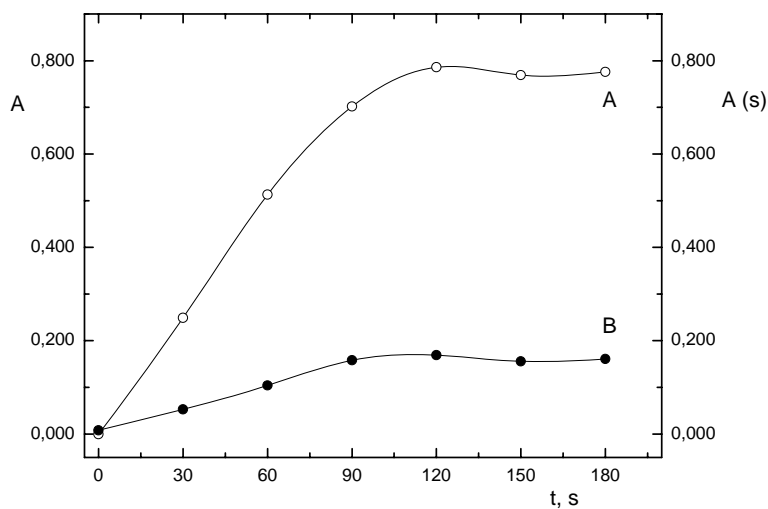
4.2.2 Vliv doby záchytu

Druhým důležitým sledovaným parametrem byla doba záchytu a to v rozmezí 0 až 180 sekund. Měření delších časových úseků než 180 sekund by zbytečně přidávalo na časové náročnosti celé metody. Teplota záchytu byla ponechána na 600 °C a průtok nosného plynu (argon) byl 23 ml·min⁻¹. Průběh závislosti výšky signálu na době záchytu je zobrazen na Obr.4.15. Podle očekávání dochází s prodlužováním doby záchytu k lineárnímu nárůstu výšky signálu a to až do doby 120 sekund. Při použití sušení kyselinou sírovou dochází ještě k nárůstu signálu při době záchytu 150 sekund, ale poté signál přibližně o desetinu absorbance poklesne. Při měření bez sušení se signál od 120-ti sekund výrazně nemění. Jako optimální doba záchytu byl zvolen čas 90 sekund jako kompromis mezi dosaženou citlivostí a časovou náročností celého stanovení.



Obr. 4.15: Vliv doby záchytu těkavé sloučeniny na dosažený signál; A – výška píku, B – plocha píku

Podmínky měření: $c_{Cd} = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
 $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_z = 600^\circ\text{C}$, sušení H_2SO_4

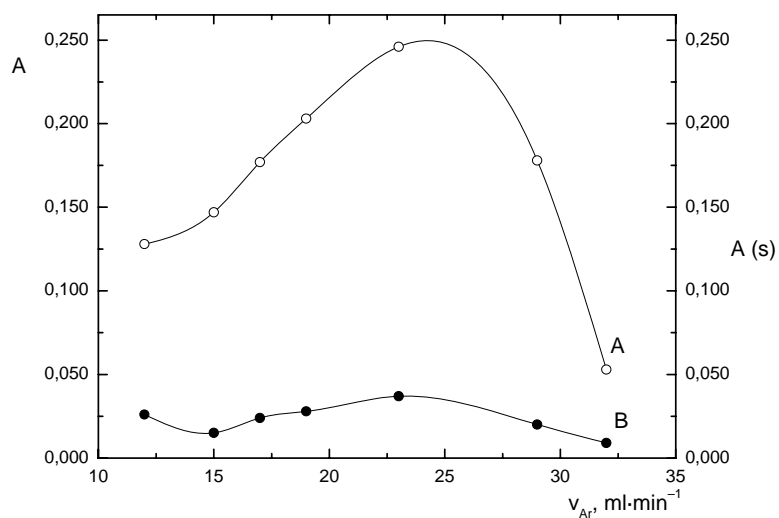


Obr.4.16: Vliv doby záchytu těkavé sloučeniny na dosažený signál; A – výška píku, B – plocha píku

Podmínky měření: $c_{Cd} = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
 $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_z = 600^\circ\text{C}$, bez sušení

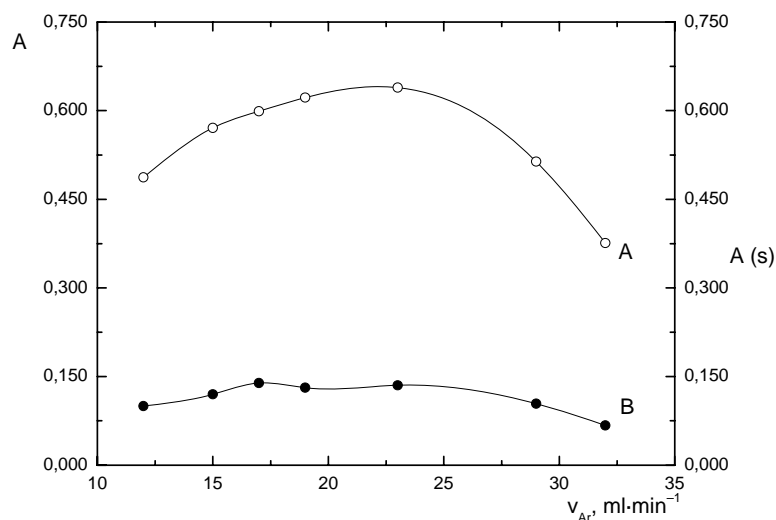
4.2.3 Vliv rychlosti průtoku argonu

Jako poslední parametr byl sledován vliv průtokové rychlosti nosného plynu (argon) v rozsahu 12 až 32 ml·min⁻¹ účinnost záchytu. Průběh závislosti výšky signálu na průtokové rychlosti argonu jako nosného plynu je na Obr.4.17 a 4.18. Signál roste s rostoucí rychlostí průtoku až do průtoku 23 ml·min⁻¹, potom výrazně klesá. Jako optimální průtoková rychlost byl zvolen právě průtok 23 ml·min⁻¹.



Obr.4.17: Vliv rychlosti průtoku nosného plynu na dosažený signál; A – výška píku, B – plocha píku

Podmínky měření: $c_{Cd} = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $v_k = 3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $c_k = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $I = 1,5 \text{ A}$, $t_z = 600^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ s}$, sušení H_2SO_4



Obr.4.18: Vliv rychlosti průtoku nosného plynu na absorbanci; A – výška píku, B – plocha píku

Podmínky měření: $c_{Cd} = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $I = 1,5 \text{ A}$, $t_z = 600^\circ\text{C}$, $t = 60 \text{ s}$, bez sušení

4.2.4 Výsledný teplotní program

Na základě předchozích experimentů byly zjištěny následující optimální parametry kombinovaného stanovení: teplota záchyty 650°C , doba záchyty 90 sekund, průtok argonu (nosný plyn) $23 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a výška ústí dávkovací kapiláry nad vnitřním povrchem kyvety 2 mm. Na základě těchto optimálních parametrů stanovení byl vytvořen definitivní teplotní program v Tab.4.4. Jednotlivé úseky teplotního programu jsou: 1 – zasunutí kapiláry do grafitové kyvety, 2 – záchyt, 3 – vysunutí kapiláry z grafitové kyvety, 4 a 5 – atomizace, 6 – čištění kyvety. Ostatní parametry elektrochemického generování zůstaly nezměněny.

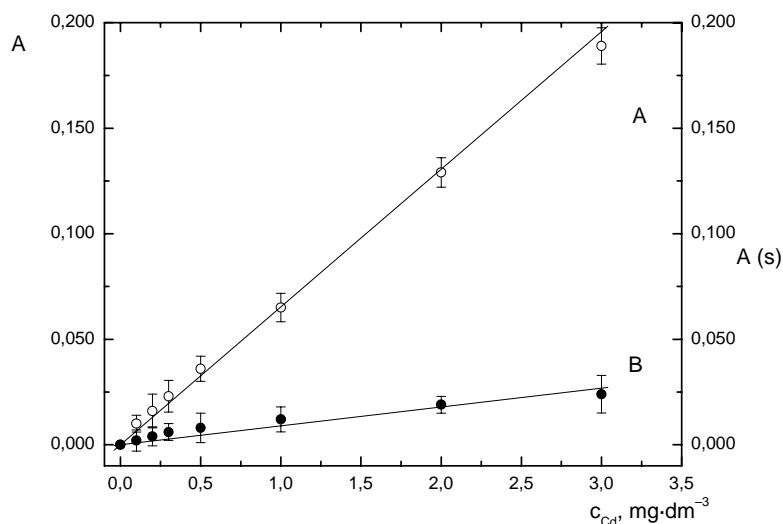
Tab. 4.4 Teplotní program pro metodu kontinuální EchG GFAAS s optimálními podmínkami stanovení tekavé formy kadmia

	teplota [$^\circ\text{C}$]	Čas [s]	Průtok inertního plynu kyvetou [ml·min ⁻¹]
1	650	5	100
2	650	90	0
3	650	5	0
4	1500	5	0
5	1500	3	200
6	2000	2	300

4.2.5 Kalibrační závislosti

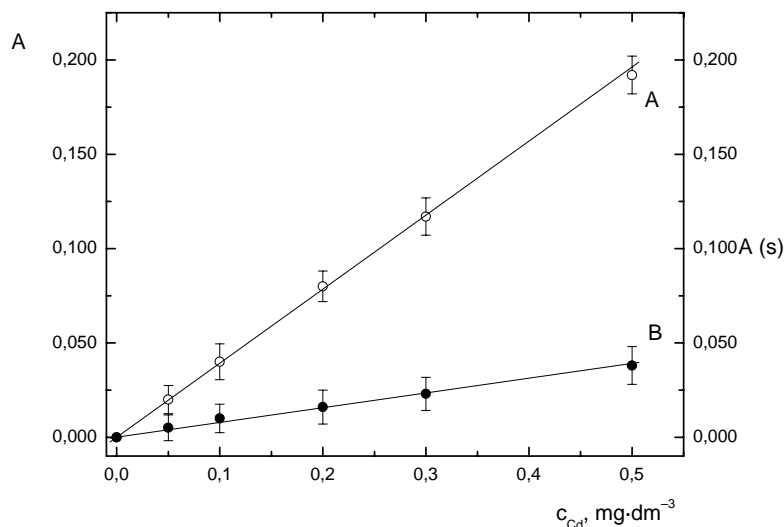
Kalibrační závislost pro stanovení kadmia navrženou kombinovanou metodou za optimálních podmínek byla proměřena v koncentračním rozsahu 0 až $10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Lineární část kalibrační závislosti ukazují Obr.4.19 a 4.20. Na Obr.4.19 je zobrazená kalibrační závislost stanovení při použití kyseliny sírové jako sušícího roztoku. V tomto případě je lineární rozsah do koncentrace $3,0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. S použitím uvedené kalibrační závislosti byly vypočítány odpovídající hodnoty meze detekce, stanovitelnosti a opakovatelnost a to jak pro výšku píku, tak také pro plochu píku. Shrnutí parametrů navrženého stanovení ukazuje Tab.4.5.

Na druhém grafu (Obr.4.20) je zobrazená lineární část kalibrační závislosti naměřená bez aplikace sušícího média. V tomto případě je lineární rozsah kalibrační závislosti do koncentrace $0,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Také pomocí této kalibrační závislosti byly zjištěny meze detekce a stanovitelnosti a opakovatelnost, a to opět z plochy i výšky píku (Tab.4.5).



Obr.4.19: Lineární část závislosti absorbance na koncentraci Cd; A – výška píku, B – plocha píku

Podmínky měření: $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$,
 $t_z = 650^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ s}$, sušení H_2SO_4



Obr.4.20: Lineární část závislosti absorbance na koncentraci Cd; A – výška píku, B – plocha píku

Podmínky měření: $v_k = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_a = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_k = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$,
 $t_z = 650^\circ\text{C}$, $t = 90 \text{ s}$, bez sušení

Ačkoliv měli naměřené hodnoty absorbance horší opakovatelnost při práci bez sušení, tak při zjištění opakovatelnosti výsledné hodnoty koncentrace není rozdíl opakovatelnosti výrazný.

Tab.4.5 Základní charakteristiky stanovení kadmia technikou ECHG-GFAAS bez sušení a se sušením pomocí H₂SO₄

Parametr	Bez sušení		Se sušením	
	h píku	S píku	h píku	S píku
LOD [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	0,014	0,0789	0,063	0,660
LOQ [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	0,005	0,263	0,210	2,200
Opakovatelnost [%]	0,6	0,4	0,5	0,9
Citlivost [$\text{ml}\cdot\mu\text{g}^{-1}$]	0,3925	0,0783	0,0653	0,0089
Korelační koeficient	0,9973	0,9887	0,9973	0,9487
LDR [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	LOQ – 0,5	LOQ – 0,5	LOQ – 3,0	LOQ – 3,0

Srovnání dosažených parametrů stanovení kadmia technikou kontinuálního elektrochemického generování těkavé formy kadmia ve spojení s atomizací v externě

vyhříváním křemenným atomizátorem a stanovení kontinuálního elektrochemického generování těkavé formy kadmia ve spojení s atomizací v odporově vyhřívané grafitové kvytě ve spojení s in-situ záchytem je shrnuto v Tab.4.6.

Tab.4.6 Základní charakteristiky stanovení kadmia technikou ECHG-AAS při použití dvou typů atomizátorů

Parametr	Křemenný atomizátor s přidavkem tenzidu	Grafitová kvyta bez sušení, h píku
LOD [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	0,210	0,005
LOQ [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	0,699	0,014
Opakovatelnost [%]	2,7	0,6
Citlivost [$\text{ml}\cdot\mu\text{g}^{-1}$]	0,0232	0,3925
Korelační koeficient	0,9926	0,9973
LDR [$\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$]	LOQ – 20,0	LOQ – 0,5

5 Závěr

V předložené diplomové práci byly hledány další možnosti jak zvýšit dosaženou citlivost stanovení kadmia, které využívá kontinuálního elektrochemického generování jeho těkavé formy. Výchozí experimentální podmínky pro stanovení s on-line atomizací v křemenném atomizátoru atomového absorpčního spektrometru byly převzaty z diplomové práce kolegyně Bártové.

Nejdříve byly testovány možnosti zvýšení citlivosti daného stanovení přidávkem různých chemikálií (povrchově aktivní látky, kobaltnaté kationy, thiomocovina), které jsou doporučovány v literatuře při chemickém způsobu generování těkavých sloučenin. Největšího efektu bylo dosaženo přidávkem povrchově aktivní látky, konkrétně Tritonu X-100, kdy došlo k výraznému zvýšení výsledné citlivosti stanovení. Ostatní zástupci tenzorů měly menší efekt. Kobaltnaté ionty i přídavek thiomocoviny naopak citlivost snížily.

Experimentováním s místem zavádění povrchově aktivní látky do systému bylo ověřeno, že povrchově aktivní látka především napomáhá uvolňování těkavé formy kadmia z reakční směsi v separátoru fází. Modifikace povrchu transportní kapiláry a separátoru fází neměla žádný pozitivní efekt.

Ve druhé části diplomové práce pak bylo testováno spojení techniky elektrochemického generování těkavé formy kadmia s technikou in-situ záchytu a atomizace této těkavé formy v grafitovém atomizátoru elektrotermického atomizátoru AA spektrometru. Po optimalizaci experimentálních podmínek záchytu a atomizace (teplotní program, výška kapiláry, teploty záchytu, doby záchytu a průtoku transportního inertního plynu) byly proměřeny kalibrační závislosti a zjištěny základní charakteristiky tohoto kombinovaného stanovení. Ukázalo se, že hlavní komplikací tohoto stanovení je pronikající vlhkost do transportní a dávkovací kapiláry, která nemůže být odstraněna sušením silikagelem. Pro sušení byla tedy používána koncentrovaná kyselina sírová. Bohužel bylo zjištěno, že při použití této sušící metody dochází k částečným ztrátám vygenerované formy kadmia a dosažené parametry stanovení jsou horší než bez sušení. Pravděpodobně by do budoucna bylo lepší použít pro odstranění vlhkosti vyhřívanou transportní kapiláru / aparaturu. I přes tyto

nedostatky, které se ani neprojevily zhoršením opakovatelnosti, bylo dosaženo technikou in-situ zachytu a atomizací těkavé formy zvýšení citlivosti o více než jeden řád a podobně snížení detekčního limitu stanovení kadmia o jeden a půl řádu oproti on-line atomizaci v křemenném atomizátoru.

Všechny cíle diplomové práce byly splněny.

6 Literatura

- [1] Němcová I., Čermáková L., Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*, Praha, Karolinum 2004
- [2] Němcová I., Engst P., Jelínek I., Sejbal J., Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody II*, Praha, Karolinum 1998
- [3] Barek J., Opekar F., Štulík K.: *Elektroanalytická chemie*, Praha, Karolinum 2005
- [4] Welz B., Sperling M.: *Atomic Absorption Spectrometry*, Third Edition, WILEY Verlag GmbH, Weinheim 1999
- [5] AAS, FAAS, ICP or ICP-MS? (An elementary overview of elemental analysis), Thermo Electron, Franclin, USA 2000
- [6] Dědina J., Tsalev D.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley and Sons, Chichester, 1995
- [7] Holak W.: Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. *Analytical chemistry* **41** (1969), 1712 – &.
- [8] Bings N.H., Stefánka Z., Mallada S.R.: Flow injection electrochemical hydride generation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry for the simultaneous determination of hydride forming elements and its application to the analysis of fresh water samples. *Analytica chimica acta* **479** (2003), 203 – 214.
- [9] Ebdon L., Hill S., Ward R.W.: Directly coupled chromatography – atomic spectroscopy .2. Directly coupled chromatography atomic spectroscopy – a review. *Analyst* **112**, (1987), 1 – 16.
- [10] Tsalev D.: Hyphenated vapour generation atomic absorption spectrometric techniques. *Journal of analytical atomic spectrometry* **14** (1999), 147 – 162.
- [11] Sanz-Medel A., Valdés-Hevia y Temprano M.C., García N.B., Fernández de la Campa M.R.: Generation of cadmium atoms at room temperature using vesicles and its application to cadmium determination by cold vapour atomic spectrometry. *Analytical Chemistry* **67/13**, (1995) 2216 – 2223.

- [12] Sanz-Medel A., Valdés-Hevia y Temprano M.C., García N.B., Fernández de la Campa M.R.: The use of surfactants to obtain cadmium atoms at room temperature and its application for the cold vapour AAS determination of the metal. *Analytical proceedings*. **32/2**, (1995) 49 – 52.
- [13] Feng Y.L., Lam J.W., Sturgeon R.E. Expanding the scope of chemical vapor generation for noble and transition metals. *Analyst* **126** (2001), 1833 – 1837.
- [14] Busheina I.S., Headridge J.B.: Determination of indium by hydride generation and atomic-absorption spectrometry. *Talanta* **29**(1982), 519-520.
- [15] Castillo J.R., Mir J.M., Gomez M.T.: Multielement analysis of gypsiferous soils using a sequential inductively coupled plasma atomic emission spectrometric method. *Microchemical Journal* **38** (1988), 387 – 386.
- [16] Ebdon L., Goodall P., Hill S.J., Stockwell P., Thompson K.C.: Improved thallium hydride generation using continuous-flow methodologies. *Journal of analytical atomic spectrometry* **10** (1995), 317 – 320.
- [17] Chen, H. W.; Brendle, I. D.: Prereduction of arsenic (V) to arsenic (III), enhancement of the signal, and reduction of interference by L-Cysteine in the determination of arsenic by hydride generation. *Analytical Chemistry* **64**, (1992) 667 – 672.
- [18] Fara, M. a kol.: *Atomová absorpční spektrometrie II*, Spektroskopická společnost JMM, Praha 2002
- [19] Schickling C., Yang J., Broekaert, J. A. C.: Optimization of electrochemical hydride generation coupled to microwave-induced plasma atomic emission spectrometry for the determination of arsenic and its use for the analysis of biological tissue samples. *Journal of analytical atomic spectrometry* **11** (1996), 739 – 745.
- [20] Hueber D. M., Winefordner J. D.: A flowing electrolytic hydride generator for continuous sample introduction in atomic spectrometry. *Analytica chimica acta* **316** (1995), 129 – 144.
- [21] Machalo L. F. R., Jacintho A. O., Menegário A. A., Zagatto E. A. G., Giné M. F.: Electrochemical and chemical processes for hydride generation in flow injection ICP-MS: determination of arsenic in natural waters. *Journal of analytical atomic spectrometry* **13**(1998), 1343 – 1346.

- [22] Denkhaus E., Beck F., Bueschler P., Gerhard R., Golloch A.: Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium, and tin - mechanistic aspects and figures of merit. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370** (2001), 735 – 743.
- [23] Denkhaus E., Beck F., Bueschler P., Gerhard R., Golloch A.: Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium, and tin - mechanistic aspects and figures of merit. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370** (2001), 735 – 743.
- [24] Hongbing Ma, Xiaofeng Fan, Huanying Zhou, Shukun Xu.: Preliminary studies on flow-injection in situ trapping of volatile species of gold in graphite furnace and atomic absorption spectrometric determination. *Spectrochimica Acta Part B* **58** (2003), 33–41.
- [25] Caballo-López A., Luque de Castro M.D.: Determination of cadmium in leaves by ultrasound-assisted extraction prior to hydride generation, pervaporation and atomic absorption detection. *Talanta* **71** (2007), 2074 – 2079.
- [26] Bujdos M., Stresko V., Medved J., Kubova J.: Optimization of cadmium determination by vapour generation AAS. *Chemical Papers* **57** (3) (2003), 201 – 203.
- [27] Matusiewicz H., Koprás M., Sturgeon R.E.: Determination of cadmium in environmental samples by hydride generation with in situ concentration and atomic absorption detection. *Analyst* **122**(4) (1997), 331 – 336.
- [28] Bermejo Barrera P, Moreda Pineiro J, Moreda Pineiro A, Bermejo Barrera A.: Use of flow injection cold vapour generation and preconcentration on coated graphite tubes for the determination of cadmium in sea-water by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry* **11** (1996), 1081-1086.
- [29] Brockmann L., Nonn C., Golloch A.: New concept for hydride generation technique electrochemical hydride generation. *Journal of analytical atomic spectrometry* **8** (1993), 397 – 401.
- [30] Lin Y.H., Wang X.R., Yuan D.X., Yang P.Y., Huang B.L., Zhuang Z.X.: Flow-injection electrochemical hydride generation technique for atomic absorption spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry* **7** (1992), 287 – 291.

- [31] Ding W.W., Sturgeon R.E.: Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of total antimony in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry with in situ concentration. *Journal of analytical atomic spectrometry* **11** (1996), 225 – 230.
- [32] Ding W.W., Sturgeon R.E.: Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of arsenic and selenium in sea water by graphite furnace atomic absorption with in situ concentration. *Spectrochimica Acta Part B* **51** (1996), 1325 – 1334.
- [33] Denkhaus E., Golloch A., Kampen T.U., Nierfeld M., Telgheder U.: Electrolytic hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry – in situ trapping of As on different pre-conditioned end-heated graphite tubes. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **361** (1998), 733 – 737.
- [34] Schickling C., Yang J.F., Broekaert J.A.C.: Optimization of electrochemical hydride generation coupled to microwave-induced plasma atomic emission spectrometry for the determination of arsenic and its use for the analysis of biological tissue samples. *Journal of analytical atomic spectrometry* **11** (1996), 739 – 745.
- [35] Beinrohr E., Jurica L., Manová A., Schermer, Proceedings of XIVth Seminar on Atomic Spectrochemistry, High Tatras, Podbanské, 1988, p. 264
- [36] Machado L.F., Jacintho A.O., Menegario A.A., Zagatto E.A., Giné M.F.: Electrochemical and chemical processes for hydride generation in flow injection ICP-MS: determination of arsenic in natural waters. *Journal of analytical atomic spectrometry* **13** (1998), 1343 -1346.
- [37] Pyell U., Dworschak A., Nitschke F., Neidhart B.: Flow injection electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry (FI-EHG-AAS) as a simple device for the speciation of inorganic arsenic and selenium. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **363** (1999), 495 – 498.
- [38] Šíma J., Rychlovský P.: Design of a combined cell for the electrochemical generation of volatile compounds in the atomic absorption spectrometric Method. *Chemické Listy* **92** (1998), 676 – 679.

- [39] Šíma J., Rychlovský P., Dědina J.: The efficiency of the electrochemical generation of volatile hydrides studied by radiometry and atomic absorption spektrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **59** (2004), 125 – 133.
- [40] Šíma J., Rychlovský P.: Electrochemical selenium hydride generation with in situ trapping in graphite tube atomizers. *Spectrochimica Acta Part B* **58** (2003), 919 – 930.
- [41] Junková G., Šíma J., Rychlovský P.: Interference of selected transition and noble metals and hydride-forming elements in electrochemical hydride generation of H₂Se. *Chemical Papers* **57** (2003) (3), 192 – 196.
- [42] Schaumlöffel D., Neidhart B.: A FIA systém for As (III)/As(V)-determination with electrochemical hydride generation and AAS-detection. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **354** (1996), 866 – 869.
- [43] Hueber D.M., Winefordner J.D.: A flowing electrolytic hydride generator for continuous sample introduction in atomic spektrometry. *Analytica Chimica Acta* **316** (1995), 129 – 144.
- [44] Laborda F., Bolea E., Castillo J.R.: Tubular electrolytic hydride generátor for continuous and flow injection sample introduction in atomic absorption spektrometry. *Journal of analytical atomic spektrometry* **15** (2000), 103 -107.
- [45] Brockmann A., Nonn C., Golloch A.: New koncept for hydride generation technique – electrochemical hydride generation. *Journal of analytical atomic spektrometry* **8** (1993), 397 – 401.
- [46] Červený V.: *Diplomová práce*, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2004
- [47] Šíma J.: *Diplomová práce*, Univerzita Karlova v Praze, Praha 1998
- [48] Wang X. R., Barnes R. M.: Microporous polytetrafluoroethylene tubing gas-liquid separátor for hydride generation and inductively coupled plasma atomic emission spektrometry. *Journal of analytical atomic spektrometry* **3** (1988), 1083 – 1089.
- [49] Ding W. W.; Sturgeon R. E.: Interference of copper and nickel on electrochemical hydride generation. *Journal of analytical atomic spektrometry* **11** (1996), 421 - 425

- [50] Yamamoto M., Takada K., Kumamaru T.: Membrane gas-liquid separator for flow-injection hydride generation atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry* **59** (1987), 2446 – 2448.
- [51] Wang X. R., Barnes R. M.: Microporous polytetrafluoroethylene tubing gas-liquid separator for hydride generation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry* **3** (1988), 1083 – 1089.
- [52] Wang X. R.; Barnes R. M.: Microporous polytetrafluoroethylene membrane gas-liquid separator for flow-injection hydride generation and inductively coupled plasma atomic emission spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry* **3** (1988), 1091 – 1095.
- [53] Laborda F., Gomez M. T., Jimenez M. S.: Gas-liquid separator for automated hydride generation and atomic absorption spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry* **11** (1996), 1121 -1122.
- [54] Krenzelok M.; Rychlovsky P.: Comparison of hydride generator gas-liquid phase separator systems for continuous hydride generation in atomic absorption spectrometry. *Collection of Czechoslovak chemical communications* **63** (1998), 164 – 181.
- [55] Dědina J., Matoušek T.: Multiple microflame – a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry* **15** (2000), 301 – 304.
- [56] Siemer D.D., Hagemann L.: Improved hydride generation atomic absorption apparatus for selenium determination. *Analytical Letters* **8** (1975), 323 – 337.
- [57] Dědina J., D'Ulivo A.: Argon, shielded, highly fuel-rich, hydrogen-oxygen diffusion microflame – a new hydride atomizer. *Spectrochimica Acta Part B* **52** (1997), 1737 – 1746.
- [58] Anatoly B. Volynsky.: Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **55** (2000) 103 – 150.
- [59] <http://www.eurochem.cz/polavolt/anorg/systemat/cd/toxikol.htm> (cit.12.4.2010)
- [60] <http://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm#Cadmium> (cit.12.4.2010)
- [61] Eckschlager K.: *Chemometrie*, Praha, Karolinum 1991

- [62] Opekar F.; Jelínek I.; Rychlovský P.; Plzák Z.: *Základní analytická chemie*, Praha, Karolinum 2002
- [63] Sigma-Aldrich Co.: *Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment*, USA, 2002
- [64] Bártová L.: *Diplomová práce*, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2009