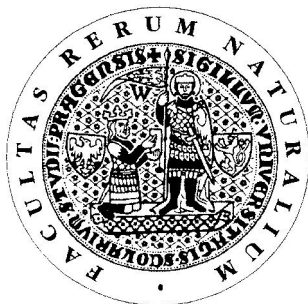


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Tina Resslerová

ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ HYDRIDU TELLURU
PRO POTŘEBY AAS

ELECTROCHEMICAL GENERATION OF TELLURIUM HYDRIDE FOR
AAS

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D

Praha, 2012

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení:

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

V Praze, 23.05.2012

Podpis

Poděkování

Chtěla bych poděkovat svému školiteli RNDr. Jakubu Hraníčkoví, Ph.D. za nekonečnou trpělivost a čas který mi věnoval. Dále bych ráda poděkovala svým nejbližším kamarádům za morální podporu při obtížných okamžicích studia, svému příteli za pomoc se záležitostmi office. A hlavně také svým rodičům za to že mi umožnili dostat se až sem.

Abstrakt

Tellur je řídce se vyskytující nebiogenní prvek, který se může kumulovat a působit zdravotní komplikace. V této práci je pozornost věnována stanovení telluru metodou elektrochemického generování hydridu ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s křemenným atomizátorem.

V první části práce byly optimalizovány pracovní parametry pro generování hydridu telluru, které významným způsobem ovlivňují hodnotu dosažené citlivosti stanovení. Dále byly proměřeny kalibrační závislosti a zjištěny základní charakteristiky stanovení telluru. Na závěr byla pozornost věnována vlivu kyslíku na stanovení.

Optimalizovanými parametry byly průtoková rychlost nosného plynu, generační proud, průtoková rychlost elektrolytů a jejich koncentrace. Optimalizační závislosti byly měřeny pro dva různé katolyty: kyselinu chlorovodíkovou a sírovou. Výsledky byly velmi podobné. Kalibrační závislosti byly měřeny krom uvedených elektrolytů navíc i pro kyselinu trihydrogenfosforečnou.

Pro kyselinu sírovou jako katolyt byly dále prováděny experimenty s kyslíkem, konkrétně jeho vlivem na základní linii a na měření signálu, a to jak nárazovým přídatkem tak kontinuálně.

Předmětová hesla:

Analytická chemie, spektrometrie

Klíčová slova:

Tellur, elektrochemické generování hydridů, optimalizace, stanovení, atomová absorpční spektrometrie, křemenný atomizátor, elektrolytická cela, kyslík

Abstract

Tellurium is non-biological element which is not common in the earth. It can be accumulated in a body and cause many health problems. In this work, tellurium is determined by the electrochemical hydride generation technique coupled with atomic absorption spectrometry with quartz tube atomizer.

In the first part of this work, various relevant parameters of tellurium hydride generation were optimized to achieve high sensitivity. Under the optimal working parameters, calibration dependences and other basic characteristics were measured. Finally, the influence of oxygen added on the different places of set up was carried out.

Optimized parameters were flow rate of the carrier gas, generation current, flow rate and concentration of electrolytes. Optimizations were measured for two different catholytes: hydrochloric and sulfuric acid, with similar results. In addition the calibration was measured with orthophosphoric acid.

Further experiments with oxygen were performed for sulfuric acid as the catholyte. Influence of oxygen on the baseline and the process of determination were performed, for both continuous and limited time addition.

Subject words:

Analytical chemistry, Spectrometry

Key words:

Tellurium, electrochemical hydride generation, optimization, determination, Atomic Absorption Spectrometry, quartz tube atomizer, electrolytic cell, oxygen

Obsah

SEZNAM ZKRATEK	7
1 ÚVOD	8
2 TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1 TELLUR.....	9
2.1.1 <i>Důkaz a stanovení</i>	9
2.1.2 <i>Současný stav stanovení telluru</i>	10
2.2 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE A JEJÍ INSTRUMENTACE.....	10
2.2.1 <i>Zdroj primárního záření</i>	11
2.2.3 <i>Atomizátor</i>	12
2.2.2 <i>Detektor</i>	13
2.3 GENEROVÁNÍ HYDRIDŮ	14
2.3.1 <i>Elektrochemické generování hydridů</i>	14
<i>Separátor fází</i>	16
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	17
3.1 <i>POUŽÍVANÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ, PRACOVNÍ PARAMETRY</i>	17
3.2 <i>POUŽÍVANÉ CHEMIKÁLIE</i>	17
3.3 <i>EXPERIMENTÁLNÍ APARATURA</i>	18
4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUSE.....	21
4.1 OPTIMALIZACE PARAMETRŮ	21
4.1.1 <i>Průtoková rychlost nosného plynu</i>	22
4.1.2 <i>Generační proud</i>	23
4.1.3 <i>Průtoková rychlost elektrolytů</i>	24
4.1.4 <i>Koncentrace katolytu</i>	26
4.1.5 <i>Další přívod nosného plynu</i>	27
4.1.6 <i>Koncentrace anolytu</i>	29
4.1.7 <i>Souhrn optimálních parametrů</i>	30
4.2 KALIBRAČNÍ MĚŘENÍ.....	31
4.2.1 <i>Kyselina sírová</i>	31
4.2.2 <i>Kyselina chlorovodíková</i>	32
4.2.3 <i>Kyselina fosforečná</i>	32
4.3 VLIV KYSLÍKU	34
4.3.1 <i>Kontinuální přídavek kyslíku</i>	34
4.3.2 <i>Vliv přidávání kyslíku na základní linii</i>	37
4.3.3 <i>Vliv předchozích měření na základní linii</i>	37
4.3.4 <i>Vliv přídavku kyslíku na měření</i>	38
4.3.5 <i>Další měření vlivů předchozích měření na signál</i>	39
5 ZÁVĚR.....	40
6 LITERATURA.....	41

Seznam zkratk

AAS	- atomová absorpční spektrometrie
AFS	- atomová fluorescenční spektrometrie
HG	- metoda generování hydridů („hydride generation“)
c_k	- koncentrace katolytu
c_a	- koncentrace anolytu
I_g	- generační proud v elektrolytické cele
U_g	- napětí na elektrodách při generování
v_{Ar}	- průtoková rychlost nosného plynu (argonu)
v_e	- rychlost elektrolytů
v_{od}	- rychlost odvodu kapalné fáze ze separátoru fází
c_{Te}	- koncentrace telluru
ICP-MS	- hmotnostní spektrometrie s indukovaně vázaným plazmatem
λ_{Te}	- vlnová délka použitá k stanovení telluru
QT AAS	- atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem

1 Úvod

Tellur se v přírodě vyskytuje v nízkých koncentracích, což značně komplikuje jeho detekci. Použité metody tedy musí být dostatečně citlivé a zároveň lehce proveditelné. Tyto podmínky splňuje mimo jiné atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem. Tellur je při této analýze převeden na těkavý hydrid, který je oddělen od matrice vzorku a analyzován. Pro převedení analytu na těkavý hydrid lze běžně použít chemické generování, které využívá tetrahydridoboritan sodný jako chemické redukční činidlo. Alternativním způsobem generování hydridů je elektrochemické generování, které má své výhody i nevýhody. Vzhledem k využití elektrického proudu jako redukčního prostředku je minimalizována pravděpodobnost kontaminace studovaného roztoku.

Předkládaná bakalářská práce je zaměřena na analýzu telluru pomocí techniky elektrochemického generování hydridů ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s křemenným atomizátorem.

Cíl práce

Cílem práce bylo nalezení optimálních podmínek pro elektrochemické generování hydridů telluru pro jeho stanovení pomocí atomové absorpční spektrometrie, zjištění základních charakteristik tohoto stanovení a zjištění případného vlivu kyslíku zaváděného do různých částí aparatury na dosaženou citlivost.

2 Teoretická část

2.1 Tellur

Tellur je jeden z nejméně se vyskytujících prvků na Zemi, jeho obsah je asi $2 \mu\text{g kg}^{-1}$ v zemské kůře. Jeho bod tání je $452 \text{ }^\circ\text{C}$ a bod varu $990 \text{ }^\circ\text{C}$. [1]

Tellur se vyskytuje v elementární formě v síře, v podobě telluridů elektroaktivních prvků doprovází sulfidy, tvoří také telluričité a tellurové anionty. Tellur má v sloučeninách oxidační stavy -II, II, IV a VI. Příklady sloučenin jsou TeO_2 , PbTeO_3 , $\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, FeTeO_4 , Hg_2TeO_4 , $\text{Bi}_2\text{TeO}_4(\text{OH})_4$ nebo H_2Te , který je využit při stanovení telluru v této práci. H_2Te se snadno rozkládá vlivem světla nebo vzdušné vlhkosti, a proto jsou nutné co nejkratší transportní intervaly.

Využití má tellur hlavně v metalurgii pro zvýšení teploty tání slitin, dále jako polovodič hlavně ve formě CdTe ve fotovoltaických článcích [2], je součástí prepisovatelných CD, DVD a blu-ray disků [3]. Mimo průmysl je také možné jeho využití ve sloučeninách na léčení rakoviny [4].

Díky své podobnosti se sírou a selenem je může nahrazovat v biologicky aktivních molekulách a inhibovat tak procesy kterých se účastní [5]. Otrava tellurem se projevuje mimo jiné česnekovým zápachem. [6]

Některé tellurotolerantní houby jej mohou kumulovat, a začleňovat do tellurocysteinu [7].

2.1.1 Důkaz a stanovení

Tellur je oxidován kyselinou dusičnou na kyselinu telluričitou (H_2TeO_3) nebo oxid telluričitý (TeO_2). Ten s kyanidem draselným (KCN) dává ve vodě rozpustný, třešňově červený tellurid draselný (K_2Te). Probubláváním tohoto roztoku vzduchem se sráží černý prášek kovového telluru. [8]

Tellurový prášek se rozpouští v kyselině sírové H_2SO_4 za vzniku temně červeného až fialového roztoku síranu tellurnatého (TeSO_4).

Telluričité ionty se sulfanem v kyselém prostředí dávají červenou sraženinu sulfidu telluričitého (TeS_2), která přechází přes hnědou v černou a rozpouští se v sulfidu amonném.

Nejstaršími metodami stanovení telluru jsou polarografie [9], volumetrie [10] a spektrofotometrie. Spektrometricky je možno tellur měřit buď ve formě jodidu telluričitého, kde jsou však mnohé spektrální i jiné interference [11], nebo po komplexaci telluričitého kationtu s p-[4-(3,5-dimethylisoxazolyl)azophenylazo]calix(4)arenem [12]. Mezi další metody stanovení telluru patří chemiluminiscence, kde hydrid telluru reaguje s luminolem [13], ICP-MS [6] nebo „radiochemical displacement“ [14].

Moderní metody pro stanovení telluru musí být velmi citlivé, jelikož se vyskytuje převážně ve stopových množstvích a i v situacích, kdy jde o kumulaci, jsou jeho koncentrace tak malé, že jsou z analytického hlediska problematické [15]. Proto analýza vzorků obsahujících tellur často vyžaduje prekoncentrační kroky, mezi které se dá zařadit i převod analytu na těkavou sloučeninu, a vysoce citlivé metody, jako AFS [5] nebo právě AAS [16,17]. Někdy se pro vyšší citlivost předřazují prekoncentrační pasti. [18]

2.1.2 Současný stav stanovení telluru

V nedávné době se stanovením telluru zabývalo několik prací. Například v práci [19] byla věnována pozornost speciální analýze dvou forem telluru, Te(IV) a Te(VI), pomocí metody chemického generování hydridů ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií v režimu kontinuální analýzy. Autorům se podařilo dosáhnout detekčních limitů 0,2 respektive 0,5 $\mu\text{g g}^{-1}$.

Jinou možností je metoda použitá v práci [13], kde se autoři zabývali tvorbou hydridů telluru, které detekovali pomocí luminiscence, vznikající při jejich reakci s luminolem. Jimi dosažený limit detekce byl 2 ng ml^{-1} .

Metoda nepoužívající hydridů při stanovení kovů byla využita v práci [20], kde byly kovy v potravinách detekovány metodou ICP-MS po předchozím převedení do roztoku. Pro tellur bylo dosaženo limitu detekce 1 ng g^{-1} .

2.2 Atomová absorpční spektrometrie a její instrumentace

Atomová absorpční spektrometrie oproti klasické spektrometrii neměří obsah sloučenin, ale pouze prvků, čímž odpadají komplikované úpravy analytu před měřením. Většinou postačuje převedení analyzovaného vzorku do roztoku [21]. Při atomové absorpci je v atomizátoru analyt rozložen na jednotlivé atomy, které jsou tak převedeny do plynného

stavu a stanovují se.

Volné atomy analytu se ozařují zářením o vlnových délkách odpovídajícím energetickým přechodům jejich valenčních elektronů, pohlcením dopadající energie se elektron uvolní ze svého základního stavu a přechází do stavu excitovaného. Tyto energetické rozdíly jsou pro každý atom specifické, a proto je možno zjišťovat jejich přítomnost i v přítomnosti jiných atomů. Jedná se tedy o vysoce selektivní prvkovou analytickou metodu.

Tohoto se využívá v kvalitativní analýze, kdy se vysílá spojité spektrum, analyzuje rovněž celé spektrum a z poklesu intenzity světla při charakteristických vlnových délkách se určuje atomární složení vzorku. Příkladem spojitého spektra může být pro představu emisní spektrum Slunce uvedené na obr. 2.1[22].



Obr. 2.1: Emisní spektrum viditelného záření vysílaného Sluncem

Oproti tomu při kvantitativní analýze, využitě v této práci, se analyzuje se pouze určitý prvek, jehož absorpce se měří při jeho nejintenzivnější absorpční čáře (z interferenčních důvodů je nutno někdy použít méně výraznou čáru) podle Lambertova-Beerova zákona.

Při tomto měření pomocí AAS odpadají spektrální interference a je možno měřit vzorek v jakémkoliv skupenství, za předpokladu, že se zvolí odpovídající atomizátor. Oproti tomu analýzu může komplikovat převod některých prvků do plynné fáze, nebo rozptýlení jejich atomů mimo optickou dráhu spektrometru. V následujících kapitolách je popsána instrumentace AAS [16,23], která se skládá především ze zdroje primárního záření, absorpčního prostředí a detektoru.

2.2.1 Zdroj primárního záření

Nejčastěji se používají dva typy výbojek, výbojka s dutou katodou a bezelektrodová výbojka, obsahující analyzovaný prvek a tudíž svítící pouze ve vlnových délkách charakteristických pro tento prvek. Pro korekci pozadí se někdy používají výbojky s kontinuálním spektrem, jako třeba deuteriová výbojka.

Výbojka s dutou katodou

Skleněná výbojka s křemenným výstupním okýnkem, která je plněná vzácným plynem (Ar, Ne) a jejíž katoda je tvořena analyzovaným kovem. Anoda je obvykle tvořena kovem s vysokou teplotou tání. Při napětí stovek voltů dochází k ionizaci plynu, jehož kationty následně vyrážejí z katody atomy analyzovaného kovu, které při deexcitaci uvolňují záření.

Bezelektrodová výbojka

Skleněná výbojka s křemenným výstupním okénkem, která je plněná inertním plynem a těkavou formou analyzovaného kovu. Výbojka je umístěna v elektromagnetickém radiofrekvenčním zdroji, který atomy prvku excituje a ty při své deexcitaci vyzařují charakteristické čáry spektra.

Deuteriová výbojka

Deuteriová výbojka je bezelektrodovou výbojkou, která je plněná deuteriem. Stálou intenzitu má mezi 190 a 330 nm a používá se hlavně pro eliminaci případného pozadí.

2.2.3 Atomizátor

Atomizátor je část spektrometru, kde dochází k atomizaci vzorku a absorpci primárního záření ze zdroje, z čehož vyplývají jeho základní vlastnosti. Měl by být schopný vytvořit, a také udržet) prostředí vhodné pro atomizaci analytu a mělo by v něm docházet k minimálnímu rozptylu atomů mimo optickou dráhu paprsku. Existují tři hlavní druhy způsobu atomizace (atomizátorů): plamenná atomizace (hořák), elektrotermická atomizace (grafitová kyveta) a generování těkavých sloučenin (křemenný atomizátor).

Plamenná atomizace

Hořák je nejstarším typem atomizátoru. Analyzovaný vzorek (obvykle kapalný) je zmlžen v plamenu, kde je vysušen, disociován a atomizován. Nejčastěji používanými zdroji plamene jsou acetylen a vzduch nebo acetylen a N_2O , který se používá pro prvky s vyšší teplotou atomizace, nebo prvky vyžadující redukční prostředí. V plamenu ovšem dochází k velkému rozptylu atomů, které z něj navíc velmi rychle unikají, proto je pro nižší koncentrace nutno použít prekoncentrace nebo pasti, lépe však jiný typ atomizace. [21]

Elektrotermická atomizace

Jádrem tohoto elektrotermického atomizátoru je kyveta programovatelně zahřívána pomocí např. silného magnetického pole. Materiál této kyvety nesmí zkreslovat výsledky analýzy a musí se během ní měnit co nejméně. Výše uvedenému nejlépe vyhovuje pyrolytický grafit, takže se nejčastěji používají kyvety pokryté touto modifikací uhlíku. Někdy se používá kovových kyvet (například molybdenový atomizátor, který ovšem umožňuje pouze atomizaci kovů s nízkou atomizační teplotou), kde nedochází ke ztrátám analytu vznikem karbidů. Kovové kyvety lze ovšem použít pouze u vzorků neobsahujících uhlík.

V tomto atomizátoru probíhá atomizace pouze teplotou, vzorek se do něj zavádí buď v pevném, nebo kapalném skupenství před počátkem teplotního programu, což umožňuje vzorku setrvat v optické dráze déle a ve vyšší koncentraci. Teplotní program ovšem zpomaluje analýzu, jelikož je nutno nejdříve vypařit matici, poté zplynit analyt a změřit jej a následně kyvetu vyčistit. Před další analýzou se navíc musí kyveta opět ochladit na výchozí teplotu, což vše zpomaluje celý proces analýzy.

Atomizace v křemenné trubici

V křemenném atomizátoru dochází k atomizaci sloučenin analytu předem převedených do plynného stavu. K atomizaci pak dostačují mnohem menší teploty než u například grafitové kyvety, stačí zde 700 až 1100 °C, avšak mechanismus atomizace nevyplývá přímo z dané teploty. V křemenném atomizátoru totiž probíhá reakce hydridu s vodíkovými radikály, které vznikají reakcí vodíku s kyslíkem. Vodík je v systému většinou přítomen z procesu hydridového generování, jako zdroj kyslíku při vyšších atomizačních teplotách (900 °C) postačuje plyn přirozeně rozpuštěný v roztocích, u nižších teplot je ho nutno dodávat[16]. Možnosti křemenného atomizátoru jsou limitovány teplotou tání křemenného skla. V případě stanovení par rtuti se prostor atomizátoru vyhřívá pouze do 100 °C, pro zamezení kondenzace vody. Jak již bylo naznačeno, využití tohoto způsobu atomizace je omezeno pouze pro prvky, které lze bez velkých komplikací převést na jejich těkavou (plynnou) formu.

2.2.2 Detektor

Detektorem většinou bývá fotonásobič s předřazeným monochromátorem, který zamezuje měření nechtěných vlnových délek. Příkladem monochromátoru s vysokým

rozlišením je například Echelle monochromátor.

2.3 Generování hydridů

Technika generování těkavých sloučenin [24] je založena na oddělení analytu od matice, což omezuje matricové interference, umožňuje jeho efektivnější přívod do atomizátoru a případnou prekoncentraci. Nejčastěji používanými těkavými sloučeninami jsou hydridy vybraných hydridotvorných prvků, dále se pak používají halogenidy, cheláty nebo studené rtuťové páry [25]. Generování hydridů je založeno na faktu, že kovy IV, V a VI skupiny reagují s atomárním vodíkem na těkavé hydridy. Nejstarším využitím této vlastnosti některých kovů byla Marshova zkouška na arsen, která umožnila odhalit otravy arsenikem, svého času nejpopulárnějšího jedu [26]. Vodík pro tyto reakce se připravoval různými způsoby, při Marshově zkoušce byl použit zinek v H_2SO_4 . Tento způsob však kvůli nečistotám v zinku měl vysoké, variabilní pozadí a nízkou účinnost [16]. Novější metody používají jako zdroj vodíku tetraboritan sodný, který je ovšem nestálý a je nutno jej každý den připravovat znovu, dále je drahý a rovněž může obsahovat stopy interferentů [27,28]. Pro vyhnutí se interferencím v kapalně fázi, způsobeným jak znečištěním reakčních roztoků, tak nestejnou efektivitou tvorby hydridů z různých oxidačních stavů [29,30] (například Te (VI) s tetraboritanem sodným vůbec nereaguje [19]), byla zavedena metoda elektrochemického generování hydridů.

2.3.1 Elektrochemické generování hydridů

Elektrochemická tvorba hydridů [17] probíhá v elektrolytické cele, kde na katodě dochází k redukci kovů a vodíku z vhodné kyseliny sloužící jako elektrolyt. Atomární vodík pak reaguje s atomy kovů za vzniku jejich hydridů. [30]

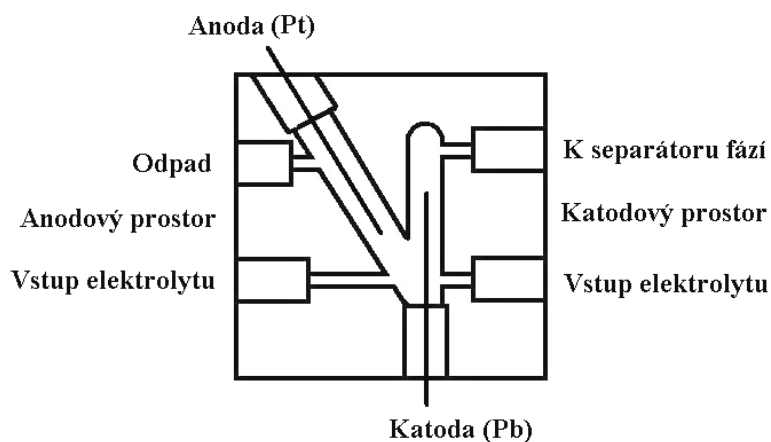
Elektrolytická cela

Elektrolytická cela může být zkonstruována více způsoby, v principu se skládá z anodové části, obsahující anodu, kolem které proudí anolyt, a katodové části, ve které je umístěna katoda a protéká jí katolyt se vzorkem. Tyto dvě části bývají často odděleny iontově propustnou membránou, nafionovou membránou či skleněnou fritou[24]. Hlavním cílem tohoto separujícího prvku je bránit difundování produktů anodické části do katodické

a naopak, a tím zpětné oxidaci hydridů.

V separátoru fází je oddělena plynná fáze obsahující analytu od kapalné fáze matrice vzorku a je odvedena do atomizátoru.

Iontově propustná membrána není v elektrolytické cele bezpodmínečně nutná, existují i uspořádání kde není použita (obr. 2.2) [31]. Tvar a objem anodového a katodového prostoru je dán konstrukcí cely, většinou se preferují minimální objemy, některé cely mohou být uspořádány i tak, že katolyt protéká porézní katodou, pro co největší plochu umožňující redukci.



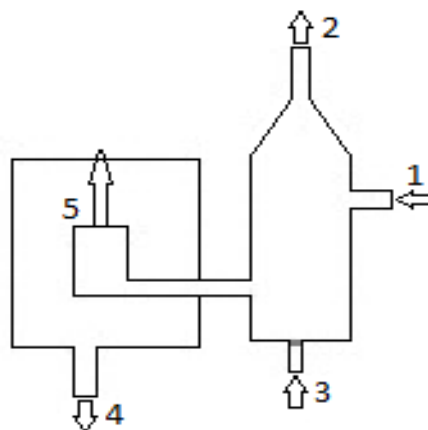
Obr. 2.2: Elektrolytická bezmembránová cela

Jako anoda se většinou používá platina, jako kov inertní vůči oxidačnímu prostředí. Jako katoda se používá více materiálů, platina se používá u nižších oxidačních stavů analytů a vyžaduje tudíž „předredukci“, u olova a jiných kovů s vyšším přepětím vodíku dochází naproti tomu ke kompetenci analytu s dalšími kovy ve vzorku. Uhlík, podobně jako platina vykazuje nižší účinnost generování hydridů, a tudíž u vyšších oxidačních stavů také vyžaduje předredukční krok, [24] naopak výhodou použití platiny jako katodového materiálu je omezení interferenčních vlivů při stanovení.

Anolytem bývá čistá silná minerální kyselina, ale je možný jakýkoliv elektrolyt, jehož elektrolytickým rozkladem nevznikají látky, které by ničily elektrolytickou celu. Katolytem bývá také silná čistá minerální kyselina, která poskytuje oxoniové ionty, jejichž redukcí vznikají aktivní (atomární) vodíky.

Separátor fází

V separátoru fází (obr 2.3) se odděluje plynná fáze (nosný plyn s hydridem a vodíkem) od nezreagovaného kapalného katolytu obsahujícího matici analytu. Pro tento účel může být separátorem membrána propustná pro plyny, přepadový separátor, nebo separátor s řízeným odvodem kapalně fáze. Prostor separátoru musí být dostatečně velký, aby nedocházelo k náhlému vniku kapalně fáze do atomizátoru. [16]



Obr. 2.3: Separátor fází

1 přívod katolytu z elektrolytické cely, *2* k atomizátoru, *3* přívod nosného plynu přes fritu, *4* k odpadu, *5* nucený odtah do odpadu

Nosný plyn

Nosným plynem je inertní plyn napomáhající uvolnění hydridu z kapalně fáze a nesoucí jej z elektrolytické cely (separátoru) do atomizátoru.

3 Experimentální část

3.1 Používané přístroje a zařízení, pracovní parametry

Při práci byly používány následující přístroje:

- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam 939 AA Spectrometer (Unicam, England)
- Te výbojka s dutou katodou, napájecí proud výbojky byl nastaven na 8 mA, vlnová délka pro stanovení telluru $\lambda_{Te} = 214,4$ nm, spektrální interval 1,0 nm (Photron, Australia)
- programovatelná osmikanálová peristaltická pumpa MasterFlex[®] L/S (Cole-Parmer USA)
- laboratorní lineární zdroj LPS 303 firmy American Reliance, USA (maximální nastavitelný proud 3,0 A, maximální napětí 30,0 V)
- průtokoměr (mass flow controller) (Cole-Parmer, USA) k měření průtoku nosného plynu
- křemenný atomizátor (trubice tvaru „T“, délka atomizačního ramene 170 mm a vnitřní průměr trubice 12 mm, uprostřed zúžená část délky 60 mm a vnitřním průměru 5 mm) odporově vyhříváný na teplotu 950 °C (firma RMI, ČR)
- hydrostatický separátor fází a separátor fází s nuceným odtahem
- čerpací hadičky TYGON[®]
- spojovací hadičky TYGON[®] o vnitřním průměru 1,52 mm
- PTFE spojovací hadičky minimální délky
- spojovací materiál firmy SUPELCO
- nafionová membrána NAFION[®] 117 tloušťka 0,18 mm, katalog. číslo 274674-1 (Aldrich)
- teflonové těsnicí pásy (100% PTFE, 19x0,2 mm a 12 x 0,1 mm)

3.2 Používané chemikálie

Pracovní roztoky Te(IV) o požadované koncentraci byly připravovány ředěním ze standardního roztoku Te(IV) o koncentraci $1,000 \pm 0,002$ g l⁻¹ (Analytika, Praha). Pro ředění všech roztoků byla používána deionizovaná voda připravená zařízením Milli Q_{PLUS} firmy Millipore, USA

Jako katolyt i jako anolyt byl používán roztok H₂SO₄ 96%, jako katolyt byly dále použity roztoky HCl 36% a H₃PO₄ 85% čistoty Suprapure firmy (Merck, BRD).

Nosným plynem byl argon o čistotě 99,998 % (Linde Technoplyn, Praha)

3.3 Experimentální aparatura

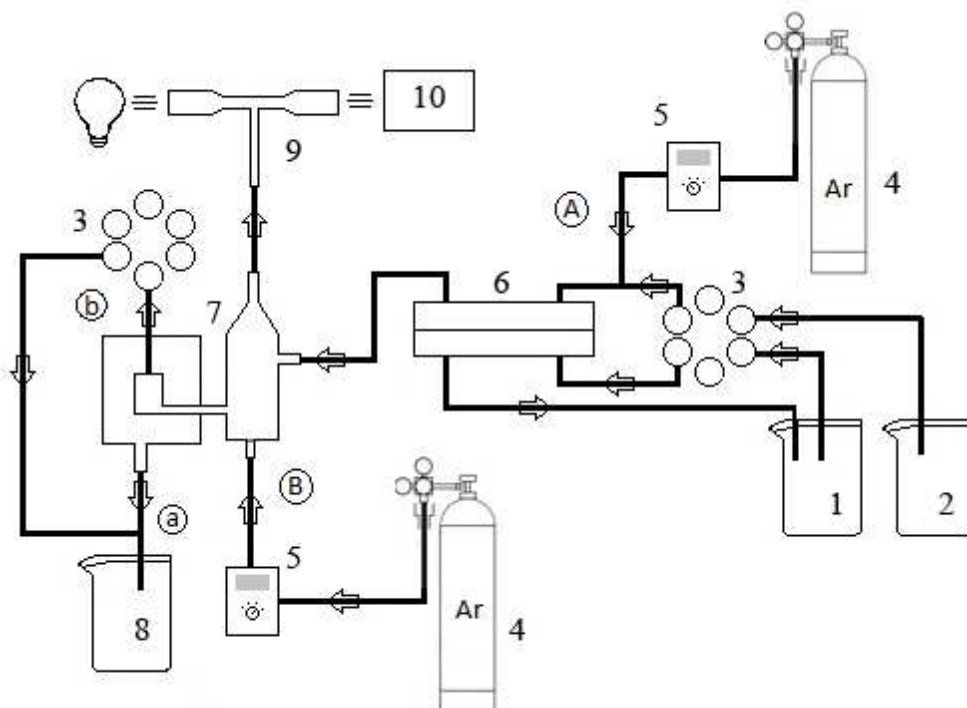
Schéma použité aparatury je na obr. 3.1. Vzhledem k tomu, že pro jednotlivá měření byly používány různé modifikace základní aparatury, jsou dále uvedeny jednotlivé varianty:

Varianta I: Tato varianta byla použita pro optimalizace pracovních parametrů a proměření kalibračních závislostí. Ze zásobních lahví (1,2) byly elektrolyty pomocí peristaltického čerpadla (3) transportovány do elektrolytické cely (6), před kterou byl do proudu katolytu připojen nosný plyn argon, jehož průtoková rychlost byla regulována průtokoměrem (5 A). Z elektrolytické cely byl anolyt (kyselina sírová) recyklován zpět do zásobní láhve (1) a nezreagovaný katolyt spolu s plynnými produkty elektrodových reakcí byl veden do separátoru fází (7), odkud byla kapalná matrice na základě sifonového efektu vedena do odpadu (8 a) a hydrid telluru spolu s nosným plynem byly vedeny do vyhřívané křemenné T trubice křemenného atomizátoru (9), kde docházelo k absorpci záření ze zdroje v atomovém absorpčním spektrometru. Detail použitého separátoru fází je zobrazen na obr. 2.3 v kapitole 2.3.1, a byl použit v zapojení přepadovém. Analyt byl ve všech uspořádáních do aparatury zaváděn přehozením přívodní hadičky z katolytu do analyzovaného roztoku (připraveném ve stejném roztoku katolytu). Pro optimalizaci přívodu nosného plynu bylo zapojení upraveno.

Varianta II: V tomto zapojení byla varianta I rozšířena o zavedení argonu do aparatury krom části A i do části B (přes fritu do separátoru fází) a separátor fází byl zapojen v odtahovém modu přes peristaltické čerpadlo (3 b).

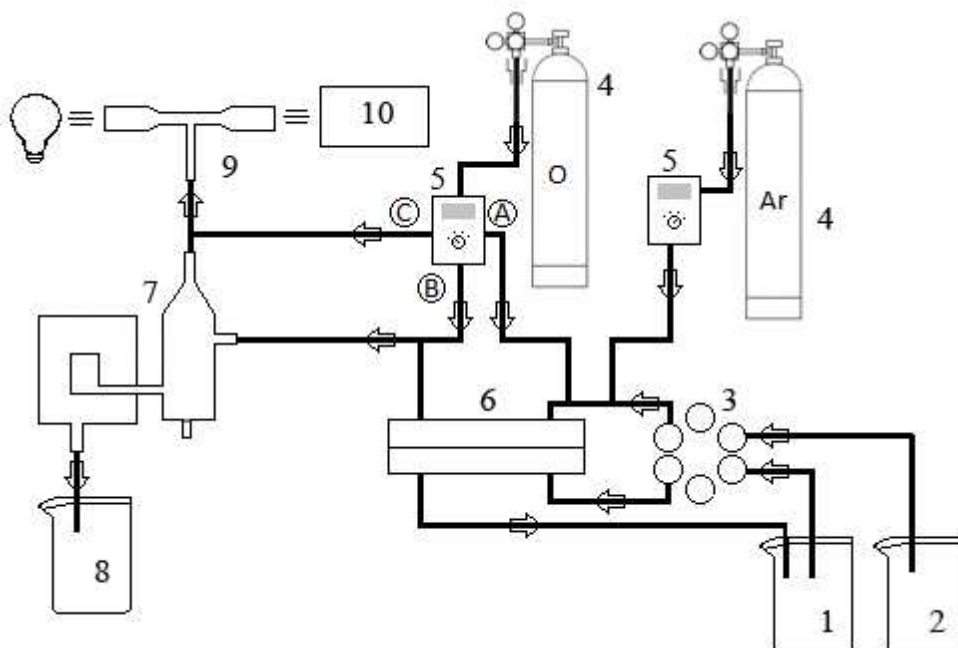
Varianta III: V tomto zapojení byl využit pouze přívod nosného plynu do separátoru fází (B) který byl zapojen opět v přepadovém modu (3 a).

Mírně odlišná modifikace výše popsané aparatury byla použita pro testování vlivu kyslíku. Tato modifikace je zobrazena na obr 3.2: k výše popsané aparatuře zobrazené na obr. 3.1 (varianta I) byl přívod kyslíku připojen třemi způsoby: A – kyslík byl zaváděn do aparatury před elektrolytickou celou, B – kyslík byl do aparatury zaváděn za elektrolytickou celou a C – kyslík byl do aparatury zaváděn před atomizátorem.



Obr. 3.1: Schéma použité experimentální aparatury

1 - zásobní lahev s anolytem, 2 - zásobní lahev s katolytem, 3 - peristaltické pumpy, 4 - tlakové lahve s nosným plynem, 5 - regulátory průtoku plynu, 6 - elektrolytická cela, 7 - separátor fází, 8 - odpad, 9 - křemenná trubice atomizátoru, 10 - detektor

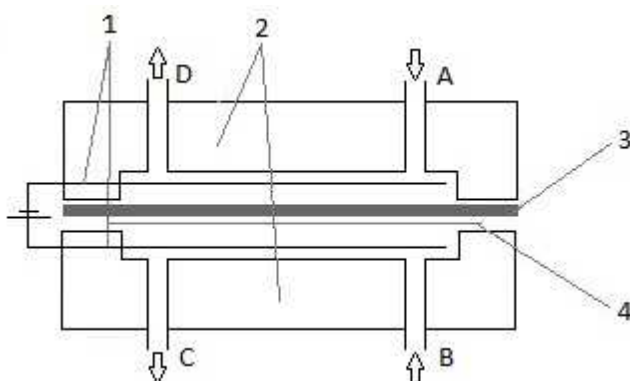


Obr. 3.2: Schéma aparatury použité pro testování vlivu kyslíku

1 - zásobní lahev s anolytem, 2 - zásobní lahev s katolytem, 3 - peristaltická pumpa, 4 - tlakové lahve s plyny, 5 - regulátory průtoku plynu, 6 - elektrolytická cela, 7 - separátor fází, 8 - odpad, 9 - křemenná trubice atomizátoru, 10 - detektor

Elektrolytická cela

Použitá elektrolytická cela (obr 3.3) byla zhotovena z plexiskla, do kterého byl vyfrézován katodový a anodový prostor ve formě úzkého žlábků dlouhých 5 cm, širokých a hlubokých 2 mm, ve kterých byly vloženy rovné drátky elektrod. Katodový prostor byl oddělen od anodového iontově výměnnou nafionovou membránou a vymezen gumovým těsněním. Jako katoda byl použit olověný drátek délky 5 cm, průměru 2 mm a čistoty 99,99 % (Aldrich, USA), jako anoda platinový drátek délky 5 cm, průměru 0,5 mm a čistoty 99,99 % (Safina, ČR).



Obr. 3.3 Elektrolytická cela

1 elektrody, 2 tělo cely z plexiskla, 3 gumové těsnění vymezuující objem katody, 4 nafionová membrána

4 Výsledková část a diskuse

Experimentální činnost byla započata sestavením aparatury podle nákresu obr. 3.1 varianta I. Počáteční podmínky byly zvoleny následovně: průtoková rychlost katolytu ($1,0 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$) a anolytu ($2,0 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$) $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, průtoková rychlost nosného plynu 20 ml min^{-1} a generační proud 1 A . Za uvedených podmínek byla provedena zkouška získání signálu pro různě koncentrované roztoky telluru.

Nejprve byly měřeny roztoky 1 a $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ Te}$ při době nasávání 30 s a nebyl naměřen žádný signál. Pro koncentraci 1 g l^{-1} po dobu 5 s nasávání byl naměřen signál $0,170 \pm 0,030$. Po té byl za stejných podmínek pro 10 mg l^{-1} a 30 s nasávání naměřen signál $0,050 \pm 0,020$. Z toho zřetelně vyplývá, že podobně jako v případě klasických hydridotvorných prvků (arsen, antimon, selen), je i v případě telluru nutné provést aktivaci aparatury před začátkem měření.

Při zvolené, výše uvedené, průtokové rychlosti argonu byl signál poměrně málo stabilní v čase, s vysokými výkyvy, proto byla pro jeho stabilizaci zvýšena průtoková rychlost na hodnotu 60 ml min^{-1} .

Za těchto podmínek byl znovu proměřen roztok telluru 10 mg l^{-1} , při 30 s nasávání byl získán signál $0,240 \pm 0,007$, pro 40 s byl signál $0,260 \pm 0,006$, pro 1 g l^{-1} a 5 s byl signál $1,300 \pm 0,007$.

Úvodní kontrola signálu (aktivace) byla prováděna jako první měření každý pracovní den, kdy se měřilo. Měřilo se do stálé odezvy na koncentraci 10 mg l^{-1} , která však byla každý den mírně odlišná.

4.1 Optimalizace parametrů

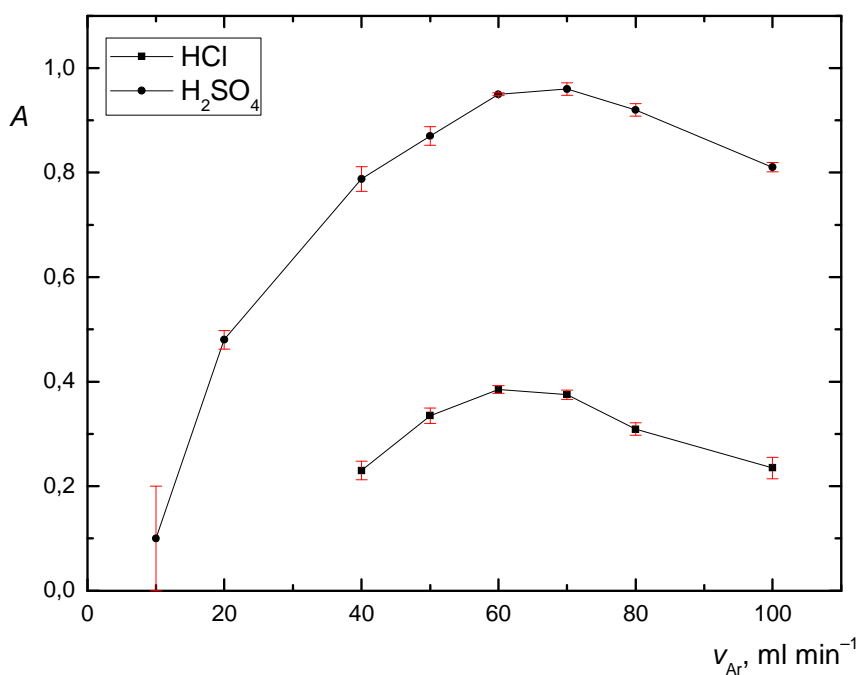
Podmínky generování hydridu telluru byly optimalizovány pro 3 různé kyseliny použité jako katolyty, konkrétně kyselinu sírovou, chlorovodíkovou a trihydrogenfosforečnou. Poslední uvedená kyselina vykazovala vysoce nestabilní signály, tudíž u ní bylo od samotné optimalizace upuštěno a byla pro zajímavost proměřena pouze kalibrační závislost za podmínek získaných pro ostatní kyseliny.

Pokud není uvedeno jinak, při všech optimalizačních experimentech byla použita teplota $950 \text{ }^\circ\text{C}$ pro atomizaci, anolytem byla H_2SO_4 o koncentraci $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ a koncentrace Te činila 10 mg l^{-1} .

4.1.1 Průtoková rychlost nosného plynu.

Význam nosného plynu spočívá v usnadnění oddělení hydridu telluru z povrchu katody a jeho snazší převedení z kapalně fáze do plynné, a jako transportního média. Jeho průtok by měl být dostatečně velký, aby nedocházelo ke zbytečně dlouhým prodlevám při transportu a tím k sorpci hydridu na nescifických površích aparatury a jiným ztrátám (např. jeho rozkladem). Na druhé straně vyšší průtoková rychlost nosného plynu zkracuje dobu pobytu analytu v optické ose atomizátoru.

Při této optimalizaci byla měřena závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu v rozmezí 0 až 100 ml min⁻¹, naměřená závislost je zobrazena na obr. 4.1. Optimalizační závislost byla měřena jak v případě kyseliny HCl jako katolytu, tak i v případě H₂SO₄. Vzhledem k tomu, že nejprve byly provedeny všechny experimenty s kyselinou chlorovodíkovou jako katolytem a poté s další kyselinou, není možné srovnávat velikost dosažených signálů v absolutním měřítku.



Obr. 4.1: Graf závislosti absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu.

HCl: $I_g = 1 \text{ A}$, $U_g = 8 \text{ V}$, $c_k = 1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Te} = 10 \text{ mg l}^{-1}$.

H₂SO₄: $I_g = 1 \text{ A}$, $U_g = 8 \text{ V}$, $c_k = 0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Te} = 10 \text{ mg l}^{-1}$.

V případě HCl byla použita koncentrace 1,0 mol l⁻¹, generační proud 1,0 A, jemuž odpovídalo napětí kolem 8 V. Rychlost elektrolytů byla 2,5 ml min⁻¹.

V případě H_2SO_4 byla použita koncentrace katolytu $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, generační proud $1,0 \text{ A}$ jemuž odpovídalo napětí kolem 8 V . Velikost napětí sloužila pro kontrolu vodivého spojení mezi elektrodami. Rychlost elektrolytů byla $2,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Jak je vidět z grafu, při nízkých průtokových rychlostech nosného plynu signál se zvyšující se průtokovou rychlostí stoupal, a klesal jeho rozptyl. Maxima dosáhl kolem 60 ml min^{-1} , při vyšších průtokových rychlostech pomalu klesal. Jelikož byly optimalizace pro kyselinu chlorovodíkovou a sírovou měřeny v různém pořadí liší se hodnoty naměřeného signálu, ale průběh je stejný. Ze začátku, při pomalých průtokových rychlostech, byl signál blízky nule s vysokým rozptylem (hodnoty nejsou vyneseny v grafu), se zvyšující se průtokovou rychlostí se snižovaly ztráty během transportu a rostl signál. Při průtokových rychlostech přesahujících optimální hodnotu 60 ml min^{-1} byl analyt odváděn z atomizátoru příliš rychle a docházelo ke snižování signálu.

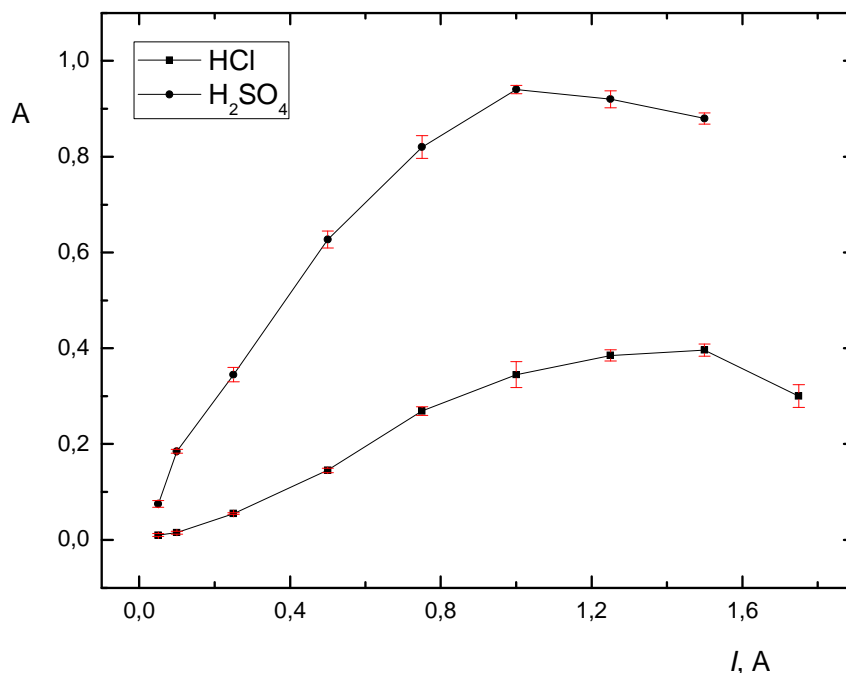
4.1.2 Generační proud

Generační proud je proud procházející elektrolytickou celou redukující roztok analytu až na nulový oxidační stav. Je-li procházející proud příliš malý, nedochází k redukci v plném rozsahu, což vede k nižším výtěžkům redukce analytu a tím pádem k nižším signálům. Naopak příliš vysoká hodnota proudu je spojena s vysokým napětím vloženým na obě elektrody, čímž může docházet k poškození membrány v cele a výraznému zahřívání roztoků elektrolytů.

Při optimalizaci byla měřena závislost absorbance na proudu protékajícím elektrolytickou celou pro proud v rozsahu od $0,05$ do $1,75 \text{ A}$. Naměřená závislost je zobrazena na obr. 4.2 a zobrazuje optimalizační závislost pro kyselinu chlorovodíkovou i sírovou.

V případě HCl byla použita koncentrace katolytu $1,0 \text{ mol l}^{-1}$, rychlost elektrolytů $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ a průtoková rychlost nosného plynu 60 ml min^{-1} .

V případě H_2SO_4 byla použita koncentrace katolytu $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, rychlost elektrolytů $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ a průtoková rychlost nosného plynu 60 ml min^{-1} .



Obr. 4.2: Graf závislosti absorbance na generačním proudem v cele.

HCl: $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $c_k = 1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Te} = 10 \text{ mg l}^{-1}$.

H_2SO_4 : $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $c_k = 0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ 2M } H_2\text{SO}_4$, $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Te} = 10 \text{ mg l}^{-1}$.

Z grafu jde vidět, že signál stoupal se zvyšujícím se generačním proudem do hodnot kolem 1,0 A a dále stoupal mnohem pozvolněji (v případě kyseliny chlorovodíkové, ve které absorbance dosáhla svého maxima až při proudu 1,3 A), nebo klesal. S rostoucím proudem stouvalo i napětí a elektrodové roztoky, posléze i konstrukce cely, se zahřívaly, proto bylo měření u obou kyselin ukončeno v momentě, kdy napětí přesáhlo 12 V. Jako optimální proud byl vybrán proud 1,0 A, při kterém se napětí pohybovalo kolem 8,5 V. Hodnoty naměřených absorbancí pro kyseliny se opět výrazně liší díky různému pořadí optimalizací.

4.1.3 Průtoková rychlost elektrolytů

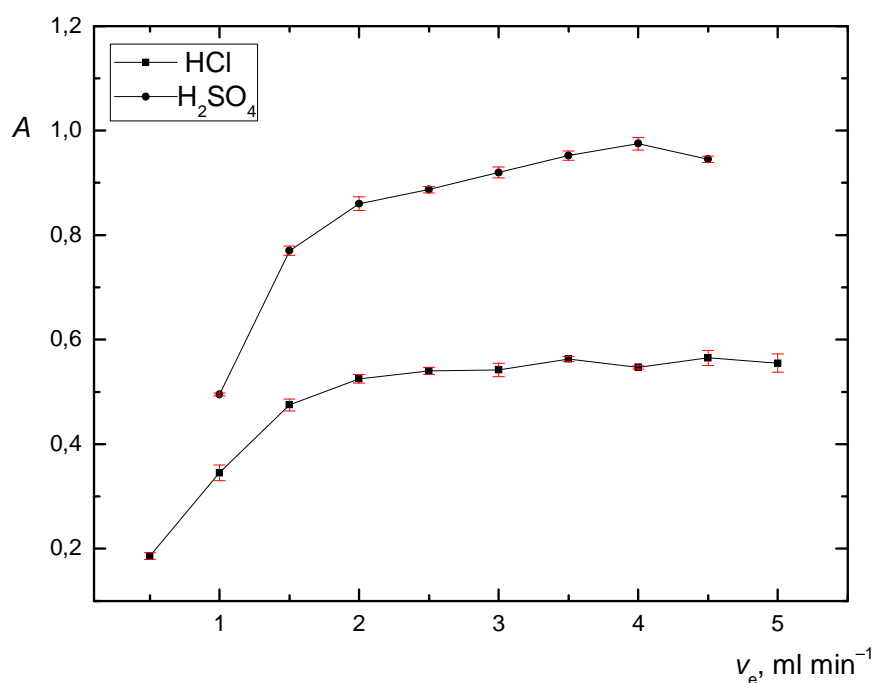
Průtoková rychlost elektrolytů a tudíž i vzorku má přímý vliv na dobu, kterou stráví vzorek v elektrolytické cele. Příliš nízká průtoková rychlost přivádí vzorek velmi pomalu

do elektrolytické cely a dochází tím k občasnému přerušování elektrolýzy, u vysoké průtokové rychlosti pak hrozí, že vzorek proteče celou rychleji, než se stačí všechny zredukovat.

Při této optimalizaci byla měřena závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů v rozmezí 0,5 až 5,0 ml min⁻¹. Naměřená optimalizační závislost pro kyselinu chlorovodíkovou a sírovou je zobrazena na obr. 4.3

V případě HCl byla použita koncentrace katolytu 1,0 mol l⁻¹, generační proud 1,0 A, rychlost elektrolytů 2,5 ml min⁻¹ a průtoková rychlost nosného plynu 60 ml min⁻¹.

Pro H₂SO₄ byla použita koncentrace katolytu 0,5 mol l⁻¹, generační proud 1,0 A, rychlost elektrolytů 2,5 ml min⁻¹ a průtoková rychlost nosného plynu 60 ml min⁻¹.



Obr. 4.3: Graf závislosti absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů.

HCl: $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I_g = 1 \text{ A}$, $c_k = 1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $c_{Te} = 10 \text{ mg l}^{-1}$.

H₂SO₄: $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I_g = 1 \text{ A}$, $c_k = 0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $c_{Te} = 10 \text{ mg l}^{-1}$.

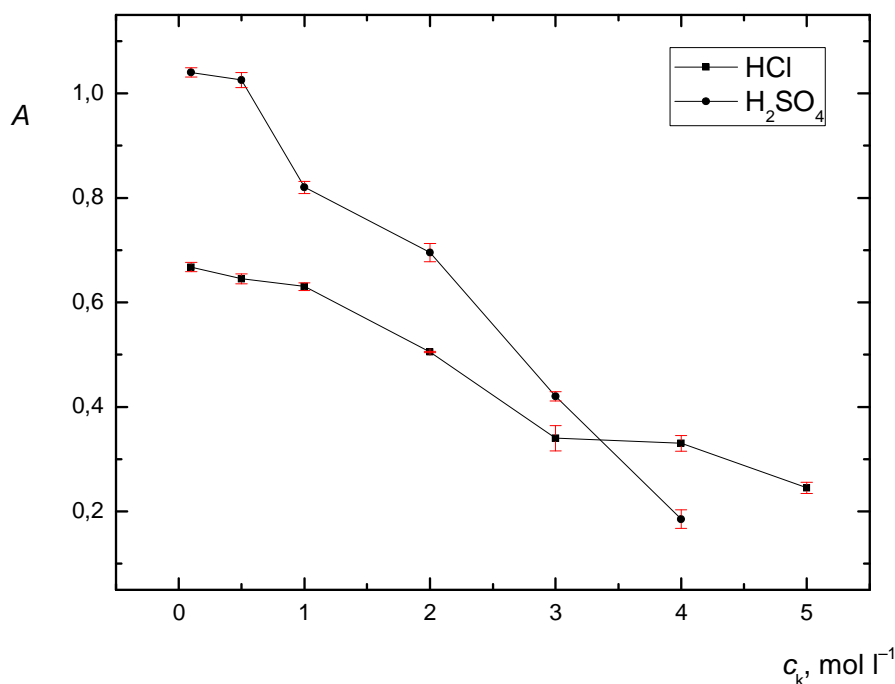
Na grafu je vidět, že při nízkých průtokových rychlostech signál stoupal strměji, kolem průtokové rychlosti 2,0 ml min⁻¹ růst signálu zpomalil a v případě kyseliny sírové signál při rychlostech vyšších než 4,0 ml min⁻¹ začal klesat. Při průtokové rychlosti 0,5 ml min⁻¹ dosahovalo napětí v kyselině chlorovodíkové téměř 10 V a u kyseliny sírové přesáhlo 12 V. Se zvyšující se průtokovou rychlostí napětí pomalu klesalo, měření pak bylo ukončeno při

průtokových rychlostech 5,0 respektive 4,5 ml min⁻¹, jelikož docházelo k zahlcování přívodu k atomizátoru katolytem.

Jako optimální průtoková rychlost pro kyselinu chlorovodíkovou byla vybrána průtoková rychlost 2,5 ml min⁻¹, protože s vyšší průtokovou rychlostí už signál výrazně nestoupal. Jako optimální průtoková rychlost pro kyselinu sírovou byla vybrána průtoková rychlost 3,0 ml min⁻¹, jako kompromis mezi vyšší signálu a neucpáváním přívodu k atomizátoru.

4.1.4 Koncentrace katolytu

Minerální kyselina tvořící katolyt je jak vodivým prostředím nutným pro průchod proudu elektrolytickou celou, tak také zdrojem oxoniových iontů pro vznik aktivního vodíku. Je-li její koncentrace příliš nízká, stoupá napětí v cele, naopak je-li její koncentrace příliš vysoká, dochází ke kompetenci oxoniových iontů a analytu.



Obr. 4.4: Graf závislosti absorbance na koncentraci katolytu.

HCl: $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I_g = 1 \text{ A}$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Te} = 10 \text{ mg l}^{-1}$.

H₂SO₄: $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I_g = 1 \text{ A}$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Te} = 10 \text{ mg l}^{-1}$.

V této optimalizaci byla měřena závislost absorbance na koncentraci katolytu v rozsahu od 0,1 do 5,0 mol l⁻¹. Závislost pro kyselinu chlorovodíkovou i sírovou je zobrazena na obr. 4.4.

Pro HCl byl použit generační proud 1,0 A, průtoková rychlost elektrolytů 2,5 ml min⁻¹ a průtoková rychlost nosného plynu 60 ml min⁻¹.

Pro H₂SO₄ byl generační proud 1,0 A, průtoková rychlost elektrolytů 2,5 ml min⁻¹ a průtoková rychlost nosného plynu 60 ml min⁻¹.

Na grafu je vidět, že s rostoucí koncentrací katolytu klesal signál, při nízkých koncentracích kyselin bylo ovšem vysoké napětí v elektrolytické cele. Jako optimální byla vybrána koncentrace 0,5 mol l⁻¹, ve které byl jak u kyseliny chlorovodíkové, tak u sírové skoro stejně vysoký signál jako při koncentraci 0,1 mol l⁻¹. Pro koncentraci 5,0 mol l⁻¹ u kyseliny sírové měření provedeno nebylo, jelikož klesající trend napovídal, že bude zbytečné. Při optimalizaci koncentrace kyseliny chlorovodíkové byla měření opakována, protože v první sérii měření absorbance sice pro nízké koncentrace kyseliny klesala, se zvyšující se koncentrací, nad koncentrací 2,0 mol l⁻¹, začala stoupat a při koncentraci kyseliny 4,0 mol l⁻¹ výrazně přesáhla signál naměřený při 0,1 mol l⁻¹. U dalších měření však absorbance klesala s rostoucí koncentrací podobně jako u kyseliny sírové. Rozdílnou výšku signálu a zřejmě i strmost závislosti opět způsobilo různé pořadí optimalizací u kyselin.

4.1.5 Další přívod nosného plynu

Předchozí měření byla prováděna s přívodem nosného plynu před elektrolytickou celou, ale vzhledem k problémům s přetékáním separátoru fází a ucpáváním přívodu k atomizátoru při měření s kyselinou sírovou, byl pro ni optimalizován další přívod argonu, konkrétně byl měřen vliv probublávání argonu objemem separátoru fází.

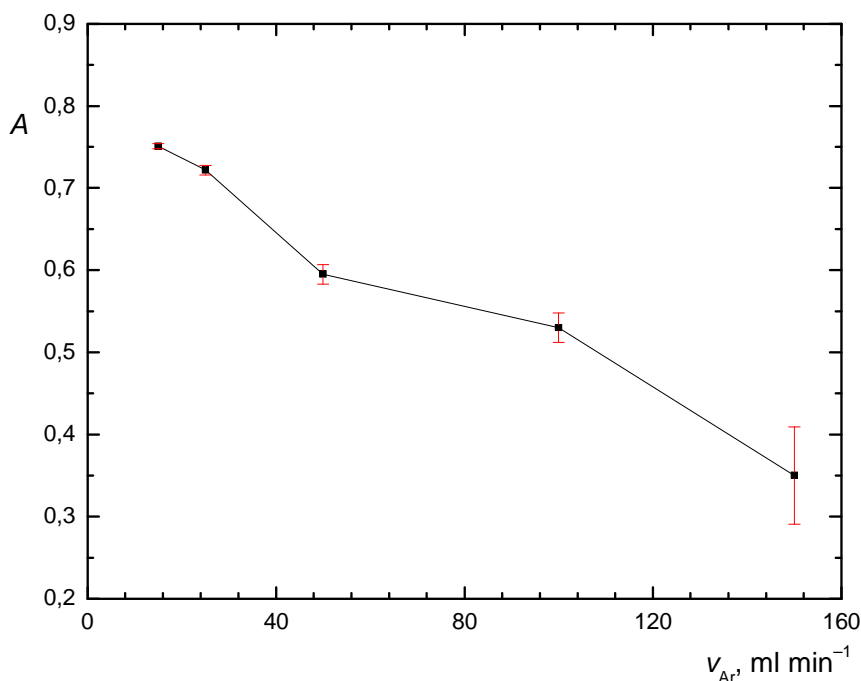
V této optimalizaci byla jako katolyt použita H₂SO₄ o koncentraci 0,5 mol l⁻¹, generační proud byl 1,0 A, průtoková rychlost elektrolytů byla 3,0 ml min⁻¹.

Přívod argonu do prostoru separátoru fází a nucený odtah kapalných fází ze separátoru

Do stávající aparatury (obr. 3.1 varianta I) byl připojen druhý přívod nosného plynu a separátor fází byl zapojen v odtahovém režimu (obr. 3.1 varianta II), rychlost přívodu

nosného plynu 1 byla 60 ml min^{-1} , odtahová rychlost ze separátoru byla $2,5 - 3,0 \text{ ml min}^{-1}$.

Byla měřena závislost absorbance na průtokové rychlosti druhého přívodu nosného plynu (do separátoru fází) v rozsahu $15 \text{ až } 150 \text{ ml min}^{-1}$, tato závislost je zobrazena na obr. 4.5.



Obr. 4.5: Graf závislosti absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu.

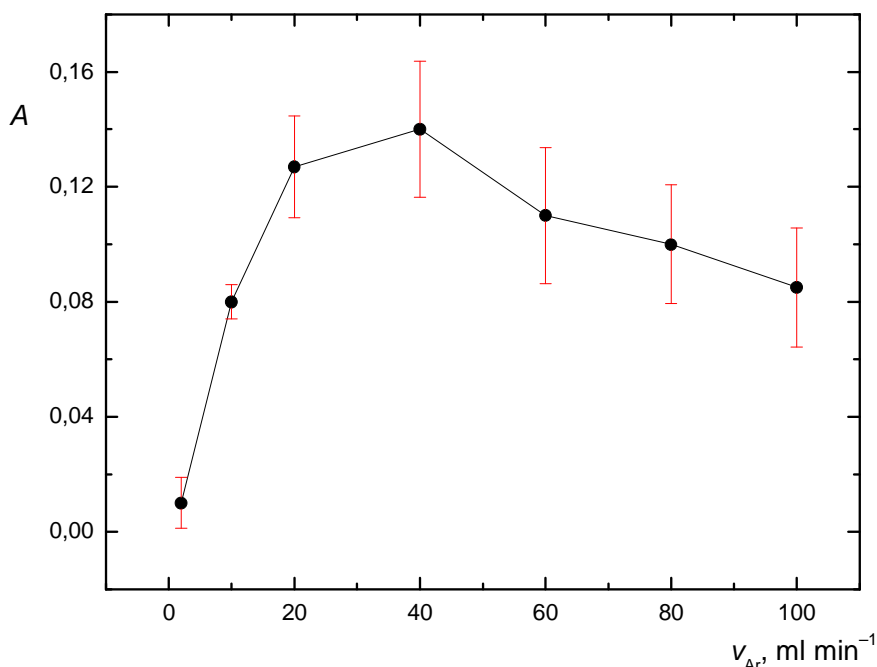
$v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I_g = 1 \text{ A}$, $c_k = 0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v_e = 3 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{od} = 3 \text{ až } 2,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Te} = 10 \text{ mg l}^{-1}$.

Rychlost odtahu kapalně fáze byla korigována tak, aby se výška hladiny v separátoru neměnila, před a po úpravě aparatury byla provedena zkouška signálu ($0,870 \pm 0,010$, resp. $0,845 \pm 0,005$). Probublávání katolytu v separátoru fází nevedlo přímo ke zvýšení signálu, signál se zvyšující se průtokovou rychlostí klesal, při měření však byla konstantní průtoková rychlost argonu před celou, takže při jednotlivých měřeních nebyla stejná průtoková rychlost analytu v atomizátoru.

Přívod argonu pouze za elektrolytickou celou – probublávání separátoru fází

Z aparatury z předchozího měření (obr. 3.1 varianta II) byl odpojen přívod nosného plynu před elektrolytickou celou a separátor fází byl opět zapojen v přepadovém režimu

(obr. 3.1 varianta III). Měřena byla závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu zapojeného pouze do separátoru fází v rozsahu rychlostí od 2 do 100 ml min⁻¹, závislost je zobrazena na obr. 4.6.



Obr. 4.6: Graf závislosti absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu.

$I_g = 1 \text{ A}$, $c_k = 0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v_e = 3 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Te} = 10 \text{ mg l}^{-1}$.

Maximální signál byl naměřen při průtokové rychlosti 40 ml min⁻¹, byl však nepoměrně malý proti signálu získanému při přívodu nosného plynu před celou, kvůli probublávání většího objemu katolytu trvalo ustálení signálu déle a měření měla velký rozptyl.

Na základě uvedených měření bylo dále používáno uspořádání s přívodem argonu pouze před elektrolytickou celou (obr. 3.2 varianta I), bez nuceného odsávání ze separátoru fází.

4.1.6 Koncentrace anolytu

Anolyt musí být dostatečně vodivý, aby nezvyšoval odpor v elektrolytické cele, a jeho oxidací nesmí vznikat sloučeniny agresivní vůči membráně, tělu elektrolytické cely nebo elektrodě. Jelikož elektrolýzou HCl na anodě vzniká chlor, a kyselina

trihydrogenfosforečná se neosvědčila ani jako katolyt, byly proměřeny pouze různé koncentrace kyseliny sírové. Jelikož snižování její koncentrace nevedlo ke změnám signálu, pouze ke změně napětí, další měření byla prováděna s 2,0 molární kyselinou sírovou. Žádný vliv na získanou hodnotu signálu nebyl zjištěn.

4.1.7 Souhrn optimálních parametrů

Jak je vidět z tabulky 1, kyselina chlorovodíková a kyselina sírová mají při generování hydridu telluru podobné optimální podmínky. Proto byla pro zajímavost změřena i kalibrační závislost pro kyselinu trihydrogenfosforečnou jako katolyt.

Tabulka 1: Optimální hodnoty parametrů

Parametr	HCl	H ₂ SO ₄
Průtoková rychlost nosného plynu [ml min ⁻¹]	60	60
Generační proud [A]	1,0	1,0
Průtoková rychlost elektrolytů [ml min ⁻¹]	2,5	3,0
Koncentrace kyselin katolyt [mol l ⁻¹]	0,5	0,5
Koncentrace anolytu [mol l ⁻¹]	2,0	2,0

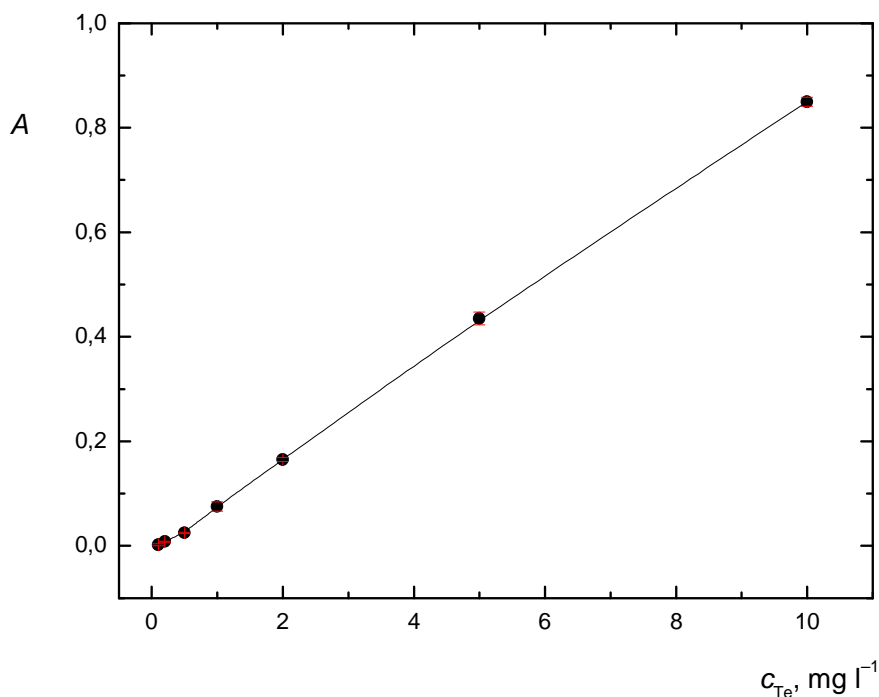
4.2 Kalibrační měření

Pro všechny tři katolyty byla naměřena kalibrace, pro kyselinu chlorovodíkovou a sírovou za jejich optimálních podmínek, pro kyselinu fosforečnou byly použity optimální podmínky kyseliny chlorovodíkové, jelikož podmínky pro kyselinu sírovou a chlorovodíkovou se lišily pouze v průtokové rychlosti elektrolytů.

Anolytem byla při všech kalibracích kyselina sírová o koncentraci $2,0 \text{ mol l}^{-1}$, generační proud v elektrolytické cele byl $1,0 \text{ A}$ a průtoková rychlost nosného plynu byla 60 ml min^{-1} .

4.2.1 Kyselina sírová

Jako katolyt byla při kalibraci použita $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, průtoková rychlost elektrolytů byla $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ a vložený generační proud byl $1,0 \text{ A}$ (napětí v elektrolytické cele se pohybovalo kolem 10 V). Naměřená kalibrace je zobrazena na obr. 4.7, z ní získaný limit detekce odpovídá $0,08 \text{ mg l}^{-1}$.

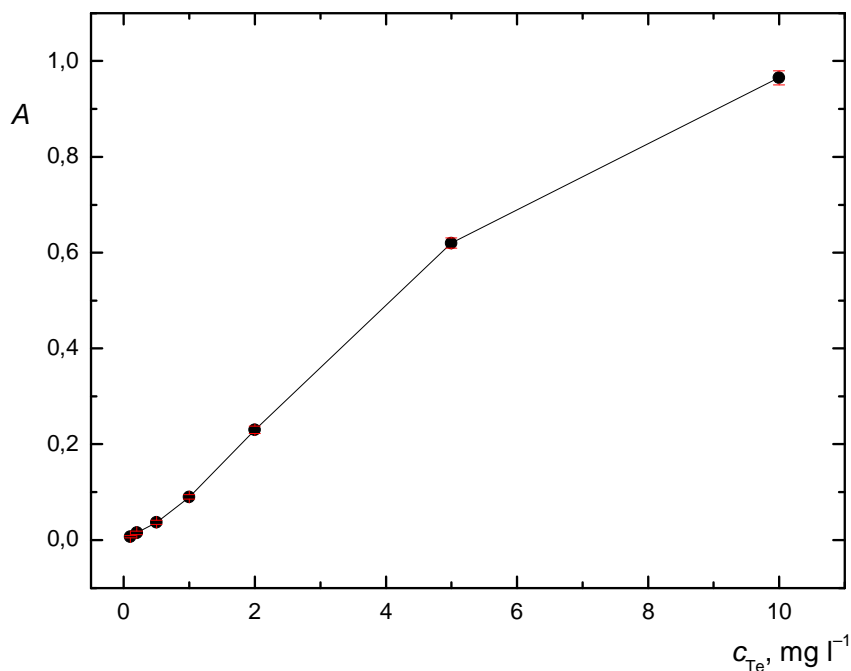


Obr. 4.7: Graf kalibrace v kyselině sírové jako katolytu

$v_{\text{Ar}} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I_g = 1 \text{ A}$, $c_k = 0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v_e = 3 \text{ ml min}^{-1}$,

4.2.2 Kyselina chlorovodíková

Jako katolyt byla při kalibraci použita $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$, průtoková rychlost elektrolytů byla $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ a napětí v elektrolytické cele se pohybovalo kolem 9 V. Naměřená kalibrace je zobrazena na obr. 4.7, z ní získaný limit detekce odpovídá $0,08 \text{ mg l}^{-1}$.



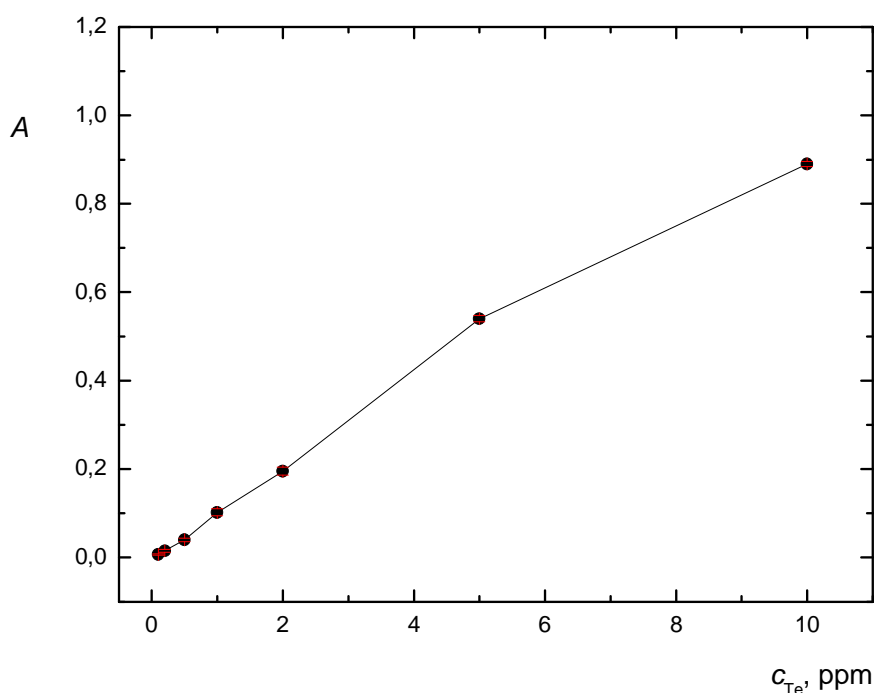
Obr. 4.8: Graf kalibrace v kyselině chlorovodíkové jako katolytu

$v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I_g = 1 \text{ A}$, $c_k = 0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$

4.2.3 Kyselina fosforečná

Při měření kalibrace s kyselinou trihydrogenfosforečnou jako katolytu byly použity optimálních podmínky shodně jako pro kyselinu chlorovodíkovou.

Jako katolyt byla při kalibraci použita $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$, průtoková rychlost elektrolytů byla $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ a generačním proud byl 1,0 A (napětí v elektrolytické cele se pohybovalo kolem 9 V). Naměřená kalibrace je zobrazena na obr. 4.9, z ní získaný limit detekce odpovídá $0,1 \text{ mg l}^{-1}$.



Obr. 4.9: Graf kalibrace v kyselině fosforečné jako katolytu

$v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I_g = 1 \text{ A}$, $c_k = 0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_3\text{PO}_4$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$

Tabulka 2: Shrnutí základních charakteristik stanovení Te

Charakteristika	HCl	H ₂ SO ₄	H ₃ PO ₄
Limit detekce [mg l ⁻¹]	0,08	0,08	0,10
Limit stanovitelnosti [mg l ⁻¹]	0,24	0,25	0,39
Citlivost [l mg ⁻¹]	0,101	0,087	0,092
Koeficient korelace	0,9904	0,9998	0,9948
Opakovatelnost [%]	0,1202	0,1810	0,0455
Lineární dynamický rozsah do [mg l ⁻¹]	5	10	7

Z tabulky je vidět že kalibrační závislosti všech tří kyselin jsou podobné. Například kyselina trihydrogenfosforečná má vyšší limit detekce a stanovení, ale vyšší citlivost než kyselina sírová a korelační koeficient bližší jedničce než u kyseliny chlorovodíkové. Dosažený nejvyšší detekční limit souvisí s vyšším šumem základní linie v souvislosti s použitím kyseliny trihydrogenfosforečné. Po kalibračních závislostech byly proměřeny stability signálu. U kyseliny sírové se signál ustálil po 20 s od prvního zaznamenání signálu a po dalších 15 s lehce stoupl a dále kolísal kolem stejné hodnoty.

4.3 Vliv kyslíku

Cílem těchto experimentů bylo zjistit, zda přidavek kyslíku do různých částí experimentální aparatury zvýší citlivost stanovení telluru tak, jak tomu bylo pozorováno u jiných prvků (Se, Sb, ...).

Pro tato měření byla jako katolyt byla použita $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, jako anolyt $2,0 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$. Generační proud byl použit $1,0 \text{ A}$ a průtoková rychlost elektrolytů byla $3,0 \text{ ml min}^{-1}$. Průtoková rychlost nosného plynu byla 60 ml min^{-1} , přičemž nosný plyn byl zaváděn do proud katolytu před vstupem do elektrolytické cely.

Po naměření kalibračních závislostí byl do aparatury zaveden přívod kyslíku před elektrolytickou celou (obr. 3.2 A). Elektrolytická cela byla promývána několik minut vodou a při současném zavádění kyslíku ($5,0 \text{ ml min}^{-1}$), po té byl kontrolní signál pro 10 mg l^{-1} asi o $0,100$ vyšší než před promýváním.

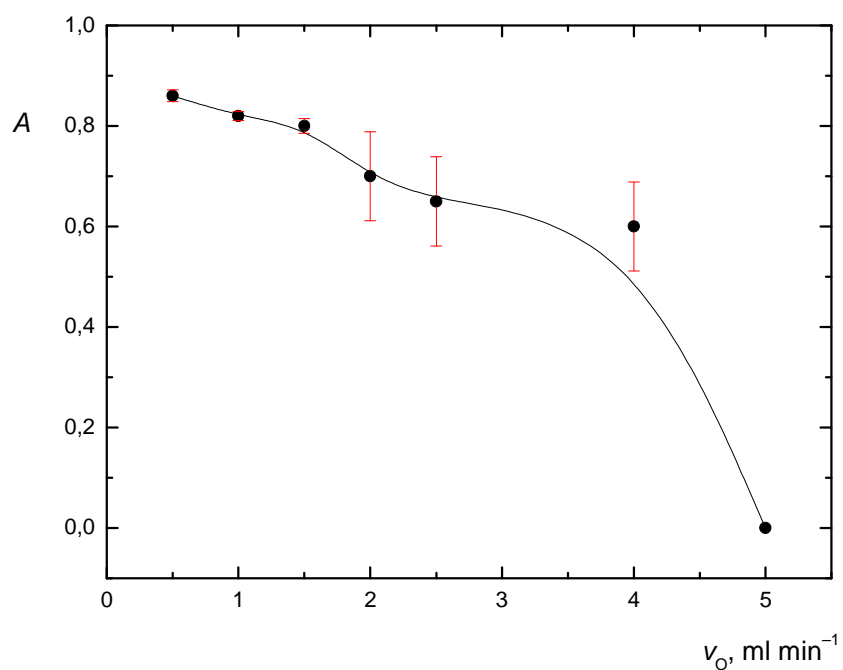
Dále byl za kontinuálního přívodu kyslíku ($5,0 \text{ ml min}^{-1}$) nasáván roztok telluru o koncentraci 10 mg l^{-1} , signál se však nezměnil a zůstal stejný jako v případě analýzy stejného roztoku analytu bez přídavku kyslíku. V dalším experimentu byl proveden záznam signálu pro analýzu roztoku telluru 10 mg l^{-1} a po 35ti s byl na 5 s přiveden kyslík ($5,0 \text{ ml min}^{-1}$), signál mírně stoupl, následně klesl na nulu a po ukončení přívodu kyslíku se vrátil na nižší hodnotu než před přívodem kyslíku.

Tyto předběžné experimenty poukazovaly spíše na negativní efekt kyslíku na zvýšení citlivosti, tedy na potlačení signálu analytu v případě zavádění kyslíku. I přes to však byla kyslíku dále věnována pozornost a vliv kyslíku byl měřen ve čtyřech situacích, při třech způsobech zapojení.

4.3.1 Kontinuální přídavek kyslíku

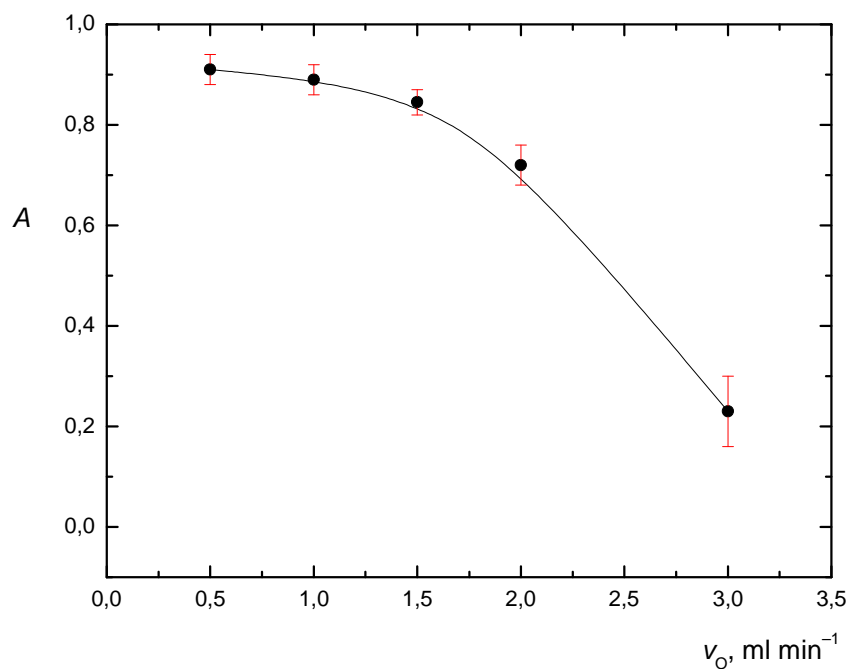
V tomto experimentu byl během měření 10 mg l^{-1} roztoku telluru do aparatury kontinuálně zaváděn kyslík. Vliv kontinuálního přívodu kyslíku byl měřen v rozmezí $0,5$ až $5,0 \text{ ml min}^{-1}$.

Při zapojení přívodu kyslíku před elektrolytickou celou (obr. 3.2 A) se naměřený signál při dávkování $0,5$ a $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ kyslíku snížil, ale o něco klesl i rozptyl, nad $2,0 \text{ ml min}^{-1}$ výrazně rostl rozptyl a signál dále klesal a pro $5,0 \text{ ml min}^{-1}$ nebyl naměřen žádný signál. Graf je zobrazen na obr. 4.11.



Obr. 4.11: Graf závislosti signálu na přívodu kyslíku před elektrolytickou celou

$v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I_g = 1 \text{ A}$, $c_k = 0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v_e = 3 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Te} = 10 \text{ mg l}^{-1}$

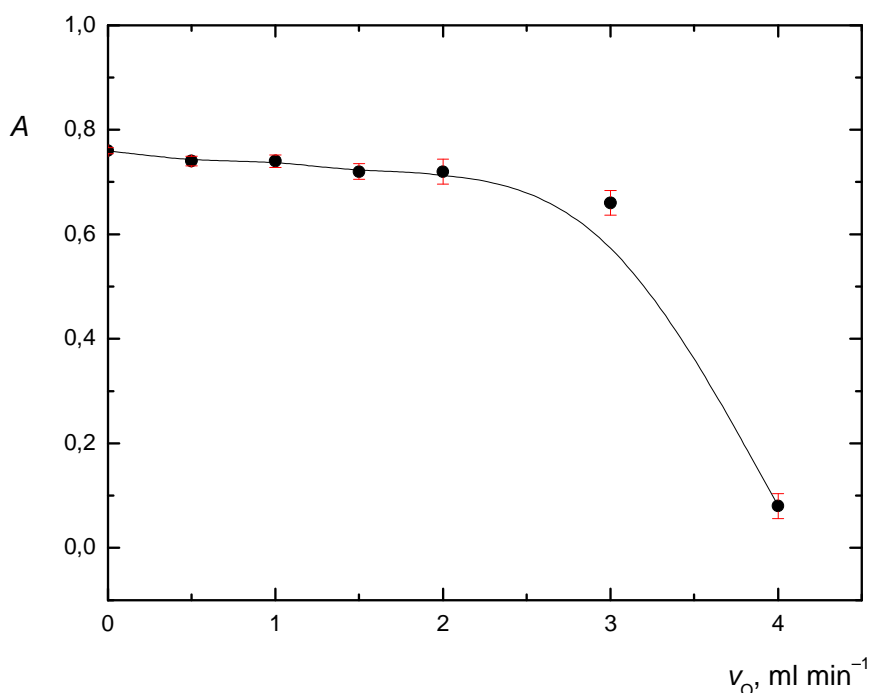


Obr. 4.12: Graf závislosti signálu na přívodu kyslíku za elektrolytickou celou

$v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I_g = 1 \text{ A}$, $c_k = 0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v_e = 3 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Te} = 10 \text{ mg l}^{-1}$

Při zapojení přívodu kyslíku za elektrolytickou celu a před separátor fází (obr. 3.2 B), byl rozptyl menší než u předchozího měření, ale se stoupajícím přívodem kyslíku rostl a signál klesal. Graf závislosti je zobrazen na obr. 4.12.

Při zapojení přívodu kyslíku až za separátorem fází (obr. 3.2 C) začal signál výrazně klesat až při hodnotě průtokové rychlosti nad $3,0 \text{ ml min}^{-1}$, podobně rozptyl rostl až při vyšších rychlostech dávkování. Závislost je zobrazena na obr. 4.13.



Obr. 4.13: Graf závislosti signálu na přívodu kyslíku za separátorem fází

$v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I_g = 1 \text{ A}$, $c_k 0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $c_a = 2 \text{ mol l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$, $v_e = 3 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Te} = 10 \text{ mg l}^{-1}$

Ze všech uvedených experimentů vyplývá, že přidavek kyslíku do libovolné části experimentální aparatury způsobí pokles signálu telluru (v závislosti na stoupající hodnotě průtokové rychlosti zaváděného kyslíku). Vysvětlení může spočívat ve změnách atomizačních podmínek uvnitř křemenného atomizátoru, popřípadě zvýšení rozkladu plynné těkavé formy telluru a omezení převodu analytu do plynné fáze. Jedná se však pouze o návrhy, jejichž podstata nebyla v rámci této práce studována.

4.3.2 Vliv přidávání kyslíku na základní linii

Při dalších experimentech byl kyslík k měření základní linie přidáván po dobu 20 sekund, byl měřen vliv průtokových rychlostí kyslíku od 0,5 do 5,0 ml min⁻¹.

Jako první bylo měřeno zapojení kyslíku před elektrolytickou celu (obr. 3.2 A). Výsledky vypadaly, jako by se stoupající průtokovou rychlostí kyslíku klesal vliv zapojení. Pokud přijmeme myšlenku, že přítomnost kyslíku způsobí uvolnění adsorbované těkavé formy analytu (díky tomu je zaznamenán nárůst signálu), mohl by pokles signálu se stoupající průtokovou rychlostí způsoben tím, že vlivem dalšího přídavku kyslíku bylo uvolněno čím dál tím méně naadsorbované formy, protože značná část se uvolnila v předchozím měření. Proto byla následně měření zopakována s tím, že vždy mezi jednotlivými měřeními signálu základní linie při přídavku kyslíku byl změřen roztok o koncentraci 1 mg l⁻¹. V opakovaných měřeních se při začátku a po konci dávkování kyslíku v linii objevil pík, na začátku většinou větší než koncový. V době dávkování kyslíku signál buď klesl zpět k nule, nebo v případě vyšších průtokových rychlostí lehce pod základní linii, případně ještě jevil větší šum.

Při zapojení přívodu kyslíku za elektrolytickou celu (obr. 3.2 B) byly píky ohraničující přívod kyslíku menší, druhý pík byl většinou třetinový oproti prvnímu píku, v závislosti na průtokové rychlosti se však jejich velikost neměnila. U průtokové rychlosti 0,5 ml min⁻¹ nebyl žádný viditelný efekt.

Při zapojení přívodu kyslíku za separátor fází (obr. 3.2 C), se píky objevovaly pouze při začátku přívodu kyslíku, s klesající průtokovou rychlostí kyslíku klesaly až a při hodnotách 2,0 ml min⁻¹ a nižších rychlostech se neobjevily vůbec.

Pokud opět uvažujeme vznik absorpčního píku za důsledek uvolnění těkavé formy analytu z povrchu aparatury, dochází k tomuto uvolnění pouze při změně průtokové rychlosti kyslíku, nikoliv při kontinuálním zavádění. Jak je dále patrné, k uvolnění těkavé formy dochází v celém objemu aparatury, včetně elektrolytické cely.

4.3.3 Vliv předchozích měření na základní linii

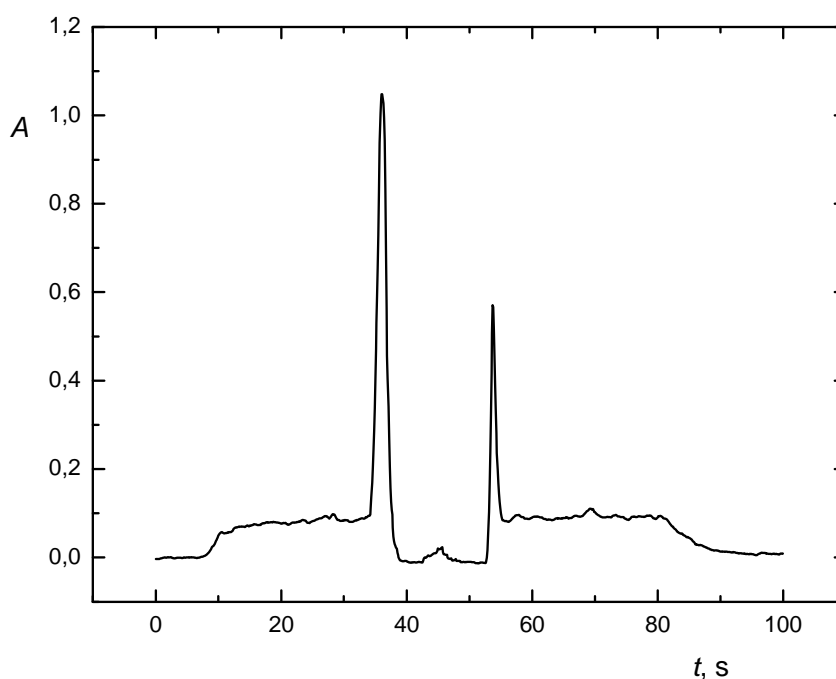
V návaznosti na výše uvedené provedené experimenty byl další experiment zaměřen na zjištění vlivu předchozích měření na chování základní linie. Před každým měřením byl změřen signál 1 nebo 10 mg l⁻¹ a po té zaznamenána základní linie, do kterého byl na dobu 20 sekund přiváděn kyslík.

Pro většinu uspořádání byl první pík při měření po 10 mg l^{-1} roztoku větší než po 1 mg l^{-1} , druhý pík na tom byl podobně. V případě zapojení přívodu kyslíku za separátor fází (obr. 3.2 C), se druhý pík objevil pouze při měření po 10 mg l^{-1} roztoku. To lze vysvětlit, že po předchozím měření roztoku telluru o vyšší koncentraci je vnitřní povrch aparatury dostatečně nasycen těkavou formou analytu, která je pak hromadně uvolněna změnou průtokové rychlosti kyslíku.

4.3.4 Vliv přídavku kyslíku na měření

V tomto experimentu byl pro 1 mg l^{-1} roztok telluru měřen vliv přídavku kyslíku při průtokové rychlosti $5,0 \text{ ml min}^{-1}$ po dobu 5, 10 a 20 s.

Pro všechna uspořádání utvořil při začátku přívodu kyslíku signál pík. Signál poté klesl k nebo pod základní linii, po ukončení přídavku kyslíku signál opět utvořil pík a vrátil se na přibližně stejnou úroveň jako před přídavkem kyslíku. Celý průběh závislosti je vidět na obr. 4.14.



Obr. 4.14: Záznam signálu roztoku telluru o koncentraci 1 mg l^{-1} , do kterého byl od 25 minut po dobu 20 sekund přidáván kyslík průtokovou rychlostí $5,0 \text{ ml min}^{-1}$.

Při zapojení přívodu kyslíku před elektrolytickou celou (obr. 3.2 A) byl první pík asi 10x vyšší než linie signálu, druhý pík byl menší ale s prodlužující se dobou přidavku kyslíku rostl, zatímco první zůstal stále stejný.

Při zapojení přívodu kyslíku za elektrolytickou celou a před separátor fází (obr. 3.2 B) byl druhý pík menší než při předchozím zapojení, jevil ovšem stejný trend.

Při zapojení přívodu kyslíku za separátor fází (obr. 3.2 C) byl druhý pík těžko rozlišitelný od pokračování signálu.

Z uvedených experimentů opět vyplývá, že uvolnění těkavé sloučeniny analytu se postupně odehrává v celém objemu experimentální aparatury (počínaje elektrolytickou celou, přes separátor fází až po atomizátor). Zároveň je patrné, že doba zavádění kyslíku do aparatury zvyšuje velikost druhého píku, čili že za konstantní průtokové rychlosti kyslíku může docházet též k navázání těkavé formy analytu na vnitřním povrchu aparatury.

4.3.5 Další měření vlivů předchozích měření na signál

Byl-li před měřením 1 mg l^{-1} Te měřen signál 40 mg l^{-1} Te a nebyla-li mezi měřeními udělána větší přestávka, bylo v měření analytu o koncentraci 1 mg l^{-1} viditelné zvýšení signálu, vlivem vysoké koncentrace analytu z předchozího měření. Signál roztoku 1 mg l^{-1} Te při přidavku kyslíku průtokovou rychlostí $5,0 \text{ ml min}^{-1}$ klesal pod základní linii, čím déle trvala analýza roztoků o vysokých koncentracích a čím byly tyto koncentrace vyšší, tím níže signál klesal. Je možno odvodit, že signál klesal k hodnotám, které by byly základní linií, kdyby v aparatuře nebyl zbytkový analyt (navázaný na povrchu či stěnách elektrolytické cely a celé aparatury).

V návaznosti na vlivy předchozích měření bylo zjištěno, za jak dlouho po měření vyšších koncentrací se vymyje aparatura, a jaký vliv má na tento čas přídavek kyslíku. Kyslík byl připojen před elektrolytickou celou (obr. 3.2 A) aby protékal co největší částí aparatury, na rychlost vymývání analytu z aparatury však žádný viditelný vliv neměl. Celková doba vymytí analytu z elektrolytické cely odpovídala situaci, kdy „negativní“ pík analytu byl blízký nule. To bylo pozorováno po cca 5 min (v případě, že byla předtím analyzována koncentrace telluru 40 mg l^{-1} po dobu 100 s).

5 Závěr

V předložené bakalářské práci byla studována problematika elektrochemického generování těkavého hydridu telluru ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s křemenným atomizátorem. Postupně byly provedeny optimalizace pracovních parametrů a změřeny kalibrace pro tři různé anorganické kyseliny a bylo experimentováno s přívodem kyslíku do aparatury.

Pro kyselinu sírovou jako katolyt byly optimální podmínky $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ katolyt, anolyt byla $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselina sírová, průtoková rychlost elektrolytů byla $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ a proud $1,0 \text{ A}$ při kterém se napětí v elektrolytické cele pohybovalo kolem 10 V . Limit detekce byl $0,08 \text{ mg l}^{-1}$, limit stanovitelnosti $0,24 \text{ mg l}^{-1}$.

Pro kyselinu chlorovodíkovou jako katolyt byla jako optimální koncentrace použita $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, anolytem byla $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselina sírová, průtoková rychlost elektrolytů byla $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ a napětí v elektrolytické cele se při 1 A pohybovalo kolem 9 V . Limit detekce byl $0,08 \text{ mg l}^{-1}$, limit stanovitelnosti $0,25 \text{ mg l}^{-1}$.

Pro kyselinu fosforečnou byla jako optimální použita koncentrace $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, anolyt byla $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselina sírová, průtoková rychlost elektrolytů byla $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ a napětí v elektrolytické cele se při 1 A pohybovalo kolem 9 V . Limit detekce byl $0,1 \text{ mg l}^{-1}$, limit stanovitelnosti $0,39 \text{ mg l}^{-1}$.

Malé množství kyslíku (při začátku, kdy narůstá koncentrace kyslíku a na konci kdy koncentrace klesá) způsobí zvýšení signálu, ale při dostupných podmínkách toto zvýšení nešlo konstantně udržet. Při vyšších průtokových rychlostech kyslíku se zřejmě radikálový oblak, v němž probíhá atomizace, dostal mimo optickou dráhu, nebo probíhala oxidace atomárního kovu, což obojí může vysvětlovat nulovou absorbanci. Celkově lze ale říci, že kyslík má vliv na získaný signál, a to především ve fázi započetí a ve fázi ukončení jeho přívodu do aparatury.

Před každým měřením byla provedena kontrola signálu, přístroj někdy ze začátku měření dával menší signál, každý den navíc hodnotě 10 mg l^{-1} odpovídal trochu jiný signál (v rozpětí od $0,8$ do $1,0$), což naznačuje, že kalibraci by bylo třeba provádět každý den znovu.

Výsledky získané v této práci mohou dále posloužit jako výchozí bod pro další zlepšení generování hydridu telluru, případně pro převedení do FIA (flow injection analysis) modu analýzy.

6 Literatura

[1] Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.: Chemistry of the elements. Second Edition, Oxford [etc.], Butterworth-Heinemann 1998.

[2] Gerhardtsson, L.; Tellurium. In: Handbook on the Toxicology of Metals. 3rd Edition, Nordberg, G. F.; Fowler, B. A.; Nordberg, M.; Friberg, L. T. (Eds.), Elsevier, Amsterdam: Academic Press, 2007, p. 815-826

[3] Kolobov, A. V.; Fons, P.; Frenkel, A. I.; Ankudinov, A. L.; Tominaga, J.; Uruga, T.: Nat Mater 3, 703 (2004).

[4] Sredni, B.; Weil, M.; Khomenok, G.; Lebenthal, I.; Teitz, S.; Mardor, Y.; Ram, Z.; Orenstein, A.; Kershenovich, A.; Michowiz, S.; Cohen, Y. I.; Rappaport, Z. H.; Freidkin, I.; Albeck, M.; Longo, D. L.; Kalechman, Y.: Cancer Res. 64, 1843 (2004).

[5] Cava-Montesinos, P.; Cervera, M. L.; Pastor, A.; de la Guardia, M.: Anal. Chim. Acta 481, 291 (2003).

[6] Chasteen, T. G.; Bentley, R.: Chem Rev 103, 1 (2002).

[7] Ramadan, S.; Razak, A.; Ragab, A.; El-Meleigy, M.: Biol. Trace Elem. Res. 20, 225 (1989).

[8] Fenton, H. J. H.; Saunders, B. C.: Notes on qualitative analysis. A new edition(3rd edition), Cambridge, University Press (1953).

[9] Zong, P.; Nagaosa, Y.: Anal Lett 42, 1997 (2009).

[10] Kruse, F. H.; Sanftner, R. W.; Suttle, J. F.: Anal Chem 25, 500 (1953).

[11] Johnson, R. A.; Kwan, F. P.: Anal Chem 23, 651 (1951).

[12] Kumar, A.; Sharma, P.; Chandel, L.; Kalal, B.: J. Inclusion Phenom. Macrocyclic Chem. 61, 335 (2008).

[13] Luo, L.; Tang, Y.; Xi, M.; Li, W.; Lv, Y.; Xu, K.: Microchem J 98, 51 (2011).

[14] Aruna, K.; Naidu, N. V. S.: Asian J. Chem. 23, 4233 (2011).

[15] Ha, J.; Sun, H.-W.; Sun, J.-M.; Zhang, D.-Q.; Yang, L.-L.: Anal. Chim. Acta 448, 145 (2001).

[16] Weltz, B.; Sperling, M.: Atomic Absorption Spectrometry. Third, Completely revised edition, Weinheim [etc.], Wiley-VCH 1999.

[17] Šíma, J.; Rychlovský, P.; Dědina, J.: Spectrochim. Acta, Part B 59, 125 (2004).

[18] Matusiewicz, H.; Krawczyk, M.: Spectrochim. Acta, Part B 62, 309 (2007).

- [19] Reyes, M. N. M.; Cervera, M. L.; Guardia, M. d. l.: *J. Braz. Chem. Soc.* 22, 197 (2011).
- [20] Millour, S.; Noël, L.; Chekri, R.; Vastel, C.; Kadar, A.; Sirot, V.; Leblanc, J.-C.; Guérin, T.: *Journal of Food Composition and Analysis* 25, 108 (2012).
- [21] Ataman, O. Y.: *Spectrochim. Acta, Part B* 63, 825 (2008).
- [22] <http://fyzika.gbn.cz/phprs/rservice.php?akce=tisk&cislocclanku=2005011002>, 7. května 2012
- [23] Opekar, F.; Univerzita, K.: *Základní analytická chemie pro studenty, pro nez analytická chemie není hlavním studijním oborem.* Praha, Karolinum (2010).
- [24] Červený, V.; Rychlovský, P.; Hraníček, J.; Šíma, J.: *Chemické listy* 103, 652 (2009)
- [25] Dědina, J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 62, 846 (2007).
- [26] Marsh J.; *Eddinburgh New Philosophical Journal* 21, 229 (1836).
- [27] Schermer, S. S.; Jurica, L. J.; Paumard, J. P.; Beinrohr, E. B.; Matysik, F. M. M.; Broekaert, J. B.: *Fresenius. J. Anal. Chem.* 371, 740 (2001).
- [28] Hashemi, M.; Arbab-Zavar, M. H.; Sarafraz-Yazdi, A.: *Talanta* 64, 644 (2004).
- [29] Arbab-Zavar, M. H.; Chamsaz, M.; Yousefi, A.; Ashraf, N.: *Talanta* 79, 302 (2009).
- [30] Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo, J.: *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 743 (2007).
- [31] Hraníček, J.; Červený V.; Rychlovský P.: *Cent. Eur. J. Chem* 7, 675 (2009)