

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Ondřej Hillmich

Vliv interferent při stanovení olova technikou generování
hydrid ve spojení s AAS detekcí

Interference study for lead determination using hydride generation
technique coupled with AAS detection

Bakalářská práce

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

Praha 2015

Prohlázení

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

Jsem si vědom 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 25. května 2015

Podkování

Tímto bych chtěl podkovat RNDr. Jakuba Hraníkoví, Ph.D. za vedení, poskytnuté odborné znalosti a rady k této bakalářské práci. Dále bych rád podkovoval konzultantce Mgr. Tini Resslerové a Mgr. Eliče Novákové za cenné rady a sdílení svých zkušeností při práci v laboratoři.

Podkování patří i mé rodině za možnost studia a velkou podporu.

Abstrakt

P edkládaná bakalá ská práce se zabývá studiem vlivu vybraných interferent p i chemickém generování hydridu olova. V rámci této metody byl pouflit jako reduk ní inidlo tetrahydridoboritan sodný a jako oxida ní inidlo, výrazn zvy-ující ú innost tvo ení plumbanu, hexakyanofelezitan draselný. Bylo provedeno optimaliza ní experimentální m ení parametr pro optimální uspo ádání systému. V rámci tohoto úkolu byla optimalizována pr toková rychlost nosného plynu argonu, koncentrace pracovních roztok (HCl, NaBH₄, K₃[Fe(CN)₆]), pr toková rychlost pracovních roztok , teplota vyh ívání atomizátoru a objem dávkovací smy ky. Nakonec byla sestavena kalibra ní závislost a ur eny základní charakteristiky metody - mez detekce (3,13 g dĚ¹) a citlivost (0,0012 lœg⁻¹). Pro m ení byly vybrány jiné prvky schopné tvo it hydridy (As, Se, Sb, Sn, Bi, Te), významné p echodné kovy (Fe, Ni, Cu, Zn), dále zástupci alkalických kov ů a kov alkalických zemin (Na⁺, Ca²⁺) a b ěln se vyskytující anionty (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) a to v etn octanového aniontu, který byl ve studii zahrnut jako zástupce organické molekuly. Nejvýznamn j-ími interferenty p i analýze byly hlavn hydridotvorné prvky a to hlavn selen, který p i nízkých koncentracích zvy-oval a naopak p i vysokých koncentracích siln potla oval signál. Dal-ími silnými interferenty byly antimon, arsen, m ů, tellur a bismut. Poslední zmín ěný byl zajímavý tím, ůe p i v-ech koncentracích vĚdy významn potla oval m ený signál. Naopak tém ěládný vliv oproti p ede-lým zmín ěným prvkm p i generování nebyl pozorován u niklu, zinku, ůeleza, chlorid ů, síran ů a dusi nan ů.

Klí ová slova

Atomová absorp ní spektrometrie, chemické generování hydridu, interferen ní vlivy, interferent, olovo, hydridy, plumban

Abstract

This bachelor thesis is focused on the interference study of different elements during lead determination using hydride generation technique. For this method tetrahydroborate was used as a reduction agent and hexacyanoferrate as an oxidant agent which dramatically increases efficiency of plumbane formation. Before interference study, significant experimental conditions were optimized. The optimizations include flow rate of carrier gas (argon), concentrations and flow rates of all reagents (HCl, NaBH₄, K₃[Fe(CN)₆]), atomization temperature and volume of sample loop. Under the optimal experimental conditions, the calibration was constructed and basic characteristics of the method were determined: sensitivity (0.0012 µg⁻¹), limit of detection (3.13 µg⁻¹). For interference measurement another hydride-forming elements (As, Se, Sb, Sn, Bi, Te), significant transition metals (Fe, Ni, Cu, Zn), alkali metal and alkaline earth metal (Na⁺, Ca²⁺) and common anions (Cl⁻, SO₄²⁻, NO₃⁻) including acetate anions were selected. Acetate anion was incorporated to the study as a representative organic molecule. Hydride-forming elements, mainly selenium, were found as most serious interferents. E.g. selenium at low concentration increases absorption signal of lead. On the other hand, selenium at high concentration strongly suppress lead signal. Other strong interferents were antimony, arsenic, copper, tellurium and bismuth. Bismuth was interesting because significant inhibition of lead signals under all concentrations. Practically no interferences were observed when nickel, zinc, iron, chlorides, sulfates and nitrates were added to the solutions.

Keywords

Atomic absorption spectrometry, chemical hydride generation, interferences, interferent, lead, hydrides, plumbane

Obsah

Seznam použitých zkratk	- 7 -
1 Úvod	- 8 -
1.1 Cíl práce	- 8 -
2 Teoretická část	- 9 -
2.1 Olovo a jeho vlastnosti	- 9 -
2.1.1 Výskyt v přírodě	- 9 -
2.1.2 Použití	- 10 -
2.1.3 Dopady na životní prostředí	- 10 -
2.1.4 Toxicita	- 11 -
2.2 Atomová absorpční spektrometrie	- 12 -
2.2.1 Historie AAS	- 12 -
2.2.2 Instrumentální uspořádání AAS	- 13 -
2.2.3 Chemické generování hydridu	- 15 -
2.3 Interferenční vlivy u AAS	- 16 -
2.3.1 Interferenční studie HG-AAS a jiných detekcí	- 17 -
3 Experimentální část	- 19 -
3.1 Chemikálie	- 19 -
3.2 Přístroje a vybavení	- 20 -
3.3 Příprava roztoků	- 20 -
3.4 Experimentální uspořádání metody HG-AAS	- 21 -
3.5 Studium interferencí	- 22 -
3.6 Statistické zpracování výsledků	- 23 -
4 Výsledková část a diskuze	- 24 -
4.1 Optimalizace parametrů	- 24 -
4.1.1 Optimální parametry	- 30 -
4.2 Kalibrační závislost	- 31 -
4.2.1 Základní charakteristiky stanovení olova pomocí HG-AAS	- 32 -
4.3 Studie interferencí	- 32 -
4.3.1 Arsen	- 32 -
4.3.2 Selen	- 33 -
4.3.3 Antimon	- 34 -
4.3.4 Cín	- 34 -
4.3.5 Bismut	- 36 -
4.3.6 Nikl	- 37 -
4.3.7 Měď	- 37 -
4.3.8 Tellur	- 38 -
4.3.9 Zinek	- 39 -
4.3.10 Sodík	- 39 -
4.3.11 Vápník	- 39 -
4.3.12 Měď	- 40 -
4.3.13 Chloridy	- 40 -
4.3.14 Sírany	- 40 -
4.3.16 Dusičnany	- 40 -
4.3.15 Octanové anionty	- 40 -
5 Závěr	- 42 -
Literatura	- 43 -

Seznam použitých zkratk

AAS	Atomová absorp ní spektrometrie	
HG-AAS	Generování hydridu s detekcí AAS	
HG-AES	Gen. hydridu s detekcí atomové emisní spektrometrie	
HG-AFS	Gen. hydridu s detekcí atomové fluorescen ní spektrometrie	
ETA	Elektrotermická atomizace	
HCL	Výbojka s dutou katodou	
ICP	Induk n vázaná plazma	
MS	Hmotnostní spektrometrie	
LOD	Mez detekce	
LOQ	Mez stanovitelnosti	
s	Sm rodatná odchylka	
v_{Ar}	Pr toková rychlost nosného plynu	(mlmin ⁻¹)
c_{Pb}	Koncentrace analytu olova	(g μ l ⁻¹)
t_{atom}	Teplota vyh ívání atomizátoru	(°C)
c_{HCl}	Koncentrace kyseliny chlorovodíkové	(mol μ l ⁻¹)
c_{NaBH_4}	Koncentrace NaBH ₄	(%)
$v_{HCl/NaBH_4}$	Pr toková rychlost roztoku HCl/ NaBH ₄	(mlmin ⁻¹)

1 Úvod

Popularita chemického generování t kavých slou enin je v dne-ní dob vysoká. Dokáfle totiž stanovit p iblífln 60 prvk periodické soustavy a díky její jednoduchosti a hlavn levné aparatu e se stala tato metoda nedílnou sou ástí analytických laborato í. Nejv t-í výhodou by ov-em m lo být, fle p i reakci vzorku s pracovními roztoky a následném p evedení analytu na t kavou slou eninu, odd lení matrice vzorku a tím pádem zbavení se p ípadných interferencí¹.

1.1 Cíl práce

Cílem této bakalá ské práce bylo zji-t ní interferen ních vliv vybraných látek p i stanovení olova pomocí chemického generování hydridu metodou atomové absorp ní spektrometrie. Pro studii interference byly pouflity hlavn dal-í hydridotvorné prvky, u t ch se interferen ní vliv p edpokládá nejvy-í.

Prvním cílem bakalá ské práce bylo optimalizovat experimentální uspo ádání pro chemické generování hydridu olova. V rámci tohoto úkolu byla optimalizována pr toková rychlost nosného plynu, koncentrace pracovních roztok , pr toková rychlost pracovních roztok , teplota vyh ívání atomizátoru a objem dávkovací smy ky analytu.

Dal-ím úkolem bylo zjistit základní charakteristiky stanovení olova touto technikou, ve spojení s detekcí AAS. Hlavním cílem práce pak byla jifl zmín ná interferen ní studie.

Neznámý vzorek astokrát obsahuje takovou matici, u které si nem fleme být jisti, zdali neovlivní velikost signálu p i samotné analýze. To by pak mohlo vést ke -patným stanovením skute né koncentrace analytu. Proto bylo d leflité zjistit, jaké látky a jakým zp sobem interferují. Každý interferent se totiž v ur itém pom ru vzhledem ke stanovovanému analytu chová jinak, m fle signál zeslabovat nebo zesilovat.

Cílem této práce bylo tedy zjistit vliv t chto interferen ních prvk a p inést výsledky velikosti ovlivn ní analýzy olova.

2 Teoretická část

Olovo patří k nejdéle známým kovům v historii. Ználi jej již staří Egypťané. V dobách punských válek existovalo mnoho dolů na olovo ve Tyban Isku, které tam založili egyptští a římské kolonisté. Římané později tyto doly převzali a olovo využívali hlavně pro konstrukci vodovodního potrubí. Dalším důkazem významu olova může být v domostech starých Egypťanů sloučeninách jako klenit (PbO), minium (Pb₃O₄) i bílá olovnatá (zásaditý PbCO₃)².

2.1 Olovo a jeho vlastnosti

Olovo je modrobílý, na čerstvém vzduchu lesklý kov s dobrou úporností vůči korozi. Je kujný, tažný a špatně vede elektrický proud. Jeho hustota činí 11,34 kg·dm⁻³. Jeho teplota tání činí 327,4°C a teplota varu 1750°C. Podle měření von Wartenberga je pára olova již při 1870°C jednoatomová. Standardní potenciál olova, vztažený na standardní vodíkovou elektrodu, činí -0,126 V (při 25°C). Olovo vytváří sloučeniny s mocenstvím 2⁺ a 4⁺, mezi nejstálejší formy patří sloučeniny dvojmocného olova.

Olovo se svými vlastnostmi řadí jako těžký kov mezi jedy. Může se vyskytovat ve všech slovkách životního prostředí. Jeho nevýhodou je akumulace v biomase organismů a tedy i vysoký bioakumulační koeficient. Uvedenými vlastnostmi si vyžaduje olovo mimořádnou pozornost a kvalitní monitoring jeho emisí v životním prostředí^{2,3}.

2.1.1 Výskyt v přírodě

Nejdleňší a nejrozšířenější rudou olova je leštěnec olovnatý (galenit, PbS). Jako rozkladné produkty galenitu můžeme nalézt v přírodě také anglesit (PbSO₄), cerussit (PbCO₃), dříve pyromorfit (PbCl₂) a3 Pb₃(PO₄)₂) a mimetesit (PbCl₂ a3 Pb₃(AsO₄)₂). Dalšími nerosty obsahujícími olovo se dá jmenovat krokoit (PbCrO₄), wulfenit (PbMoO₄) a stolzit (PbWO₄). Tyto sloučeniny však nejsou vhodné pro hutní zpracování².

Olovo se do ovzduší může dostávat přirozeně v podobě kouřů, aerosolů nebo s vodou i ve formě prachu. Antropogenní emise jsou ovšem daleko významnější. Hlavním zdrojem znečištění ovzduší lovkem jsou spalovací procesy například při spalování odpadů i olovnatého benzínu. Díky náhradě olovnatého benzínu za bezolovnatý se však daří tyto emise znatelně snížit. Ve vodách se olovo obecně hromadí poměrně málo, protože není

příliš rozpustné. Ovšem například v dlejších vodách při přítomnosti určitých sulfidických vod vzniká oxidací kyselina sírová, která zvyšuje mobilitu olova. Do podzemí se olovo nejčastěji dostává z hutí zpracovávajících olověnou rudu, výfukových plynů a aplikace histiolských kalů³.

2.1.2 Použití

V dnešní době je snaha o omezení vyuffivání olova a jeho slitin díky jeho prokázané toxicitě. Avšak v minulosti tomu vždy tak nebylo, je to v první polovině 20. let bylo olovo běžně vyuffití. Dodnes se například používají určité části konstrukce vodovodních rozvodů z olova a jsou stále plně funkční.

Rozhodně nejplněji vyuffití našlo olovo v průmyslu vyrábějící elektrické akumulátory, kde jako to baterie, hlavně pro nákladní vozidla, prozatím nemá velkou konkurenci. Zajímavostí může být, že olovo je základem pro výrobu stříbrů. Díky jeho hmotnosti totiž udává stříbrnou pružnost. Dále nelze opomenout, že olovo účinně pohlcuje rentgenové a gama záření. Touto vlastností se stal nedílnou součástí pracoviště, a to i v oblasti lékařství, i v jaderném průmyslu.

Mezi nejznámější slitiny olova patří bezpochyby pájky, jedná se o slitiny olova s cínem. V dnešní době se ovšem se snahou o omezení olova v těchto materiálech spíše používají slitiny cínu se stříbrem a dalšími kovy. Jedná se sice o kvalitnější materiál, ale jeho cena je značně vyšší oproti průvodním slitinám olova.

Opomenout se nedá tetraethylolovo. Pomocí přísady této sloučeniny do benzínu se zpomaluje rychlost jeho hoření a zároveň se zvyšuje jeho oktanové číslo. Sulfid olovnatý (PbS), pro svou vlastnost citlivého detektoru infračerveného záření a fotoelektrickou vodivost, se používá při výrobě fotografických expozimetrů a fotočlánků. Další významnou sloučeninou olova je oxid olovičitý (PbO₂). Ten se vyuffivá při výrobě zápalek a pyrotechniky³.

2.1.3 Dopady na životní prostředí

Olovo se vždy poměrně dobře na prachové částice, ty pak mohou být organismy inhalovány nebo smyty do podzemí a vody. V nezákalých vodách je koncentrace olova nízká díky jeho nízké rozpustnosti, ovšem v přítomnosti jílek při pH 5-7 se v tina olova sráží a sorbuje v podobě rozpustných sloučenin olova. Takto rozpustné olovo pak může vytvářet komplexní sloučeniny. Olovo je toxické hlavně pro šedňoňky (zooplankton a zoobentos). U ryb dochází při intoxikaci k poškození flabber a tím pádem

k následnému udušení. U p dy se v t-inou olovo nachází ve vrchních vrstvách a to díky kontaminaci ze vzduchu³.

2.1.4 Toxicita

Olovo se svými vlastnostmi řadí jako těžký kov mezi jedy. Asi 90% olova přijatého organismem se kumuluje v kostech a to má za následek, krom jiného, hlavní patnou krvetvorbu (ruší tvorbu hemoglobinu), to se projevuje anémickým stavem. Mimo jiné také inhibuje acetylcholin-esterasu, ATPasu nebo proteinovou syntézu, to pravděpodobně modifikací transfer-RNA. Pomocí adice olovo také inhibuje SH enzymy při interakci s cysteinovými zbytky u proteinů. Toxicita olova působí na centrální a periferní nervový systém (hlavně u dětí to může vést až k mentální retardaci), renální funkce a kardiovaskulární systém. Olovo je velmi nebezpečné pro těhotné ženy, protože podobně jako například rtuť může prostupovat ochrannou bariérou placenty k plodu a poškozovat nervový systém nebo dokonce způsobit potrat. Stejně jako ostatní těžké kovy se olovo řadí mezi karcinogenní látky.

Do trofických systémů se olovo dostává hlavně z p dy, kde ho využívají autotrofní organismy. V přírodě dokonce existují některé typy rostlin, kterým tato absorpce vysokých dávek olova vůbec nevadí k růstu a vývoji. Autotrofní organismy jsou následně konzumovány heterotrofními, a tak se ionty rezistentního olova dostanou do dalších částí potravních cest. Asi nejvíce citlivá na toxicitu olova je divoká zvěř^{4,5,6}.

Nejrizikovější skupinou otravy olovem u lidí jsou zejména děti. Při akutní otravě se v dnešní době používají chelatuující látky, ty na sebe dobře váží ionty olova přijaté do organismu. Mezi nejznámější takovou látkou, která se používá při léčbě encefalopatie, patří EDTA, ta je ovšem zároveň i nebezpečná, když při léčbě touto látkou umírá 25% a více jedinců. V důsledku proto při léčbě s náhradou tohoto chelátu pomocí směsi složené z BAL (2,3-dimercapto-1-propanol) a EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová). Takto složená směs nezaznamenala úmrtí jedince v žádném z 24 případů. Data naměřená z tohoto výzkumu také prokázala, že BAL-EDTA je daleko silnější chelát nežli samotná EDTA⁷.

Důležité je ovšem zmínit, že otravy olovem jsou již v dnešní době dosti ojedinělé. Snahou o omezení používání olověných nástrojů a přísad olova k výrobkům se počet otrav znatelně snížil.

2.2 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie slouží k elementární kvantitativní analýze hlavních kovových prvků o nízkých koncentracích. Tuto analytickou metodu lze využít pro stanovení více než 60 prvků periodické tabulky. U plamenové atomizace bývá splněn Lambert-Beerův zákon při stanovovaných koncentracích 0,1 až 100 $\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$. U elektrotermické atomizace (ETA) se můžeme pohybovat dokonce v řádech $\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$. Ovšem nejvíce citlivou metodou spojenou s AAS je chemické generování tlakových sloučenin, nejčastěji hydridů. Při takové analýze jsme schopni stanovit až $\text{pg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Nevýhodou této metody je však skutečnost, že ji můžeme použít pouze pro prvky lehce převoditelné na tlakové sloučeniny. Tématem je později v nově jedné z následujících kapitol této bakalářské práce.

Atomová absorpční spektrometrie našla využití v mnoha odvětvích. V dnešní době se využívá například pro analýzu pitných a užitkových vod, v lékařství, potravinářství nebo pro sledování polutantů v životním prostředí, hlavně těžkých kovů⁸.

2.2.1 Historie AAS

Historie atomové absorpční spektrometrie je úzce spojena s pozorováním slunečního světla. Počátky optické spektroskopie jsou obecně připisovány Siru Isaacu Newtonovi, který již v roce 1672 popsal při prosvětlení světla skrz hranol, že sluneční světlo je rozděleno do různých spekter barev. V roce 1802 objevil A. S. Wollaston černé čáry ve spektru slunce. Detailně se tomuto jevu věnoval až Fraunhofer, který připojil k těm nejsilnějším čarám písmena, zejména v červeném konci spektra písmenem A. Zásadní principy byly následně ustanoveny Kirchhoffem a Bunsenem. Ti nezvratně dokázali, že dříve objevená D čára Fraunhoferem opravdu patří sodíku. Povedlo se jim to jednoduchým principem, když na tyince nechali hořet určitý prvek 1. a 2. skupiny periodické soustavy prvků. Skrz tento plamen pak nechali prosvítat paprsek světla, které nechali na konci rozptýlit hranolem a výsledně byla vidět prázdná místa (černé čáry) ve spektru světla. Tato místa tedy připadala vždy prvku, který se spaloval v plamenu. Tohoto principu se dodnes využívá v astronomii pro zjištění obsahu atmosféry vzdálených hvězd vesmíru. Další základy položili svými fyzikálními zákony Planck a Bohr (v letech 1900 až 1913).

Jakožto doba zrodu moderní AAS se určuje rok 1955, kdy nezávisle na sobě představili pánové Walsh (Australan), Alkemade a Milatz (Nizozemci) AAS jako obecně aplikovatelnou analytickou proceduru. Nejvíce se ovšem o rozvoj této metody zasloužil Sir

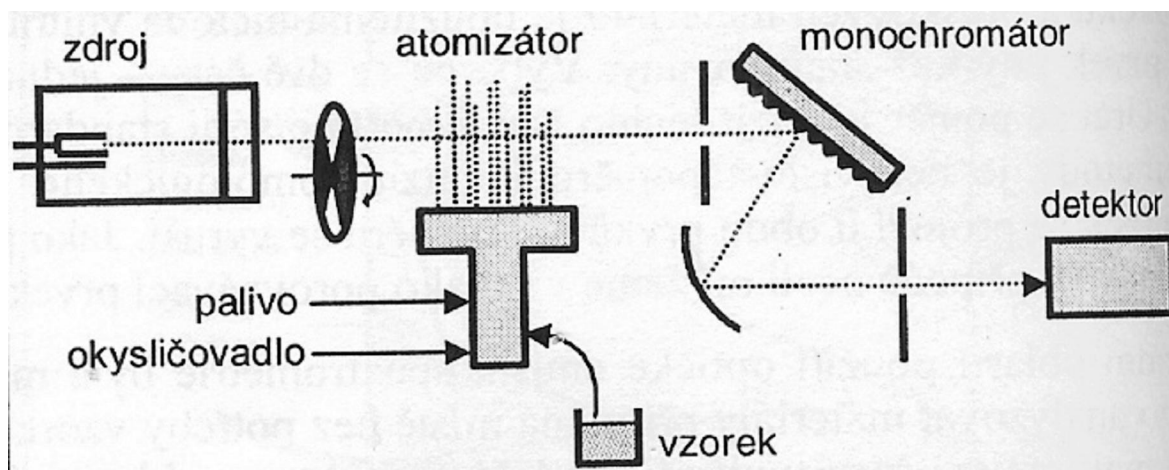
Alan Walsh, který se výzkumem zabýval nejušilovněji. V Austrálii postupem času založil výzkumnou skupinu a povedlo se jim sestavit výtečně fungující přístroje, které poté byly v této zemi dokonce komerčně využívány. Není tedy divu, že Walsh je dnes považován za Otce moderní atomové absorpční spektrometrie.

Bylo již téměř století známo, že arsen a další prvky IV, V a VI skupiny periodické tabulky prvků se formují do tetraedických, kovalentních hydridů při reakci s nasyceným vodíkem. Tohoto faktu využil pan Holak v roce 1969, který jako první aplikoval hydridové generování pro stanovení arsenu pomocí AAS⁹.

2.2.2 Instrumentální uspořádání AAS

Základní schéma atomového absorpčního spektrometru je znázorněno na obrázku 2.1. Přístroj pro metodu AAS se skládá ze čtyř hlavních komponent: zdroje primárního záření, absorpčního prostředí, monochromátoru a detekčního systému.

Princip funkce přístroje je takový, že ze zdroje primárního záření (nejčastěji výbojka zhotovená ze stanovovaného prvku) vystupuje záření jednotlivých emisních čar prvku. Takové záření prochází absorpčním prostředím, kde se nachází analyt v plynném skupenství, tyto atomy absorbují určité vlnové délky dopadajícího záření. Následný monochromátor slouží k tomu, aby propustil jen vybranou detekovanou čáru, ostatní čáry – většina nepropustí. Nakonec je detekční částí systému detegováno zeslabení toku primárního záření, takový signál je stanoven v jednotkách absorbance.

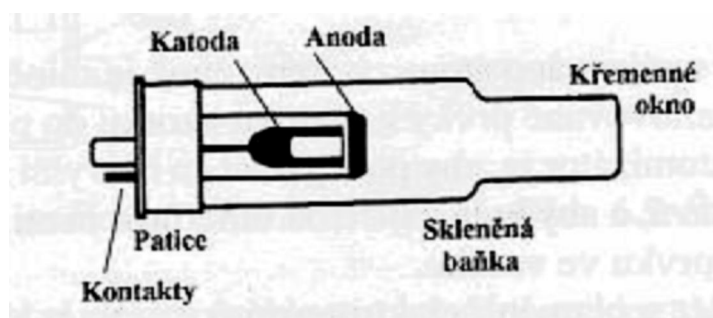


Obr. 2.1: Schéma jednopaprskového atomového absorpčního spektrometru (převzato z⁸)

Zdroj primárního záření

Asi nejlepšími zdroji primárního záření se zdají být výbojky s dutou katodou nebo vysokofrekvenční bezelektrodové výbojky. Tyto výbojky mají vysokou zářivou energii soustředěnou do úzkého spektrálního intervalu.

Výbojka s dutou katodou (HCL) je zdrojem hlavních rezonančních spekter atomových prvků. Jsou nejčastěji využívány u AAS. Dutá katoda uvnitř výbojky je vyrobena buď přímo z analyzovaného kovu, nebo se nachází na nosné katodě upevněné na folii ze stanovovaného kovu. Výbojky jsou plněny vzácným plynem, v t-inou argonem i neonem. Mezi katodu a anodu je vloženo napětí v rozmezí 200 až 600 V a napájeno proudem jednotek miliampér. Vložené napětí způsobí ionizaci vzácného plynu srážkami s urychlenými elektrony. Kladně nabitě ionty vzácného plynu bombardují povrch katody a tím vyrážejí atomy kovu. Dochází tak k termickému vypařování a rozprašování materiálu obsahující katodu (kov). Atomy kovu jsou následně excitovány srážkami s ionty a elektrony plazmatu a vyzářením fotonů se vrací do základního stavu.



Obr. 2.2: Schéma výbojky s dutou katodou (převzato z ⁸)

Absorpční prostředí

Takové prostředí je v t-inou realizováno atomizátorem - systém schopný účinně převést stanovované prvky z roztoku vzorku do plynného atomárního stavu. Důležitým požadavkem je, aby atomizátor poskytoval analyzované atomy v základním energetickém stavu, a hlavně aby byla zajištěna správná úměrnost mezi koncentrací stanovovaného prvku ve vzorku a zmíněné koncentrace atomů v atomizátoru. Atomizace se provádí v plamenu, elektrotermicky nebo v křemenných atomizátorech.

Disperzní systém

Nejčastěji se využívají interferometricky zhotovené mřížky pro rozsah vlnových délek 190 až 900 nm. Nároky na rozlišovací schopnosti takového monochromátoru nejsou velké, protože samotný zdroj záření u AAS již emituje dostatečně úzké pásy. Spektrální

interval je volen podle toho, aby byl zajištěn dostatečně velký tok záření ale hlavně tak, aby k detektoru neprocházelo záření z blízkých (neabsorbovaných) čar spektra primárního zdroje. Takový interval je zpravidla mezi 0,1 a 2,0 nm. Přístroje AAS jsou vyráběny v jedno-ale i dvoupaprskovém uspořádání. Dvoupaprskové sestavení má výhodu eliminace nestability primárního zdroje.

Detekční systém

Nejčastěji se jako detektor využívá fotonásobič. Jeho výhodou je jeho vysoká citlivost. Princip, na kterém pracuje takovýto fotonásobič, spočívá v množeném proudě, který je vyvolán dopadem primárního záření. Tato složka ovšem není jediná, která působí na velikost vznikajícího proudu. K tomuto účelu se používá tzv. modulace a demodulace napájecího proudu výbojek. Tento vzniklý výsledný signál je pak nejčastěji převáděn do digitální formy pro následné vyhodnocení^{10,8}.

2.2.3 Chemické generování hydridu

Tato metoda byla zavedena na přelomu šedesátých a sedmdesátých let hlavně za účelem překonání obtíží spojených s plamenovou atomizací sloučenin arsenu a selenu. Sloučeniny prvků stanovovaných touto metodou patří většinou mezi výrazně toxické látky poškozující ve vyšších koncentracích a u lidí lidské zdraví (schopnost způsobit otravu už i nízkých koncentracích), tak i jednotlivé sféry životního prostředí.

Dnes se při chemickém generování nejčastěji využívá tzv. sloučenina hydrid, generovaná obvykle v systému NaBH_4/HCl . Jedná se o chemickou redukci, při níž je možné získat hydridy selenu, telluru, arsenu, antimonu, bismutu, germania, cínu a olova. Tato technika je již velmi hojně používanou metodou v analytických laboratořích, má ovšem svá úskalí. Jedním z nich je právě redukční činidlo NaBH_4 . Jedná se o sloučeninu málo stabilní, za laboratorní teploty se rozkládá a ukládat se tedy musí v lednici. Pro práci by měl být připravován každý den čerstvý roztok. Další nevýhodou této sloučeniny je nedostatečná čistota pro ultrastopové analýzy, nachází se v ní totiž stopy iontů přechodných kovů a ty zde mohou interferovat nebo způsobovat nezanedbatelné kontaminace¹¹.

Bylo pozorováno, že účinnost generování plumbanu je zřejmě závislá na dávkem reduktických činidel. Mezi tyto sloučeniny se řadí například $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, KMnO_4 , $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, KBrO_3 a $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$. Všechna tato činidla dosahují oxidačních vlastností od $E^0 = 0,36 \text{ V}$ ($\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$) až po $E^0 = 2,0 \text{ V}$ ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$).

Mechanismus reakce těchto sloučenin v systémech s olovem a NaBH_4 je tématem, o kterém se vedou diskuse už poměrně dlouhou dobu, u každé studie se však názor na tuto problematiku liší, a tak dodnes není stanoven přesný mechanismus funkce těchto oxidací inidél. Obecně se ví, že role zmíněných oxidací inidél je oxidace Pb^{2+} na Pb^{4+} ($E^0 = 1,69 \text{ V}$). Bylo tak považováno, že chemické generování hydridu olova je mnohem účinnější než ty mocného stavu olova. Tato hypotéza byla ovšem brzy vyvrácena Nerin et al.¹², který se pokusil porovnat generování hydridu těchto dvou mocenských stavů olova buď v přítomnosti nebo nepřítomnosti oxidací inidla (H_2O_2). Zjistil, že přítomnost této látky byla vždy nezbytná k dosažení zvýšení účinnosti generování plumbanu nezávisle na oxidací inidél analytu.

Mechanismus funkce $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ nemůže být popsán jednoduše pomocí oxidace Pb^{2+} . Bylo sepsáno jen několik systematických studií, ale všechny se shodují, že s přidáním ferrikyanidu k THB (NaBH_4) se tvoří jakékoliv intermedie boranové komplexy. Tyto intermedie pak s velkou pravděpodobností jsou důsledkem zesílení signálu při generování plumbanu.

Tato studie, kterou prezentoval A. D'Ulivo s jeho týmem, by mohla vyvrátit předchozí hypotézu, že důvodem zesílení signálu je oxidace Pb^{2+} na Pb^{4+} nebo formování olova do komplexu s $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ^{13,14}.

2.3 Interferenční vlivy u AAS

Přítomnost interference rozhoduje o tom, jak se bude shodovat signál měřeného vzorku a standardu o stejné koncentraci. Jedná se o rušivé vlivy, které mohou ovlivnit výsledky a správnost měření. Interferencemi tedy rozumíme takové změny v měření, které způsobí systematické odchylky velikosti signálu při analýze.

Rozlišíme *spektrální a nespektrální interference*. *Spektrální* se popisují hlavně nedokonalou izolací měřené spektrální linie od záření absorbovaného jinými složkami, které se nacházejí ve vzorku. Může se také jednat o absorpci pozadí. *Nespektrální interference* se týkají hlavně doprovodných složek, které se nacházejí v těle v matrici vzorku. Tyto složky pak mohou silně ovlivňovat výsledný signál při analýze vzorku. Dalším příkladem vzniklých interferencí může být také nedokonalá čistota pracovních roztoků¹⁰.

2.3.1 Interferenční studie HG-AAS a jiných detekcí

Přímo interferenčními studiiemi při chemickém generování olova se v oboru ufl mnoho odborných prací. Například Novotný s Kratzerem zjišťovali vliv pti vybraných prvků (As, Se, Sb, Bi a Sn), používali k tomu k emenný atomizátor a sestaveny mli dva módy ó on-line atomizaci a trapping mod^{15,16}. Zjistili, že metoda on-line atomizace se zdá být plně volná od všech interferencí, ovšem při trapping modu se jako nejvýznamnější interferent choval bismut, který potlačoval signál při poměru 1:100 (Pb:Bi) afl na 60% p vodní naměřené hodnoty bez přidavku interferentu. Pomocí různých parametrů mění se následně snažili zjistit, jakým mechanismem bismut působí na generaci hydridu olova¹⁵.

Při stanovení olova metodou chemického generování hydridu s přítomností tetrahydridoboritanu a hexakyanofeazitánu draselného, pro zvýšení měřeného signálu, se pokoušela zjistit sílu interference kobaltu skupina železných v dci. Pro detekci použili zapojení ICP-AES a ICP-MS. Po zjištění úinku interference kobaltu se pokoušeli vliv těchto interferencí snížit. K tomu použili takzvané maskovací činidla, směs jichž zmíněného hexakyanofeazitánu, 1,10-fenantrolin a kyselinu – asetonovou. Takto obsažené činidlo přidávali do stanovovaného roztoku, kde se nacházelo jeť několiknásobně větší koncentrace interferujícího kobaltu, než olova. Výsledkem bylo potlačení vzniku hydridu kobaltu a udržení vhodných podmínek pro chemické generování olova¹⁷.

Dalšími v dci, kteří zjišťovali vliv interferencí na stanovení olova pomocí chemického generování hydridu s AAS detekcí, byli T. Pané z Univerzity ze Zaragoza. Vyzkoušeli velké množství látek, které by mohl ovlivovat analýzu. Způsobené interference těmito látkami rozdělili do tří skupin. **1.** Absorpce pozadí, která obvykle není brána jako interference. Ovšem při této práci byl použit jako nosný plyn vodík a objevoval se mnohokrát nespecifikovaný signál. Pomocí korekcí byli takového signálu zbaveni. **2.** Valenční stav interferujících prvků. Bylo zjištěno, že například arsen v mocenství III dává odlišný signál, než arsen s mocenstvím V. **3.** Vnitřní částicové efekty. Ty byly shledány jako nejvíce dělitelé. Rozdělili je na dva typy, periodové prvky a jiné hydridotvorné prvky. V dci zařadili mezi interferující látky Cu^{2+} , Ni^{2+} , Se^{4+} , Fe^{3+} , V^{5+} , Co^{2+} , As^{3+} , UO^{2+} , Bi^{3+} , Ce^{4+} , Ag^+ , Cd^{2+} , Zr^{4+} , Sr^{2+} , Sn^{4+} , Sb^{3+} , když každý z prvků zvyšoval signál stanovení olova vždy nejméně o 10%. Naopak mezi neinterferující látky zařadili Ca^{2+} , K^+ , Na^+ , Mn^{2+} , NH_4^+ a Mg^{2+} . Zajímavý úinek 100% potlačení signálu zaznamenali u sloučeniny EDTA, což je ovšem logické s ohledem na její schopnost chelátovat¹⁸.

Auto i A. Ramesh Kuma a P. Riyazuddin si dali tu práci a sepsali obecné mechanismy interferencí při chemickém generování různých hydridotvorných prvků. Krom toho také napsali zajímavosti o tom, jak se dají některé interference zamaskovat a tím neovlivnit analýzu stanovovaného analytu ¹⁹.

Chemické i spektrální interference se snažili pozorovat pol-tí kolegové P. Pohl a W. Zyrnicki. Hledali interference hlavně od Cd^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{3+} při stanovení arsenu, bismutu, antimonu a selenu pomocí kontinuálního dávkování analytu při chemickém generování hydridu s detekcí ICP-AES. Namíjené interference se snažili omezit pomocí přidavku EDTA, thiomouoviny, KCN a KI. Bylo zjištěno, že jako látka, schopná eliminovat interferenci přechodných kovů u stanovení arsenu a selenu fungoval přidavek NaOH ²⁰. S podobným tématem pracovali v dci z Brazílie. Ti se snažili minimalizovat interference mdi a niklu při stanovení antimonu při generování hydridu s detekcí AAS. Jako maskovací sloučeninu se pokusili použít pyridin-2-karboxylovou kyselinu a L-cystein a tyto látky se v tomto ohledu dobře osvědčily ²¹.

V Turecku se v dci snažili přijít na mechanismus interferencí niklu při stanovení arsenu a antimonu generováním hydridu s detekcí AAS. Největší interferenční vliv byl sledován, když byly produkovány nanočástice během redukce tetrahydridoboritanu sodného. Tyto částice měly v průměru méně než 40 nm a byla zaznamenána v této sorbce, nejen při generování hydridů arsenu a antimonu, nejen bylo doposud předpokládáno ²².

Zajímavou studii interferencí provedla skupina brazilských v dce ve spolupráci s českými, když porovnávali minimalizace interferencí při použití samotného chemenného atomizátoru (QTA) a tzv. šmultiple microflameů (MM) chemenného atomizátoru. Stanovovali arsen, bismut, selen, olovo, cín a bismut a jako nejlepší možnost minimalizace interferencí určili MM-QTA ²³.

Ovšem v dce nehledají interferenční vlivy pouze za standardních podmínek, tyto studie se také snaží zjistit druh interferencí při stanovení olova ve vzorcích přidě pomocí HG-AFS ²⁴.

Je tedy zřejmé, že této problematice se vnovalo již mnoho laboratoří, a mohlo by se zdát, že už není co objevovat. Existuje ovšem spousta podmínek a způsobů měření, které ještě nebyly probádány a výsledky publikovány.

3 Experimentální část

3.1 Chemikálie

Při stanovení olova za metody chemického generování hydridů byly použity tyto chemikálie:

NaBH₄ (istoty 99%, Sigma-aldrich, USA), **NaOH** (granulovaný, p.a., Lach-Ner, R), **HCl** (37%, p.a., Merck, N mecko), **K₃[Fe(CN)₆]** (99%, p.a., Lachema Brno, R), standardní roztok obsahující **Pb²⁺** (dusi nan olovnatý v 0,5 mol d^{-1} kyselin dusi né, $998 \pm 2 \text{ mgd}^{-1}$, Merck, N mecko), standardní roztok obsahující **Se⁴⁺** (seleni itý roztok p ipravený 2% (v/v) kyselin dusi né, $1000 \pm 2 \text{ mgd}^{-1}$, ASTASOL, R), standardní roztok obsahující **Sb³⁺** (oxid antimonitý v 2 mol d^{-1} kyselin chlorovodíkové, $999 \pm 2 \text{ mgd}^{-1}$, Merck, N mecko), standardní roztok obsahující **As⁵⁺** (arseni ný roztok v 0,5 mol d^{-1} kyselin dusi né, $1000 \pm 5 \text{ mgd}^{-1}$, Merck, N mecko), standardní roztok obsahující **Sn⁴⁺** (cíni itý roztok p ipravený v 20% (v/v) kyselin chlorovodíkové, $1000 \pm 2 \text{ mgd}^{-1}$, ASTASOL, R), standardní roztok obsahující **Bi³⁺** (dusi nan bismutitý v 0,5 mol d^{-1} kyselin dusi né, $1001 \pm 5 \text{ mgd}^{-1}$, Merck, N mecko), standardní roztok obsahující **Te⁴⁺** (telluri itý roztok ve 20% (v/v) kyselin chlorovodíkové, $1000 \pm 2 \text{ mgd}^{-1}$, ASTASOL, R), standardní roztok obsahující **Ni²⁺** (nikelnatý roztok ve 2% (v/v) kyselin dusi né), $1000 \pm 5 \text{ mgd}^{-1}$, ASTASOL, R), standardní roztok obsahující **Cu²⁺** (dusi nan m natý v 0,5 mol d^{-1} kyselin dusi né, $1000 \pm 2 \text{ mgd}^{-1}$, Merck, N mecko), standardní roztok obsahující **Zn²⁺** (dusi nan zine natý v 0,5 mol d^{-1} kyselin dusi né, $1001 \pm 2 \text{ mgd}^{-1}$, Merck, N mecko), standardní roztok obsahující **Na⁺** (dusi nan sodný v 0,5 mol d^{-1} kyselin dusi né, $1003 \pm 5 \text{ mgd}^{-1}$, Merck, N mecko), standardní roztok obsahující **Ca²⁺** (uhli itan vápenatý ve 2% (v/v) kyselin dusi né, $998 \pm 2 \text{ mgd}^{-1}$, ASTASOL, R), standardní roztok obsahující **Fe³⁺** (dusi nan flezitý v 0,5 mol d^{-1} kyselin dusi né, $1002 \pm 2 \text{ mgd}^{-1}$, Merck, N mecko), standardní roztok obsahující **Cl⁻** (chlorid sodný ve vod , 1000 mgd^{-1} , Merck, N mecko), standardní roztok obsahující **SO₄²⁻** (síran sodný ve vod , 1000 mgd^{-1} , Merck, N mecko), **NaNO₃** (p.a., Lachema Brno, R) a **CH₃COONa \cdot 3 H₂O** (p.a., Lachema Brno, R), Nosný plyn Argon (4.8, Linde Gas a.s., R). Všechny popsané chemikálie byly rozpouštěny v deionizované vodě p ipravené p ístrojem Milli Q_{PLUS} (Millipore, USA).

3.2 Pístroje a vybavení

P i této metod stanovení olova pomocí HG-AAS bylo využito následných p ístroj a k tomu pot ebného vybavení:

Atomový absorp ní spektrometr Pye Unicam 939 (Unicam, UK), **výbojka s dutou katodou** pro stanovení Pb (s vlnovou délkou 217,0 nm, napájecí proud 10 mA, ší ka spektrálního intervalu 0,5 nm), **k emenný atomizátor** (dutá trubice tvaru šTõ, atomiza ní rameno délky 170 mm s vnit ním pr m rem 12 mm a st ední ást délky 60 mm s vnit ním pr m rem 2 mm) umíst n v extern vyh ívaném bloku (RMI, R), **peristaltická pumpa** MasterFlex (Cole-Palmer Instrument Company, USA), **digitální plynový pr tokom r** s rozsahem 0 ó 500 ml/min (Cole-Parmer, USA), **separátor fází** vlastní výroby **spojovací hadi ky** a materiál (SUPELCO, USA), **pr tokové (erpací) hadi ky** (TYGON, Sigma-Aldrich, UK) ó pouflity byly hadi ky blue/blue s vnit ním pr m rem 1,65 mm a orange/orange s vnit ním pr m rem 0,89 mm.

3.3 P íprava roztoků

P i metod chemického generování olova byly p ípraveny základní roztoky: jako nosný tok pro dávkování analytu byla p ípravena z ed ná HCl, dále roztok NaBH_4 v 0,4% (m/v) NaOH (rozpu-t no v deionizované vod), roztok $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, roztok analytu ed ný mobilní fází. Koncentrace inidel v roztocích byla m n na podle pot eby optimalizace této metody. Pro p edstavu jsou dále uvedeny postupy p íprav jednotlivých pracovních roztok .

P íprava roztoku kyseliny HCl s analytem

Roztok HCl byl p ípraven na ed ním koncentrované 37% kyseliny chlorovodíkové na finální koncentraci $0,5 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-1}$. Do 1 000ml odm rné ba ky, kde bylo p íblifn 0,5 litru deionizované vody, bylo p ídáno 42,0 ml této koncentrované kyseliny a poté dopln no deionizovanou vodou po rysku.

Tento zásobní roztok byl poté pouflit pro ed ní analytu olova a dal-ích prv k , které byly pouflity p í zkoumání interferencí. Roztok analytu byl p ípraven odebráním 1,00 ml ze zásobního roztoku standardu analytu o koncentraci $1,0 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$ automatickou pipetou do 100ml odm rné ba ky ($c_{\text{analytu}} = 10,0 \text{ mg} \cdot \text{d}^{-1}$), dopln no roztokem HCl po rysku. Následn bylo pomocí automatické pipty odebráno 1,0 ml tohoto zásobního roztoku a p evedeno do dal-í 100ml odm rné ba ky, dopln no po rysku roztokem HCl. Tento roztok m l pot ebnou finální koncentraci analytu $100 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}$.

Příprava roztoku NaBH₄ v 0,4% (m/v) NaOH a K₃[Fe(CN)₆]

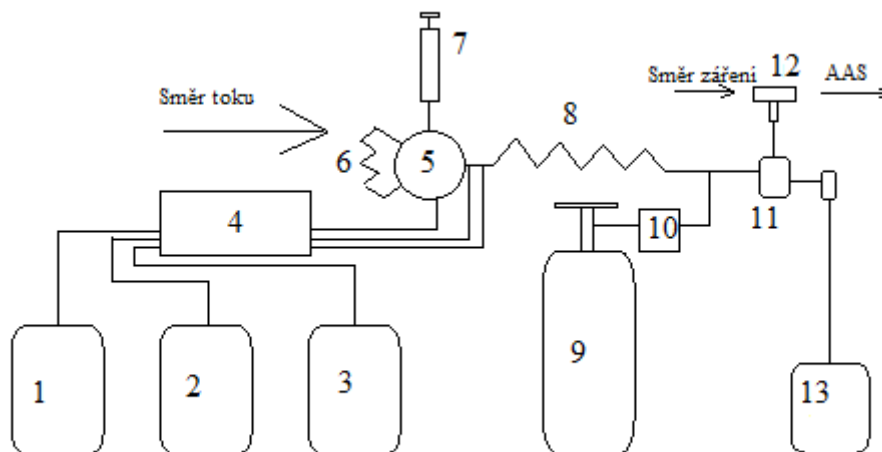
Při přípravě 3% (m/v) redukčního roztoku tetrahydridoboritanu sodného se nejprve navážilo 0,4 g NaOH a kvantitativně převedlo do 100 ml odměrné bačky. Poté bylo naváženo 3,0 g NaBH₄ a kvantitativně přidáno do stejné bačky. Zde byly tyto činidla rozpuštěny a roztok doplněn po rysku deionizovanou vodou.

Pro přípravu 8% (m/v) oxidačního roztoku K₃[Fe(CN)₆] bylo naváženo 20 g tohoto činidla v 100 ml kádince, zde byla látka rozpuštěna deionizovanou vodou a kvantitativně převedena do 250 ml odměrné bačky, která byla doplněna deionizovanou vodou po rysku.

3.4 Experimentální uspořádání metody HG-AAS

Při chemickém generování bylo využito injekční prtokové uspořádání (FIA). U toho způsobu se liší množství analytu. Systémem neustále protéká nosný tok, ovšem analyt se dává pomocí odstičného dávkovacího ventilu. Kohout ventilu má 2 pozice, při jedné se nadává analyt a při druhé je poté analyt tokem zásobních roztoků unášen trubicí do separátorů fází.

Nosný roztok pro dávkování analytu (z edná HCl), NaBH₄ a K₃[Fe(CN)₆] byly přepány jednotlivě pomocí stejné peristaltické pumpy. Hadičky těchto činidel pak byly k sobě napojeny v pořadí: HCl, K₃[Fe(CN)₆], NaBH₄. Hadička nosného toku kyseliny chlorovodíkové byla zavedena k odstičnému ventilu, kde byl dávkován analyt. K hadičce (vývodu z ventilu) pak byl zaveden postupně proud K₃[Fe(CN)₆] a NaBH₄ a následovala reakční cívka, kde roztok reagoval a vznikal příslušný hydrid. Na konci hadičky byl umístěn proud nosného plynu argonu těsně před separátorem fází, kam tento systém nakonec ústil. Zde se nacházely dva výstupy, jeden sloužil jako výstup odpadní kapalné fáze a druhý pro generovaný hydrid (horní část separátoru). Práv tento výstup byl zaveden k vyhřívanému atomizátoru, kde docházelo k detekci analytu pomocí zdroje primárního záření (HCL). K detekci byl použit atomový absorpční spektrometr.



Obr. 3.1: Schéma aparatury p i generování hydridu

1 ó nosný tok (HCl), 2 ó roztok $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, 3 ó roztok NaBH_4 v NaOH , 4 ó peristaltická pumpa, 5 ó –esticestný ventil, 6 ó dávkovací smy ka, 7 ó injek ní st íka ka (pro dávkování analytu), 8 ó reak ní smy ka, 9 ó nosný plyn (argon), 10 ó plynový pr tokom r, 11 ó separátor fází, 12 ó k emenný atomizátor.

3.5 Studium interferencí

P i tomto studiu byla jako základní koncentrace olova zvolena $100 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. K tomuto roztoku analytu, který byl p ipraven do zásoby (ed ný nosným tokem HCl) byl následn p idáván interferent (kation) v pom rech 10:1, 2:1, 1:1, 1:10, 1:100 (analyt : interferent). P ed každým m ením byl nejd íve zm en samotný analyt bez interferentu pro následné porovnání síly interference. Interferenty (anionty) byly p ipravovány v pom rech 1:1, 1:10, 1:100 a 1:1000 (analyt : interferent). Jako interferenty byly zvoleny tyto látky ze svých standardních zásobních roztok : Se, As, Sb, Sn, Bi, Te, Ni, Cu, Zn, Na, Ca, Fe, Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , CH_3COO^- . Pouze dv poslední zmín éné látky byly p ipraveny z jejich solí (NaNO_3 a CH_3COONa). Nap íklad pro p ípravu pom ru 1:100 bylo ze standardního zásobního roztoku interferentu pipetováno 0,1 ml do 10 ml odm rné ba ky a dopln no po rysku vý–e zmín ným roztokem 0,5 M HCl obsahující $100 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ olova. V–echny interferen ní roztoky byly p ipravovány v 10ml odm rných ba kách. M ení byla vždy t íkrát opakována a z výsledných hodnot absorbancí vytvo eny grafy.

3.6 Statistické zpracování výsledků

Při každém měření chemické analýzy se potýkáme s určitou nepřesností. To se může projevit tím, že při opakované analýze stejného vzorku se stejným postupem se mohou výsledně naměřené hodnoty odchylovat, jak od sebe, tak i od skutečně správné hodnoty.

Námi zvolený postup obsahoval vždy 3 opakovaná měření. Z těchto výsledků bylo poté provedeno statistické zpracování, abychom stanovili přesnost a citlivost dané metody. Tato statistika obsahovala následné výpočty:

Medián (\tilde{x}) je střední hodnota naměřených výsledků. Tyto hodnoty se při lichém počtu seřadí za sebou a zvolí se ta prostřední. Při sudém počtu se používá aritmetický průměr, ten se ovšem nepoužívá, když je výsledek pro statistické vyhodnocení méně než 20, proto byl při našich výpočtech zvolen medián.

Odhad směrodatné odchylky (s) se vypočítá:

$$s = k_n \cdot R$$

kde k_n je tabelovaný koeficient a R je rozdíl největší a nejmenší naměřené hodnoty.

Mez detekce (LOD) je nejmenší koncentrace analytu vzorku, kterou lze detekovat a rozlišit tak od šumu, ale nemusí být stanovitelná. Vypočítá se jako trojnásobek šumu základní linie:

$$LOD = 3 \cdot s_{(šum)}$$

Mez stanovitelnosti (LOQ) je nejmenší množství analytu ve vzorku, které může být stanoveno jako exaktní hodnota s předem zadanou nejistotou. Vypočítá se jako desetinásobek šumu základní linie:

$$LOQ = 10 \cdot s_{(šum)}$$

Směrodatná odchylka šumu základní linie byla vypočítána opakovaným měřením (desetkrát měření stejného vzorku o stejné koncentraci) nízké koncentrace stanovovaného analytu olova.

4 Výsledková část a diskuze

Tato část bakalářské práce obsahuje dosažené výsledky v podobě tabulek a grafů. První kapitola se zabývá výsledky a diskuzemi dosaženými při optimalizaci metody. V další kapitole jsou následně popsány výsledky vlivu interferencí při chemickém generování hydridu.

4.1 Optimalizace parametrů

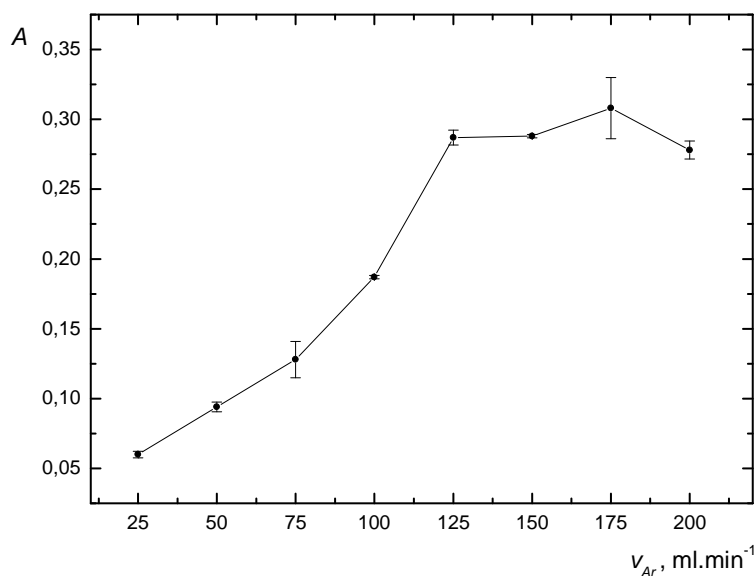
Aby bylo při měření interferencí dosaženo maximální citlivosti stanovení olova, byla provedena optimalizace několika experimentálních parametrů. Jako prvním optimalizovaným parametrem byla průtoková rychlost nosného plynu, kterým byl v tomto případě argon. Dále byla optimalizována koncentrací pracovních roztoků, průtokové rychlosti těchto roztoků, teplota atomizátoru a nakonec objemu dávkovací směsky pro injektování analytu. Pod každým grafem jsou uvedeny podmínky, za kterých byla daná optimalizace prováděna. Není-li uvedeno jinak, byla ve všech optimalizačních experimentech použita vlnová délka koncentrace olova 100 ng mL^{-1} .

Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

Argon plní v aparatu vedlejší funkci. Používá se jako nosný plyn pro usnadnění transportu vznikajícího sloučeniny (plumbaru) do atomizátoru, kde je následně po jeho rozkladu stanovena koncentrace olova. Díky jeho inertnosti patří k jednomu z nejpoužívanějších nosných plynů. Optimální podmínky byly měřeny od rychlosti průtoku 25 mL min^{-1} až po 200 mL min^{-1} s krokem po 25 mL min^{-1} . Výsledná optimalizační závislost je znázorněna na Obr. 4.1.

Z optimalizačního grafu je patrné, že s rostoucí průtokovou rychlostí nosného plynu dochází k pozvolnému růstu absorpčního signálu až k hodnotě 120 mL min^{-1} , kde je dále pozorováno mírné plato s nevýrazným maximem při průtokové rychlosti 175 mL min^{-1} . Tato nejvyšší dosažená hodnota byla dále použita jako optimální pro všechny další optimalizační experimenty. Nízké signály při nízkých hodnotách průtokové rychlosti nosného plynu si lze vysvětlit pomalým transportem hydridu olova do atomizátoru, při němž může docházet k jeho rozkladu a případné sorpci na površích aparatury. Po dosažení

maxima pak další zvýšení signálu vede jen k naed ní volných atom olova v k emenné trubici a urychlení jejich transportu mimo optickou osu spektrometru.



Obr. 4.1: Optimalizace pr tokové rychlosti nosného plynu

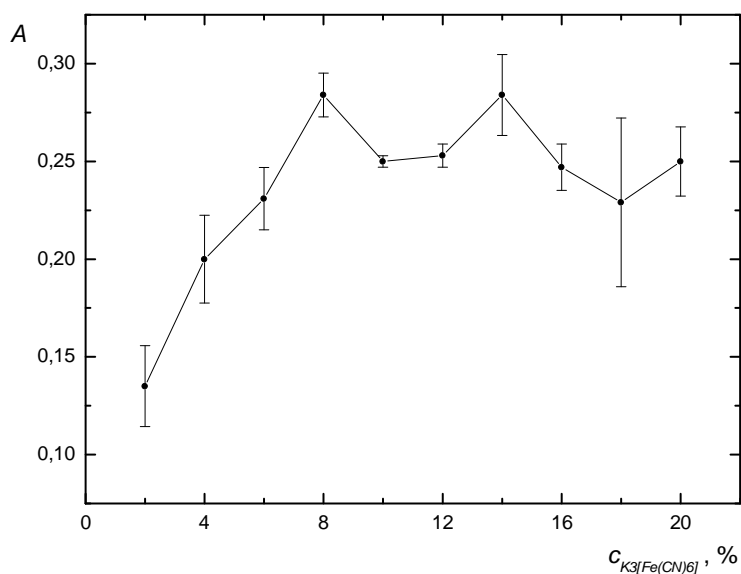
$$c_{Pb} = 100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}, c_{Fe} = 10 \%, c_{HCl} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}, c_{NaBH_4} = 3,0 \%,$$

$$v_{HCl/NaBH_4} = 3,0 \text{ ml min}^{-1} / 1,0 \text{ ml min}^{-1}, t_{atom} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Optimalizace koncentrace pracovních roztok

Dalším d lefitým krokem bylo optimalizovat koncentrace poufřivaných roztok . $K_3[Fe(CN)_6]$ je zodpov dný za razantní zvýšení signálu p i chemickém generování hydrid olova. Koncentrace této látky byla volena od 2 po 20 % její hmotnostní koncentrace v roztoku s postupným krokem po 2 %. Optimaliza ní závislost je zobrazena na Obr. 4.2.

Z optimaliza ního grafu je patrné, že absorp ní signál s rostoucí koncentrací hexakyanofeelfitanu nejd íve postupn vzr stal afl k 8 %. Podobné hodnoty bylo nam eno také p i 14 %. Z po átku byla pro m ení optimaliza ních experiment poufřívána koncentrace 14 %. Pro m ení interferencí byl jifl poufříván 8% roztok, hlavn z hlediska men-í spot eby hexakyanofeelfitanu.

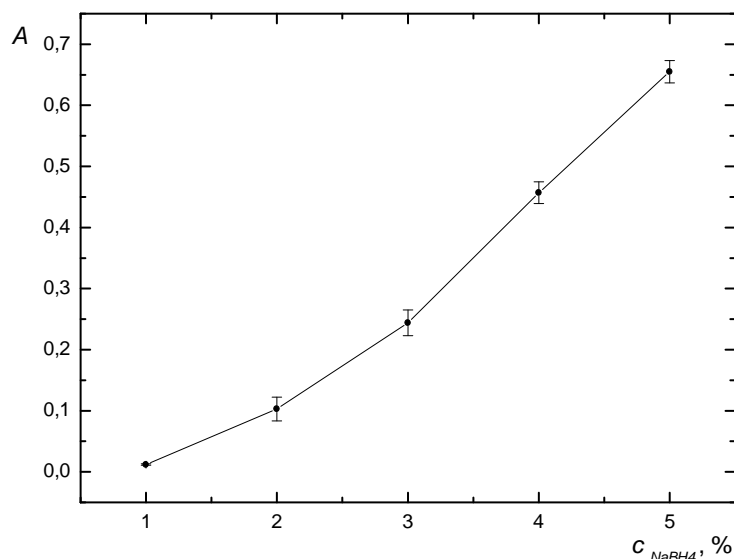


Obr. 4.2: Optimalizace koncentrace hexakyanofeazitánu draselného

$$c_{Pb} = 100 \text{ g d}^{\delta 1}, c_{HCl} = 0,5 \text{ mol d m}^{\delta 3}, c_{NaBH_4} = 3 \%, v_{HCl/NaBH_4} = 3,0 \text{ ml a min}^{-1} / 1,0 \text{ ml a min}^{\delta 1},$$

$$t_{atom} = 950 \text{ }^{\circ}\text{C}, v_{Ar} = 175 \text{ ml a min}^{-1}$$

Dále byla optimalizována koncentrace redukčního činidla (Obr. 4.3).



Obr. 4.3: Optimalizace koncentrace tetrahydridoboritanu draselného

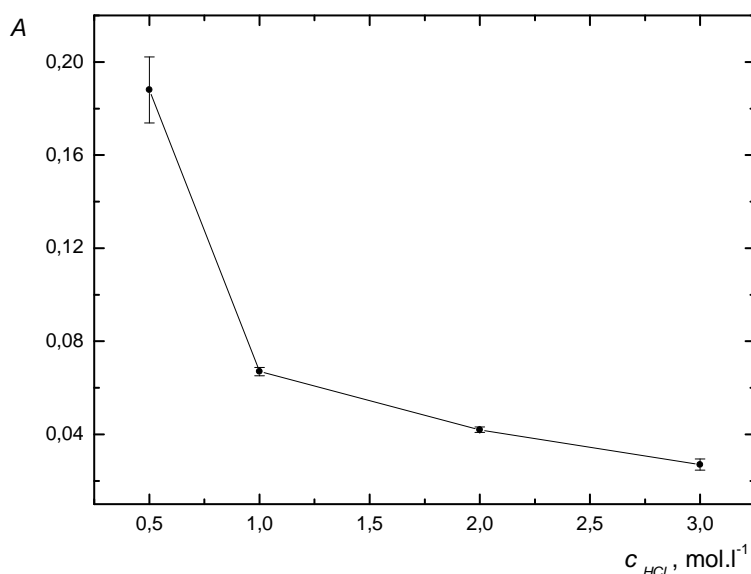
$$c_{Pb} = 100 \text{ g d}^{\delta 1}, c_{HCl} = 0,5 \text{ mol d m}^{\delta 3}, c_{Fe} = 14 \%, v_{HCl/NaBH_4} = 3,0 \text{ ml a min}^{-1} / 1,0 \text{ ml a min}^{\delta 1},$$

$$t_{atom} = 950 \text{ }^{\circ}\text{C}, v_{Ar} = 175 \text{ ml a min}^{-1}$$

Tetrahydridoboritan sodný je hlavním činidlem zodpovědným za tvorbu hydridů. Při reakci nese funkci redukčního činidla. Množství bylo od 1 po 5% hmotnostní koncentrací s postupným krokem po 1%. Optimalizační graf je vynesena na Obr. 4.3.

Na optimalizačním grafu je pozorovatelné postupné zvyšování absorpčního signálu přímo úměrně se zvyšující se koncentrací tohoto činidla v roztoku. Nejvyšší signál je tedy naměřen při 5% koncentraci NaBH₄. Při takto vysoké koncentraci ovšem docházelo k příliš bouřlivé reakci uvnitř poufitých hadiček. Spoje hadiček tento nápor tlaku nevydržely a vznikající roztok často unikal z aparatury. Proto pro další experimentální měření byla dále používána 3% koncentrace, a to i s ohledem na prodejní cenu tohoto činidla.

Kyselina chlorovodíková funguje v systému jako nosný tok pro dávkování analytu. Její optimální experimentální hodnota byla měněna od její koncentrace 0,5 po 3,0 mol·l⁻¹ a to s krokem po 0,5 mol·l⁻¹. Optimalizační graf je vynesena na Obr. 4.4.



Obr. 4.4: Optimalizace koncentrace kyseliny chlorovodíkové

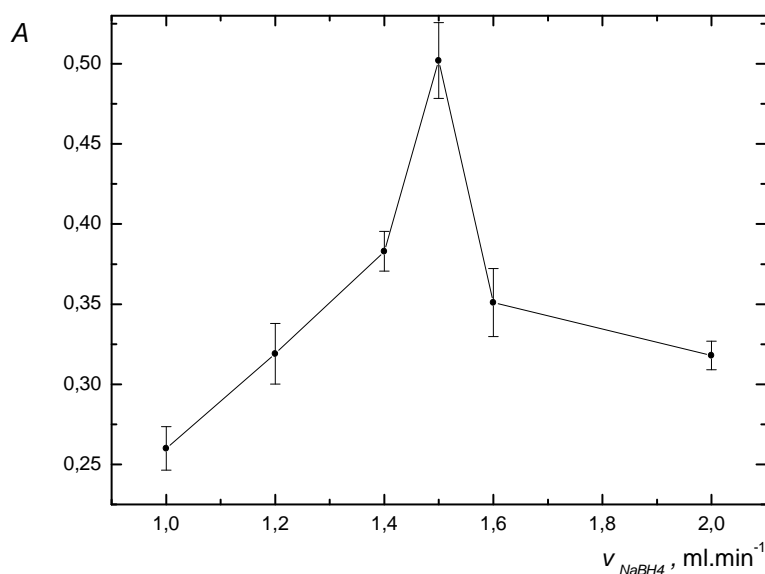
$$c_{Pb} = 100 \text{ g} \cdot \text{d}^{-1}, c_{NaBH_4} = 3 \%, c_{Fe} = 14 \%, v_{HCl/NaBH_4} = 3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} / 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1},$$

$$t_{atom} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}, v_{Ar} = 175 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$$

U naměřeného grafu je patrné, že maxima absorpčního signálu bylo dosaženo při 0,5 mol·l⁻¹. S rostoucí koncentrací kyseliny chlorovodíkové pak klesá absorpční signál. Kyselější prostředí má tedy zřejmě nižší schopnost tvorby hydridu vzhledem k vysokému vývoji vodíku, a to má pak za následek nízký absorpční signál. Koncentrace HCl 0,5 mol·l⁻¹ byla používána i v dalších experimentálních měřeních.

Optimalizace pr tokové rychlosti pracovních roztok

Byl zvolen takový vnitřní průměr hadičky, aby pr toková rychlost roztoku HCl byla třikrát větší než rychlost NaBH_4 a $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Nejprve byla provedena optimalizace peristaltické pumpy. Po dobu 30 sekund byla pumpa zapnuta. Odměřený objem, který pumpa odsála, byl měřen na 1 minutu a pumpa nastavena, aby vepřala správnou pr tokovou rychlostí objem kapalin. Při nastavení pr tokové rychlosti $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ na peristaltické pumpě byla pr toková rychlost roztoku HCl $3,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a složky NaBH_4 a $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Pr toková rychlost pracovních roztoků byla měněna od $1,0$ do $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ s postupným krokem po $0,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Vyšší pr toková rychlost pracovních roztoků nebyla optimalizována kvůli stabilitě spojů hadiček u použité aparatury. Výsledný optimalizační graf je znázorněn na Obr. 4.5.



Obr. 4.5: Optimalizace pr tokové rychlosti pracovních roztoků

$$c_{\text{Pb}} = 100 \text{ } \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}, c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, c_{\text{NaBH}_4} = 3 \%, c_{\text{Fe}} = 14 \%, t_{\text{atom}} = 950 \text{ } ^\circ\text{C},$$

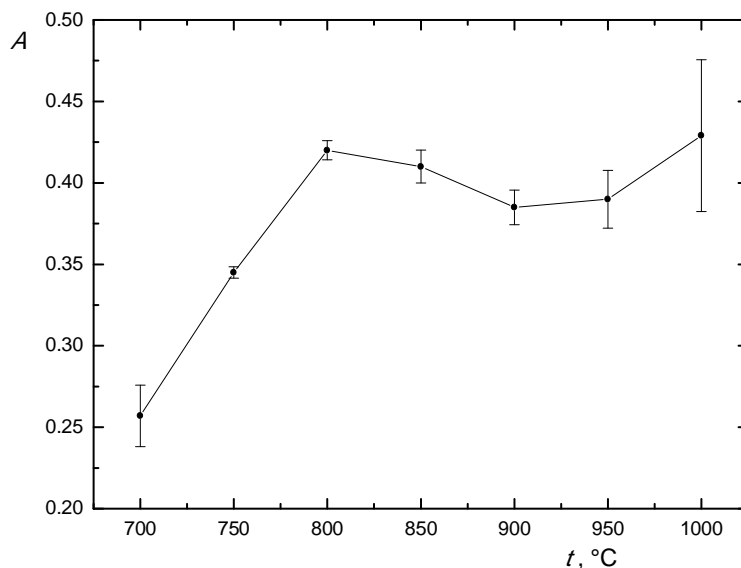
$$v_{\text{Ar}} = 175 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$$

Z grafu je patrné, že nejvyšší s rostoucí pr tokovou rychlostí absorpční signál stoupal až po hodnotu $1,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Následně při vyšších pr tokových rychlostech dochází ke strmému poklesu signálu. Pro další optimalizační měření byla zvolena pr toková rychlost $1,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Optimalizace teploty vyhřívání atomizátoru

Hlavní funkcí použitého atomizátoru je vytvoření vhodného prostředí pro detekci

atom olova. Optimální nastavení teploty vyhívání atomizátoru bylo měno postupn od 1000 po 700 °C s postupným krokem po 50 °C. Optimaliza ní závislost je znázorn na Obr. 4.6.



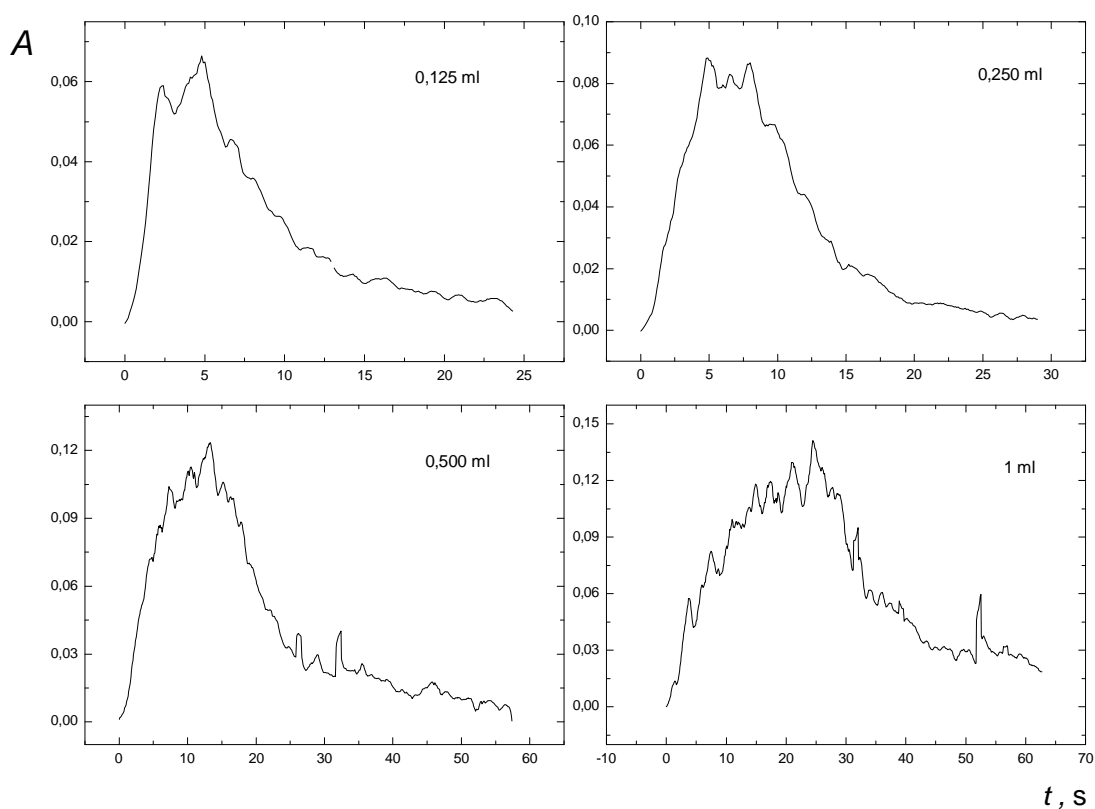
Obr. 4.6: Optimalizace teploty vyhívání atomizátoru

$$c_{Pb} = 100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}, c_{HCl} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}, c_{NaBH_4} = 3 \%, c_{Fe} = 14 \%, \\ v_{HCl/NaBH_4} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}/1,0 \text{ ml min}^{-1}, v_{Ar} = 175 \text{ ml min}^{-1}$$

Z Obr. 4.6 je zřejmé, že nejdive se postupným zvyšováním teploty atomizátoru razantně zvyšoval absorpční signál až k maximum při teplotě 800°C. Následně byl zaznamenán mírný pokles signálu a další nárůst k převodní hodnotě až při teplotě 1000°C. Z grafu vyplývá, že nejvíce vhodná teplota by měla být při 800°C, protože při 1000°C má měření vysokou odchylku. Navzdory výše uvedeným poznatkům byla vybrána optimální teplota 950°C, kde analyzovaný pík byl nejlépe reprodukovatelný a měřitelný. Takto zvolená teplota byla používána u dalších optimalizačních měření.

Optimalizace objemu dávkovací směsky

Při této optimalizaci byl postupně měněn dávkovací objem analytu uesticestného dávkovacího ventilu. Výsledné optimalizační grafy jsou vyneseny k porovnání na Obr. 4.7.



Obr. 4.7: Optimalizace objemu dávkovací smyky

$$c_{Pb} = 50 \text{ } \mu\text{gdl}^{-1}, c_{HCl} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c_{NaBH_4} = 3 \%, c_{Fe} = 14 \%, \\ v_{HCl/NaBH_4} = 3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} / 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, t_{atom} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}, v_{Ar} = 175 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$$

Z optimalizačních grafů je patrné, že s použitím v tab. 4.1 objemu byl naměřen i vyšší absorpční signál, ovšem také byla zvýšena doba měření jedné dávky analytu. Proto pro další měření v interferenční studii byl zvolen objem 0,250 ml.

4.1.1 Optimální parametry

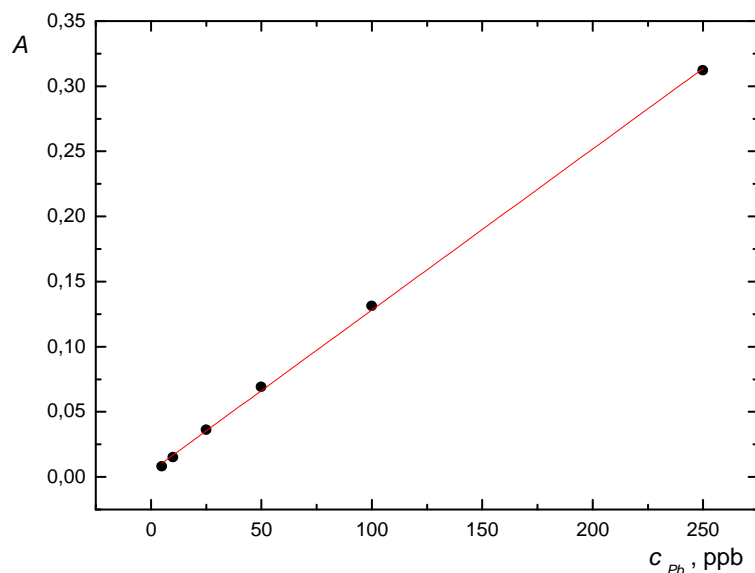
V Tab. 4.1 jsou přehledně shrnuty jednotlivé optimální hodnoty optimalizovaných experimentálních parametrů.

Tab. 4.1 Optimální parametry p i stanovení olova metodou HG-AAS

Parametry	Hodnoty
Koncentrace NaBH_4	3,0 %
Koncentrace $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	8,0 %
Koncentrace HCl	$0,5 \text{ mol l}^{-1}$
Koncentrace NaOH	0,4 %
Pr toková rychlost $\text{NaBH}_4 / \text{HCl}$	$1,5 / 4,5 \text{ ml min}^{-1}$
Pr toková rychlost nosného plynu	175 ml min^{-1}
Teplota	$950 \text{ }^\circ\text{C}$
Dávkovaný objem vzorku	250 l
Pr toková rychlost $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	$1,5 \text{ ml min}^{-1}$
Délka reak ní cívky	0,75 m

4.2 Kalibrační závislost

V dalším kroku byla za optimálních podmínek získaných vý-e zm ěna kalibra ní závislost absorbance na koncentraci olova pro chemické generování hydridu tohoto prvku. Koncentrace olova byla m ěna v rozmezí $5,0$ ó $250 \text{ } \mu\text{g dl}^{-1}$, Získaná závislost je zobrazena na Obr. 4.8.

**Obr. 4.8:** Kalibra ní závislost absorbance na koncentraci olova

$$c_{Pb} = 50 \text{ } \mu\text{g dl}^{-1}, c_{HCl} = 0,5 \text{ mol dl}^{-3}, c_{NaBH_4} = 3 \%, c_{Fe} = 14 \%, \\ v_{HCl/NaBH_4} = 3,0 \text{ ml min}^{-1} / 1,0 \text{ ml min}^{-1}, t_{atom} = 950 \text{ }^\circ\text{C}, v_{Ar} = 175 \text{ ml min}^{-1}$$

4.2.1 Základní charakteristiky stanovení olova pomocí HG-AAS

Z těchto i dalších naměřených a vypočítaných hodnot byla sestrojena Tab. 4.2, kde mez stanovitelnosti byla vypočítána jako desetinásobek a mez detekce jako trojnásobek směrodatné odchylky desetkrát opakovaného měření s určitou koncentrací vydaná směrnici vygenerovanou z kalibrační závislosti. Opakovatelnost byla vypočítána jako směrodatná relativní odchylka desetkrát opakovaného měření o stejné koncentraci.

Tab 4.2 Základní charakteristiky stanovení olova u HG-AAS

Charakteristika	Pb
Mez detekce (3σ) [$\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$]	3,13
Mez stanovitelnosti (3σ) [$\mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$]	10,4
Citlivost [$\text{l}^\circ\text{g}^{-1}$]	0,0012
Opakovatelnost [%]	6,49*
Korelační koeficient	0,9996

*pro $25 \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$

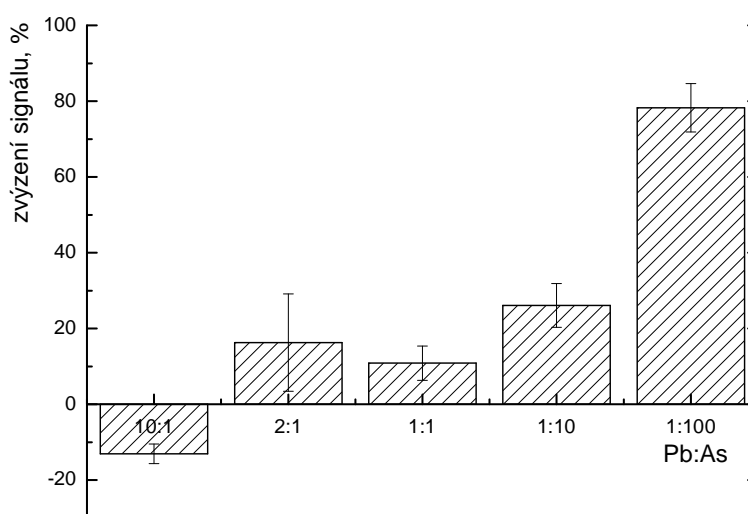
4.3 Studie interferencí

Mezi významné interferenty ovlivňující stanovení olova při metodě HG-AAS, kdy vzniká plynný hydrid (plumban) patří hlavně hydridotvorné prvky. U nich se předpokládají významné interference jak v kapalně, tak i v plynné fázi. Dále byly pro tuto studii zvoleny jiné běžně používané kationty a anionty. Všechny výsledky jsou v této kapitole graficky znázorněny a popsány. Každá z těchto grafických závislostí vyjadřuje míru potlačení signálu vyjádřenou v procentech ve vztahu k původní hodnotě (absorpčnímu signálu) získanou pro stejný roztok olova bez přítomnosti interferující látky. Není-li uvedeno jinak, záporné hodnoty v grafických závislostech znamenají, že signál byl interferentem potlačen, kladné hodnoty pak znamenají navýšení pozorovaného signálu oproti původní hodnotě. Ve všech případech byla použita stejná koncentrace olova v roztoku, a to $100 \mu\text{g}\cdot\text{d}^{-1}$.

4.3.1 Arsen

Arsen jako zástupce jednoho z hydridotvorných prvků patří mezi významné interferenty. Interferenční závislost vlivu arsenu při chemickém generování olova je znázorněna na Obr. 4.9. Nejvýšší interference je zaznamenána při vysoké koncentraci arsenu. Při stonásobně vyšší koncentraci arsenu ($10 \text{ mg}\cdot\text{d}^{-1}$) oproti koncentraci olova

v roztoku zvyšuje absorpční signál téměř o 80%. Pro běžně naměřené závislosti je zcela odlišný od závislostí, které jsou běžně zjišťovány pro vzájemné interference běžných hydridotvorných prvků jako arsen, antimon nebo selen. U nich bylo vždy pozorováno s rostoucí koncentrací interferentu postupně rostoucí potlačení signálu. Zde je patrné nejprve mírné potlačení, následně výrazné zvýšení signálu. Vysvětlení této skutečnosti není zcela jednoduché. Lze předpokládat změnu podmínek při tvorbě taveniny hydridu olova a nelze vyloučit ani interference v plynné fázi při atomizaci.



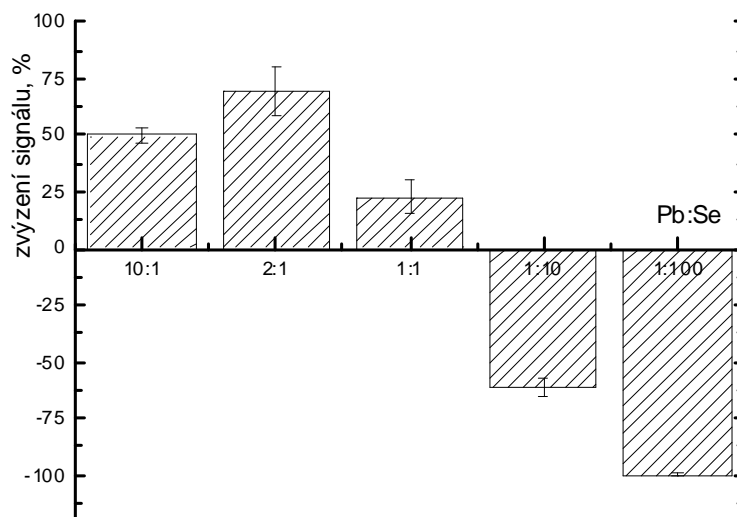
Obr. 4.9: Vliv arsenu na chemické generování hydridu olova

$$c_{\text{Pb}} = 100 \text{ } \mu\text{g dl}^{-1}, c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol dl}^{-3}, c_{\text{NaBH}_4} = 3,0 \text{ } \%, c_{\text{Fe}} = 8,0 \text{ } \%, v_{\text{HCl/NaBH}_4} = 3,0 \text{ ml min}^{-1} / 1,0 \text{ ml min}^{-1}, t_{\text{atom}} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}, v_{\text{Ar}} = 175 \text{ ml min}^{-1}$$

4.3.2 Selen

Dalším z významných hydridotvorných prvků je selen. Ten patří k možná nejvýraznějším a nejzajímavějším interferentům v rámci této práce. Při chemickém generování soutěží s olovem o redukční činidlo, což způsobuje razantní změnu signálu. U selenu se ovšem musí počítat také i s interferencemi v plynné fázi. Na Obr. 4.10 je vidět, že selen při poměru 2:1 (Pb:Se), v tomto případě zvýšil signál při chemickém generování. To hlavně v poměru 2:1 (Pb:Se), v tomto případě zvýšil signál přibližně o 70%. Zajímavostí ovšem je, že při vyšších koncentracích se choval opačně. A to například, že při poměru 1:100 k olovu byl signál silně potlačen a téměř nerozeznán od úrovně základní linie. Navýšení

signálu lze opticky zvyšovat různými vlivy popsanými výše. Následné potlačení signálu při vyšších koncentracích interferentu souvisí pravděpodobně s kompeticí při tvorbě tukové sloučeniny.



Obr. 4.10: Vliv selenu na chemické generování hydridu olova

$$c_{\text{Pb}} = 100 \text{ } \mu\text{g d}^{-1}, c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol d m}^{-3}, c_{\text{NaBH}_4} = 3,0 \%, c_{\text{Fe}} = 8,0 \%, v_{\text{HCl/NaBH}_4} = 3,0 \text{ ml min}^{-1} / 1,0 \text{ ml min}^{-1}, t_{\text{atom}} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}, v_{\text{Ar}} = 175 \text{ ml min}^{-1}$$

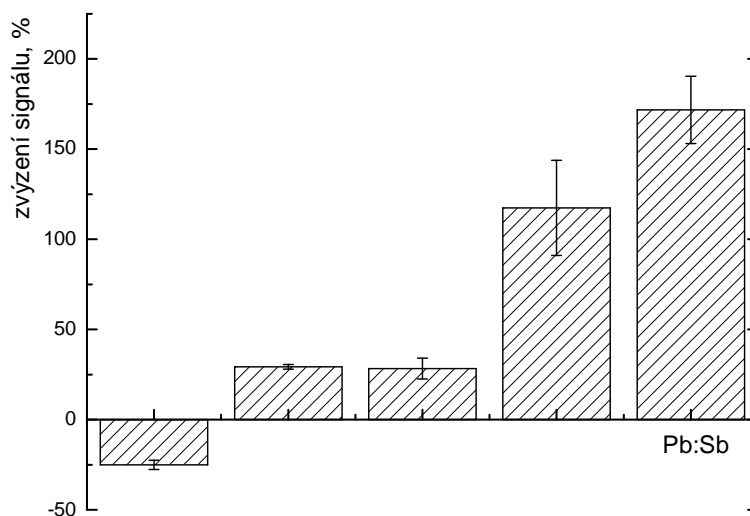
4.3.3 Antimon

Antimon (hydridotvorný prvek) byl další volbou pro studii interferencí při stanovení olova metodou chemického generování hydridu. Na Obr. 4.11 je zřejmé, že jeho chování je totožné jako v případě arsenu, ovlivnění signálu je však výraznější. Narůstající poměr antimonu tedy razantně zvyšuje stanovený signál téměř o 175% (poměr 1:100 / Pb:Sb) pro vodnatý roztok samotného analytu olova. To, že se bude antimon chovat obdobně, jako arsen, bylo předpokládáno. Antimon se totiž nachází ve stejné skupině periodické soustavy prvků jako arsen.

4.3.4 Cín

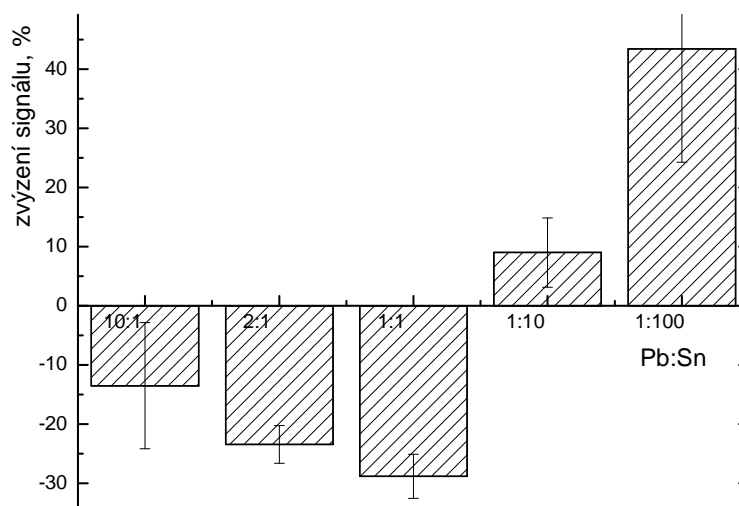
Cín je dalším z prvků, který se značí svou schopností tvořit hydridy. Bylo předpokládáno, že by se měl zapíjet o nejvýraznější vlivy ze všech studovaných prvků, hlavně kvůli jeho podobným vlastnostem vzhledem k olovu. Tento předpoklad ovšem

nebyl potvrzen.



Obr. 4.11: Vliv antimonu na chemické generování hydridu olova

$c_{\text{Pb}} = 100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, $c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{NaBH}_4} = 3,0 \%$, $c_{\text{Fe}} = 8,0 \%$, $v_{\text{HCl/NaBH}_4} = 3,0 \text{ ml min}^{-1} / 1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$, $v_{\text{Ar}} = 175 \text{ ml min}^{-1}$



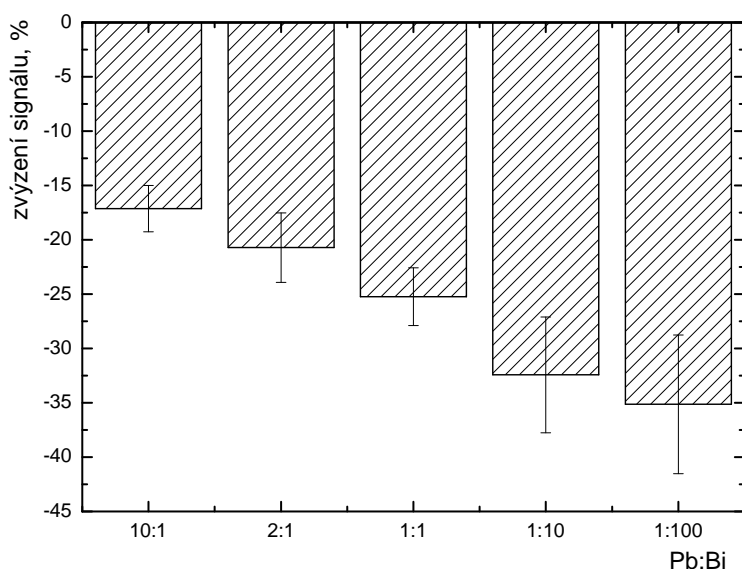
Obr. 4.12: Vliv cínu na chemické generování hydridu olova

$c_{\text{Pb}} = 100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, $c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{NaBH}_4} = 3,0 \%$, $c_{\text{Fe}} = 8,0 \%$, $v_{\text{HCl/NaBH}_4} = 3,0 \text{ ml min}^{-1} / 1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$, $v_{\text{Ar}} = 175 \text{ ml min}^{-1}$

Na Obr. 4.12 je zřejmé potlačení absorpčního signálu při nízkých koncentracích cínu. Při poměru 1:1 (Pb:Sn) cínu nejvíce potlačuje absorpční signál stanoveného olova až o 30 %. Ovšem zvýšením koncentrace cínu v analyzovaném roztoku byl signál rapidně zvýšen - při poměru 1:100 (Pb:Sn) o více než 40 %.

4.3.5 Bismut

U bismutu bylo předpokládáno obdobné chování interferencí jako u arsenu nebo antimonu. Při ekvapičním ovšem naopak je, že bismut nejenže se nechoval jako dva zmíněné prvky, ale se svým interferenčním chováním se zcela odlišuje od ostatních zkoumaných látek. Ve všech případech totiž znatelně potlačuje signál p vodní naměřeného analytu olova, a to od 17 po asi 35 %. Takto naměřené výsledky se dají srovnat pouze s octanovými anionty na Obr. 4.17. Potlačení signálu lze zvodnit kompetitivní reakcí při tvorbě t kové sloučeniny.



Obr. 4.13: Vliv bismutu na chemické generování hydridu olova

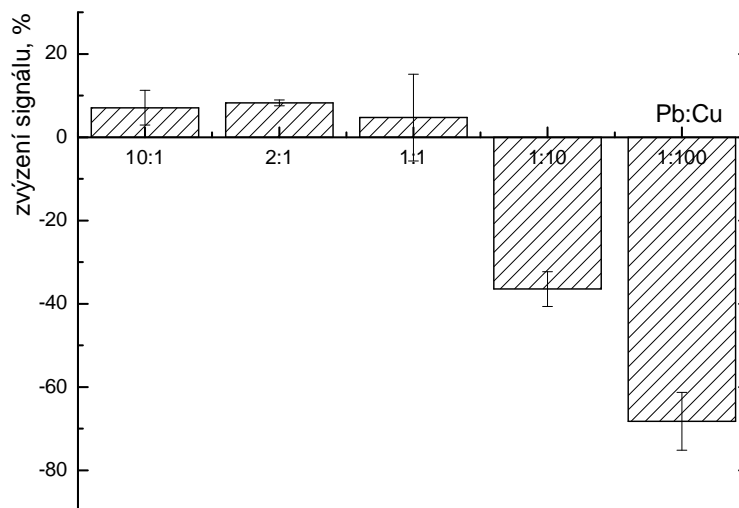
$$c_{\text{Pb}} = 100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{d}^{-1}, c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{d}^{-3}, c_{\text{NaBH}_4} = 3,0 \%, c_{\text{Fe}} = 8,0 \%, v_{\text{HCl/NaBH}_4} = 3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} / 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, t_{\text{atom}} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}, v_{\text{Ar}} = 175 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$$

4.3.6 Nikl

U niklu se nedalo předpokládat, jak ovlivní stanovení olova při metodě generování hydridu olova. Jakožto zástupce předechodných kovů totiž nepatří nikl mezi typické hydridotvorné prvky. Z výsledků na Obr. 4.13 je zřejmé, že se neadává mezi tak významné interferující látky, jako předechodlé prvky. Zvýšení signálu např. o 7 % (jako tomu je v případě poměru Pb:Ni 10:1) znamenalo zvýšení absorbance přibližně o 0,007 absorbančních jednotek. Jelikož z charakteristik metody je zřejmé, že opakovatelnost činí 6,49 %, nedá se říci, že by nikl ovlivňoval stanovení olova při chemickém generování hydridu. Naměřené rozdíly jsou srovnatelné s rozdíly naměřenými při analýze samotného roztoku Pb.

4.3.7 Měď

Měď je zástupcem dalším předechodného kovu periodické tabulky prvků. U tohoto prvku bylo předekvapením, že jeho interferenční vliv je srovnatelný se zkoumanými prvky VI. A skupiny periodické tabulky - tedy selenem. Získaná závislost je ale hlavně tímto ovlivněna se závislostí naměřenou pro tellur.



Obr. 4.14: Vliv poměru na chemické generování hydridu olova

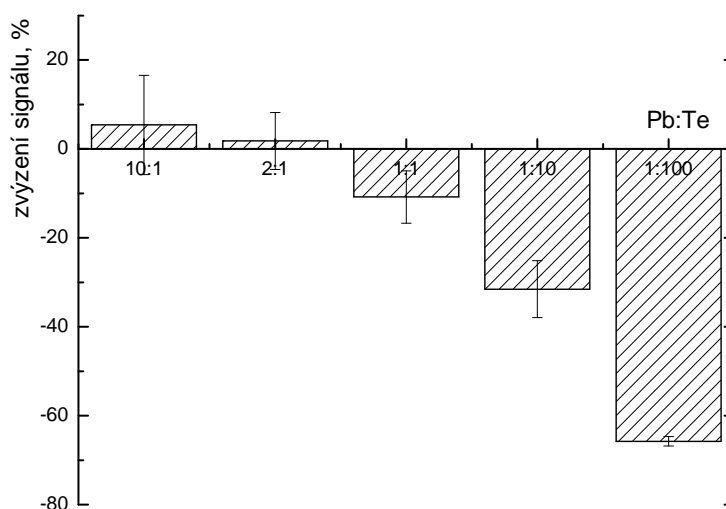
$$c_{\text{Pb}} = 100 \text{ g d}^{-1}, c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol d m}^{-3}, c_{\text{NaBH}_4} = 3,0 \%, c_{\text{Fe}} = 8,0 \%, v_{\text{HCl/NaBH}_4} = 3,0 \text{ ml min}^{-1} / 1,0 \text{ ml min}^{-1}, t_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}, v_{\text{Ar}} = 175 \text{ ml min}^{-1}$$

Selen je ovšem po řád znatelně významnější interferent, jelikož při nízkých koncentracích není signál natolik zvýšen. Při vysokých koncentracích mědi je sice signál

potlačení téměř o 70 % pro vodní hodnoty měrného olova, to je ovšem stále nesrovnatelně nižší potlačení, nežli v případě selenu, který je v tomto případě skoro 100%. Zásadní rozdíl mezi oběma interferenty spoívá v mechanismu ovlivnění signálu. U mědi se obecně předpokládá její katalytický úinek. Během rozkladu borohydridu v kyselém prostředí dochází k redukci mědi (přítomné jako mědnaté ionty) na elementární měď, která tvoří mikroskopické pevné částice, na nichž dochází k rozkladu vznikajícího málo stabilního hydridu olova. S rostoucí koncentrací tohoto interferentu dochází k rostoucímu potlačení signálu olova.

4.3.8 Tellur

U telluru bylo předpokládáno chování podobné významnému interferentu selenu, nakonec ovšem nejvýše podobnosti v interferenčním chování jdou ruku v ruce s mědí. Postupným nárůstem koncentrace telluru oproti olovu ve zkoumaném roztoku je signál znatelně potlačen o hodnotu přesahující až 65%. Princip tohoto potlačení ale vysvětlován podobně jako u selenu.



Obr. 4.15: Vliv telluru na chemické generování hydridu olova

$$c_{\text{Pb}} = 100 \text{ } \mu\text{gd}^{-1}, c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c_{\text{NaBH}_4} = 3,0 \text{ } \%, c_{\text{Fe}} = 8,0 \text{ } \%, v_{\text{HCl/NaBH}_4} = 3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} / 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, t_{\text{atom}} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}, v_{\text{Ar}} = 175 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$$

4.3.9 Zinek

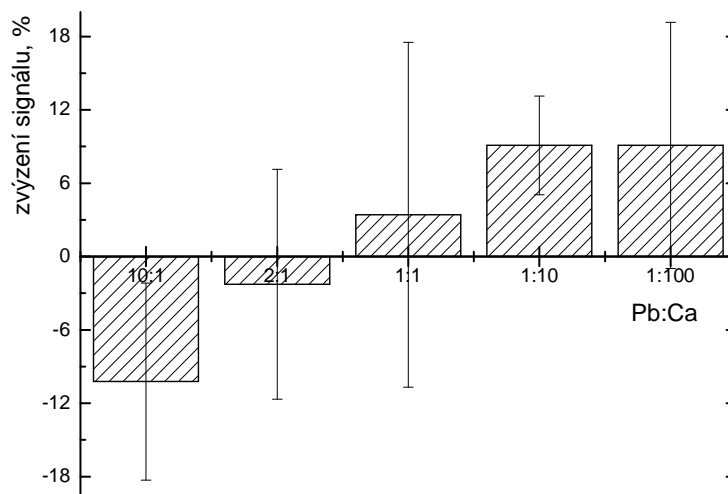
Zinek se řadí do skupiny p-echodných kovů, které byly v této studii testovány. Svými naměřenými výsledky se nedá porovnat s předchozími interferenty. Ovlivnění stanovení olova pouze v poměrech 10:1 a 1:100 (Pb:Zn), při ostatních poměrech byl jeho interferenční vliv zanedbatelný a i při uvedených poměrech bylo ovlivnění do 10 %.

4.3.10 Sodík

U sodíku, kationtu obsaženého ve velké většině solí a hlavně v používaném tetrahydridoboritanu, bylo předpokládáno, že by neměl žádný interferenční vliv na stanovení olova. To však nebylo zcela potvrzeno. Především při jeho nízké koncentraci bylo pozorováno mírné navýšení signálu. Důležitě je však zdůraznit, že sodné kationty obsahoval i při například zmíněný tetrahydridoboritan, a tím pádem zmíněné poměry jsou spíše uvedeny jako poměr olova s předaným množstvím sodných kationtů.

4.3.11 Vápník

Vápník je jeden z nejvýznamnějších kovů alkalických zemin. Ve vodě společně s hořčíkem způsobuje pevnou tvrdost vody. Předpokládalo se, že nebude mít žádný vliv na stanovení olova chemickými generováními hydridu.



Obr. 4.16: Vliv vápníku na chemické generování hydridu olova

$$c_{\text{Pb}} = 100 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}, c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c_{\text{NaBH}_4} = 3,0 \%, c_{\text{Fe}} = 8,0 \%, v_{\text{HCl/NaBH}_4} = 3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1} / 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, t_{\text{atom}} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}, v_{\text{Ar}} = 175 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$$

Na Obr. 4.16 je vidět, že interference nepesaáhla v fládném pípad 10 %, a tak se dají vápenaté ionty vyhodnotit jako mén významné interferující látky.

4.3.12 Železo

Ionty železa, stejn jako u jífl píede-lého vápníku, se hojn vyskytují v zemské k e, organismech a ve vodách. Proto bylo nezbytné zjistit, zda železo neovlivuje stanovování olova. Z nam ených výsledk bylo patrné, že železo nepat í mezi interferenty, které by takovou analýzu ovliv ovaly.

4.3.13 Chloridy

Chloridy pat í k nej ast jí analyzovaným aniont m v analytických firmách. Bylo velmi d ležitá zjistit, zda budou mít anionty ur itý vliv pí interferen ní studii. P edpokládalo se ov-em, že by k interferenci nem lo tém v bec dojít. P edpoklady byly následn potvrzeny. Chloridy nepat í mezi interferen ní látky ovliv ující dosažený signál pí generování hydridu olova.

4.3.14 Sířany

Sířany taktéfl pat í mezi jedny z nejvíce stanovovaných aniont v analytických laborato ích. Stejn tak, jako u chlorid , bylo p edpokládáno, že sířany nebudou mít ur itý vliv na stanovení olova oproti píede-lým hydridotvorným prvkm. Sířany opravdu mezi významné interferenty nepat í, cožl potvrdily provedené experimenty.

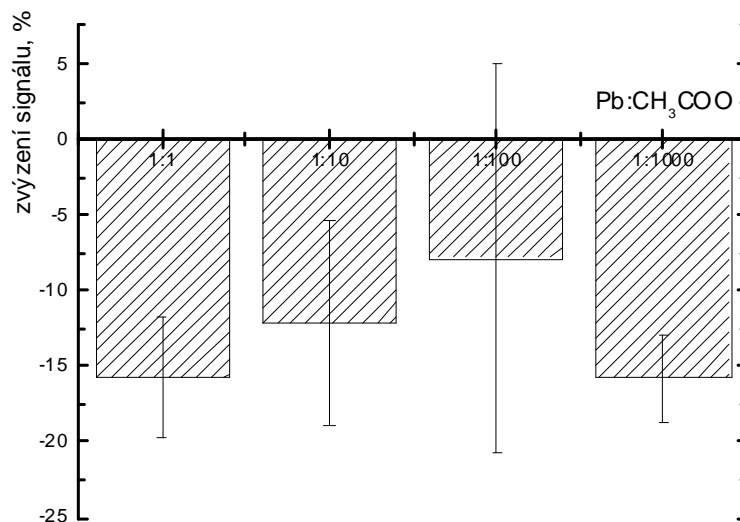
4.3.16 Dusičnany

Dusi nany jífl byly asto testovány v mnoha interferen ních studiích. ada standardních roztok je rozpu-t na zejména v kyselin dusi né, proto se p edpokládalo, že by dusi nany nem ly mít tém fládný vliv na analýzu olova. Toto tvrzení se následn potvrdilo. Pouze pí koncentraci dusi nan 10 mgd⁻¹ bylo pozorováno mírné navý-ení signálu o píblífl deset procent. V nífl-ích koncentracích se vliv dusi nan projevoval jen velmi málo. Získané údaje byly tém nepatrné píede-ím v rámci sm rodatné odchylky m ení.

4.3.15 Octanové anionty

Octanové anionty se nacházejí píede-ím v organismech, hlavn v rostlinách. Proto byl vybrán, jako flto zástupce jednodu-í organické molekuly pro vliv interference na

generování olova. Na Obr. 4.17 je z výsledků vidět, že octanové anionty se mohou aditivně působit mezi slabšími interferenty, když potlačí signál o 8 až 16 % pro vodní samotný analyt olova.



Obr. 4.17: Vliv octanového aniontu na chemické generování hydridu olova
 $c_{\text{Pb}} = 100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$, $c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{NaBH}_4} = 3,0 \%$, $c_{\text{Fe}} = 8,0 \%$, $v_{\text{HCl/NaBH}_4} = 3,0 \text{ ml min}^{-1} / 1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$, $v_{\text{Ar}} = 175 \text{ ml min}^{-1}$

5 Závěr

V této bakalářské práci byly pozorovány rušivé vlivy vybraných prvků a látek při chemickém generování hydridu olova s detekcí AAS s kometickým atomizátorem. Všechny experimenty byly prováděny v režimu proudkové injekční analýzy.

Jako možné interferenty byly vybrány arsen, selen, antimon, cín, nikl, bismut, mangan, tellur, zinek, sodík, vápník, železo, chloridy, sírany, dusičnany a nakonec octanové anionty.

Nejdříve byla provedena optimalizace několika důležitých parametrů, pro optimální odezvu přístroje při měření. Byla sestavena kalibrační závislost a určeny základní charakteristiky metody - mez detekce ($3,13 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$) a citlivost ($0,0012 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$). Následně byly připraveny interferenty v různých koncentracích v závislé koncentraci $100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ olova.

Nejtíživý vliv byl zjištěn u hydridotvorných prvků a to hlavně u selenu, který významně zvyšoval signál při nízkých koncentracích. Při vysokých koncentracích naopak signál výrazně potlačoval a to téměř o celých 100 %. Mezi další významné interferenty byly zařazeny bismut, který signál potlačoval, tellur a mangan. Ty potlačovaly signál přibližně o 65 % při jejich vysoké koncentraci ve zkoumaném roztoku. Silný rušivý vliv byl zaznamenán u arsenu a hlavně antimonu, ten při vysoké koncentraci zvyšoval signál přibližně o 175% pro vodnatelné hodnoty samotného analytu olova.

Ze zástupců přechodných prvků se mezi neinterferující látky zařadil nikl a zinek. V podstatě nulová interference byla zaznamenána při nízké koncentraci sodných iontů.

Předpokládané minimální interferující vlivy byly potvrzeny u dusičnanů, chloridů a síranů. Tyto látky nebyly zařazeny jako rušivé elementy při chemickém generování hydridu olova.

Literatura

- ¹ D dına J.: Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer, *Spectrochimica Acta Part B* **62**, 8466872 (2007).
- ² Remy H.: *Anorganická chemie I. díl*. Praha, Nakladatelství technické literatury 1972.
- ³ *Integrovaný registr znečištění olova a jeho sloučeniny*. Dostupné z URL: <http://www.irz.cz/repository/latky/olovo_a_jeho_slouceniny.pdf> [cit. 25.5.2015]
- ⁴ Greenwood N. N.; Earnshaw A.: *Chemistry of the elements*. Oxford, Butterworth-Heinemann 1997.
- ⁵ Lyn P.: Lead toxicity, A Review of the Literature. Part I: Exposure, Evaluation, and Treatment, *Alternative medicine review* **11**:1 (2006).
- ⁶ Kafka Z.; Punocháová J.: Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita, *Chem. Listy* **96**, 611-617 (2002).
- ⁷ Chisolm, J.: The use of chelating agents in the treatment of acute and chronic lead intoxication in childhood, *The Journal of Pediatrics* **73**:1, 1-38 (1992).
- ⁸ Klouda, P.: *Moderní analytické metody*. 2. upr. a dopl. vyd. Ostrava, Nakladatelství Pavel Klouda 2003.
- ⁹ Welz, B.; Sperling, M.: *Atomic Absorption Spectrometry*. Weinheim, WILEY-VCH 1999.
- ¹⁰ Němcová I.; Čermáková L.; Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*. Praha, Karolinum 1997.
- ¹¹ Týma, J.; Rychlovský, P.: Konstrukce kombinované cely pro elektrochemickou generaci těžkých sloučenin v metodě AAS, *Chem. Listy* **92**, 676-679 (1998)
- ¹² Nerin, C.; Olavide, S.; Cacho, J.; Garnica, A.: Determination of lead in airborne particulate by hydride generation, *Water, Air and Soil Pollution* **44**, 339-345 (1989).
- ¹³ D'Ulivo, A.; Onor, M.; Spiniello, R.; Pitzalis, E.: Mechanisms involved in chemical vapor generation by aqueous tetrahydroborate(III) derivatization. Role of

- hexacyanoferrate(III) in plumbane generation, *Spectrochimica Acta Part B* **63**, 8356842 (2008).
- ¹⁴ Deng, B.; Xu, X.; Xiao, Y.; Zhu, P.; Wang, Y.: Understanding the effects of potassium ferricyanide on lead hydride formation in tetrahydroborate system and its application for determination of lead in milk using hydride generation inductively coupled plasma optical emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta* **853**, 179-186 (2015).
- ¹⁵ Kratzer, J.; Novotný, P.: Hydride generation in-atomizer collection of Pb in a quartz trap-and-atomizer device for atomic absorption spectrometry in an interference study, *Spectrochimica Acta Part B* **79680**, 77681 (2013).
- ¹⁶ Kratzer, J.: Ultratrace determination of lead by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry: optimization of plumbane generation and analyte preconcentration in a quartz trap-and-atomizer device, *Spectrochim. Acta Part B* **71672**, 40647 (2012).
- ¹⁷ Zheng, L.; Lin, L.; Zhu, L.; Jiang, M.: Investigation of cobalt interference on lead hydride generation with tetrahydroborate (III) in the presence of hexacyanoferrate(III), *Spectrochimica Acta Part B* **64**, 2226228 (2009).
- ¹⁸ Castillo, J. R.; Mir, J. M.; Val, J.; Colon, M. P.; Martinez, C.: Study of Interferences in the Determination of Lead by Hydride Generation - Direct Flame Atomic-absorption Spectrometry when Oxidising Agents are Employed to Increase the Sensitivity, *Analyst* **110** (1985).
- ¹⁹ Kumar, A. R.; Riyazuddin, P.: Chemical interferences in hydride generation atomic spectrometry, *Trends in Analytical Chemistry* **29**:2 (2010).
- ²⁰ Pohl, P.; Zyrnicki, W.: Study of chemical and spectral interferences in the simultaneous determination of As, Bi, Sb, Se and Sn by hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry, *Analytica Chimica Acta* **468**, 71679 (2002).
- ²¹ Camposa, R. C. de; Grinberga, P.; Takaseb, I.; Lunac, A. S.: Minimization of Cu and Ni interferences in the determination of Sb by hydride generation atomic absorption spectrometry: the use of picolinic acid as masking agent and the influence of L-cysteine, *Spectrochimica Acta Part B* **57**, 4636472 (2002).

- ²² Henden, E.; İlek, Y.; Kavas, M.; Aksuner, N.; Yayayürük, O.; Çiftçi, T. D.; İktaç, R.: A study of mechanism of nickel interferences in hydride generation atomic absorption spectrometric determination of arsenic and antimony, *Spectrochimica Acta Part B* **66**, 7936798 (2011).
- ²³ Moraes Flores, É. M. de; Nunes, A. M.; Dressler, V. L.; Dina, J.: Multiple microflame quartz tube atomizer: Study and minimization of interferences in quartz tube atomizers in hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B* **64**, 1736178 (2009).
- ²⁴ Tan, C.; Huang, X.: Trace Lead Measurement and Online Removal of Matrix Interference in Geosamples by Ion-Exchange Coupled with Flow Injection and Hydride Generation Atomic Fluorescence Spectrometry, *Journal of Automated Methods and Management in Chemistry*, 1-7 (2009).