

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Eva Jeníková

STANOVENÍ TITANU A FOSFORU ATOMOVOU ABSORPČNÍ
SPEKTROMETRIÍ

Determination of Titanium and Phosphorus
by Atomic Absorption Spectrometry

Bakalářská práce

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

Konzultant: doc. RNDr. Vojtěch Kubíček, Ph.D.

Praha 2015

Prohlášení

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

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

V Praze dne 27. května 2015.

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala především vedoucímu mé bakalářské práce, panu RNDr. Jakobovi Hraníčkoví, Ph.D, za cenné rady, připomínky a čas, který mi věnoval. Dále panu konzultantovi doc. RNDr. Vojtěchovi Kubičkovi, Ph.D za uvedení do problematiky zkoumaných prvků. V neposlední řadě bych chtěla poděkovat své rodině a přátelům za morální podporu nejen při studiu.

Abstrakt

Předkládaná bakalářská práce se zabývá optimalizací metod stanovení titanu a fosforu technikou atomové absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací ve složení acetylen-oxid dusný. Pro jednotlivá stanovení byly experimentálně nalezeny optimální hodnoty pro průtokovou rychlost acetylenu, koncentraci přídavku hliníku či vápníku, výšku paprsku nad hranou hořáku a jiné faktory pro zvýšení analytického signálu. Za těchto experimentálně zjištěných podmínek bylo provedeno stanovení a zjištění základní charakteristiky metod u obou prvků.

Významnost stanovení těchto dvou prvků souvisí s tím, že materiály na bázi titanu a oxidu titaničitého povrchově modifikované sloučeninami fosforu jsou perspektivní pro řadu biomedicínských i průmyslových aplikací.

Klíčová slova

atomová absorpční spektrometrie, plamenová atomizace, titan, fosfor, optimalizace, stanovení

Obsah

| | | |
|-------|---|--------|
| 1 | Úvod..... | - 7 - |
| 2 | Teoretická část..... | - 8 - |
| 2.1 | Historie AAS..... | - 8 - |
| 2.2 | Princip AAS..... | - 8 - |
| 2.2.1 | Instrumentace v AAS..... | - 9 - |
| 2.2.2 | Zdroje primárního záření..... | - 9 - |
| 2.2.3 | Atomizace..... | - 10 - |
| 2.2.4 | Monochromátor..... | - 11 - |
| 2.2.5 | Přístroje pro AAS (optický systém)..... | - 12 - |
| 2.2.6 | Detektor..... | - 12 - |
| 2.3 | Interference..... | - 13 - |
| 2.4 | Stanovované prvky..... | - 14 - |
| 2.4.1 | Titan..... | - 14 - |
| 2.4.2 | Fosfor..... | - 14 - |
| 3 | Experimentální část..... | - 15 - |
| 3.1 | Chemikálie..... | - 15 - |
| 3.2 | Přístroje a vybavení..... | - 15 - |
| 3.3 | Pracovní postup..... | - 15 - |
| 3.3.1 | Příprava kalibračních roztoků..... | - 15 - |
| 3.3.2 | Příprava zásobních roztoků..... | - 15 - |
| 3.3.3 | Podmínky měření..... | - 16 - |
| 3.3.4 | Původ a příprava vzorků..... | - 16 - |
| 3.4 | Statistické zpracování výsledků..... | - 17 - |
| 4 | Výsledky a diskuze..... | - 19 - |
| 4.1 | Stanovení titanu..... | - 19 - |
| 4.1.1 | Optimalizace experimentálních podmínek..... | - 19 - |
| 4.1.2 | Kalibrace a základních charakteristiky stanovení..... | - 25 - |
| 4.1.3 | Analýza reálných vzorků..... | - 26 - |
| 4.2 | Stanovení fosforu..... | - 27 - |
| 4.2.1 | Optimalizace podmínek..... | - 27 - |
| 4.2.2 | Kalibrace a základní charakteristiky stanovení..... | - 30 - |
| 4.2.3 | Reálný vzorek..... | - 31 - |
| 5 | Závěr..... | - 32 - |
| 6 | Seznam použité literatury..... | - 33 - |

Seznam zkratk a použitých symbolů

| | |
|-----------------|--|
| AAS | atomová absorpční spektrometrie |
| HCL | výbojka s dutou katodou |
| EDL | bezelektrodová výbojka |
| FAAS | plamenová absorpční spektrometrie |
| GFAAS | atomová absorpční spektrometrie s atomizací v grafitové kyvetě |
| LOQ | mez stanovitelnosti |
| LOD | mez detekce |
| A | absorbance |
| c_{Ti} | koncentrace titanu |
| c_{Al} | koncentrace hliníku |
| c_P | koncentrace fosforu |
| n | číslo měření |
| λ | vlnová délka |
| P | paprsek po absorpci světelného záření |
| P_0 | paprsek světla s původní intenzitou |
| I | napájecí proud výbojky |
| h | výška hořáku |
| $\Delta\lambda$ | šířka spektrálního intervalu |
| v_{N_2O} | průtoková rychlost oxidu dusného |
| v_{act} | průtoková rychlost acetylenu |
| t | čas |

1 Úvod

Cílem této bakalářské práce bylo vypracování metod stanovení titanu a fosforu ve vodném roztoku pomocí techniky AAS s plamenovou atomizací. Stěžejní část této bakalářské práce spočívala v optimalizaci parametrů pro měření s cílem dosáhnout co největší citlivosti. Jeden z hlavních optimalizačních kroků prováděný u všech prvků byla optimalizace výšky paprsku nad hranou hořáku, která byla optimalizována v rozmezí 0-14 mm. Dále byla optimalizována koncentrace přídavných činidel (hliníku, vápníku) a složení reakční směsi (průtoková rychlost acetylenu).

Pro stanovení titanu a fosforu bylo využito přímé stanovení technikou AAS s plamenovou atomizací. Po provedení výše uvedených optimalizací pro každý prvek byla provedena kalibrace měření reálných vzorků a byly stanoveny základní charakteristiky metody popisující stanovení jednotlivých prvků. Vyhodnocení výsledků bylo provedeno na základě kalibrační křivky sestavené po proměření absorbancí kalibračních roztoků o známé koncentraci.

Ze stanovovaných prvků byla největší pozornost věnována stanovení titanu. Vypracovaná metoda stanovení titanu byla následně využita při analýze roztoků obsahující nanočástice TiO_2 , které jsou v současné době využívány pro fotokatalytický rozklad organických molekul. Díky této schopnosti je možné vytvořit čističky odpadních vod, samosterilizující se lékařské nástroje aj. Všechna výše uvedená využití TiO_2 jsou možná díky tomu, že titan je ve formě nanočástic, které se musí navázat na povrch, který má být modifikován¹.

Technika AAS je jako mnoho analytických technik technikou srovnávací a měřenou veličinou je zde absorbance. Hodnota absorbance závisí na koncentraci stanovovaného prvku. Velikost nejmenší měřitelné absorbance je ovlivněna hustotou zářivé energie ze zdroje primárního záření, citlivostí stanovení a šumem základní linie. Technika AAS s plamenovou atomizací umožňuje stanovení asi 60 prvků (přechodných prvků a kovů). Tato technika je pro svou vysokou citlivost a selektivitu využívána při sledování obsahu toxických prvků v životním prostředí.

2 Teoretická část

2.1 Historie AAS

Metodě AAS jako takové předcházely rozsáhlé studie optických vlastností světla, které jsou datována, již do 17. století. V roce 1666 popsal Isaac Newton viditelné spektrum světla a v roce 1672 poznamenal, že by sluneční světlo mohlo být rozděleno do barev po průchodu hranolem². První osoba, která pozorovala jiné spektrální vlastnosti, než jen prosté barvy, byl německý vědec Wollaston, který v roce 1802 popsal četné tmavé čáry ve slunečním spektru.

Od roku 1817 zkoumal tyto čáry Fraunhofer a ty nesou dodnes jeho jméno. Některé z významnějších čar označil písmeny, které začínají na červeném konci spektra písmenem A. Jeho pozorování rovněž stanovilo základy pro spektrální pozorování v astronomii. Poznamenal, že světlo z Venuše vypadá podobně jako to sluneční, ale že světlo z jasné hvězdy, známé jako Sirius, má spektrum odlišné.

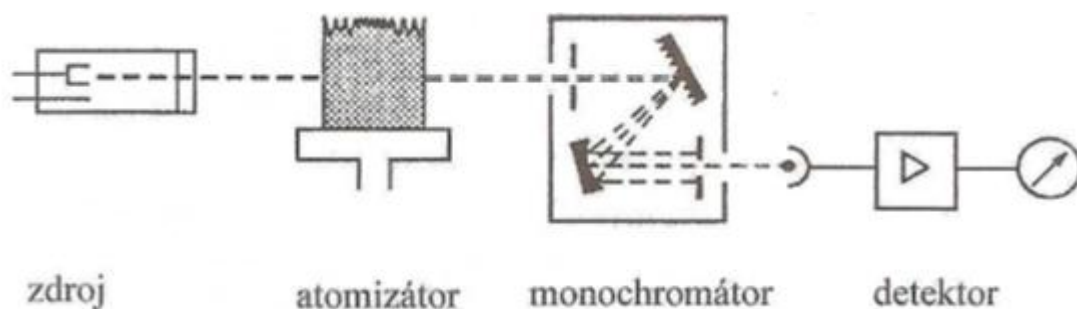
V tomto období vysvětlili Kirchhoff a Bunsen původ Fraunhoferových čar v sériích článků publikovaných v roce 1859 a 1860. Vysvětlili, že Fraunhoferovy čáry byly způsobeny atomovou absorpcí v atmosféře, a rovněž stanovili obecné zákony emise a absorpce světla. Dále popsali podmínky potřebné pro analytické pozorování využívající plamen jak v emisní, tak v atomové absorpci. Základy moderní analytické atomové absorpční spektroskopie byly stanoveny v roce 1955 panem Walshem³.

2.2 Princip AAS

Atomová absorpční spektrometrie je analytický postup pro kvantitativní stanovení prvků prostřednictvím absorpce optického záření volnými atomy prvků v plynném stavu, které vznikají v atomizátorech. Spektra atomů jsou čárová a jsou specifická pro absorbující prvky. Principy AAS byly stanoveny okolo roku 1860 Kirchhoffem, který formuloval obecně platný zákon, že každý materiál, který je schopen vydávat záření při dané vlnové délce, bude také záření této vlnové délky pohlcovat. Fotony určité energie jsou absorbovány v plynné fázi volnými atomy⁴. Energetická hodnota fotonů je pro daný druh atomu charakteristická. Množství stanovených atomů je mírou počtu absorbovaných fotonů. Touto metodou je možno stanovit kolem 68 prvků⁵.

2.2.1 Instrumentace v AAS

Přístroj pro AAS sestává ze čtyř částí: zdroje primárního záření, atomizačního prostředí, monochromátoru a detekčního zařízení⁶. Výbojka s dutou katodou emituje záření charakteristické vlnové délky pro prvek, ze kterého je katoda vytvořena. Paprsek vycházející z HLC, který se skládá z velké části z rezonančního záření, je elektronicky nebo mechanicky impulzní. Atomy stanovovaného prvku jsou v atomizátoru převedeny do plynného stavu. Volné atomy prvků, které za experimentálních podmínek převládají, absorbují rezonanční záření určité vlnové délky, a tím se sníží intenzita dopadajícího paprsku. Monochromátor izoluje požadované rezonanční záření a směřuje jejich dopad na fotonásobiče. Dále nastává detekce elektrického signálu. Elektronické jednotky jsou navrženy tak, aby selektivně reagovaly na vycházející paprsek z primárního zdroje záření. Zpracování signálu je detekováno zeslabením toku původního záření, který je úměrný absorpci atomů analytu⁷. Základní uspořádání atomového absorpčního spektrometru je na Obr. 2.1.



Obr. 2.1: Instrumentace v AA spektrometru (upraveno dle⁵)

2.2.2 Zdroje primárního záření

Zdrojem záření je téměř vždy výbojka s dutou katodou (HCL) nebo bezelektrodová výbojka (EDL) používaná pro více těkavé kovy, jako je kadmium a zinek. Funkcí primárního zdroje záření je poskytovat světlo specifické vlnové délky se šířkou přibližně 0,2 nm. Pro každý kov je nutno používat výbojku k tomuto stanovení určenou⁸.

V AAS se uplatňují především čárové zdroje záření, které soustřeďují intenzivní zářivou energii do úzkých spektrálních intervalů. Externí zdroj světla je využíván k emisi spektrálních čar odpovídající energie potřebné k vyvolání elektronického přechodu ze základního do excitovaného stavu atomů. Absorpce záření z vnějšího zdroje světla je úměrná druhu analytu v základním stavu, který je úměrný koncentraci analytu

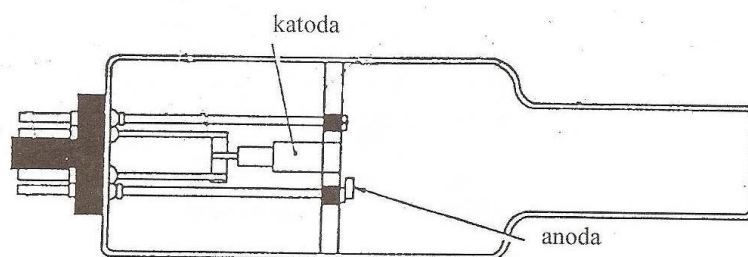
nastříknutého do plamene⁹.

2.2.2.1 Výbojka s dutou katodou

Výbojky s dutou katodou jsou nejvíce využívanými zdroji záření v AA technikách. HCL se skládá ze skleněného válce, anody a katody. Válcovitá katoda je buď plněna, nebo přímo vyrobena z prvku, který se stanovuje. Průměr katody je 3-5 mm. Anoda je ve formě silného drátu a obvykle je vyrobena z wolframu, niklu, tantalu nebo zirkonia. Tlak inertního plynu je 0,5-1,3 kPa¹⁰. Provoz HCL je zajištěn tak, že je mezi anodu a katodu vloženo napětí 200-600 V⁶.

Světelný zdroj je vyplněn inertním plynem, jako je například neon nebo argon. Volba inertního plynu závisí na dvou faktorech. Zaprvé, emisní čáry plnicího plynu se nesmějí shodovat s rezonančními čarami stanovovaného prvku. Plnicí plyn používaný do výbojek s dutou katodou se dá snadno detekovat podle barvy emisního paprsku lampy. Argon vykazuje modrý a neon oranžový výboj. Zadruhé, je třeba vzít v úvahu relativní ionizační potenciál inertního plynu a kovové katody. Ionizační potenciál neonu je vyšší, než je tomu u argonu. Proto je neon používán do lamp kovů s vysokým ionizačním potenciálem. Pozitivně nabitě ionty neonu nebo argonu směřují k negativně nabitě katodě a dopadají na její povrch s tak vysokou energií, že se atomy kovů z jejího povrchu uvolní. Atomy kovů jsou na základě kolize s elektrony nebo ionty excitovány a při návratu zpět do základního stavu emitují charakteristické atomové emisní spektrum dohromady s emisním spektrem plnicího plynu¹⁰.

Životnost HCL závisí zejména na spotřebě plnicího plynu a čistotě materiálu, ze kterého je katoda vyrobena¹¹. Schéma výbojky s dutou katodou se nachází na Obr. 2.2.



Obr. 2.2: Výbojka s dutou katodou (převzato z⁵)

2.2.3 Atomizace

Aby mohlo dojít k samotnému stanovení prvku, musí být analyt předán optickému systému ve formě volných atomů. Proces, který vede k převedení analytu (iontů/molekul)

rozpuštěného ve vodném roztoku do plynné fáze atomů, je dosažen pomocí zmlžovače. Zmlžovač, který vytváří aerosol (jemnou mlhu) z kapalného vzorku, je smíchán s okysličovadlem a pohonným plynem (podporováno hoření plamene). Směs se zapálí nad konstrukcí hořáku. Tekuté kapičky jsou desolvatovány a výsledné mikrokrystalky se roztaví a odpaří. Nakonec jsou plynné produkty termálně disociovány za vzniku volných atomů. Rychlost spalování většiny plamenů je tak vysoká, že přeměna z tekutých kapek na volné atomy musí být provedena během několika milisekund¹².

2.2.3.1 Plamenová

V plamenové AAS (FAAS) jsou používány tři druhy plamene, z nichž nejrozšířenější je kombinace acetylen-vzduch, a typický operační rozsah teplot je 2125-2400 °C. Tato kombinace poskytuje dostatečnou tepelnou energii k rozsáhlé atomizaci mnoha prvků.

Poměr paliva a okysličovadla se může měnit, aniž by se plamen uhasil. Vysoká zářivost svědčí o nadbytku paliva, což má za následek vyšší emise na pozadí.

Hlava hořáku, obvykle s jednou štěrbinou o velikosti 10x 0,2 cm, je v ose optického paprsku vycházejícího ze zdroje záření. Soustava zamlžovač/hořák je konstruována tak, aby poskytovala možnost polohového nastavení ve svislé a vodorovné rovině. Optimální výška paprsku nad drážkou hořáku se mění podle stanovovaného prvku a zjišťuje se experimentálně pro každý standardní roztok.

Kombinace oxid dusný-vzduch zajišťuje zvýšenou provozní teplotu, která činí 2650 - 2900°C, bez většího zvýšení spalovací rychlosti¹².

2.2.3.2 Bezplamenová atomizace

Řada bezplamenových atomizačních technik byla vyvinuta s cílem zvýšit účinnost produkce analyzovaných atomů v optickém paprsku přístroje a využít volatilitu přeměněných produktů analytu. Tyto techniky se vyznačují dobrou detekcí prvků v rozsahu 10^{-9} - 10^{-12} g, které se obvykle nedá dosáhnout s plamenovou atomizací. Mezi bezplamenové atomizační techniky patří především grafitová pec (GFAAS)^{13,14}.

2.2.4 Monochromátor

Hlavní složky monochromátoru jsou štěrbinové a disperzní prvky. Paprsek ze zdroje záření dopadá na vstupní štěrbinu a je směřován k disperznímu prvku, který je založen buď na odrazu, nebo lomu světla. Jen světlo požadované vlnové délky projde štěrbinou a

dopadne na detektor. Monochromátor hraje důležitou roli při určování základního šumu v AAS, neboť určuje množství světelné energie, která dopadne na detektor¹⁵.

2.2.5 Přístroje pro AAS (optický systém)

Optický systém atomového absorpčního spektrometru musí zajistit dostatečné spektrální rozlišení k oddělení vybraných analytických čar od ostatních čar, které mohou vzájemně interferovat. Pro stanovení většiny prvků jsou požadovány UV/VIS monochromátory vysoké kvality, které jsou schopné dosáhnout šířky spektrálního pásma v řádech 0,1 nm. Takové monochromátory jsou dnes realizovány ve většině komerčních AA přístrojů. Používané optické komponenty (zejména monochromátory a detektory) jsou velmi podobné těm, které se používají pro emisní spektroskopii. V případě některých alkalických kovů, které mají rezonanční čáry po celé šíři viditelného spektra, mohou být použity jednoduché monochromatické filtry¹⁶.

2.2.5.1 Jednopaprskový

V jednopaprskovém optickém systému jsou všechna měření založená na různé intenzitě jednoho paprsku světla v jedné optické dráze. Tyto přístroje mají méně optických součástí, a tudíž mají výhodu nízkého zeslabování světla. Z tohoto důvodu nepotřebují vysoký elektrický zesilovač signálu¹⁵.

2.2.5.2 Dvoupaprskový

V tomto systému je záření vycházející z primárního zdroje rozděleno na dva paprsky (referenční a vzorkový), z nichž prochází plamenem pouze vzorkový paprsek. Po prostupu plamenem jsou tyto dvě světelné cesty zase spojeny, a tak směřují oba paprsky identicky přes monochromátor až k detektoru. V obvyklých uspořádáních jsou oba paprsky rozdělovány tak, aby na detektor dopadaly střídavě, a poměr mezi oběma signály je zaznamenán elektronickým systémem. To znamená, že dvoupaprskové systémy minimalizují vliv kolísání intenzity zdroje a citlivost detektoru¹⁷.

2.2.6 Detektor

Zařízení schopné přeměnit zářivost (v přítomnosti nebo nepřítomnosti vzorku) na elektronický signál bude poskytovat míru propustnosti vzorku (P/P_0). Fotony, které dopadají na detektor (fotonásobič), bombardují fotoemisní povrch. Tok uvolněných

elektronů je přímo úměrný intenzitě dopadajícího záření a pod vlivem vloženého napětí je urychlován směrem k anodě. Doplňkové fotoemisní desky, takzvané dinody, jsou vloženy mezi katodu a anodu pro vyvolání multiplikačního efektu. Každý elektron, který se uvolní z jedné desky, bude urychlen k dopadu na druhou desku, kde se několik elektronů přemístí tak, aby byl tok elektronů shromažďován na anodě. Velikost multiplikačního efektu je kontrolována tak, že rozdíl potenciálu mezi po sobě jdoucími deskami, ovlivňuje zrychlení elektronu uvolněného z první desky. V důsledku toho budou elektrony přemístěny z první desky na desku druhou. Detektor a pomocná elektronika moderních nástrojů jsou schopny rozpoznat a zobrazit nejmenší rozdíly v absorpenci k získání dobrého přenosu a nízkého detekčního limitu¹³.

2.3 Interference

Přítomnost kontaminujících látek ve vzorku mohou způsobovat rušení, tudíž by mohlo docházet k systematickým chybám v měření signálu. Interference způsobují chyby v analytických výsledcích, pouze pokud rušení není dostatečně zohledněno v procesu hodnocení. Interference jsou klasifikovány do dvou skupin, spektrální a nespektrální¹¹.

2.3.1.1 Spektrální interference

Spektrální interference se v AAS vyskytují jen zřídka a vyskytovaly se v minulosti zejména v případě, kdy byl prvek A stanovován v přítomnosti prvku B. Pokud zdroj obsahoval oba prvky a jejich absorpční čáry nemohly být vyselektovány monochromátorem, prvek B by způsoboval interferenci. Tento problém se vyskytoval především při používání prvotních výbojek s dutou katodou. Množství výskytu interferencí bylo sníženo hlavně díky zlepšení v technikách čištění katod¹¹. Obecně je tento druh interferencí způsobován neúplnou izolací záření absorbovaného analytem od ostatního záření, nebo absorpcí záření detekovanou přístrojem¹⁸.

2.3.1.2 Nespektrální interference

Nespektrální interference mají vliv na analytický signál, tudíž přímo ovlivňují počet analyzovaných atomů v absorpčním objemu. Klasifikovány mohou být podle místa nebo fáze, ve kterých se konkrétní interference vyskytuje. Mechanismus nespektrálních interferencí závisí z velké části na způsobu atomizace. Transportní interference způsobené v rozprašovači viskozitou roztoku pro měření, mohou být upraveny použitím metody

standardního přídatku, nebo porovnáním viskozity v kalibračním roztoku. Interference, které jsou specifické pro analyzovaný prvek, nebo pro určitý druh analytu, nemusí být nezbytně ošetřovány těmito měřeními¹⁸.

2.4 Stanovované prvky

2.4.1 Titan

Odhaduje se, že titan tvoří asi 0,56 % zemské kůry a je spolu s hliníkem, železem a hořčíkem jedním z nejhojnějších kovů vyskytujících se v přírodě. Ve sloučeninách se vyskytuje s oxidačním číslem +2, +3 a +4. Vzhledem ke svým vlastnostem je považován za velmi cenný materiál, co se týče leteckých a podmořských technologií. Dále hraje důležitou roli v medicíně pro výrobu kostních čepů a protéz⁴. Dva nejdůležitější minerály titanu jsou rutil (TiO_2) a ilemit (FeTiO_3)¹⁹.

2.4.2 Fosfor

Fosfor je zastoupen asi 0,1 % v horní části zemské kůry a jako prvek periodické tabulky prvků stojí na 12. místě mezi chlorem a uhlíkem. Vzhledem k jeho reaktivitě se nikdy nevyskytuje v elementární formě, ale pouze ve formě stabilních fosfátů. Bílý fosfor je používán pro výrobu kyseliny fosforečné a fosfátů a také v omezeném rozsahu ve slitinách. Červený fosfor slouží k výrobě fosfidů a dalších sloučenin fosforu. Fosfáty jsou nezbytné pro pochod běžných metabolických dějů u rostlin a zvířat. Fosfor je přítomen v organismech jako fosforečnan vápenatý v kostech, ve formě esterů kyseliny fosforečné jako stavební jednotka nukleových kyselin a jako složka fosfolipidů v živých buňkách. Fosfor vykazuje tři rezonanční čáry při 177,5 nm, 178,3 nm a 178,8 nm, které nejsou běžně přípustné u atomových absorpčních spektrometrů⁴.

3 Experimentální část

3.1 Chemikálie

- Kalibrační roztok titanu, $c(\text{Ti}) = 1000 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$, (ASTASOL, ČR)
- Dihydrogenfosforečnan amonný >99% p.a., (Lachner, ČR)
- Kyselina fenylfosfonová, 98 %, (SIGMA-ALDRICH)
- Síran hlinitý oktadekahydrát p.a. (Lachner, ČR)
- Chlorid vápenatý >96 % p.a. (Lachner, ČR)
- Kyselina fluorovodíková 38-40 % p.a. (Lachner, ČR)

3.2 Přístroje a vybavení

- atomový absorpční spektrometr AAS 3 (Carl Zeiss, Německo) s plamenovou atomizací (acetylen-oxid dusný, acetylen-vzduch)
- výbojky s dutou katodou (Varian Techtron, Austrálie) pro stanovení prvků Ti a P (konkrétní parametry nastavení výbojek s dutou katodou jsou uvedeny v Tab. 3.1)
- předvážky EW 600-2M KERN, Německo

3.3 Pracovní postup

V této kapitole jsou popsány pracovní postupy pro přípravu kalibračních, zásobních a reálných vzorků.

3.3.1 Příprava kalibračních roztoků

Pro stanovení titanu byly ze zásobního roztoku připraveny koncentrace 25, 50, 100 a 250 mg l^{-1} titanu, přičemž v každém roztoku byl ještě přídavek hliníku o celkové koncentraci 500 mg l^{-1} .

Pro stanovení fosforu byly ze zásobního roztoku připraveny roztoky o koncentracích 5, 10, 25 a 50 g l^{-1} .

3.3.2 Příprava zásobních roztoků

Pro přípravu zásobního roztoku o koncentraci hliníku 10 g l^{-1} bylo naváženo 12,35 g

pevného $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, a rozpuštěno ve 100 ml deionizované vody.

Pro přípravu zásobního roztoku o koncentraci hliníku 50 g l^{-1} bylo naváženo 30,88 g pevného $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, a rozpuštěno v 50 ml deionizované vody.

Pro přípravu zásobního roztoku o koncentraci vápníku 50 g l^{-1} bylo naváženo 6,92 g pevného CaCl_2 , a rozpuštěno v 50 ml deionizované vody.

Pro přípravu zásobního roztoku fosforu o koncentraci 50 g l^{-1} bylo naváženo 18,57 g pevného $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, a rozpuštěno ve 100 ml deionizované vody.

3.3.3 Podmínky měření

Pro měření reálných vzorků byly parametry přístroje upraveny na hodnoty získané při optimalizaci. Ve všech případech stanovení bylo využito složení plamene acetylen – oxid dusný. V tab. 3.1 jsou uvedeny konkrétní parametry při stanovení jednotlivých analytů.

Tab. 3.1: Parametry přístroje pro stanovení vybraných prvků

| Prvek | Ti | P |
|------------------------------|--------------------------|--------------------------|
| Vlnová délka | 364,3 nm | 213,6 nm |
| Napájecí proud | 15 mA | 10 mA |
| Šířka spektrálního intervalu | 0,5 nm | 1,0 nm |
| Optimální výška hořáku | 6 mm | 6 mm |
| Průtok oxidu dusného | 65 l hod^{-1} | 65 l hod^{-1} |
| Průtok acetylenu | 210 l hod^{-1} | 210 l hod^{-1} |
| Počet opakování měření | 3 | 3 |
| Integrační čas měření | 2 s | 2 s |

3.3.4 Původ a příprava vzorků

V rámci této bakalářské práce bylo měřeno 6 vzorků titanu (A1 - A4 včetně A2 a A4 v HF). Všechny 6 vzorků bylo připraveno na katedře anorganické chemie pod vedením doc. RNDr. Vojtěcha Kubička, Ph.D. Vzorky byly připraveny reakcí chloridu titaničitého s deionizovanou vodou²⁰. Jeden ze vzorků byl následně dialyzován 12 h proti destilované vodě.

Roztok A1 byl připraven odpařením 1,769 ml zásobního roztoku koloidního TiO_2 (cca 2826 mg l^{-1}). Odparek byl rozpuštěn v 5 % HF. Roztok odpařen do sucha. Odparek

rozpuštěn v 0,1 % HF. Teoretická koncentrace roztoku činila 100 mg l^{-1} . Roztok A2 byl připraven naředěním zásobního roztoku TiO_2 s deionizovanou vodou na teoretickou koncentraci 100 mg l^{-1} . Roztok A3 byl připraven odpařením 1,769 ml dialyzovaného zásobního roztoku koloidního TiO_2 (cca 2826 mg l^{-1}). Odparek byl rozpuštěn v 5 % HF. Roztok odpařen do sucha. Odparek rozpuštěn v 0,1 % HF. Teoretická koncentrace roztoku činila 100 mg l^{-1} . Roztok A4 byl připraven naředěním dialyzovaného zásobního roztoku TiO_2 s deionizovanou vodou na teoretickou koncentraci 100 mg l^{-1} . Roztok A2 v HF byl připraven ze zásobního roztoku koloidního TiO_2 naředěním 0,1 % HF na koncentraci 100 mg l^{-1} . Při přípravě roztoku A4 v HF byl dialyzovaný zásobní roztok TiO_2 naředěn 0,1 % HF na celkovou koncentraci 100 mg l^{-1} .

Analyzovaný vzorek fosforu byl připraven na koncentraci 10 g l^{-1} rozpuštěním 1,275 g pevné kyseliny fenylfosfonové v deionizované vodě a doplněn v odměrné baňce na objem 25 ml.

3.4 Statistické zpracování výsledků

Nedílnou součástí všech analýz je zjištění, s jakou přesností byla zjišťovaná veličina určena. Při každém měření byly naměřeny vždy tři hodnoty, z nichž byl již přístrojem vyhodnocen **medián**, což je hodnota ležící uprostřed hodnot výsledků, seřazených podle velikosti. V případě lichého počtu výsledků je medián roven prostřednímu z výsledků a v případě sudého počtu je roven aritmetickému průměru dvou prostředních hodnot²¹.

Aritmetický průměr

$$x = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

kde x_i je vypočtený výsledek a n je počet vypočtených výsledků. Pro malý počet n je aritmetický průměr citlivý na okrajové hodnoty. Proto se při $n \leq 20$ používá hodnota mediánu. V případě již zmíněného malého počtu n měření provedených na jednom vzorku, se směrodatná odchylka s vypočítá podle vzorce:

$$s = k_n \cdot R$$

kde R je rozpětí nejvyšší a nejnižší hodnoty vypočtených výsledků a k_n je tabelovaný koeficient.

$$R = x_{\max} - x_{\min} = x_n - x_1$$

Mez opakovatelnosti, r , je intervalový odhad, který představuje rozsah hodnot, ve kterém leží odhad střední hodnoty s udanou pravděpodobností. Tato pravděpodobnost je udávána koeficientem spolehlivosti, který volíme 95 %, a vypočte se dle vztahu:

$$r = f(n) \cdot s_r$$

Kde je $f(n)$ součinitel kritického rozpětí, tabelovaný pro příslušný koeficient spolehlivosti.

Určení meze detekce a meze stanovitelnosti z kalibrační závislosti

Pomocí statistických analýz kalibrační závislosti, lze získat nejen korelační koeficient a koeficienty lineární regrese, ale i jejich směrodatné odchylky a zejména směrodatnou odchylku s_r . Tato směrodatná odchylka charakterizuje rozptýlení bodů kolem regresní přímky pro případ, že x je nezávislé a y je závisle proměnná.

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum (y_i - Y_i)^2}{n - 2}},$$

kde y_i znamená naměřené hodnoty závislé veličiny regresní rovnice. Y_i jsou hodnoty závislé veličiny, vypočtené z rovnice regrese pro dané x_i . Mez detekce i mez stanovitelnosti lze určit s pomocí s_r .

Za předpokladu, že platí rovnice:

$$y = B \cdot x + A$$

kde x je koncentrace v použitém roztoku jeho standardu a y značí signál. Pro zjištění LOD jako koncentrace, kdy existuje definovaná pravděpodobnost, že je analyt přítomen, avšak se jeho koncentrace nedá určit. Hodnota LOD byla položena trojnásobku s_r a dosazena do regresní rovnice:

$$LOD = \frac{3s_r - A}{B}$$

Za hodnotu signálu pro LOQ je brán desetinásobek s_r :

$$LOD = \frac{10s_r - A}{B}$$

4 Výsledky a diskuze

Experimentální část bakalářské práce byla věnována především optimalizaci hodnot experimentálních parametrů. Tyto parametry byly optimalizovány tak, aby při nich bylo dosaženo absorpčních signálů nejvyšší hodnoty. Mezi tyto optimalizace patří: výběr koncentrace přídavku prvku, který zvyšuje signál stanovovaného analytu; výška paprsku nad hranou hořáku; průtoková rychlost acetyleny.

4.1 Stanovení titanu

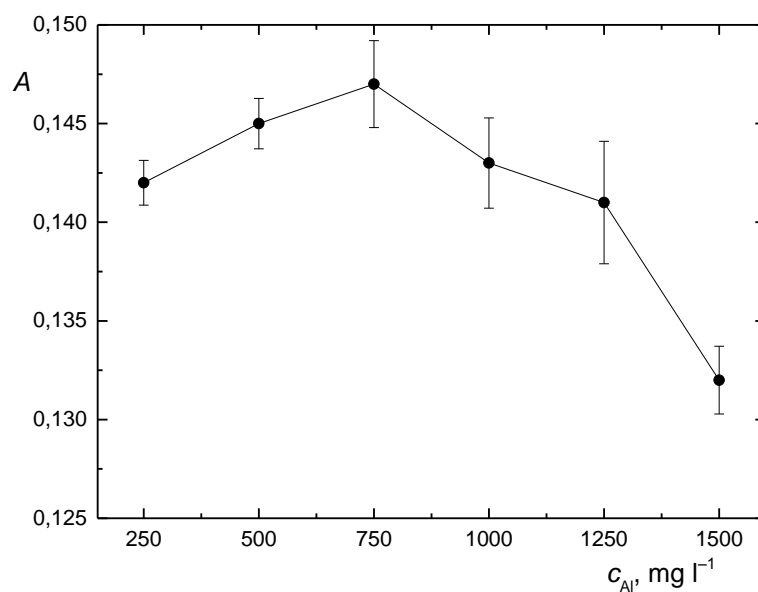
Jako první byl z vybraných prvků stanovován technikou AAS s plamenovou atomizací titan. Pro stanovení titanu bylo nejprve nutné optimalizovat parametry přístroje AAS za účelem dosažení nejvyšší citlivosti prováděných stanovení. Experimentálně zjištěné optimální hodnoty těchto parametrů jsou uvedeny v tabulce 3.1.

4.1.1 Optimalizace experimentálních podmínek

Před samotnou kalibrací a stanovením reálných vzorků obsahujících titan bylo nejprve nutné optimalizovat konkrétní parametry přístroje, mezi něž patří: výběr koncentrace přídavných činidel, výška hořáku a průtoková rychlost acetyleny.

Optimalizace koncentrace přídavku hliníku

Na základě informací z odborné literatury byl k připraveným roztokům titanu přidán roztok hliníku, který působí jako uvolňovací činidlo, čímž výrazně zvyšuje analytický signál. Roztoky byly připraveny ze zásobního roztoku titanu do sedmi 10ml odměrných baněk a ke každému roztoku byl přidán jiný objem roztoku hliníku. Výsledná koncentrace titanu v analyzovaném vzorku byla 150 mg l^{-1} titanu a koncentrace hliníku činila 0; 250; 500; 750; 1000; 1250 a 1500 mg l^{-1} . Vzhledem k tomu, že roztok obsahující nulový přídavek hlinitých iontů poskytl pouze velmi malý signál (0,005 absorbančních jednotek), nebyl tento roztok použit při tvorbě optimalizační závislosti. Tato závislost zahrnující výše uvedené koncentrace je uvedena na Obr. 4.1.



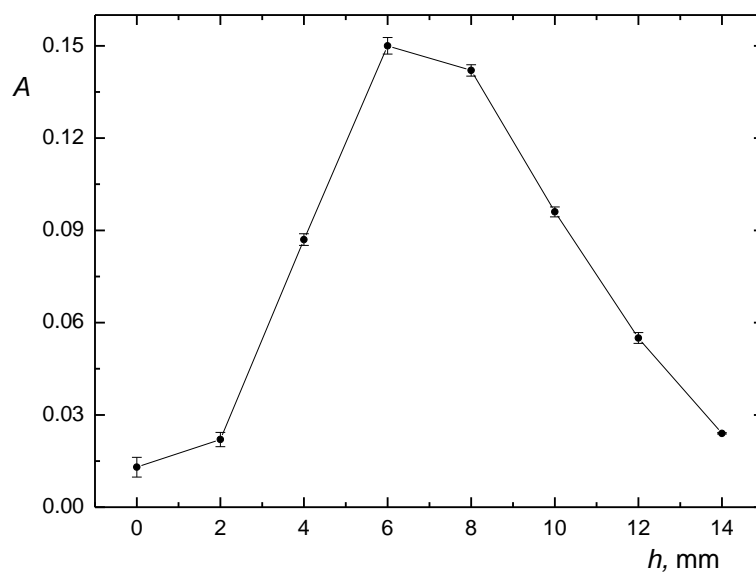
Obr. 4.1: Závislost absorbance na koncentraci přidaného hliníku

$I = 15 \text{ mA}$; $\lambda = 364,3 \text{ nm}$; $\Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}$; $h = 8 \text{ mm}$; $v_{N_2O} = 65 \text{ l hod}^{-1}$; $v_{act} = 200 \text{ l hod}^{-1}$

Vzhledem k výsledkům zobrazeným na Obr. 4.1 bylo z důvodu zanedbatelného rozdílu mezi hodnotami absorbancí při koncentraci 500 a 750 mg l^{-1} přídavku hliníku použito pro další optimalizační kroky nižší koncentrace hliníku, tedy přídavek 500 mg l^{-1} . Tento přídavek byl nadále používán ve všech případech měření titanu.

Optimalizace výšky paprsku nad hranou hořáku

Dalším optimalizovaným parametrem byla úprava výšky paprsku primárního záření nad hranou hořáku. Pro tuto optimalizaci byl použit roztok titanu o koncentraci 150 mg l^{-1} s přídavkem 500 mg l^{-1} hliníku. Výška byla proměřena v oblastech 0-14 mm a získaná optimalizační závislost je uvedena na Obr. 4.2.



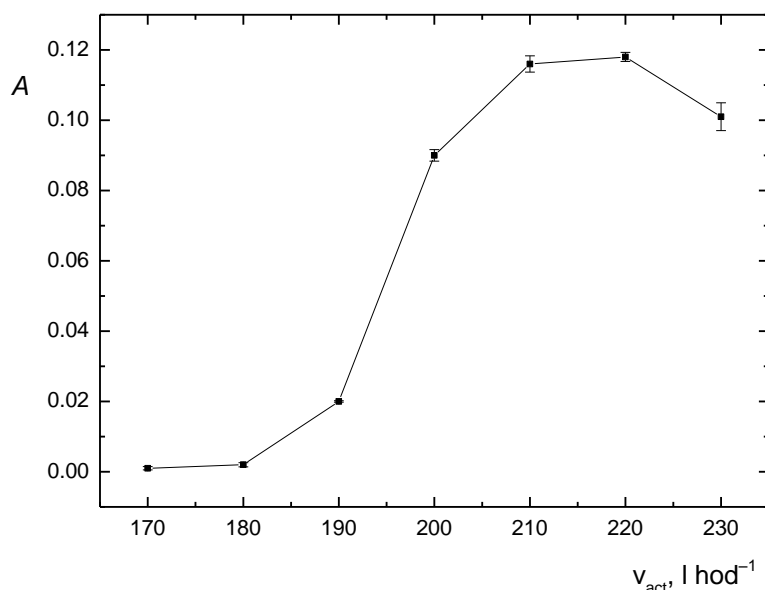
Obr. 4.2: Závislost absorbance na výšce hořáku

$$I = 15 \text{ mA}; \lambda = 364,3 \text{ nm}; \Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}; \nu_{\text{N}_2\text{O}} = 75 \text{ l hod}^{-1}; \nu_{\text{act}} = 200 \text{ l hod}^{-1}$$

Na Obr. 4.2 je patrné, že nejvyšší analytický signál byl naměřen při výšce 6 mm nad hranou hořáku. Tudiž byla tato hodnota použita pro další optimalizační kroky a samotné stanovení reálných vzorků. Oblast plamene odpovídající optimální výšce odpovídá místu s vysokým počtem volných atomů titanu, kde dochází k vysoké absorpci primárního záření. Průběh závislosti na uvedeném grafu odpovídá tzv. plamenovému profilu při stanovení titanu.

Optimalizace průtokové rychlosti acetyleny

Další z parametrů ovlivňující citlivost stanovení titanu je průtoková rychlost acetyleny. Pro tuto optimalizaci byl ze zásobních roztoků připraven roztok o koncentraci 100 mg l^{-1} titanu s přidavkem 500 mg l^{-1} hliníku. U tohoto roztoku byla proměřena absorbance v závislosti na stoupající průtokové rychlosti acetyleny, který tvoří jednu složku hořlavé směsi.



Obr. 4.3: Závislost absorbance na průtokové rychlosti acetyleny

$I = 15 \text{ mA}$; $\lambda = 364,3 \text{ nm}$; $\Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}$; $h = 6 \text{ mm}$; $v_{\text{N}_2\text{O}} = 65 \text{ l hod}^{-1}$

Při nižších průtokových rychlostech paliva se hodnoty signálu pohybovaly velice nízko. Při zvyšující se průtokové rychlosti se zvětšovala jak bílá zóna nad hranou hořáku, tak i celková svítivost plamene. Jak je patrné na Obr. 4.3, nejvyšší analytický signál byl naměřen při hodnotě 210 l hod^{-1} , proto byla pro další stanovení zvolena tato hodnota průtokové rychlosti acetyleny jako optimální. Při dalším zvyšování průtokové rychlosti acetyleny docházelo ke snižování analytického signálu. Z těchto i z bezpečnostních důvodů již další navýšení průtokové rychlosti nosného plynu nebylo nastavováno.

Proměření standardních roztoků s přidavkem HF

Na základě informací získaných z odborné literatury bylo zjištěno, že po přidavku koncentrované kyseliny fluorovodíkové je možné analytický signál ještě zvýšit. Do třech 25ml odměrných baněk byly připraveny roztoky o koncentraci 100 mg l^{-1} titanu

s přídavkem 500 mg l^{-1} hliníku. V první odměrné baňce nebyl žádný přídavek HF, v druhé $0,1 \text{ ml HF}$ a ve třetí $0,5 \text{ ml HF}$. Naměřené výsledky jsou shrnuty v tabulce 4.1.

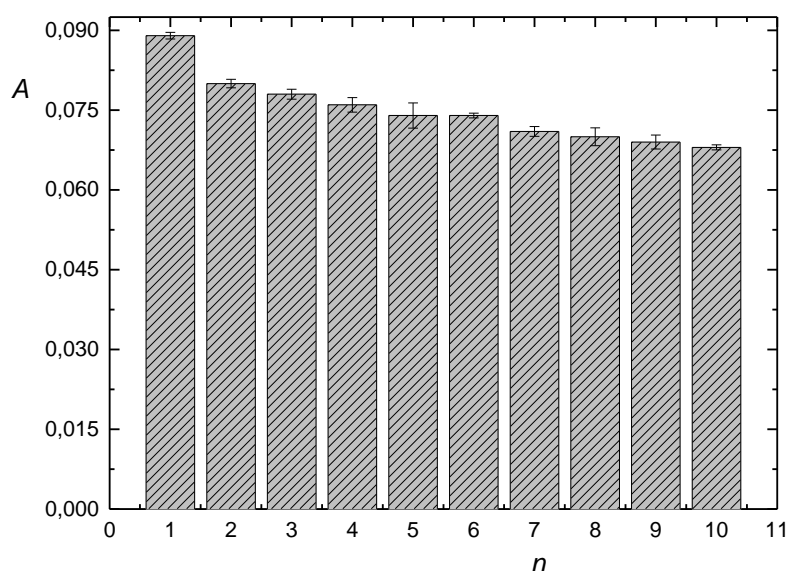
Tabulka 4.1: Vliv přídavku HF na velikost analytického signálu.

| vzorek | Přídavek HF [ml] | A |
|---|------------------|-------|
| $100 \text{ mg l}^{-1} \text{ Ti} + 500 \text{ mg l}^{-1} \text{ Al}$ | 0 | 0,098 |
| $100 \text{ mg l}^{-1} \text{ Ti} + 500 \text{ mg l}^{-1} \text{ Al}$ | 0,1 | 0,117 |
| $100 \text{ mg l}^{-1} \text{ Ti} + 500 \text{ mg l}^{-1} \text{ Al}$ | 0,5 | 0,096 |

Z tabulky 4.1 je patrné, že přídavek HF ovlivňuje analytický signál jen zanedbatelně. Z tohoto důvodu nebyla další měření prováděna s přídavky HF.

Opakovatelnost měření

Z důvodu zjištění stálosti analyzovaných vzorků byl ze zásobních roztoků připraven roztok o koncentracích 100 mg l^{-1} titanu s přídavkem 500 mg l^{-1} hliníku. Tento roztok byl desetkrát kontinuálně proměřen. Výsledky jsou uvedeny na Obr. 4.4.



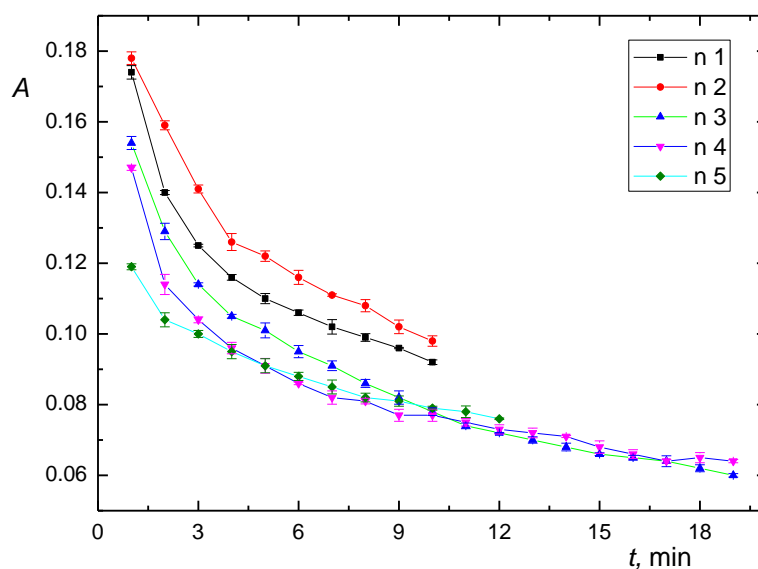
Obr. 4.4: Opakovatelnost měření

$$I = 15 \text{ mA}; \lambda = 364,3 \text{ nm}; \Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}; h = 6 \text{ mm}; v_{\text{N}_2\text{O}} = 65 \text{ l hod}^{-1}; v_{\text{act}} = 200 \text{ l hod}^{-1}$$

Z Obr. 4.4 je patrné, že při opakovaném měření stejného vzorku s konstantní koncentrací titanu dochází postupně k poklesu analytického signálu. Proto byla v dalším experimentu zaměřena pozornost na tuto skutečnost a byla zjišťována časová závislost v širším časovém intervalu.

Časové závislosti

Ze zásobních roztoků byl připraven roztok o koncentracích 100 mg l^{-1} titanu v přítomnosti 500 mg l^{-1} hliníku, u kterého byla proměřena absorbance v závislosti na čase. Roztok byl měřen každou minutu po celkovou dobu 10 minut (měření 1). Po vychladnutí hořáku (cca 15 minut) byl roztok proměřen opět stejným způsobem (měření 2). Pro třetí měření s vychladlým hořákem byl čas prodloužen na 19 minut (měření 3). Při čtvrtém měření obsahoval roztok o koncentracích 100 mg l^{-1} titanu a 500 mg l^{-1} hliníku navíc přídavek $0,1 \text{ ml } 40\% \text{ HF}$. Roztok byl měřen po dobu 19 minut každou minutu (měření 4). Při pátém měření byl na tlakovou láhev s oxidem dusným aplikován ohřev pro používaný plyn a závislost byla opět proměřována 12 minut každou minutu s roztokem o koncentracích 100 mg l^{-1} titanu a 500 mg l^{-1} hliníku (měření 5). Všechny získané výsledky jsou uvedeny na Obr. 4.5.



Obr. 4.5: Závislost absorbance na čase

$$I = 15 \text{ mA}; \lambda = 364,3 \text{ nm}; \Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}; h = 6 \text{ mm}; v_{\text{N}_2\text{O}} = 65 \text{ l hod}^{-1}; v_{\text{act}} = 210 \text{ l hod}^{-1}$$

Z Obr. 4.5 je patrné, že při měření 5 je počáteční analytický signál sice nižší než je tomu u předchozích měření, ale je možno říci, že je signál stabilnější. Větší stabilita získaného signálu je přisuzována kontrole teploty přiváděného oxidu dusného v důsledku aplikace elektrického ohřevu na výstupu z plynové bomby. V dalších měření tedy bylo pokračováno s tímto ohřevem oxidu dusného. Získané závislosti mají přibližně shodný (exponenciální) průběh. Při porovnání naměřených závislostí s literaturou bylo potvrzeno, že výše uvedený pokles na všech křivkách souvisí se změnou teploty jednak samotného hořáku, jednak hořlavé směsi. Pro přesná měření tak lze zavést korekce (exponenciální funkce času) nebo začít měření až po cca 15 minutách teplotní stabilizace hořáku. Při měření kalibračních závislostí a reálných vzorků titanu bylo využíváno druhé metody.

4.1.2 Kalibrace a základních charakteristiky stanovení

Za výše nalezených optimalizovaných hodnot experimentálních parametrů (tabulka 3.1) byly sestrojeny pro porovnání dvě kalibrační závislosti, z nichž jedna byla provedena s aplikovaným ohřevem oxidu dusného na plynové bombě příslušného plynu a druhá bez tohoto ohřevu (Obr. 4.6). Díky stabilnějším výsledným hodnotám, které byly pozorovány na Obr. 4.5 při měření 5 (aplikován ohřev oxidu dusného), a vyššímu analytickému signálu (křivka 2, Obr. 4.6), byly základní charakteristiky měřeny v tomto uspořádání (s elektrickým ohřevem oxidu dusného).

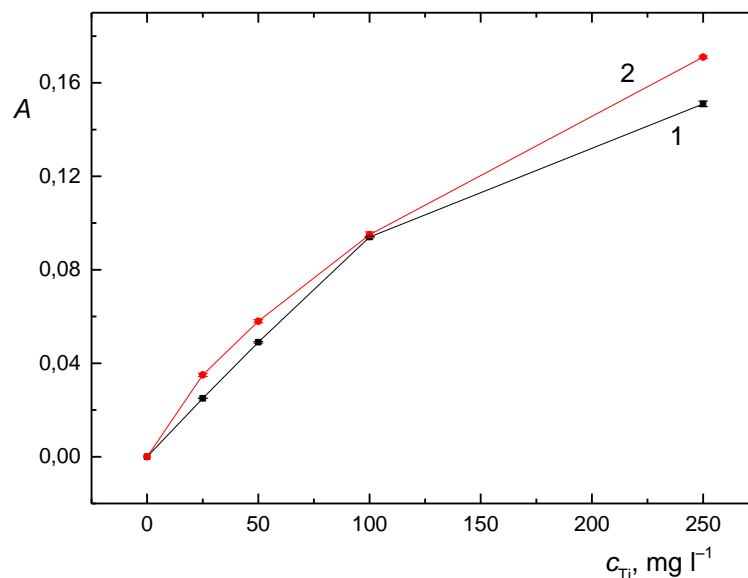
Pro obě kalibrační řady byly ze zásobního roztoku připraveny roztoky o koncentracích 25, 50, 100 a 250 mg l⁻¹ titanu s přídavkem 500 mg l⁻¹ hliníku. Tyto kalibrační řady byly proměřeny (Obr. 4.6) a ihned poté byly proměřeny vzorky A1 - A4, A2 v HF a A4 v HF (tabulka 4.3). Červená křivka na Obr. 4.6 značí kalibrační závislost proměřenou s ohřevem oxidu dusného. Černá křivka zde prezentuje kalibrační závislost bez ohřevu oxidu dusného.

Tabulka 4.2: Charakteristiky metody stanovení titanu

| Charakteristika | Ti |
|--|----------------------|
| Mez detekce (mg l ⁻¹), 3σ | 2,8 |
| Mez stanovitelnosti (mg l ⁻¹), 10σ | 9,3 |
| Citlivost (l mg ⁻¹) | 7,2 10 ⁻⁴ |
| Opakovatelnost (%)* | 2,65 |
| Korelační koeficient | 0,9988 |

| | |
|---|-----|
| Lineární dynamický rozsah do (mg l^{-1}) | 100 |
| Pracovní rozsah (mg l^{-1}) | 250 |

* pro měření v čase $t > 15$ min



Obr. 4.6: Závislost absorbance na koncentraci titanu

1 – bez ohřevu, 2 – s ohřevem,

 $I = 15 \text{ mA}$; $\lambda = 364,3 \text{ nm}$; $\Delta\lambda = 0,5 \text{ nm}$; $h = 6 \text{ mm}$; $v_{\text{N}_2\text{O}} = 65 \text{ l hod}^{-1}$; $v_{\text{act}} = 210 \text{ l hod}^{-1}$

4.1.3 Analýza reálných vzorků

Tabulka 4.3: Proměření reálných vzorků s aplikovaným ohřevem oxidu dusného

| Vzorek | Předpokládaná koncentrace (mg l^{-1}) | Absorbance | Změřená koncentrace (mg l^{-1}) |
|---------|--|------------|--|
| A1 | 100 | 0,026 | 36,4 |
| A2 | 100 | 0,027 | 37,9 |
| A3 | 100 | 0,025 | 35,0 |
| A4 | 100 | 0,024 | 33,6 |
| A2 v HF | 100 | 0,026 | 36,4 |
| A4 v HF | 100 | 0,022 | 30,7 |

V tabulce 4.3 jsou u stanovovaných vzorků uvedeny předpokládané koncentrace titanu, změřené analytické signály vzorků a skutečná koncentrace vzorků titanu, která je oproti předpokládané koncentraci třikrát nižší.

4.2 Stanovení fosforu

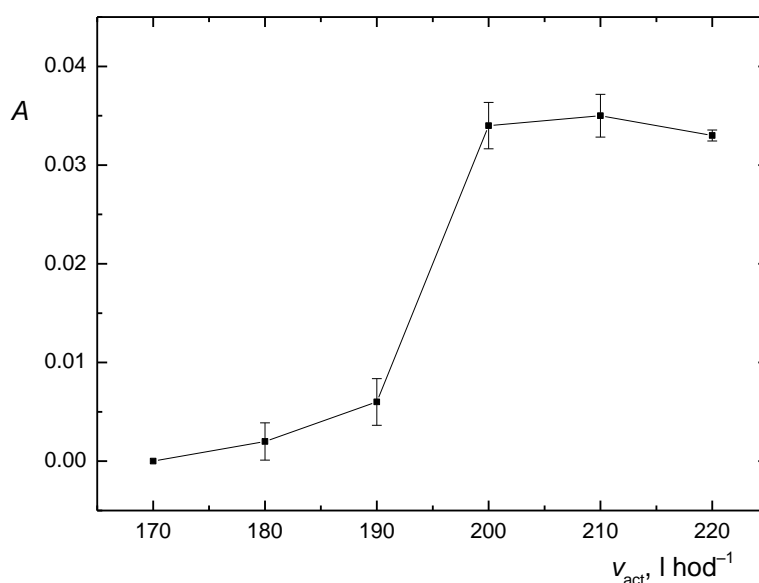
Dalším stanovovaným prvkem byl fosfor. Jako v předchozím případě i pro stanovení fosforu bylo nutné optimalizovat pracovní podmínky pro dosažení co možná nejvyšší citlivosti.

4.2.1 Optimalizace podmínek

Mezi provedenými optimalizačními kroky byla optimalizace průtokové rychlosti acetylenu, výška paprsku nad hranou hořáku a proměření roztoků fosforu s přidavkem hliníku či vápníku. Všechny optimalizační kroky včetně měření reálných vzorků fosforu, byly provedeny s aplikovaným ohřevem oxidu dusného na plynové láhvi oxidu dusného.

Optimalizace průtokové rychlosti acetylenu

Pro zjištění optimální průtokové rychlosti acetylenu byl ze zásobního roztoku připraven roztok o koncentraci 2500 mg l^{-1} fosforu, který byl proměřen při průtokové rychlosti od 170 do 220 l hod^{-1} po kroku 10 l hod^{-1} (Obr. 4.7)



Obr. 4.7: Závislost absorbance na průtokové rychlosti acetylenu

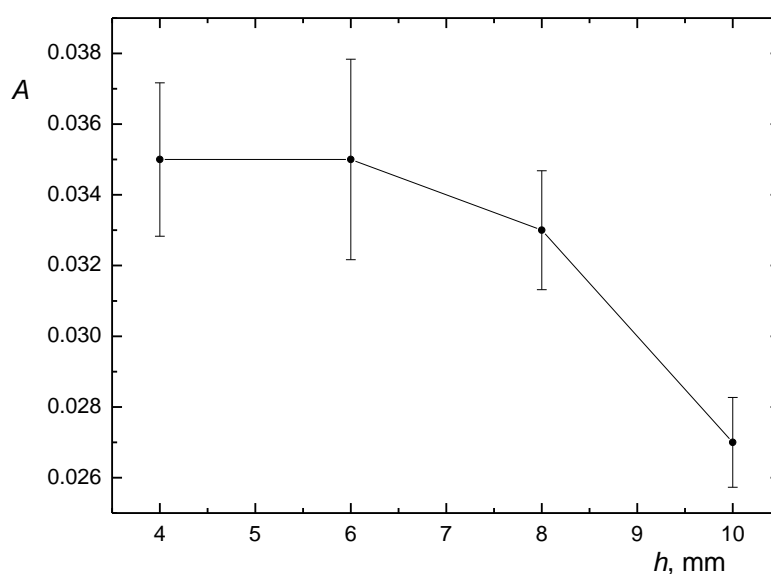
$I = 10 \text{ mA}$; $\lambda = 213,6 \text{ nm}$; $\Delta\lambda = 1,0 \text{ nm}$; $h = 6 \text{ mm}$; $v_{\text{N}_2\text{O}} = 65 \text{ l hod}^{-1}$

Z grafické závislosti uvedené výše vyplývá, že se analytický signál při nižších průtokových rychlostech zvyšuje jen pozvolna. Nejvyšší analytický signál byl změřen při

hodnotě 210 l hod^{-1} , tudíž byla tato hodnota průtokové rychlosti použita v dalších optimalizačních krocích i samotném stanovení reálného vzorku fosforu.

Optimalizace výšky paprsku nad hranou hořáku

Dalším úkolem bylo zjištění optimální výšky paprsku vycházejícího z primárního zdroje záření nad hranou hořáku. Pro tuto optimalizaci byl použit roztok o stejné koncentraci jako pro optimalizaci průtokové rychlosti acetylenu, tudíž roztok o koncentraci 2500 mg l^{-1} fosforu. Vzhledem k tomu, že pro roztok fosforu při výšce 2 mm neposkytl žádný signál, nebyl tento roztok použit při tvorbě optimalizační závislosti. Tato optimalizační závislost je uvedena na Obr. 4.8.



Obr. 4.8: Závislost absorbance na výšce hořáku

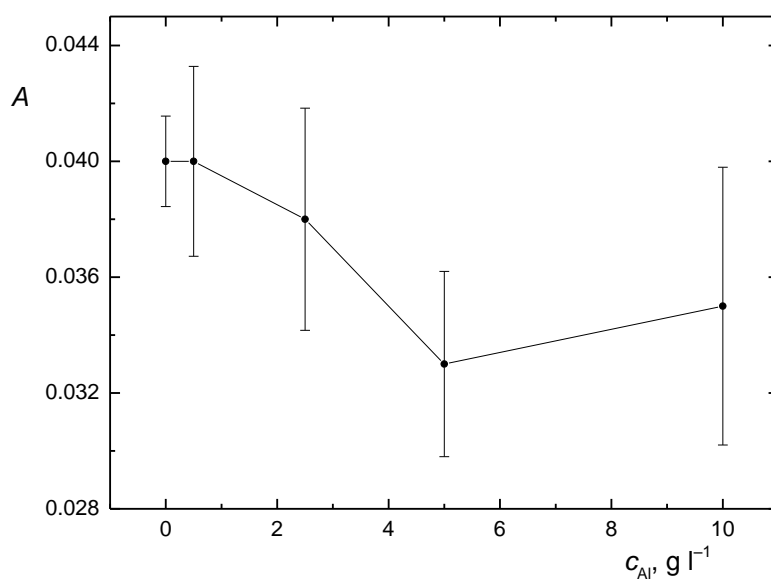
$$I = 10 \text{ mA}; \lambda = 213,6 \text{ nm}; \Delta\lambda = 1,0 \text{ nm}; v_{\text{N}_2\text{O}} = 65 \text{ l hod}^{-1}; v_{\text{act}} = 210 \text{ l hod}^{-1}$$

Na Obr. 4.8 uvedeném výše je patrné, že analytický signál je při výšce 4 a 6 mm téměř totožný, tudíž byla zvolena pro další optimalizační kroky a samotné stanovení reálných vzorků výška 6 mm.

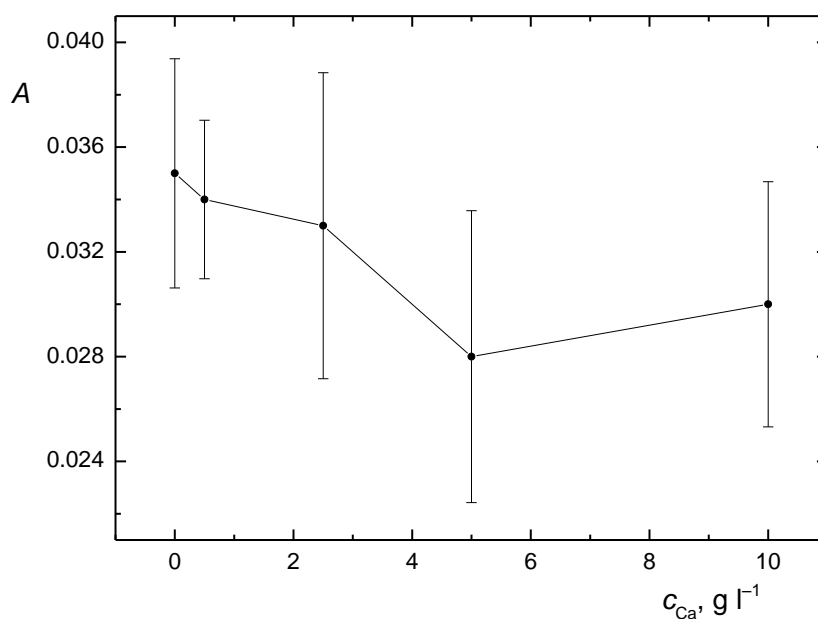
Proměření roztoku fosforu s přidavkem hliníku nebo vápníku

Cílem další experimentální činnosti bylo zjištění, zda má přidavek hliníku nebo vápníku významný interferenční vliv na velikost analytického signálu. Ze zásobního roztoku fosforu bylo připraveno do 10ml odměrných baněk 10 roztoků o koncentraci $5,0 \text{ g l}^{-1}$ fosforu, přičemž v prvních 5ti vzorcích byl různý přidavek hliníku a v dalších 5 vzorcích různý přidavek vápníku. Koncentrace hliníku a vápníku v 10ml odměrných bankách byly tedy 0; 0,5; 2,5; 5 a 10 g l^{-1} . Naměřené závislosti jsou uvedeny na Obr. 4.9 a 4.10.

Z obou grafických závislostí je patrné, že analytický signál fosforu není výrazně ovlivněn přidavkem vápníku nebo hliníku. Analytický signál se zvyšující se koncentrací přidaného prvku nepatrně klesá. Nejnižší hodnota byla v obou případech naměřena u roztoků $5,0 \text{ g l}^{-1}$ fosforu s přidavkem $5,0 \text{ g l}^{-1}$ hliníku/vápníku.



Obr. 4.9: Závislost absorpce fosforu na koncentraci přidaného hliníku
 $I = 10 \text{ mA}$; $\lambda = 213,6 \text{ nm}$; $\Delta\lambda = 1,0 \text{ nm}$; $v_{N_2O} = 65 \text{ l hod}^{-1}$; $v_{act} = 210 \text{ l hod}^{-1}$



Obr. 4.10: Závislost absorbance fosforu na koncentraci přidaného vápníku

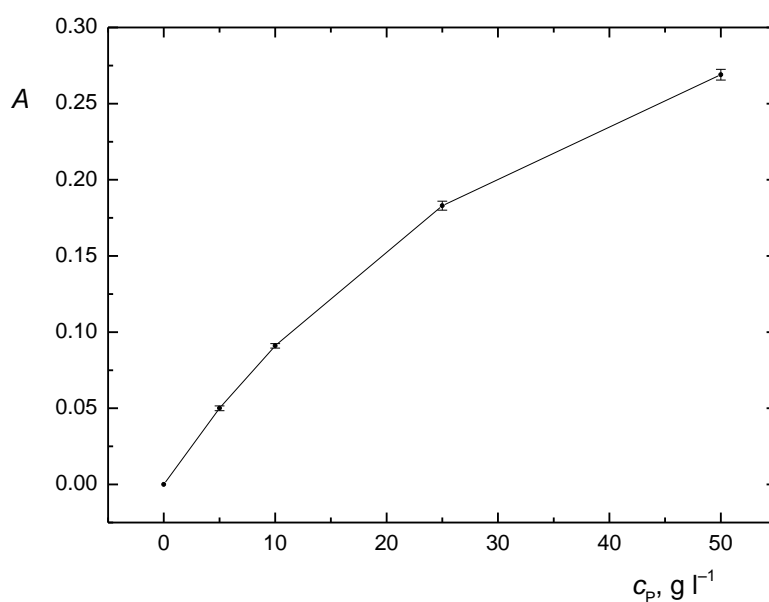
$I = 10 \text{ mA}$; $\lambda = 213,6 \text{ nm}$; $\Delta\lambda = 1,0 \text{ nm}$; $v_{N_2O} = 65 \text{ l hod}^{-1}$; $v_{act} = 210 \text{ l hod}^{-1}$

4.2.2 Kalibrace a základní charakteristiky stanovení

Pro sestavení kalibrační řady byly použity experimentálně zjištěné hodnoty parametrů z tabulky 3.1. Ze zásobního roztoku byly připraveny roztoky o koncentracích 5, 10, 25 a 50 g l⁻¹ fosforu, které byly následně proměřeny. Kalibrační závislost je znázorněna na Obr. 4.11 a základní charakteristiky metody stanovení fosforu v tabulce 4.4.

Tabulka 4.4: Charakteristiky metody stanovení fosforu

| Charakteristika | P |
|---|----------------------|
| Mez detekce (g l ⁻¹), 3 σ | 0,32 |
| Mez stanovitelnosti (g l ⁻¹), 10 σ | 1,07 |
| Citlivost (l g ⁻¹) | 9,1 10 ⁻³ |
| Opakovatelnost (%) | 3,15 |
| Korelační koeficient | 0,9984 |
| Lineární dynamický rozsah do (g l ⁻¹) | 10 |
| Pracovní rozsah (g l ⁻¹) | 50 |



Obr. 4.11: Závislost absorbance na koncentraci fosforu

$$I = 10 \text{ mA}; \lambda = 213,6 \text{ nm}; \Delta\lambda = 1,0 \text{ nm}; v_{\text{N}_2\text{O}} = 65 \text{ l hod}^{-1}; v_{\text{act}} = 210 \text{ l hod}^{-1}$$

4.2.3 Reálný vzorek

Po sestavení kalibrační závislosti a zjištění základních charakteristik metody stanovení fosforu technikou atomové absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací byl proměřen připravený roztok fosforu (viz. kapitola 3.3.4) o teoretické koncentraci 10 g l^{-1} fosforu. Vypočtená hodnota koncentrace fosforu ve vzorku činila $10,2 \pm 0,09 \text{ g l}^{-1}$, což je ve velmi dobré shodě s teoretickou koncentrací.

5 Závěr

Cílem této bakalářské práce bylo vypracování metody stanovení titanu a fosforu technikou AAS s plamenovou atomizací. Pro vypracování metody stanovení obou prvků byla nutná optimalizace průtokové rychlosti acetylenu, úprava výšky paprsku nad hranou hořáku a optimalizace koncentrace přídavných činidel. Za těchto experimentálně zjištěných podmínek byly proměřeny kalibrační závislosti obou prvků a zjištěny charakteristiky metody. Zjištěná mez detekce u titanu byla $2,8 \text{ mg l}^{-1}$ a opakovatelnost činila 2,65 %. V případě fosforu byla zjištěna mez detekce $0,32 \text{ g l}^{-1}$ a opakovatelnost činila 3,15 %.

Při analýze reálných vzorků titanu (A1 – A4, A2 v HF a A4 v HF) měl nejvyšší výslednou koncentraci vzorek A2 ($37,9 \text{ mg l}^{-1}$) a nejnižší koncentraci měl vzorek A4 v HF ($30,7 \text{ mg l}^{-1}$). Tyto výsledné koncentrace však byly oproti jednotné předpokládané koncentraci (100 mg l^{-1}) téměř třikrát nižší.

Při analýze reálných vzorků fosforu činila vypočítaná koncentrace fosforu ve vzorku $10,2 \pm 0,09 \text{ g l}^{-1}$, což je ve srovnání s teoretickou koncentrací 10 g l^{-1} ve velmi dobré shodě.

6 Seznam použité literatury

- ¹ Zabloudil, A.: *Syntéza a sorpční vlastnosti bis(fosfonátů)*: Bakalářská práce PřF UK Praha, 2013.
- ² Schrenk, W. G.: *Analytical atomic spectroscopy*. New York: Plenum Press, 1975.
- ³ Koirtiyohann, S. R.: A history of atomic absorption spectroscopy from an academic perspective. *Analytical Chemistry* **63**:21, 1024-1031 (1991).
- ⁴ Welz, B.; Sperling, M.: *Atomic Absorption Spectrometry*. 3. přeprac. vyd. Wiley. 1999.
- ⁵ Komárek, J.: *Atomová absorpční spektrometrie*. Masarykova univerzita v Brně, Brno 2000.
- ⁶ Němcová I.; Čermáková L.; Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*. 2. vyd. Praha, Karolinum 2004.
- ⁷ Van Loon, J. A.: *Analytical atomic absorption spectroscopy: Selected methods*. New York, Academic Press 1980.
- ⁸ Beck, J. N.; Sneddon J.: Use of atomic absorption spectrometry for the determination of metals in sediments in south-west Louisiana. *Microchemical journal* **66**, 73-113 (2000).
- ⁹ Lewen, N.: The use of atomic spectroscopy in the pharmaceutical industry for the determination of trace elements in pharmaceuticals. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* **55**, 653-661 (2011).
- ¹⁰ Lajunen, L. H. J.; Peramaki, P.: *Spectrochemical analysis by atomic absorption and emission*. 2. vyd. Finsko, Royal Society of Chemistry 2004.
- ¹¹ Cantle, J. E.: *Atomic absorption spectrometry*. Amstrdam, Elsevier 1986.
- ¹² Marshall, W. D.: Atomic absorption, emission and fluorescence spectrometry: Principles and applications. *Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry* **18**, 141-178 (1997).
- ¹³ Paré, J. R. J.; Bélanger J. M. R.: *Instrumental methods in food analysis*. Elsevier, 1997.
- ¹⁴ Ali, S. L.: Atomic absorption spectrometry in pharmaceutical analysis. *Journal of pharmaceutical and biomedical analysis* **1**, 517-523 (1983).
- ¹⁵ Worsfold, P. P.; Townshend, A.; Poole, C. C.: *Encyclopedia of Analytical Sciences*. Academic Press 2004.
- ¹⁶ Gauglitz, G.; Vo-Dinh, T.: *Handbook of spectroscopy*. Weinheim, WILEX – VCH Verlag 2003.
- ¹⁷ Vickers, T. J.: Atomic Fluorescence and Atomic Absorption Spectroscopy. *Physical methods in modern chemical analysis* **1**, 190-254 (1978).
- ¹⁸ Seiler, H.; Sigel, A.; Sigel, H.: *Handbook on metals in clinical and analytical chemistry*. CRC Press. 1994.
- ¹⁹ Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.: *Chemistry of the Elements*. 2. vyd. Velká Británie, Butterworth-Heinemann 1997.
- ²⁰ Kolář, M.; Měšťánková, H.; Jirkovský, J.; Heyrovský, M.; Šubrt, J.: Some aspects of physico-chemical properties of TiO₂ nanocolloids with respect to their age, size, and structure. *Langmuir*, **22**, 598–604 (2006).

²¹ Meloun, M.; Militký, J.: *Statistické zpracování experimentálních dat*. Univerzita Pardubice 1996.