

**UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE**

Přírodovědecká fakulta

**Katedra analytické chemie**



**ELEKTROLYTICKÉ GENEROVÁNÍ  
STUDENÝCH PAR RTUTI A JEJICH  
ZÁCHYT NA KOLEKČNÍM ZAŘÍZENÍ PRO  
POTŘEBY AAS**

Diplomová práce

Praha 2006

Jarmila Netolická

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

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

V Praze dne .....27.4. 2006.....

.....Jarmila Nitolická'.....

Podpis

Ráda bych na tomto místě poděkovala Doc. RNDr. Petru Rychlovskému, CSc. za odborné vedení, cenné rady, připomínky a pomoc při řešení problémů.

Poděkovat bych chtěla také svým profesorům a pedagogům za to, že mi poskytli spoustu informací a poznatků, které jsem využila při své práci.

Dále patří můj dík Mgr. Václavu Červenému za vstřícný přístup a veškerou poskytnutou pomoc a RNDr. Janu Šímovi, PhD., na jehož práci jsem mohla navázat.

Děkuji svým rodičům za veškerou poskytnutou pomoc, za obětavost a laskavý přístup.

Děkuji svým přátelům za stálý optimismus, který mi často dodávali.

# 1. Obsah

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. Obsah.....</b>  | <b>4</b>  |
| <b>2. Seznam zkratek a symbolů .....</b>  | <b>7</b>  |
| <b>3. Úvod.....</b>   | <b>9</b>  |
| <b>3.1 Cíl diplomové práce .....</b>  | <b>9</b>  |
| <b>4. Teoretická část.....</b>  | <b>10</b> |
| <b>4.1 Metody stopové prvkové analýzy.....</b>  | <b>10</b> |
| <b>4.2 Metoda atomové absorpční spektrometrie a její postavení vedle ostatních spektrálních metod prvkové analýzy .....</b> | <b>10</b> |
| <b>4.3 Generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrálních metod .....</b>                                     | <b>13</b> |
| 4.3.1 Techniky generování těkavých sloučenin .....  | 14        |
| 4.3.1.1 Chemické generování těkavých sloučenin .....  | 14        |
| 4.3.1.2 Elektrolytické generování těkavých sloučenin.....   | 14        |
| 4.3.2 Separace plynné fáze od fáze kapalné .....  | 15        |
| 4.3.3 Kolekční techniky v metodě generování těkavých sloučenin.....   | 15        |
| 4.3.3.1 Akumulace v absorpčním médiu.....   | 16        |
| 4.3.3.2 Tlaková kolekce.....  | 16        |
| 4.3.3.3 Kolekce vymražováním .....  | 16        |
| 4.3.3.4 In-situ trapping .....  | 16        |
| <b>4.4 Interference v metodě HG-AAS.....</b>  | <b>18</b> |
| 4.4.1 Spektrální interference .....   | 18        |
| 4.4.2 Nespektrální interference .....   | 18        |
| <b>4.5 Význam stanovení Hg .....</b>  | <b>19</b> |
| <b>4.6 Stanovení obsahu rtuti (přehled publikací).....</b>  | <b>19</b> |
| <b>4.7 Použité metody průtokové analýzy .....</b>   | <b>20</b> |
| 4.7.1 Kontinuální průtoková analýza (CFA).....  | 20        |
| 4.7.2 Průtoková injekční analýza (FIA) .....  | 20        |
| <b>4.8 Statistické zpracování výsledků.....</b>   | <b>21</b> |
| 4.8.1 Měření .....  | 21        |
| 4.8.2 Šum .....   | 21        |
| 4.8.3 Kalibrace .....   | 21        |
| 4.8.4 Statistické odhady .....  | 22        |
| 4.8.4.1 Bodové odhady .....   | 22        |
| 4.8.4.2 Intervalové odhady.....   | 23        |
| 4.8.5 Regrese .....   | 24        |
| 4.8.6 Mez detekce a mez stanovitelnosti.....  | 24        |
| 4.8.7 Opakovatelnost .....  | 25        |
| <b>5. Experimentální část.....</b>  | <b>26</b> |
| <b>5.1 Spektrometr a jeho příslušenství.....</b>  | <b>26</b> |
| <b>5.2 Ostatní přístroje a zařízení.....</b>  | <b>27</b> |
| <b>5.3 Používaná elektrolytická cela .....</b>  | <b>28</b> |

|  |           |
|--|-----------|
| <b>5.4 Zaváděcí kapilára studených par rtuti v technice in-situ trapping ...</b>   | <b>29</b> |
| <b>5.5 Aparatury používané při generování studených par rtuti .....</b>  | <b>30</b> |
| 5.5.1 Aparatura pro kontinuální chemické generování studených par rtuti .....  | 30        |
| 5.5.2 Aparatura pro chemické generování studených par rtuti ve FIA módu.....   | 30        |
| 5.5.3 Aparatura pro chemické generování studených par rtuti s in-situ kolekcí<br>těkavé sloučeniny .....                   | 31        |
| 5.5.4 Aparatura pro kontinuální elektrolytické generování studených par rtuti... <td>32</td>                               | 32        |
| 5.5.5 Aparatura pro elektrolytické generování studených par rtuti ve FIA módu  | 32        |
| 5.5.6 Aparatura pro elektrolytické generování studených par rtuti s in-situ kolekcí<br>těkavé sloučeniny .....             | 33        |
| <b>5.6 Použité chemikálie a reagencie .....</b>  | <b>34</b> |
| <b>6. Výsledky měření a diskuse .....</b>  | <b>35</b> |
| <b>6.1 Kontinuální elektrolytické generování studených par rtuti.....</b>  | <b>35</b> |
| 6.1.1 Problematika elektrolytického generování studených par rtuti .....   | 35        |
| 6.1.2 Závislost absorbance na koncentraci katolytu.....  | 36        |
| 6.1.3 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů.....   | 37        |
| 6.1.4 Závislost absorbance na vloženém elektrickém proudu.....   | 38        |
| 6.1.5 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu .....  | 39        |
| 6.1.6 Kalibrační křivky .....  | 40        |
| <b>6.2 Kontinuální chemické generování studených par Hg – srovnávací<br/>technika .....</b>                                | <b>41</b> |
| 6.2.1 Závislost absorbance na koncentraci borohydridu.....   | 41        |
| 6.2.2 Závislost absorbance na průtokové rychlosti borohydridu.....   | 42        |
| 6.2.3 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu .....  | 43        |
| 6.2.4 Závislost absorbance na průtokové rychlosti vzorku .....   | 43        |
| 6.2.5 Závislost absorbance na délce reakční cívky .....  | 44        |
| 6.2.6 Kalibrační křivky .....  | 45        |
| <b>6.3 Srovnání kontinuálního elektrolytického a tradičního chemického<br/>generování studených par rtuti .....</b>        | <b>46</b> |
| <b>6.4 Elektrolytické generování studených par rtuti ve FIA módu.....</b>  | <b>48</b> |
| 6.4.1 Závislost absorbance na velikosti dávkovaného objemu vzorku .....  | 48        |
| 6.4.2 Závislost absorbance na koncentraci katolytu.....  | 49        |
| 6.4.3 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů.....   | 50        |
| 6.4.4 Závislost absorbance na vloženém elektrickém proudu.....   | 51        |
| 6.4.5 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu .....  | 52        |
| 6.4.6 Kalibrační křivky .....  | 53        |
| <b>6.5 Chemické generování studených par rtuti ve FIA módu – srovnávací<br/>technika .....</b>                             | <b>55</b> |
| 6.5.1 Závislost výšky signálu na velikosti dávkovaného objemu vzorku .....   | 55        |
| 6.5.2 Závislost výšky signálu na průtokové rychlosti vzorku.....   | 56        |
| 6.5.3 Závislost výšky signálu na délce reakční cívky .....   | 56        |
| 6.5.4 Závislost výšky signálu na koncentraci HCl.....  | 57        |
| 6.5.5 Kalibrační křivky .....  | 58        |
| <b>6.6 Srovnání elektrolytického a chemického generování studených par<br/>rtuti ve FIA módu.....</b>                      | <b>59</b> |
| <b>6.7 Spojení elektrolytického generování studených par rtuti s in-situ<br/>kolekcí v grafitových atomizátorech .....</b> | <b>61</b> |
| 6.7.1 Vyhodnocení analytického signálu.....  | 64        |

|  |           |
|--|-----------|
| 6.7.2 Závislost absorbance na teplotě atomizace – atomizační křivka .....  | 64        |
| 6.7.3 Vliv teploty atomizátoru v průběhu akumulační fáze .....   | 65        |
| 6.7.4 Závislost signálu na době akumulace par rtuti .....  | 67        |
| 6.7.5 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu během záchytu .....  | 68        |
| 6.7.6 Závislost absorbance na poloze zaváděcí kapiláry v průběhu akumulace par rtuti .....   | 69        |
| 6.7.7 Závislost absorbance na vloženém elektrickém proudu při in-situ kolekci.   | 70        |
| 6.7.8 Kalibrační křivky .....  | 71        |
| <b>6.8 Spojení chemického generování studených par rtuti s in-situ kolekcí v grafitových atomizátorech .....</b>                     | <b>73</b> |
| 6.8.1 Závislost absorbance na teplotě atomizace – atomizační křivka .....  | 73        |
| 6.8.2 Závislost absorbance na teplotě atomizátoru v průběhu akumulace par rtuti .....  | 73        |
| 6.8.3 Závislost signálu na době akumulace par rtuti .....  | 74        |
| 6.8.4 Závislost absorbance na průtoku nosného plynu během kolekčního záchytu .....   | 75        |
| 6.8.5 Závislost absorbance na poloze zaváděcí kapiláry v průběhu akumulace par rtuti .....   | 75        |
| 6.8.6 Kalibrační křivky .....  | 76        |
| <b>6.9 Srovnání elektrolytického a chemického generování studených par rtuti s in-situ kolekcí v grafitových atomizátorech .....</b> | <b>77</b> |
| <b>7. Závěr.....</b>   | <b>80</b> |
| <b>8. Literatura.....</b>  | <b>82</b> |

## 2. Seznam zkratek a symbolů

|                    |  |
|--------------------|--|
| <i>A</i>           | Absorbance   |
| AAS                | Atomová absorpční spektrometrie                            |
| AES                | Atomová emisní spektrometrie                               |
| AFS                | Atomová fluorescenční spektrometrie                        |
| anolyt             | Roztok protékající anodovým prostorem elektrolytické cely  |
| ASV                | Elektrochemická rozpouštěcí voltametrie                    |
| CFA                | Kontinuální průtoková analýza                              |
| CV-AAS             | AAS s generací studených par                               |
| <i>c</i>           | Koncentrace analytu v absorpčním prostředí                 |
| $c_a$              | Koncentrace anolytu  |
| $c_k$              | Koncentrace katolytu                                       |
| DPV                | Diferenční pulzní voltametrie                              |
| EMA                | Elektronová mikroanalýza                                   |
| ET-AAS             | AAS s elektrotermickou atomizací                           |
| FIA                | Průtoková injekční analýza                                 |
| F-AAS              | AAS s plamenovou atomizací                                 |
| HCL                | Výbojka s dutou katodou                                    |
| HG-AAS             | AAS s generací těkavých sloučenin                          |
| I                  | Aplikovaný generační elektrický proud                      |
| ICP                | Indukčně vázaná plazma                                     |
| katolyt            | Roztok protékající katodovým prostorem elektrolytické cely |
| <i>l</i>           | Délka absorpčního prostředí                                |
| MIP                | Mikrovlně indukovaná plazma                                |
| MS                 | Hmotnostní spektrometrie                                   |
| NAA                | Neutronová aktivační analýza                               |
| RFS                | Rentgenová fluorescenční spektrometrie                     |
| $v(\text{NaBH}_4)$ | Průtoková rychlosť roztoku $\text{NaBH}_4$                 |
| $v_a$              | Průtoková rychlosť anolytu                                 |
| $v_{\text{Ar}}$    | Průtoková rychlosť nosného plynu (argonu)                  |
| $v_k$              | Průtoková rychlosť katolytu                                |
| $v_{vz}$           | Průtoková rychlosť vzorku                                  |

|                     |  |
|---------------------|--|
| $v_{\text{red}}$    | Průtoková rychlosť roztoku redukčného činidla                              |
| $t_{\text{ak}}$     | Doba akumulace analytu   |
| $T_{\text{ak}}$     | Teplota atomizátora v průběhu akumulace analytu                            |
| $T_{\text{atom}}$   | Atomizačná teplota   |
| $w (\text{NaBH}_4)$ | Hmotnostný zlomek $\text{NaBH}_4$ v jeho roztoku                           |
| $\beta_c$           | Účinnosť konverzie analytu na tekavou sloučeninu                           |
| $\beta_g$           | Účinnosť generácie tekavé sloučeniny                                       |
| $\beta_p$           | Účinnosť prevedenia generované tekavé sloučeniny z kapalnej do plynné fázy |
| $\beta_t$           | Účinnosť transportu tekavé sloučeniny                                      |
| $\kappa$            | Atomový absorpčný koeficient   |
| $\phi$              | Intenzita záření prošlého analytem   |
| $\phi_0$            | Intenzita záření nezeslabeného analytem                                    |

# **3. Úvod**

## **3.1 Cíl diplomové práce**

Tato diplomová práce navazuje na dřívější projekty věnované elektrolytickému generování těkavých sloučenin vypracované na Katedře analytické chemie PřF UK.

Cílem této diplomové práce je elektrolytické generování studených par rtuti a jejich in-situ záchyt v grafitovém atomizátoru pro potřeby atomové absorpční spektrometrie. Práci je možné rozdělit na několik částí.

Úkolem první části je sledování vlivů jednotlivých experimentálních parametrů na analytický signál v metodě kontinuálního elektrolytického generování, nalezení vhodných podmínek pro daný analytický proces a optimalizace postupu s cílem dosažení minimálních hodnot meze detekce a meze stanovitelnosti. Výsledky získané při kontinuálním elektrolytickém generování jsou vždy srovnávány s výsledky poskytovanými metodou kontinuálního chemického generování studených par rtuti.

Další část práce je věnována sledování vlivů jednotlivých experimentálních parametrů na analytický signál elektrolytického generování ve FIA módu, nalezení vhodných podmínek pro daný analytický proces a optimalizace postupu s cílem dosáhnout opět minimálních hodnot meze detekce a meze stanovitelnosti. Výsledky získané při elektrolytickém generování ve FIA módu jsou vždy srovnávány s výsledky chemického generování studených par rtuti ve FIA módu.

V závěrečné části této diplomové práce je pozornost věnována spojení elektrolytického generování studených par rtuti s jeho in-situ kolekcí v grafitovém atomizátoru atomového absorpčního spektrometru s cílem dosažení ještě nižších hodnot meze detekce a meze stanovitelnosti.

## **4. Teoretická část**

### **4.1 Metody stopové prvkové analýzy**

Stopová prvková analýza tvoří dnes samostatné a významné odvětví moderní analytické chemie. Metody stopové prvkové analýzy mají široké využití při kontrole životního prostředí, při rozboru biologických, medicínských, zemědělských i geologických vzorků a při sledování kvality různých průmyslových materiálů.

Na tyto metody jsou kladený vysoké nároky. Očekává se od nich nejen vysoká citlivost (mez detekce a mez stanovitelnosti v řádu jednotek ppb či ppt, tedy  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  či  $\text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ ), ale zároveň vysoká reproducibilnost a opakovatelnost měření a v neposlední řadě i uspokojivá robustnost analytického procesu.

Mezi metody stopové (a ultrastopové) prvkové analýzy patří atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová emisní spektrometrie (AES) s různými budícími zdroji (elektrická jiskra, ICP, MIP), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-MS), atomová fluorescenční spektrometrie (AFS), neutronová aktivační analýza (NAA), metody laserové a rentgenové spektrometrie, tj. elektronová mikroanalýza (EMA) a rentgenová fluorescenční spektrometrie (RFS). Z elektrochemických metod pak především elektrochemická (anodická, adsorpční) rozpouštěcí voltametrije (ASV) a elektroanalytické metody za nestacionárních podmínek, např. diferenční pulzní voltametrije (DPV).

### **4.2 Metoda atomové absorpční spektrometrie a její postavení vedle ostatních spektrálních metod prvkové analýzy**

Atomová absorpční spektrometrie je optická metoda využívající měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků.

Analytické metody založené na atomové absorpční spektrometrii se řadí svou historií mezi nejmladší fyzikálně-chemické metody<sup>1</sup>.

Metoda atomové absorpční spektrometrie patří k nejčastěji používaným metodám prvkové analýzy. Zejména ve spojení s elektrotermickou atomizací je pro

svoji selektivitu a vysokou citlivost využívána pro stopovou a ultrastopovou prvkovou analýzu řady vzorků z oblasti geologické, biologické, medicínské i environmentální analýzy, ale i pro kontrolu v řadě odvětví chemického, elektrotechnického i potravinářského průmyslu.

Atomový absorpční spektrometr je vysoce selektivní a citlivý přístroj, sestavený z následujících hlavních částí:

➤ ***zdroj záření*** – jde vždy přímo o žhavený stanovený kov, který emituje záření ve formě atomových čar o přesně stejně vlnové délce, jakou je jen tento prvek (analyt – v místě vlastního stanovení, tj. v atomizátoru) schopen absorbovat, tedy vybudit své elektrony do vyšších energetických hladin v rámci výběrových pravidel; používány jsou: výbojka s dutou katodou (HCL), bezelektrodová výbojka, popř. superlampa; pro korekci nespecifické absorpce pozadí je používána deuteriová výbojka, popř. lepší a cenově méně dostupné systémy (Smith-Hieftje, korekce s použitím Zeemanova jevu)

➤ ***atomizátor*** – v tomto místě prochází (nebo je dávkován) atomovým absorpčním spektrometrem analyt a dochází k vlastnímu zeslabení záření ze zdroje

➤ ***disperzní (optická) část*** – je tvořena polopropustnými zrcadly, ostřícičními čočkami a dutými zrcadly, rovinou odraznou mřížkou a štěrbinami, jež vymezují jednu jedinou (dostatečně intenzivní) spektrální čáru stanoveného prvku o dané spektrální šířce

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

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

kde  $A$  je absorbance,  $\phi$  je intenzita záření prošlého analytem,  $\phi_0$  je intenzita záření nezeslabeného analytem,  $\kappa$  je atomový absorpční koeficient,  $c$  je koncentrace analytu v absorpčním prostředí a  $l$  je délka absorpčního prostředí.

Techniky atomové absorpční spektrometrie můžeme rozdělit do tří základních skupin:

- ✓ AAS s plamenovou atomizací: **F-AAS**
- ✓ AAS s elektrotermickou atomizací: **ET-AAS**
- ✓ AAS s generací těkavých sloučenin: **HG-AAS**

První uvedená metoda se nehodí pro ultrastopové analýzy; její výhodou je robustnost a nízké pořizovací a provozní náklady.

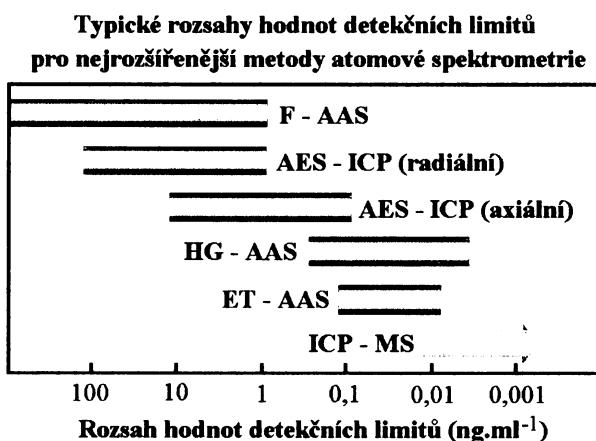
Druhá metoda je pro ultrastopovou analýzu různých kovových prvků ideální. Její nevýhodou je však více interferenčních efektů a vysoká pořizovací cena; proto ji lze zařadit mezi komplikovanější techniky.

Metoda generování těkavých sloučenin pak spojuje výhody obou předešlých technik. Tato metoda je velmi citlivá; umožňuje zakoncentrování analytu v absorpčním prostředí a jeho separaci od matrice vzorku, tj. omezení interferencí. Nevýhodou této metody je, že pomocí techniky generování těkavých sloučenin lze stanovit jen prvky, které můžeme nějakým způsobem převést na těkavou sloučeninu<sup>5</sup>.

Přesto, že je dnes technika plamenové atomové absorpční spektrometrie často nahrazována metodou atomové emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (AES-ICP) a technika atomové absorpce s elektrotermickou atomizací pak metodou hmotnostní spektrometrie s buzením v indukčně vázaném plazmatu (ICP-MS), patří ET-AAS stále vedle metody ICP-MS k nejcitlivějším metodám prvkové analýzy (obrázek č. 1)<sup>14</sup>. Obecně lze citlivost metody AAS zvýšit některou z prekoncentračních technik.

Zatímco metody atomové emisní spektrometrie mají obecně výhodu simultánní analýzy řady prvků přítomných ve vzorku a vynikají tak v rychlosti analýzy, jsou metody atomové absorpce vhodné především pro analýzu jednoho prvku ve velké sérii vzorků, kdy se do ceny analýzy promítnou nízké provozní náklady těchto přístrojů.

Metody atomové emisní spektrometrie jsou obecně zatíženy spektrálními interferencemi způsobenými překryvem emisních linií čárových atomových spekter analytu a interferentu.



**obrázek č. 1: porovnání mezi detekce nejběžnějších atomových spektrálních metod**

Metoda ICP-MS je zatížena jiným typem spektrálních interferencí, způsobených různými fragmenty molekul matrice a dvojnásobně nabitémi ionty o stejné nebo blízké hmotnosti jako je atomová hmotnost analyzovaného nuklidu prvku (izobarické interference). Metoda atomové absorpce pak až na výjimky není těmito pravými spektrálními interferencemi zatížena.

Kromě spektrálních interferencí jsou všechny metody atomové spektrometrie zatíženy nespektrálními interferencemi, které mají původ v rozdílné matrici vzorku a projevují se ve všech fázích měření od zavedení vzorku do přístroje až po generování atomárního plynu. Stanovení některých prvků ve vzorcích s komplikovanou matricí je pak problematické a se vzrůstající koncentrací matrice (matrice vzorku je oproti koncentraci analytu v mnoho řádovém nadbytku) se ještě zhoršuje. Potom se můžeme setkat s případem, kdy i stanovení metodou ICP-MS je problematické a srovnatelných výsledků se snadněji dosáhne aplikací běžné metody, jako je ET-AAS.

Většinu těchto interferencí lze u jednotlivých technik atomových spektrálních metod do určitého stupně kompenzovat různými způsoby. U zvláště složitých vzorků s vysokými koncentracemi rušivých složek jsou však tyto zásahy již neúčinné a pak je nezbytné analyty separovat od matrice vzorku<sup>5</sup>.

Jednou z nejběžnějších separačních technik používaných ve spojení se všemi atomovými spektrálními metodami je generace těkavých sloučenin, která kromě separace analytu od matrice vzorku vede k jeho zakoncentrování a transportu do atomizátoru<sup>6</sup>.

## 4.3 Generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrálních metod

Generování těkavých sloučenin jako technika zavádění analytu, který je separovaný od matrice vzorku, může být spojeno s různými detekčními technikami: s atomovou absorpční spektrometrií, s metodami atomové emisní spektrometrie či s ICP-MS<sup>6,15</sup>.

Proces generování těkavých sloučenin zahrnuje převod analytu na těkavou sloučeninu, její převedení z kapalné do plynné fáze a transport uvolněné těkavé sloučeniny proudem nosného plynu do atomizátoru.

Pro účinnost generace těkavé sloučeniny  $\beta_g$  lze napsat<sup>6</sup>:

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

kde  $\beta_c$  představuje účinnost konverze analytu na těkavou sloučeninu,  $\beta_p$  účinnost převodu generované těkavé sloučeniny z kapalné do plynné fáze a  $\beta_t$  účinnost transportu těkavé sloučeniny.

### 4.3.1 Techniky generování těkavých sloučenin

Techniky generování těkavých sloučenin se obvykle dělí na metody přímého přenosu a na kolekční metody. Mezi metody přímého přenosu se řadí kontinuální průtoková analýza, průtoková injekční analýza a dávkové uspořádání experimentu. Těkavou sloučeninu lze generovat procesem chemické či elektrolytické redukce.

#### 4.3.1.1 Chemické generování těkavých sloučenin

V počátcích generování těkavých sloučenin pro AAS se jako redukční činidlo obvykle používal kov (Zn) v prostředí kyseliny. Redukce systémem kov/kyselina je však zatížena řadou nevýhod.

V současné době je zdaleka nejčastěji používaným redukčním činidlem při chemickém generování těkavých sloučenin  $\text{NaBH}_4$ <sup>6</sup>. Atomární vodík je produkován reakcí činidla s kyselinou, obvykle HCl. Roztok  $\text{NaBH}_4$  se za účelem stabilizace obvykle připravuje v prostředí NaOH či KOH, podrobuje se filtrace a uchovává se ve zchlazeném stavu.

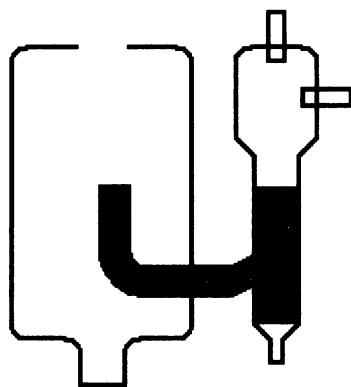
#### 4.3.1.2 Elektrolytické generování těkavých sloučenin

Elektrolytické generování těkavých sloučenin představuje alternativní techniku jejich přípravy, kdy je redukce provedena průchodem elektrického proudu pouze v prostředí velmi čistých minerálních kyselin. Tím odpadá možnost kontaminace vzorku redukčním činidlem.

Jednou z hlavních výhod elektrolytického generování těkavých sloučenin ve srovnání s technikou chemického generování za použití  $\text{NaBH}_4$  je skutečnost, že při elektrolýze odpadá nutnost používat vedle roztoku kyseliny (katolytu) další reagent. Koncentrace analytu v nulovém roztoku může tedy být velmi nízká. To nabízí možnost dosáhnout velice nízkých hodnot mezí detekce a stanovitelnosti<sup>6</sup>.

### **4.3.2 Separace plynné fáze od fáze kapalné**

Těkavou sloučeninu společně s nadbytkem vodíku vznikajícího při elektrolytické či chemické reakci a nosným plynem je nutno oddělit od kapalné fáze, tedy od roztoku vzorku, ve kterém daný analyt stanovujeme. K tomuto účelu byla navržena řada separátorů fází různé konstrukce: např. hydrostatické separátory, separátory s nuceným odtahem a membránové separátory. Nejčastěji využívané jsou, s ohledem na jejich jednoduchost, separátory hydrostatické. Příklad hydrostatického separátoru fází ukazuje obrázek č. 2.



*obrázek č. 2: hydrostatický separátor fází*

Základním nedostatkem hydrostatických separátorů je nemožnost pracovat s vyšším přetlakem a rovněž poměrně značný vnitřní objem.

Separátory s nuceným odtahem obvykle umožňují překonat obtíže hydrostatických separátorů, avšak vyžadují zařazení dalšího čerpadla pro odsávání odpadního roztoku. Separátor s nuceným odtahem používaný v technice generování studených par rtuti ve spojení s akumulační technikou ukazuje obrázek č. 4.

### **4.3.3 Kolekční techniky v metodě generování těkavých sloučenin**

Mezi kolekční techniky obvykle řadíme kolekci v absorpčním médiu, kolekci tlakovou a kolekci vymražováním<sup>6</sup>. Otázka zařazení či nezařazení techniky in-situ trapping mezi kolekční techniky nemusí být zcela jednoznačně zodpovězena. Těkavá sloučenina zde sice je před vlastním měřením signálu akumulována, avšak vlastní

generátor opouští ještě neakumulovaná. V pojetí této diplomové práce je technika in-situ trapping zařazována mezi kolekční techniky.

#### **4.3.3.1 Akumulace v absorpčním médiu**

Kolekci v absorpčním médiu poprvé použil Madsen<sup>11</sup>, který akumuloval arsenovodík v roztoku AgNO<sub>3</sub>. Absorbovaný analyt zde může být stanoven plamenovou AAS, ET-AAS, případně jinou vhodnou metodou. Nevýhodou této techniky je značné riziko kontaminací a rovněž celková časová náročnost na provedení analýzy.

#### **4.3.3.2 Tlaková kolekce**

Tlaková kolekce se provádí v uzavřené nádobce (balónku), ve které je těkavá sloučenina akumulována pod tlakem vodíku vznikajícího rozkladem NaBH<sub>4</sub>. Tlaková kolekce byla velice populární na začátku sedmdesátých let<sup>7,8</sup>. V současnosti se s ní lze v laboratořích setkat pouze vzácně, neboť ostatní kolekční techniky jsou obvykle citlivější. U málo stabilních těkavých sloučenin navíc hrozí nebezpečí rozkladu v průběhu akumulace.

#### **4.3.3.3 Kolekce vymražováním**

Kolekce vymražováním<sup>9</sup> se obvykle provádí v aparatuře, jejíž hlavní součástí je trubice tvaru „U“. Tato trubice je ponořena v kapalném dusíku a prochází jí vodík společně s těkavou sloučeninou vznikající v generátoru. Těkavá sloučenina je zde vymražena, zatímco vodík aparaturou volně prochází. Bývá zvykem zařadit před trubici, ve které dochází k vymražení těkavé sloučeniny, další pomocné „U“ trubice, v nichž se odstraní nežádoucí vodní pára. Akumulovaná těkavá sloučenina je obvykle vypuzena do atomizátoru po zahřátí „U“ trubice. Značnou výhodou akumulace vymražováním je skutečnost, že těkavá sloučenina může být v tomto případě vygenerována z poměrně velkého objemu vzorku.

#### **4.3.3.4 In-situ trapping**

Technika in-situ trapping, kterou poprvé popsal Drasch<sup>10</sup>, využívá elektrotermické (obvykle grafitové) atomizátory jako prostředí pro vlastní akumulaci těkavé sloučeniny, jež je posléze, po svém zachycení, atomizována a je zaznamenána.

analytický signál. Těkavá sloučenina unášená z generátoru proudem nosného plynu je plynule zachytávána v grafitové kyvetě zahřáté na teplotu obvykle 200 – 600°C, dokud její vývin není kompletní<sup>6</sup>. Podobně může být akumulace prováděna rovněž v kovových (wolframových) atomizátorech<sup>12</sup>.

Těkavá sloučenina by měla být v průběhu akumulační fáze přiváděna do grafitové kyvety s co největší účinností, účinnost zachycení těkavé sloučeniny by měla být rovněž co největší. Optimální je kompletní zachycení generované těkavé sloučeniny. V případě neúplného záchytu těkavé sloučeniny je snížena citlivost metody a navíc hrozí nebezpečí, že i malá změna experimentálních parametrů může vést k výrazné změně účinnosti záchytu, a tudíž k dalšímu poklesu citlivosti techniky. Vnitřní povrch atomizátoru musí být před prováděním kolekce pokryt vrstvou modifikátoru (obvykle Pd, popřípadě Zr či směs Pd a Ir) vyloučenou v předchozím kroku teplotního programu. Kvalita a úprava grafitového povrchu, podobně jako průtok nosného plynu či teplota atomizátoru v průběhu akumulace má významný vliv na analytický proces.

Značná pozornost by měla být věnována volbě a úpravě kapiláry přivádějící těkavou sloučeninu z generátoru do elektrotermického atomizátoru. Obvykle se dnes používá kapilára křemenná, případně kapilára zhotovená ze skla<sup>13</sup>, která se zasouvá za pomocí různých polohovacích zařízení do dávkovacího otvoru atomizátoru. Po ukončení akumulace těkavé sloučeniny se kapilára vysune a může být uskutečněna fáze atomizace.

Technika in-situ trapping v grafitových atomizátorech je v současné době nejčastěji používanou kolekční technikou v atomové absorpční spektrometrii. V mnoha ohledech přináší řadu výhod ve srovnání s metodami přímé atomizace i ve srovnání s ostatními kolekčními technikami (tlaková kolekce, kolekce vymražováním, kolekce v absorpčním médiu). Mezi její hlavní přednosti patří zejména výrazné zvýšení citlivosti, eliminace vlivu kinetiky generování těkavé sloučeniny na výsledný tvar signálu, značné omezení atomizačních interferencí ve srovnání s křemennými atomizátory, redukce vlivu fluktuací průtoku nosného plynu na získaný signál. V neposlední řadě lze jistě vyzdvihnout relativně snadnou automatizovatelnost analytického procesu ve srovnání například s technikou tlakové kolekce či kolekce vymražováním.

Ve spojení s elektrolytickým generováním se jedná o velice slibnou a perspektivní techniku pro ultrastopové analýzy, neboť úroveň kontaminace blanku je

zde vzhledem k použití extrémně čisté HCl jako katolytu velice nízká, což umožňuje dosažení výjimečně nízkých hodnot mezi detekce a mezí stanovitelnosti.

## 4.4 Interference v metodě HG-AAS

Interference, rušivé vlivy, mohou velmi zásadně ovlivnit výsledek a správnost měření. Interferencí v metodě AAS obecně rozumíme vliv, který způsobí systematické odchylky velikosti signálu při analýze<sup>1</sup>. Těmito odchylkami rozumíme rozdíly mezi hodnotami naměřených signálů pro analyt, v němž je obsažena doprovodná složka, a analyt o stejně koncentraci, v němž doprovodná složka není. Interference se obecně dělí na *spektrální* a *nespektrální*.

### 4.4.1 Spektrální interference

Spektrální interference jsou způsobené nedokonalou izolací měřené spektrální čáry od záření absorbovaného ostatními složkami vzorku, nebo absorpcí pozadí<sup>1</sup>. V metodě HG-AAS nebývají závažným problémem.

### 4.4.2 Nespektrální interference

Nespektrální interference lze zpravidla přisoudit vlastnostem roztoku vzorku a přítomnosti doprovodných složek, tj. rušících prvků matrice.

❖ *Interference v kapalné fázi* mohou vznikat již počáteční přípravou matrice vzorku. Může dojít k neúplnému rozložení biologického materiálu, k nedokonalému převedení analytu na potřebnou pozitivní valenci, což se projeví při generování neúplným převedením analytu do plynné fáze. Projevují se většinou při nedodržení optimálních podmínek.

❖ *Interference v plynné fázi* se projevují při transportu těkavé sloučeniny a jsou způsobeny interakcí těkavé sloučeniny s povrchem aparatury. Tento typ interferencí se projeví jako tzv. paměťová interference; mění se citlivost měření v závislosti na změřených vlastnostech povrchu aparatury. Obvyklým způsobem omezení rizika transportních interferencí je co nejrychlejší a co nejúčinnější transport generovaných těkavých sloučenin do atomizátoru.

## 4.5 Význam stanovení Hg

Rtuť a její sloučeniny jsou nejstarší známé nejen průmyslové jedy<sup>16</sup>. Ve starém Egyptě, Číně a jinde byla rumělka používána k barvení a byla tudíž i těžena ve velkém. Ve středověku byli postiženi horníci, lékárníci, alchymisté a další, kteří ji používali (např. i při práci se zlatem a jeho těžbě). V dnešní době je vhodné připomenout historii polarografie, její využívání při elektrolýze, v teploměrech, ale i moření obilí organickými sloučeninami rtuti.

Na rozdíl od jiných prvků je zdrojem otrav i *atomární rtut'* jako taková. Nejčastější přičinou je inhalační expozice parám rtuti, protože kovová, kapalná rtuť má poměrně vysokou tenzi par nad povrchem. Dobře se vstřebává i kůží. Orální expozice není příliš závažná.

Všechny *rozpuštěné sloučeniny rtuti* jsou závažně nebezpečné. Jsou neurotoxicke a nefrotoxicke. Toxicke projevy sloučenin rtuti a rtuti samotné závisí na formě a typu sloučeniny a na způsobu aplikace.

Akutní expozice je mnohem méně častější než chronická, nejznámější je otrava chloridem rtuťnatým (sublimátem). Smrtelná dávka pro člověka je 0,2 až 1g. Typické příznaky otravy rtuti – poškození ledvin, omezení močení, urémie a nelze-li ledviny nahradit i smrt.

Příznaky akutní a chronické otravy se mohou překrývat. Chronická expozice rtuti a jejím sloučeninám se neprojevuje z počátku vždy stejně. Podstatné a nejhorší jsou neurotoxicke projevy.

Lokálně soli rtuti leptají a dráždí. V ledvinách rtuťnaté ionty porušují propustnost glomerulů, blokují sulfhydrylové skupiny proteolytických enzymů.

## 4.6 Stanovení obsahu rtuti (přehled publikací)

Rtuť ve stopových a ultrastopových koncentracích je stanovována různými instrumentálními analytickými technikami. Mezi velmi často používané analytické metody patří např. neutronová aktivační analýza (NAA), která se také používá jako metoda referenční. Nejběžnější metodou pro stanovení rtuti je ale stále atomová absorpční spektrometrie (AAS), jak v modifikaci s elektrotermickou atomizací, tak ve spojení s technikou generování studených par. Velmi časté je také použití

jednoúčelových zařízení specializovaných na stanovení celkové rtuti ve vzorcích. V naší republice se jedná o přístroj AMA-254, vyvinutý v ČR a vyráběný firmou Altec Praha.

Základní přehled stanovení rtuti metodou ETA-AAS a technikou generování studených par CV-AAS podává např. monografie<sup>5</sup>. Ve všech těchto případech je redukce  $Hg^{2+}$  prováděna chemickou redukcí  $NaBH_4$ . Elektrolytické generování studených par rtuti bylo zatím studováno pouze na dvou pracovištích<sup>19,26</sup>.

Technikou záchytu studených par rtuti po jejich chemickém generování na různě modifikovaných površích grafitových atomizátorů se zabývala řada autorů<sup>25,27,28,29,30</sup>. Kombinací elektrolytického generování studených par rtuti s následným in-situ záchytem v elektrotermickém atomizátoru se doposud nikdo nezabýval.

## 4.7 Použité metody průtokové analýzy

Výhodami těchto metod je jednoduchost (odpadá odměřování objemů, extrakce, titrace apod.), snadná automatizovatelnost pro sériové analýzy, možná miniaturizace, hospodárnost a eliminace nepříznivých vlivů, jako je působení těkavých rozpouštědel, případně jedů na laboranta nebo vliv atmosféry na výsledek stanovení (kontaminace vzorku).

### 4.7.1 Kontinuální průtoková analýza (CFA)

V této metodě je do aparatury čerpán stejným přívodem vždy vzorek nebo blank (slepý vzorek). To lze realizovat buď ventilem nebo prostým vyměňováním hadiček. Výstupem jsou poměrně dlouhé zóny, kdy výškový rozdíl mezi signálem blanku a vzorku je přímo úměrný koncentraci analytu ve vzorku. Signál se odečítá v okamžiku, kdy již dále neroste ani neklesá, tj. za chemické rovnováhy v tzv. ustáleném stavu.

### 4.7.2 Průtoková injekční analýza (FIA)

V metodě FIA je vzorek pomocí ventilu a dávkovací smyčky určitého objemu dávkován do proudu činidla. Signálem je potom tzv. pík, jehož plocha i výška jsou přímo úměrné koncentraci analytu ve vzorku. Výška i plocha píku nejsou již odečítány v ustáleném stavu, ale v konstantním čase. Není tedy dosaženo chemické rovnováhy, sníží se tím citlivost stanovení oproti CFA, na druhou stranu se FIA vyznačuje výrazně vyšší produktivitou analýz.

## 4.8 Statistické zpracování výsledků

Správné vyhodnocení a korektní zpracování analytických výsledků a dat představuje velice významnou a neodmyslitelnou součást analytického postupu a procesu. Pro zajištění správnosti a spolehlivosti laboratorní práce je nezbytné věnovat této činnosti náležitou pozornost.

### 4.8.1 Měření

Při měření vyjadřujeme kvantitativně, tj. číselnou formou a v určitých jednotkách, úroveň určité kardinální veličiny, která charakterizuje vlastnost daného objektu. Naměřená hodnota buď sama představuje požadovanou informaci, nebo musí být na požadovanou informaci převedena<sup>2</sup>. Častý je případ výpočtu hodnoty požadované veličiny z výsledků různých měření.

Důležitou vlastností měřícího přístroje je citlivost, která je definována jako změna odezvy, výstupu se změnou měřené veličiny, jak ukazuje následující vztah:

$$S = \frac{dy}{dx}, \quad \text{kde } y \text{ značí odezvu a } x \text{ měřenou veličinu.} \quad (3)$$

### 4.8.2 Šum

Při měření se setkáváme s několika typy šumů. Šum, jehož suma je nulová v časovém intervalu pozorování, se označuje jako tzv. šum bílý. Šum, jehož suma je nenulová, se nazývá náhodný šum měření a šum, jehož suma vykazuje časovou závislost v následných intervalech pozorování se obvykle označuje jako drift<sup>3</sup>.

### 4.8.3 Kalibrace

Kalibrace je empirický postup zjištění závislosti mezi měřenou veličinou a požadovanou informací. Nejčastěji se uplatňuje při instrumentální analýze, kdy se z intenzity signálu  $y$  hledá odpovídající obsah stanovené složky (analytu)  $x_A$  a současně by se měla odstranit soustavná složka chyby způsobená případnou nedokonalostí průběhu jednotlivých operací předcházejících vlastnímu měření a to tak, aby se při tom příliš nezvětšila náhodná složka chyby. Kalibrace se vždy provádí

pomocí standardů se známým obsahem analytu nebo pomocí referenčních materiálů se známým celkovým složením<sup>2</sup>.

## 4.8.4 Statistické odhady

### 4.8.4.1 Bodové odhady

Bodové odhady jsou typem odhadů daným jediným číslem<sup>2</sup>. Nejčastěji používaným odhadem očekávané hodnoty  $\mu$  jsou různé průměry, z nichž nejběžnější je aritmetický průměr, který je dán vztahem:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4)$$

V uvedeném vzorci představuje:

- $n$  - počet provedených paralelních měření sledované veličiny
- $x_i$  - naměřená hodnota sledované veličiny při i-tém měření

Aritmetický průměr je nestranný, velmi vydatným odhadem očekávané hodnoty, který skoro úplně odstraňuje vliv náhodných chyb, není však, zejména pro menší  $n$ , příliš robustní.

Jiným odhadem  $\mu$  je tzv. vážený průměr, který je dán vztahem:

$$\bar{x}_w = \frac{\sum_{i=1}^n x_i w_i}{\sum_{i=1}^n w_i}, \text{ kde } i = 1, 2, \dots, n \quad (5)$$

$w_i$  v daném vztahu představuje různou váhu, kterou lze přiřadit jednotlivým výsledkům  $x_i$ .

Konsistentním, nestranným a dosti vydatným odhadem parametru  $\sigma$  (rozptylu) je směrodatná odchylka:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = \sqrt{\frac{1}{f} \sum_{i=1}^n \Delta_i^2} \quad (6)$$

V uvedeném vztahu představuje:

- $f$  - počet stupňů volnosti
- $\Delta_i$  - odchylka i-tého výsledku od průměru

Počet stupňů volnosti  $f$  vyjadřuje počet nezávislých hodnot, z nichž je odhad počítán: průměr  $\bar{x}$  není nezávislý na hodnotách  $x_i$  – byl z nich počítán a každá hodnota  $x_i$

se na hodnotě průměru podílí jednou n-tinou své hodnoty, takže nezávislých hodnot je

$$f = n - n \cdot \frac{1}{n} = n - 1.$$

Jiným, ovšem méně vydatným a málo robustním odhadem parametru  $\sigma$  (rozptylu) je rozpětí:

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (7)$$

kde  $x_{\max}$ ,  $x_{\min}$  je největší resp. nejmenší hodnota celého náhodného výběru.

Pro normálně rozdelené výsledky lze psát:

$$s_R = k_n \cdot R \quad (8)$$

kde  $k_n$  je koeficient pro dané  $n$ .

Směrodatná odchylka je metrologickou charakteristikou přesnosti výsledků, tj. charakteristikou náhodné chyby. Charakteristikou relativní hodnoty náhodné chyby je relativní směrodatná odchylka, jež je vyjádřena jako:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (9)$$

resp. v procentech:

$$s_r (\%) = 100 \cdot \frac{s}{\bar{x}} \quad (10)$$

#### 4.8.4.2 Intervalové odhady

Při zpracování výsledků je často vhodné určit interval spolehlivosti, ve kterém leží odhadovaná hodnota  $\mu$  s vysokou, předem zvolenou pravděpodobností  $(1 - \alpha)$ .

Známe-li parametr  $\sigma$  nebo jeho odhad  $s$  určený z velkého počtu dat, je interval spolehlivosti dán jako:

$$L_{1,2} = \bar{x} \pm \sigma \frac{z(\alpha)}{\sqrt{n}} \quad (11)$$

v tomto vztahu značí:

- |             |   |   |
|-------------|---|---|
| $n$         | - | počet paralelních stanovení, z nichž byl určen $\bar{x}$                |
| $L_1$       | - | dolní mez intervalu spolehlivosti                                       |
| $L_2$       | - | horní mez intervalu spolehlivosti                                       |
| $z(\alpha)$ | - | kritická hodnota normálního rozdělení na hladině významnosti $\alpha$ . |

Známe-li pouze odhad  $s$  určený z menšího souboru dat, určí se interval spolehlivosti jako:

$$L_{1,2} = \bar{x} \pm s \frac{t(\alpha, f)}{\sqrt{n}} \quad (12)$$

$n$  je zde opět počet provedených paralelních měření,  $f = n_s - 1$  značí počet stupňů volnosti, kde  $n_s$  je počet paralelních stanovení, z nichž byl určen odhad  $s$ ,  $t(\alpha, s)$  jsou kritické hodnoty uváděné v tabulkách.

#### 4.8.5 Regrese

Pro způsob zpracování regresní závislosti je podstatné, zda máme nebo z teorie můžeme předpokládat tvar závislosti: pak jde vlastně pouze o hledání parametrů této závislosti<sup>2</sup>. Pokud tento tvar neznáme, hledáme vhodný model pro jeho vyjádření. Častým modelem je případ, kdy se jedná o lineární závislost na neznámých parametrech. Tyto modely se označují jako lineární vzhledem k parametrům. Velmi častá je lineární závislost dvou proměnných. V tomto případě hovoříme o jednoduché lineární regresi, pro niž platí:

$$y_I = \alpha + \beta x_I + \varepsilon_I \quad (13)$$

- $\varepsilon_I$  - náhodná chyba  
 $\alpha, \beta$  - parametry lineární regresní rovnice

Odhady parametrů  $\alpha, \beta$  lze za podmínky nejmenšího počtu čtverců určit podle rovnic:

$$b = \frac{\left( \sum_i x_i \right) \left( \sum_i y_i \right) - n \sum_i x_i y_i}{\left( \sum_i x_i \right)^2 - n \sum_i x_i^2} \quad (14)$$

$$a = \frac{1}{n} \left( \sum_i y_i - b \sum_i x_i \right) \quad (15)$$

#### 4.8.6 Mez detekce a mez stanovitelnosti

Mez detekce a mez stanovitelnosti jsou základní charakteristiky metody stopové analýzy pro její použití při kvalitativní resp. kvantitativní analýze. Kvalitativně lze prokázat pouze takové množství analytu, které odpovídá minimálnímu signálu, právě rozlišitelnému od šumu nuly nebo slepého pokusu  $y_0$ .

Podle definice IUPAC je mez stanovitelnosti koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný desetinásobku směrodatné odchylky ( $10\sigma$ ) signálu nulového vzorku.

Mez detekce je nejmenší koncentrace analytu ve vzorku, kterou můžeme danou analytickou metodou detektovat. Podle definice IUPAC je mez detekce koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný trojnásobku směrodatné odchylky ( $3\sigma$ ) signálu nulového vzorku<sup>1</sup>.

Experimentálně se mez detekce a mez stanovitelnosti určuje takto: za podmínek konkrétní spektrometrické metody se změří desetkrát nejtěsněji za sebou signál téhož nulového vzorku. Současně se sestrojí kalibrační přímka pro uvažované vzorky v oboru nízkých koncentrací a mez detekce, resp. mez stanovitelnosti, se určí z této přímky jako koncentrace analytu odpovídající signálu  $3\sigma$ , resp.  $10\sigma$ .

#### 4.8.7 Opakovatelnost

Opakovatelnost je obecně směrodatná odchylka výsledků analýz provedených v určité laboratoři na stejném vzorku<sup>2</sup>. Opakovatelnost měření byla v této práci vyjadřována jako stonásobek směrodatné odchylky  $s_{n-l}$  vztažené na aritmetický průměr opakovaných výsledků určité analýzy (relativní směrodatná odchylka).

## 5. Experimentální část

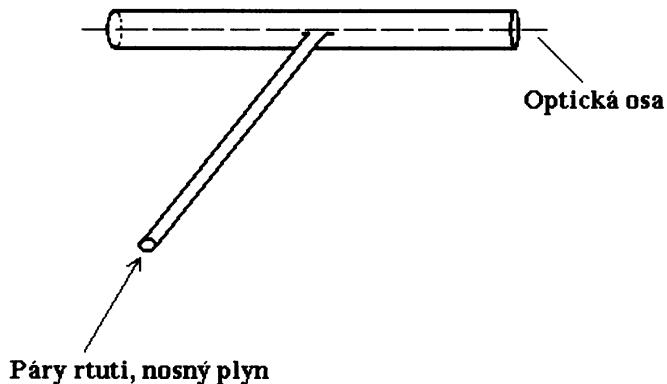
### 5.1 Spektrometr a jeho příslušenství

Při experimentální práci byl používán atomový absorpční spektrometr Pye Unicam Ltd SP9 Series (Cambridge, Anglie) a atomový absorpční spektrometr Unicam 939 Solar (Unicam U.K.) řízený data stanici IBM PC, 486 DX.

Jako zdroj primárního záření pro stanovení rtuti technikou generování studených par rtuti byla používána výbojka s dutou katodou (Varian, Austrálie; Cathodeon, U.K.). Pracovní vlnová délka byla 253,7 nm, šířka spektrálního intervalu činila 0,5 nm. Výbojka byla napájena proudem 4 mA.

V optické ose atomového absorpčního spektrometru byl umístěn křemenný atomizátor, který v tomto případě sloužil pouze pro přivádění atomových par rtuti do optické dráhy. Klasická průtoková kyveta, výrobcem určená speciálně pro analýzu Hg technikou studených par, se neosvědčila z důvodu jejího velkého vnitřního objemu.

Atomizátor představovala trubice tvaru „T“ (viz. obrázek č. 3), délka atomizačního ramene činila 120 mm a vnitřní průměr trubice byl 8 mm. Do středu trubice je nataveno přívodní rameno délky 100 mm a vnitřního průměru 5 mm.



*obrázek č. 3: křemenný atomizátor studených par rtuti*

Jako elektrotermický atomizátor v technice in-situ trapping byl používán grafitový atomizátor GF 90 firmy Unicam s grafitovými kyvetami typu „supercoated“ (kat. č. 9423 393 95041) též firmy.

## 5.2 Ostatní přístroje a zařízení

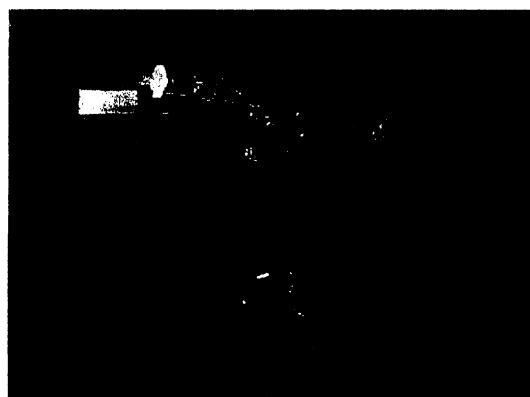
Vedle atomového spektrometru a jeho příslušenství byla používána řada dalších přístrojů, zařízení a pracovních pomůcek.

Používaným čerpadlem pro transport kapalin byla programovatelná peristaltická pumpa Masterflex model 07550 - 30 firmy Cole-Parmer (USA) s osmikanálovou čerpací hlavou Ismatec.

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

K regulaci průtoku nosného plynu (argon 4,8) se používal mass flow controller (1 – 100 ml·min<sup>-1</sup>) model 32907 – 59 firmy Cole-Parmer (USA).

K oddělování kapalné fáze od plynnej fáze se používal hydrostatický separátor fází. Při experimentech prováděných v technice generování studených par rtuti ve spojení s akumulační technikou v grafitovém atomizátoru byl používán separátor fází s nuceným odtahem (viz. obrázek č. 4), případně jeho varianta s menším vnitřním objemem.



*obrázek č. 4: separátor fází s nuceným odtahem*

Katodový prostor v elektrolytické cele byl oddělen od anodového prostoru membránou zhotovenou z nafionu. Používán byl nafion 117, firmy Aldrich (USA).

Jedná se o vodivý polymer (protonový vodič), který umožňuje přenos náboje mezi katodou a anodou, avšak zabraňuje promíchání katolytu a anolytu. Nafion je komerční název (firma DuPont, USA) kopolymeru polytetrafluorethylenu s polysulfonylfuorvinyletherem. První dvojcíslí v názvu označuje ekvivalentovou

hmotnost, 1100 (hmotnost strukturní jednotky připadající na jednu sulfoskupinu), poslední číslo udává tloušťku membrány, 7 mils = 0,007 in = 0,18 mm<sup>4</sup>.

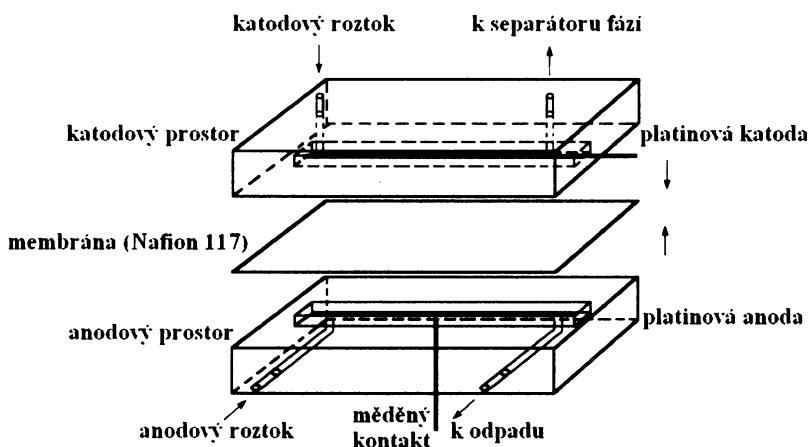
Roztoky elektrolytů byly čerpány hadičkami typu „Tygon“ různých vnitřních průměrů.

Vedení plynu ze separátoru fází do atomizátoru, přes sušící vrstvu silikagelu, bylo realizováno hadičkou „Tygon“. Používán byl přívod délky 250 mm. Délka spojovací hadičky mezi generátorem studených par rtuti a separátorem fází činila cca 100 mm. Jednotlivé trubičky tvořící aparaturu byly spojovány spojkami z teflonu či polyethylenu.

Ke zpracování a vyhodnocení výsledků byly používány následující počítačové programy: Microcal Origin 6.0 (Microcal Software, USA) a Microsoft Office Excel 2003 (Microsoft Corporation).

### 5.3 Používaná elektrolytická cela

V průběhu prací byly zkonstruovány a použity dva typy elektrolytické cely, které se lišily plochou a umístěním katody. Elektrolytickou celu ukazuje obrázek č. 5.



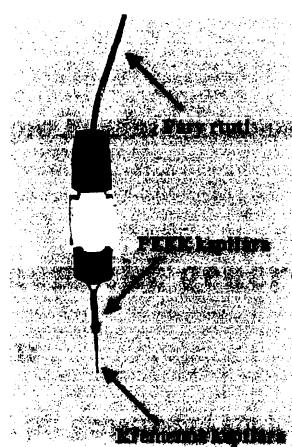
**obrázek č. 5: elektrolytický generátor studených par rtuti**

Tento elektrolytický generátor se skládá z anodového prostoru o vnitřním objemu 900 µl a katodového prostoru o stejném vnitřním objemu. Oba prostory jsou odděleny iontově výměnnou membránou z Nafionu 117. Tyto bloky (vyrobené z plexiskla) i membrána jsou spojeny pomocí 6 šroubů. Jako katodový materiál byl zvolen platinový drátek (99,99%, Safina, Vestec u Prahy), průměr 1 mm, povrch 345

$\text{mm}^2$  (cela I) a platinový plíšek (99,99%, povrch 255  $\text{mm}^2$ , Safina, Vestec u Prahy) spojený s výše zmíněným drátkem v jednu elektrodu (cela II). Toto uspořádání zajistilo velký povrch elektrody v daném objemu katodového prostoru. Jako anodový materiál byl vybrán platinový plíšek (99,99%, povrch 255  $\text{mm}^2$ , Safina, Vestec u Prahy).

## 5.4 Zaváděcí kapilára studených par rtuti v technice in-situ trapping

Jako zaváděcí kapilára při experimentech s in-situ akumulací par rtuti v grafitovém atomizátoru sloužila v této práci křemenná kapilára o vnitřním průměru 0,53 mm známá z plynové chromatografie. Její délka činila 40 mm. Ve své dolní části byla tato kapilára zbavena plastového (polyimidového) obalu v délce 5 - 7 mm, aby se zabránilo natavení tohoto materiálu při zasunutí kapiláry do zahřáté grafitové kyvety a následným potížím souvisejícím se ztrátami analytu na takto znehodnoceném povrchu. Polyimidová ochranná vrstva byla z kapiláry odstraněna ponořením kapiláry na velmi krátkou dobu (1 sekundu) do malého množství (kapky) vroucí kyseliny sírové a následným opláchnutím ethanolem a deionizovanou vodou<sup>19</sup>. Opačný konec kapiláry byl naopak v délce 25 mm zasunut a upevněn do plastové kapiláry „PEEK tubing“ o vnitřním průměru 0,03 in = 0,77 mm, což umožnilo fixaci kapiláry v teflonovém konektoru Supelco umístěném v dávkovacím rameni autosampleru. Schéma dávkovací kapiláry a jejího upevnění ukazuje obrázek č. 6.



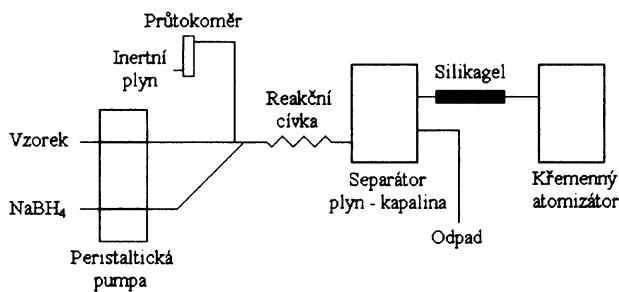
**obrázek č. 6: dávkovací kapilára používaná v technice in-situ trapping pro dávkování roztoku modifikátoru a pro přívod těkavé sloučeniny do atomizátoru**

Z opačného konce ústí do teflonového konektoru teflonová kapilára, která slouží k přívodu generovaných par rtuti.

## 5.5 Aparatury používané při generování studených par rtuti

### 5.5.1 Aparatura pro kontinuální chemické generování studených par rtuti

Následující obrázek č. 7 představuje schéma aparatury použité při kontinuálním generování studených par rtuti procesem chemické redukce. Do nosného kanálu se vzorkem je zaváděn nosný plyn (argon). Tento nosný kanál je spojen s kanálem redukčního činidla; v reakční cívce proběhne redukční reakce a vzniklé páry rtuti jsou společně s přebytkem vodíku odděleny od reakční směsi v separátoru fází. Ze separátoru fází jsou páry rtuti unášeny přebytečným vodíkem a nosným plynem přes sušící vrstvu silikagelu do křemenného atomizátoru.

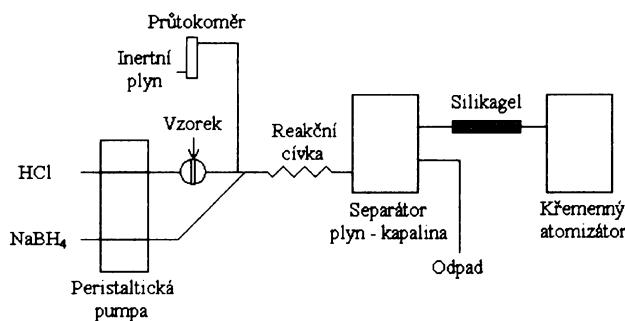


obrázek č. 7: schéma aparatury pro kontinuální chemické generování studených par rtuti

### 5.5.2 Aparatura pro chemické generování studených par rtuti ve FIA módu

Schéma aparatury použité při generování studených par rtuti procesem chemické redukce ve FIA módu představuje obrázek č. 8. Do proudu  $\text{HCl}$  jsou reprodukovatelně vstřikovány velmi malé objemy vzorku pomocí dávkovacího ventilu. Do nosného kanálu s  $\text{HCl}$  a vzorkem je zaváděn nosný plyn (argon). Tento nosný kanál je spojen

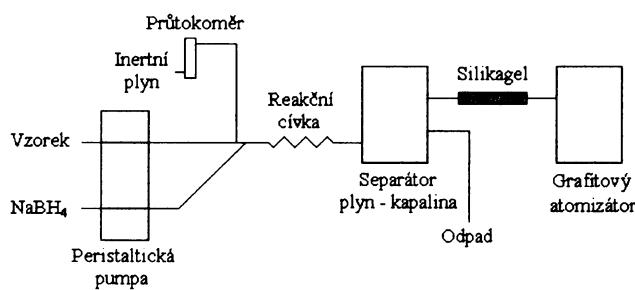
s kanálem redukčního činidla; v reakční cívce proběhne redukční reakce a vzniklé páry rtuti jsou společně s přebytkem vodíku odděleny od reakční směsi v separátoru fází. Ze separátoru fází jsou páry rtuti unášeny přebytečným vodíkem a nosným plynem přes sušící vrstvu silikagelu do křemenného atomizátoru.



**obrázek č. 8: schéma aparatury pro chemické generování studených par rtuti ve FIA módě**

### 5.5.3 Aparatura pro chemické generování studených par rtuti s in-situ kolekcí těkavé sloučeniny

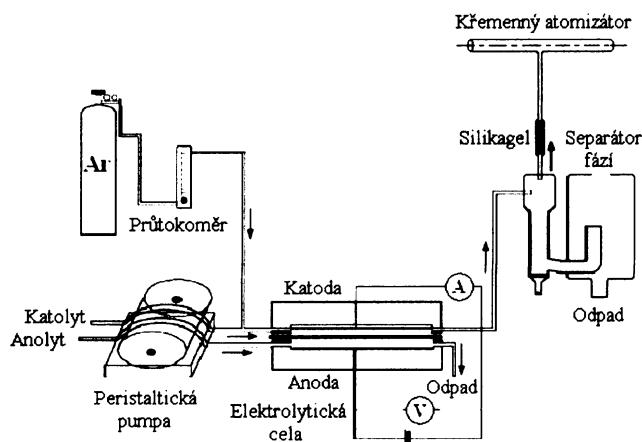
Aparaturu spojující chemické generování těkavých sloučenin s in-situ kolekcí těchto sloučenin v grafitovém elektrotermickém atomizátoru ukazuje obrázek č. 9. Do nosného kanálu se vzorkem je zaváděn nosný plyn (argon). Tento nosný kanál je spojen s kanálem redukčního činidla; v reakční cívce proběhne redukční reakce a vzniklé páry rtuti jsou společně s přebytkem vodíku odděleny od reakční směsi v separátoru fází. Ze separátoru fází jsou páry rtuti unášeny přebytečným vodíkem a nosným plynem přes sušící vrstvu silikagelu do grafitového atomizátoru.



**obrázek č. 9: schéma aparatury spojující chemické generování těkavých sloučenin s in-situ kolekcí v grafitovém atomizátoru**

## 5.5.4 Aparatura pro kontinuální elektrolytické generování studených par rtuti

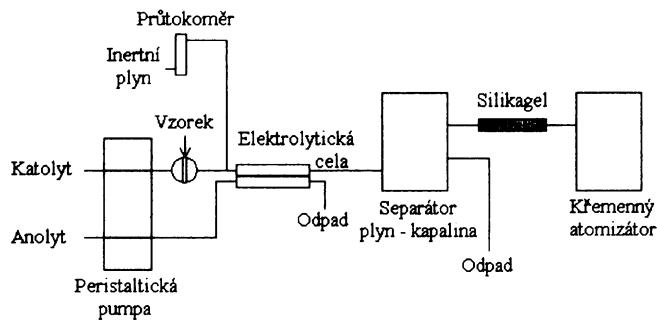
Aparaturu využívanou při elektrolytickém generování studených par rtuti znázorňuje obrázek č. 10. Do proudu vzorku (katolytu) před elektrolytickým generátorem je zaváděn nosný plyn (argon); v elektrolytickém generátoru dojde ke vzniku studených par rtuti, reakční směs je dále vedena do separátoru fází, kde dojde k oddělení par rtuti od kapalné fáze. Páry rtuti s nosným plynem a s přebytkem vzniklého vodíku jsou vedeny přes sušící vrstvu silikagelu do křemenného atomizátoru.



*obrázek č. 10: schéma zapojení pro kontinuální elektrolytické generování studených par rtuti*

## 5.5.5 Aparatura pro elektrolytické generování studených par rtuti ve FIA módu

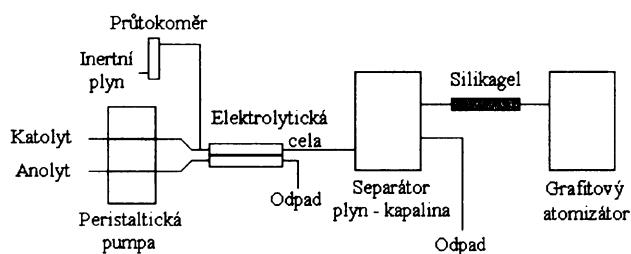
Na následujícím obrázek č. 11 je uvedeno schéma aparatury použité pro elektrolytické generování studených par rtuti ve FIA módu. Do proudu katolytu jsou reprodukovatelně vstříkovány velmi malé objemy vzorku pomocí dávkovacího ventilu. Do proudu katolytu (i se vzorkem) před elektrolytickým generátorem je opět zaváděn nosný plyn (argon); v elektrolytickém generátoru dojde ke vzniku studených par rtuti, reakční směs je dále vedena do separátoru fází, kde dojde k oddělení par rtuti od kapalné fáze. Páry rtuti s nosným plynem a s přebytkem vzniklého vodíku jsou vedeny přes sušící vrstvu silikagelu do křemenného atomizátoru.



**obrázek č. 11: schéma aparatury pro elektrolytické generování studených par rtuti ve FIA módu**

### 5.5.6 Aparatura pro elektrolytické generování studených par rtuti s in-situ kolekcí těkavé sloučeniny

Aparaturu spojující elektrolytické generování těkavých sloučenin s in-situ kolekcí těchto sloučenin v grafitovém elektrotermickém atomizátoru ukazuje obrázek č. 12. Směs katolytu, nosného plynu (argon) zaváděného do proudu katodového roztoku před elektrolytickým generátorem, v průběhu elektrolýzy vznikajícího vodíku a par rtuti je vedena z elektrolytické cely do separátoru fází. Z tohoto separátoru je plynná fáze dále vedena přes sušící vrstvu silikagelu do elektrotermického atomizátoru.



**obrázek č. 12: schéma aparatury spojující elektrolytické generování těkavých sloučenin s in-situ kolekcí v grafitovém atomizátoru**

## **5.6 Použité chemikálie a reagencie**

Používaný roztok Hg<sup>II</sup> v HCl byl připravován ze základního standardního roztoku Hg<sup>II</sup> ( $1,000 \pm 0,002 \text{ g}\cdot\text{l}^{-1}$ ) v 2,0%-ní HNO<sub>3</sub> (Analytika, Praha).

Používaný byly roztoky HCl R.G. (obsah Hg  $\leq 0,0000005\%$ ) (Merck, Darmstadt) a roztoky kyseliny sírové R.G. (obsah Hg  $\leq 0,0000005\%$ ) (Merck, Darmstadt). Pro přípravu všech roztoků byla používána deionizovaná voda připravená zařízením Milli Q<sub>PLUS</sub> firmy Millipore (USA).

K akumulaci par rtuti byl použit zlatý plíšek (0,2 g, rozměry (4,7 x 5,5) mm, plocha 25,85 mm<sup>2</sup>, tloušťka 0,3 mm, Safina).

Používaným plynem byl argon čistoty 99,998%. Příměsi tvoří zejména O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O a N<sub>2</sub>.

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

Jako redukční činidlo pro chemickou generaci studených par rtuti byl používán 0,5%-ní roztok NaBH<sub>4</sub> (Merck, Darmstadt) v 0,4%-ním roztoku KOH (Lachema, Brno).

## **6. Výsledky měření a diskuse**

### **6.1 Kontinuální elektrolytické generování studených par rtuti**

Rtuť je jediným kovovým chemickým prvkem, který má i za laboratorní teploty měřitelnou tenzi par. Stanovení Hg technikou generování tzv. studených par patří mezi nejstarší postupy používané v atomové absorpcní spektrometrii<sup>5</sup>. Jedná se o neobvyčejně citlivou techniku stopové analýzy vhodnou pro stanovení tohoto analyticky zajímavého prvku v rozličných vzorcích.

Pro stanovení Hg byly v dřívějších dobách zkonstruovány různé verze automatizovaných jednoúčelových spektrometrů, které obvykle umožňují i zařazení kolejčního kroku rtuti. Cílem této práce je dále prostudovat možnosti elektrolytického generování studených par rtuti, sledovat vlivy základních parametrů na analytický proces, nalézt optimální podmínky elektrolytického generování par rtuti a srovnat tuto techniku s tradičním generováním rtuťových par chemickou redukcí za použití roztoku  $\text{NaBH}_4$ . Práce úzce navazuje na disertační práci<sup>19</sup>.

Jako hodnotící kritérium ve všech případech byla zvolena dosažená citlivost (vyjádřená jako směrnice rovnice kalibrační přímky), mez detekce a mez stanovitelnosti generování studených par rtuti. Při kontinuálním generování byl vyhodnocován analytický signál vyjádřený jako rozdíl absorbance ustáleného stavu a absorbance základní linie. Při generování ve FIA módu byl vyhodnocován signál vyjádřený jako výška analytického FIA píku při dané koncentraci a dávkovaném objemu analytu. Při spojení generování studených par rtuti s in-situ kolekcí v grafitových atomizátorech byla vyhodnocována výška i plocha analytického signálu (ETA píku).

#### **6.1.1 Problematika elektrolytického generování studených par rtuti**

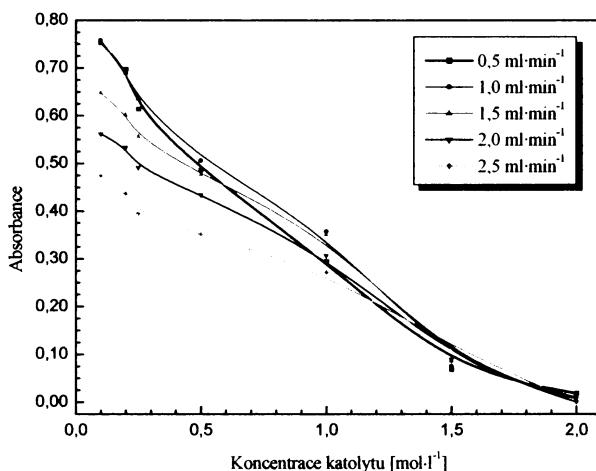
Při elektrolytickém generování studených par rtuti je nutné, podobně jako u jiných technik, najít optimální experimentální podmínky analytického procesu. Jedná se zejména o volbu koncentrace katolytu (HCl), vhodné průtokové rychlosti elektrolytů, volbu generačního proudu a průtokovou rychlosť nosného plynu (argonu). Zejména

průtoková rychlosť nosného plynu a velikosť generačného proudu mají významný vliv na výsledný dosažený analytický signál rtuti. Ve srovnání s generováním těkavých hydridů je v tomto případě navíc nutné používat sušidlo (umístěné mezi výstup separátoru fází a přívodní rameno křemenného atomizátora) pro odstranění vlhkosti a případného aerosolu vodní páry. Těkavé kovalentní hydridy jsou obvykle atomizovány v křemenných atomizátorech zahřátých na teplotu 900 či 950°C. Za těchto teplot samozřejmě nehrozí kondenzování vodní páry v atomizátoru. Vzhledem k tomu, že rtuť má tenzi par měřitelnou i za laboratorní teploty a my provádíme toto měření atomové absorpcie za teplot, kdy může v kvetu ke kondenzaci kapaliny docházet, přistupujeme k použití různých sušidel. V této práci byl jako sušidlo použit hrubozrnný silikagel.

### 6.1.2 Závislost absorbance na koncentraci katolytu

K experimentu byla používána elektrolytická cela s katodou ve formě platinového drátka (cela I). Jako nosný plyn byl používán výhradně argon, zaváděn byl do proudu katolytu před elektrolytickým generátorem, jeho průtok činil  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Závislost absorbančního signálu na koncentraci HCl jako katolytu při různém průtoku katolytu a současně anolytu ukazuje obrázek č. 13.



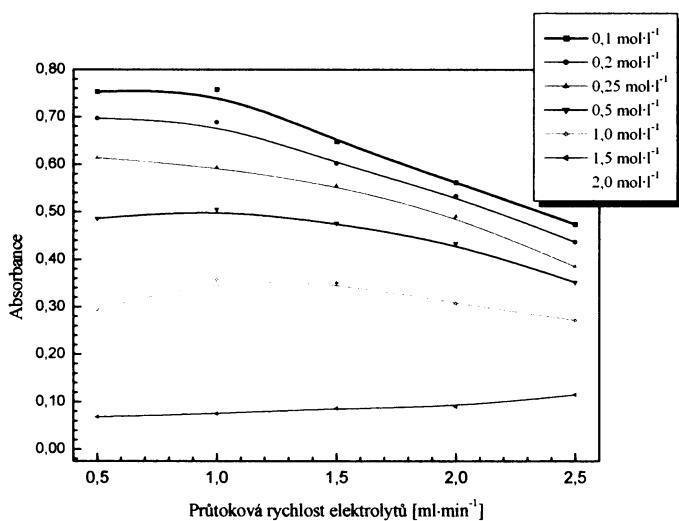
**obrázek č. 13: závislost absorbance na koncentraci katolytu při různém průtoku katolytu i anolytu**

*Podmínky měření:  $I = 1 \text{ A}$ ,  $c(\text{Hg}^{II}) = 500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , průtok Ar =  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .*

Z uvedeného obrázku je patrné, že s rostoucí koncentrací HCl naměřený signál klesá. Vysvětlení tohoto jevu nemusí být zcela jednoznačné. Nabízí se několik hypotéz, jak vysvětlit průběh této závislosti. Lze se domnívat, že při vysoké koncentraci vodíkových iontů v roztoku bude redukce těchto iontů na plynný vodík značně konkurovat reakci vedoucí ke vzniku atomární rtuti. Z tohoto důvodu bude při vyšších koncentracích katolytu omezena účinnost elektrolytického generování studených par rtuti, a tedy bude menší i signál rtuti. Jsou však i jiné možnosti příčiny poklesu signálu rtuti při vyšších koncentracích HCl. Jednou z nich může být i případná reakce mezi rtutí a katolytem při jeho vysoké koncentraci vedoucí k netěkavému produktu (kalomel). Pro měření byla zvolena koncentrace katolytu  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .

### 6.1.3 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů

Závislost absorbančního signálu na průtokové rychlosti elektrolytů při různé koncentraci HCl je zřejmá z náledujícího grafu (obrázek č. 14) Průtoková rychlosť katolytu a anolytu byla udržována na stejně hodnotě.



**obrázek č. 14:** závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů při různé koncentraci HCl

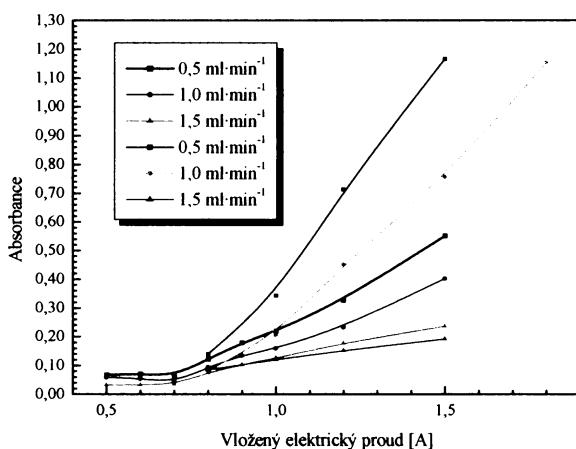
*Podmínky měření:  $I = 1 \text{ A}$ ,  $c(\text{Hg}^{II}) = 500 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$*

Z tohoto grafu vyplývá, že s rostoucí průtokovou rychlosí, u nízkých koncentrací HCl, naměřený signál klesá. U vyšších koncentrací HCl nemá rostoucí průtoková rychlosí velký vliv na naměřený signál. Pro další měření se používala průtoková rychlosí elektrolytů  $v_a = v_k = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### 6.1.4 Závislost absorbance na vloženém elektrickém proudu

Jedním ze základních relevantních parametrů, jehož vliv na analytický signál rtuti byl v technice elektrolytického generování studených par studován, je vložený elektrický generační proud.

Z následujícího grafu (obrázek č. 15) je zřejmá závislost absorbance na vloženém elektrickém proudu při různém průtoku elektrolytů.



**obrázek č. 15: závislost absorbance na vloženém elektrickém proudu při různém průtoku elektrolytu**

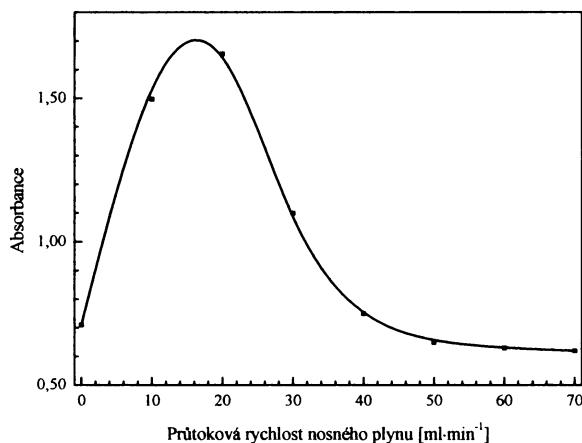
Podmínky měření:  $c_k(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{Hg}^{II}) = 100 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (modrá, cyan a magenta křivka) a  $50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  (černá, červená a zelená křivka),  $c_a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_a = v_k = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Z uvedeného grafu (obrázek č. 15) je vidět, že za daných podmínek je pozorovaný analytický signál do hodnoty elektrického proudu přibližně 0,8 A velmi nízký. Při dalším zvýšení vkládaného elektrického proudu následuje prudký nárůst absorbance. Vliv vloženého generačního proudu na dosažený analytický signál pro

různé průtokové rychlosti katolytu ( $0,5$ ;  $1,0$  a  $1,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ) byl měřen s roztokem Hg o koncentraci  $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (modrá, cyan a magenta křivka) a s roztokem o poloviční koncentraci  $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (černá, červená a zelená křivka). Při hodnotě generačního proudu  $1,8 \text{ A}$  se kapalina v generátoru začínala vařit. Pro další měření byla používána hodnota generačního proudu  $I = 1 \text{ A}$  jako kompromis mezi dosaženou citlivostí a životností cely.

### 6.1.5 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

Závislost analytického signálu na průtokové rychlosti nosného plynu (argonu) zaváděného před generační celu je uvedena na následujícím grafu (obrázek č. 16).



**obrázek č. 16: závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu**

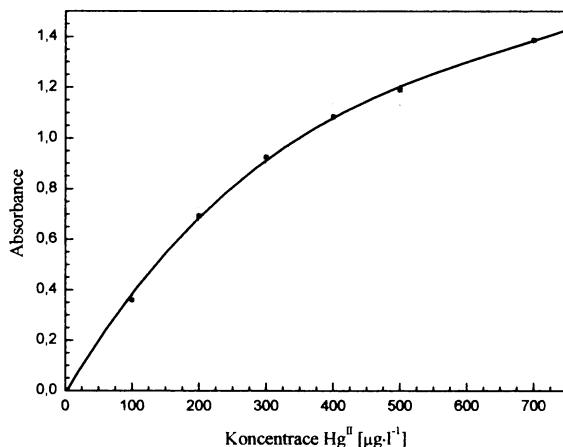
*Podmínky měření:  $c_k(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{Hg}^{II}) = 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c_a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_a = v_k = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ .*

Z uvedeného grafu je zřejmé, že hodnota průtokové rychlosti nosného plynu má v technice elektrolytického generování studených par rtuti dominantní vliv na dosažený analytický signál. Není-li nosný plyn do aparatury přiváděn, je pozorován velmi nízký analytický signál. Se zvyšováním průtokové rychlosti nosného plynu je pozorován nárůst analytického signálu. Nejvyšších hodnot signál dosahuje při průtokových rychlostech nosného plynu  $10 - 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Za těchto podmínek je pravděpodobně nejfektivnější vypuzování rtuťových par z reakční směsi do plynné fáze. Přibližně od

průtokové rychlosti  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  dochází k postupnému poklesu absorpčního signálu. To lze vysvětlit na základě intenzivního unášení atomů rtuti z optické osy spektrometru. Kromě absolutní hodnoty dosaženého analytického signálu byl hodnocen šum měřeného signálu v čase. Šum signálu při průtokové rychlosti nosného plynu v maximu citlivosti byl příliš velký a proto byla pro další experimenty používána průtoková rychlosť nosného plynu  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . V tomto případě byl již šum signálu vyhovující.

### 6.1.6 Kalibrační křivky

Za optimálních podmínek kontinuálního elektrolytického generování studených par rtuti byla proměřena kalibrační závislost a byla určena mez detekce, mez stanovitelnosti a opakovatelnost měření. Pro proměřování kalibračních závislostí i pro zjištění základních charakteristik byla použita elektrolytická cela obsahující v katodovém prostoru dvě elektrody (cela II). Elektrický proud byl nastaven na  $1 \text{ A}$ , průtoková rychlosť katolytu činila  $1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , průtoková rychlosť nosného plynu zaváděného do proudu katolytu před elektrolytickým generátorem byla  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , koncentrace katolytu ( $\text{HCl}$ ) byla zvolena  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Proměřenou kalibrační závislost ukazuje obrázek č. 17.

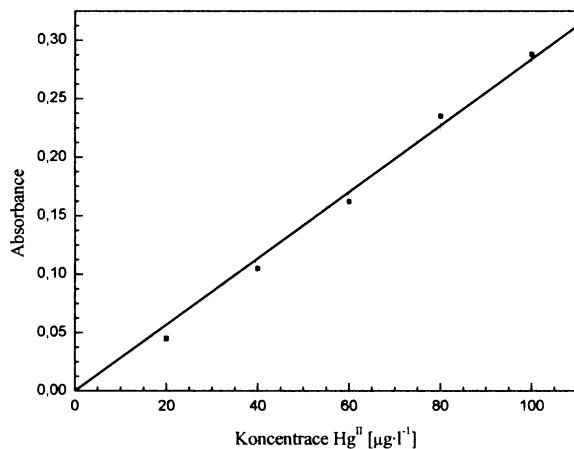


**obrázek č. 17: kalibrační závislost pro stanovení  $\text{Hg}^{II}$  technikou kontinuálního elektrolytického generování studených par rtuti**

Podmínky měření:  $c_k(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_a = v_k = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ .

Z uvedeného grafu je patrné, že kalibrace je lineární přibližně do koncentrace analytu ( $Hg^{II}$ )  $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Lineární oblast kalibrační závislosti je znázorněna na následujícím grafu (obrázek č. 18). Tato část kalibrace byla použita pro určení meze detekce a meze stanovitelnosti.



**obrázek č. 18: lineární oblast kalibrace pro stanovení  $Hg^{II}$  technikou kontinuálního elektrolytického generování studených par rtuti**

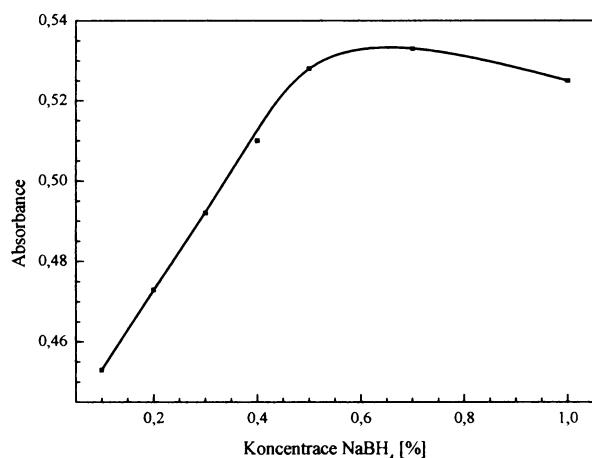
Podmínky měření:  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_a = v_k = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ .

## 6.2 Kontinuální chemické generování studených par Hg – srovnávací technika

Jako srovnávací technika pro elektrolytické generování studených par rtuti sloužilo klasické generování rtuťových par technikou chemické redukce za použití roztoku  $\text{NaBH}_4$ . V této technice byly nejprve opět optimalizovány pracovní podmínky (průtoková rychlosť vzorku, průtoková rychlosť nosného plynu, délka reakční cívky, koncentrace  $\text{NaBH}_4$ , průtoková rychlosť  $\text{NaBH}_4$ ).

### 6.2.1 Závislost absorbance na koncentraci borohydridu

Závislost absorbančního signálu na koncentraci borohydridu ukazuje obrázek č. 19.

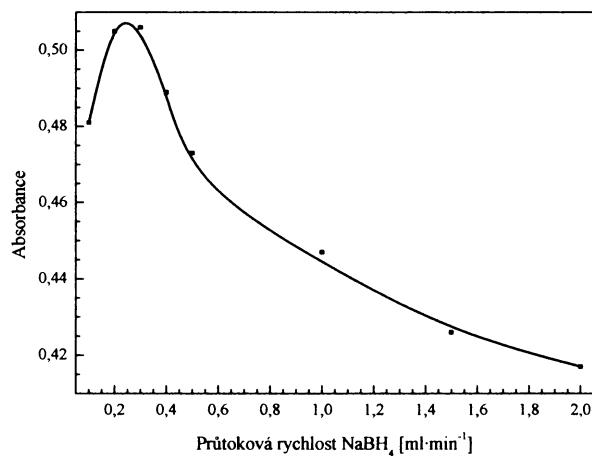


**obrázek č. 19: závislost absorbance na koncentraci borohydridu**

Podmínky měření:  $c(Hg^{II}) = 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(HCl) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $v(NaBH_4) = 0,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 2,4 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 6.2.2 Závislost absorbance na průtokové rychlosti borohydridu

Závislost absorbančního signálu na průtokové rychlosti borohydridu je zřejmá z náledujícího grafu (obrázek č. 20).

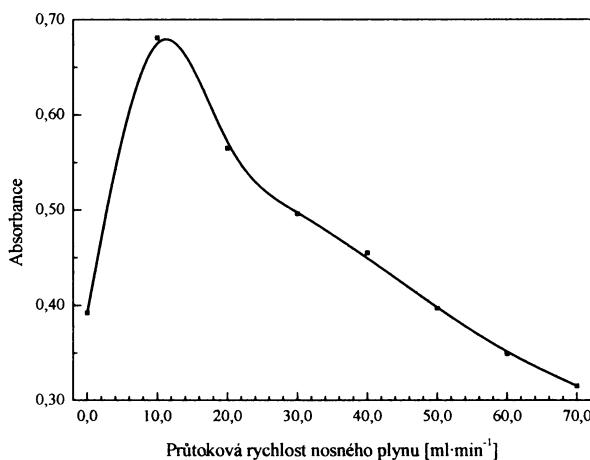


**obrázek č. 20: závislost absorbance na průtokové rychlosti NaBH<sub>4</sub>**

Podmínky měření:  $c(Hg^{II}) = 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(HCl) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $v_{vzorku} = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $c(NaBH_4 v 0,4 \% KOH) = 0,5 \%$ .

### 6.2.3 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

Závislost absorbančního signálu na průtokové rychlosti nosného plynu (argonu) je uvedena na následujícím grafu (obrázek č. 21).

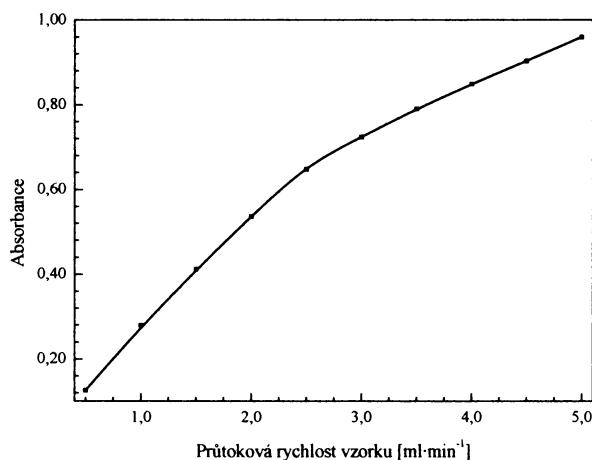


**obrázek č. 21: závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu**

Podmínky měření:  $c(Hg^{II}) = 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(HCl) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v(NaBH_4) = 0,3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $c(NaBH_4 v 0,4 \% KOH) = 0,5 \%$ .

### 6.2.4 Závislost absorbance na průtokové rychlosti vzorku

Závislost absorbančního signálu na průtokové rychlosti vzorku (a zároveň  $\text{NaBH}_4$ ) je zřejmá z následujícího grafu (obrázek č. 22).

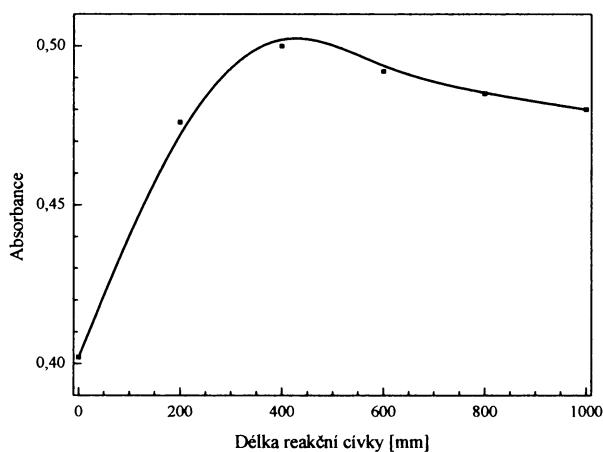


**obrázek č. 22: závislost absorbance na průtokové rychlosti vzorku (a zároveň  $\text{NaBH}_4$ )**

Podmínky měření:  $c(\text{Hg}^{II}) = 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $c(\text{NaBH}_4 \text{ v } 0,4 \% \text{ KOH}) = 0,5 \%$ .

### 6.2.5 Závislost absorbance na délce reakční cívky

Závislost absorbančního signálu na délce reakční cívky je uvedena na obrázek č. 23.

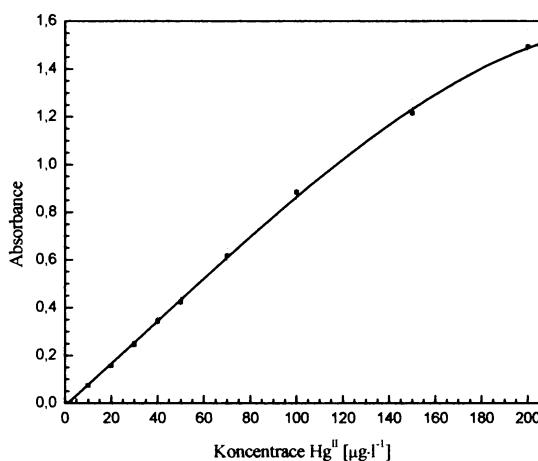


**obrázek č. 23: závislost absorbance na délce reakční cívky**

Podmínky měření:  $c(\text{Hg}^{II}) = 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $c(\text{NaBH}_4 \text{ v } 0,4 \% \text{ KOH}) = 0,5 \%$ ,  $v(\text{NaBH}_4) = 0,3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## 6.2.6 Kalibrační křivky

Za optimálních podmínek kontinuálního chemického generování studených par rtuti byla proměřena kalibrační závislost a byla určena mez detekce, mez stanovitelnosti a opakovatelnost měření. Průtoková rychlosť vzorku činila  $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , průtoková rychlosť borohydridu byla  $0,3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , průtoková rychlosť nosného plynu zaváděného do proudu vzorku před reakční cívkou byla  $30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky byla 1000 mm, byl používán 0,5 % roztok  $\text{NaBH}_4$  v 0,4 % KOH, koncentrace HCl byla zvolena 1  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Proměřenou kalibrační závislost ukazuje obrázek č. 24.

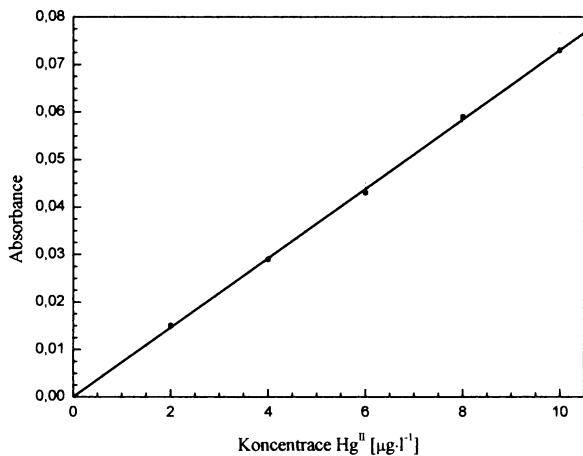


**obrázek č. 24: kalibrační závislost pro stanovení  $\text{Hg}^{\text{II}}$  technikou kontinuálního chemického generování studených par rtuti**

*Podmínky měření:  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_{\text{Ar}} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $c(\text{NaBH}_4$  v 0,4 % KOH) = 0,5 %,  $v(\text{NaBH}_4) = 0,3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $v_{\text{vzorku}} = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .*

Z uvedeného grafu je patrné, že kalibrace je lineární přibližně do koncentrace analytu ( $\text{Hg}^{\text{II}}$ )  $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Kalibrační závislost pro nízké koncentrace je znázorněna na následujícím grafu (obrázek č. 25). Tato kalibrace byla použita pro určení meze detekce a meze stanovitelnosti.



**obrázek č. 25: lineární oblast kalibrace pro stanovení Hg<sup>II</sup> technikou kontinuálního chemického generování studených par rtuti**

Podmínky měření:  $c(HCl) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $c(NaBH_4 \text{ v } 0,4\% KOH) = 0,5\%$ ,  $v(NaBH_4) = 0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

### 6.3 Srovnání kontinuálního elektrolytického a tradičního chemického generování studených par rtuti

V tabulka č. 1 jsou uvedeny optimální podmínky kontinuálního elektrolytického a chemického generování studených par rtuti.

**tabulka č. 1: optimální podmínky pro kontinuální elektrolytické a chemické generování studených par rtuti**

|   | Elektrolytické<br>generování par Hg | Chemické generování<br>par Hg |
|---|-------------------------------------|-------------------------------|
| Průtoková rychlosť nosného plynu<br>[ml·min <sup>-1</sup> ]               | 30                                  | 30                            |
| Průtoková rychlosť HCl [ml·min <sup>-1</sup> ]                            | 1,0                                 | 2,0                           |
| Průtoková rychlosť H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ] | 1,0                                 | -                             |
| Průtoková rychlosť NaBH <sub>4</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ]              | -                                   | 0,3                           |
| Vložený elektrický proud [A]  | 1                                   | -                             |
| Konzentrace HCl [mol·l <sup>-1</sup> ]                                    | 0,1                                 | 1,0                           |
| Konzentrace NaBH <sub>4</sub> [%]   | -                                   | 0,5                           |
| Konzentrace H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol·l <sup>-1</sup> ]         | 2,0                                 | -                             |
| Délka reakční cívky [mm]  | -                                   | 1000                          |

Srovnání dosažených parametrů tradičního kontinuálního chemického a elektrolytického generování studených par rtuti ukazuje tabulka č. 2.

Z uvedeného srovnání vyplývá, že technika elektrolytického generování studených par rtuti poskytuje nepatrně horší výsledky jak v dosažené citlivosti, tak i hodnot meze detekce a meze stanovitelnosti ve srovnání s tradičním chemickým generováním studených par rtuti. Význam v tom jistě má i fakt, že tyto parametry nebyly zjištovány za extrémních podmínek fungování elektrolytické cely (generační proud  $\geq 1,8$  A, menší průtok katolytu a nosného plynu). Tyto extrémní pracovní podmínky však jsou pro běžnou praxi nepoužitelné. Tyto výsledky získané s celou II (2 katody) jsou obecně lepší než výsledky získané s celou s jednou drátovou katodou v práci<sup>19</sup>.

Opakovatelnost stanovení v technice elektrolytického generování studených par rtuti může být vylepšena občasným čištěním platinových elektrod. K čištění elektrod je vhodné použít elektrolytický proces, kdy jsou elektrody zapojeny jako anody v prostředí H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o koncentraci 2 mol·l<sup>-1</sup>.

**tabulka č. 2: srovnání parametrů elektrolytického a chemického generování studených par rtuti v atomové absorpční spektrometrii**

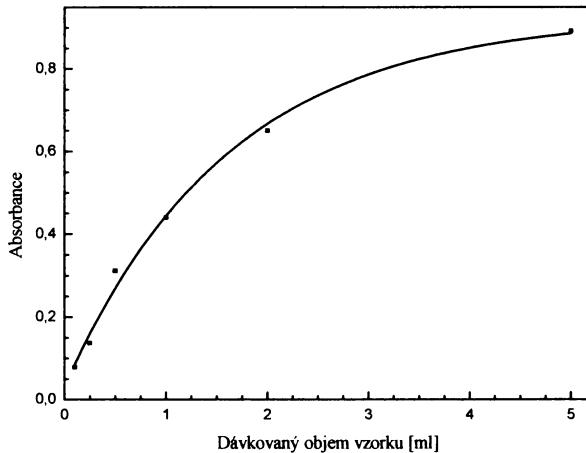
|  | Elektrolytické<br>generování par Hg | Chemické generování<br>par Hg |
|--|-------------------------------------|-------------------------------|
| Mez detekce [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]          | 0,577                               | 0,338                         |
| Mez stanovitelnosti [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]  | 1,924                               | 1,228                         |
| Citlivost stanovení [ $\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ ]  | $4,45\cdot10^{-3}$                  | $8,67\cdot10^{-3}$            |
| Opakovatelnost měření [%]                                | 2,2                                 | 1,4                           |
| Korelační koeficient                                     | 0,9996                              | 0,9998                        |
| Lineární dyn. rozsah [ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ] | 0 - 100                             | 0 - 100                       |

## 6.4 Elektrolytické generování studených par rtuti ve FIA módu

Při elektrolytickém generování studených par rtuti ve FIA módu je nutné, podobně jako při kontinuálním elektrolytickém generování, najít optimální podmínky analytického procesu. Jedná se zejména o volbu koncentrace katolytu (HCl), vhodné průtokové rychlosti elektrolytů, volbu generačního proudu, průtokové rychlosti nosného plynu (argonu) a navíc velikost dávkovaného objemu vzorku. Opět zejména průtoková rychlosť nosného plynu a velikost generačního proudu mají významný vliv na dosažený analytický signál rtuti. Ke všem experimentům ve FIA módu již byla používána elektrolytická cela č. II s dvojitou katodou.

### 6.4.1 Závislost absorbance na velikosti dávkovaného objemu vzorku

Závislost absorbance na velikosti dávkovaného objemu vzorku ukazuje obrázek č. 26.



**obrázek č. 26: závislost absorbance na velikosti dávkovaného objemu vzorku**

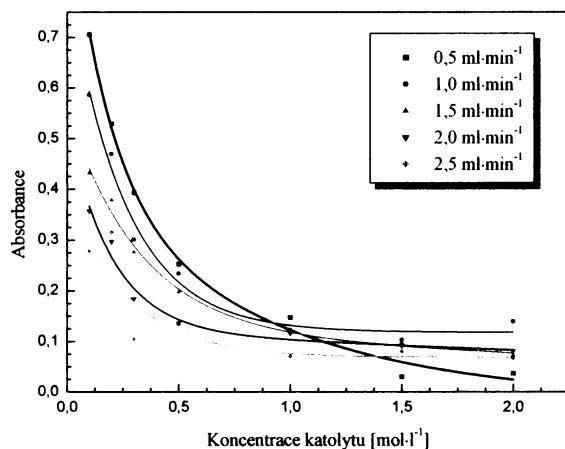
Podmínky měření:  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(Hg^{II}) = 500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_a = v_k = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ .

Z uvedeného obrázku logicky vyplývá, že se zvyšujícím se dávkovaným objemem vzorku analytický signál roste. Pro další experimenty byl používán dávkovaný objem vzorku 1 ml.

## 6.4.2 Závislost absorbance na koncentraci katolytu

Nejdříve byl sledován vliv koncentrace katolytu na dosažený signál v závislosti na jeho průtoku. Jako nosný plyn byl používán argon, zaváděn byl do proudu katolytu před elektrolytickým generátorem, jeho průtok činil  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Závislost absorbance na koncentraci HCl jako katolytu při různém průtoku elektrolytů ukazuje obrázek č. 27.



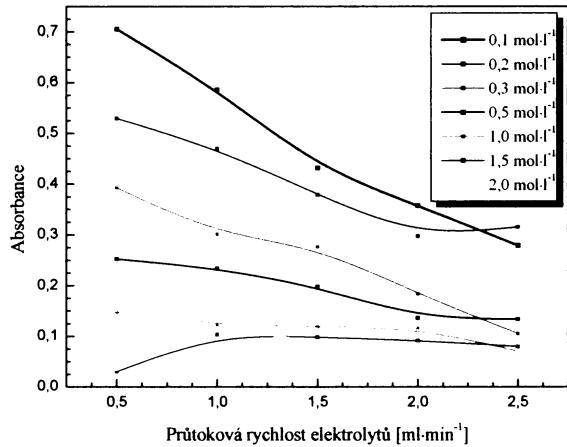
**obrázek č. 27: závislost absorbance na koncentraci katolytu při různém průtoku elektrolytů**

Podmínky měření:  $c(Hg^{II}) = 500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30,2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ , dávkovaný objem vzorku = 1 ml.

Z uvedeného obrázku je zřejmé, že s rostoucí koncentrací HCl naměřený signál klesá podobně jako u CFA. Tento pokles je pozvolnější se vzrůstajícím průtokem katolytu. Pro další měření byla zvolena koncentrace katolytu  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

#### 6.4.3 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů

Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů při různé koncentraci HCl je zřejmá z následujícího grafu (obrázek č. 28).



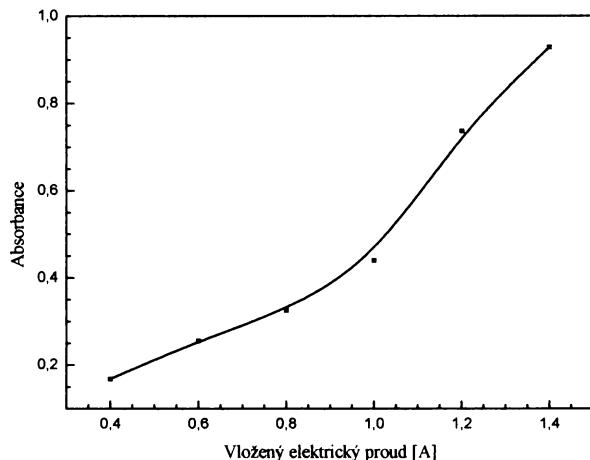
**obrázek č. 28: závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů při různé koncentraci HCl**

Podmínky měření:  $c(Hg^{II}) = 500 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ , dávkovaný objem vzorku = 1 ml.

Z tohoto grafu vyplývá, že s rostoucí průtokovou rychlostí u nízkých koncentrací HCl naměřený signál klesá podobně jako u CFA. U vyšších koncentrací HCl nemá rostoucí průtoková rychlosť velký vliv na naměřený signál. Pro další měření byla používána průtoková rychlosť elektrolytů  $v_a = v_k = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 6.4.4 Závislost absorbance na vloženém elektrickém proudu

Z následujícího grafu (obrázek č. 29) vyplývá vliv vloženého generačního elektrického proudu na dosažený analytický signál.



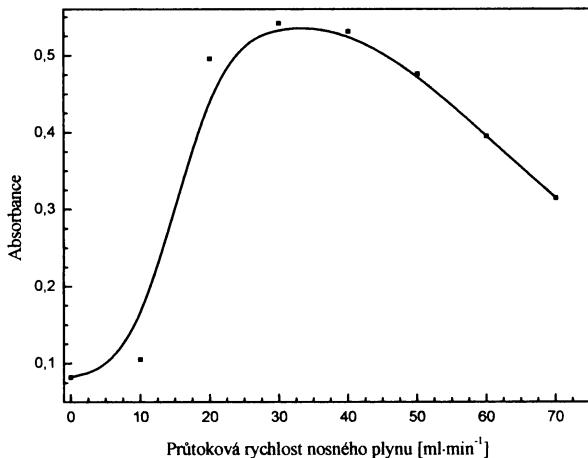
**obrázek č. 29: závislost absorbance na vloženém elektrickém proudu**

Podmínky měření:  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(Hg^{II}) = 500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_a = v_k = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , dávkovaný objem vzorku = 1 ml.

Z uvedeného grafu (obrázek č. 29) je vidět, že za daných experimentálních podmínek je pozorovaný analytický signál přibližně do hodnoty elektrického generačního proudu 0,8 A nízký. Pro vyšší hodnotu generačního proudu pak dochází k prudkému nárůstu analytického signálu, podobně jako u CFA. Pro další experimenty byla používána hodnota vloženého elektrického generačního proudu  $I = 1,2 \text{ A}$ .

#### 6.4.5 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu (argonu) je uvedena na následujícím grafu (obrázek č. 30).



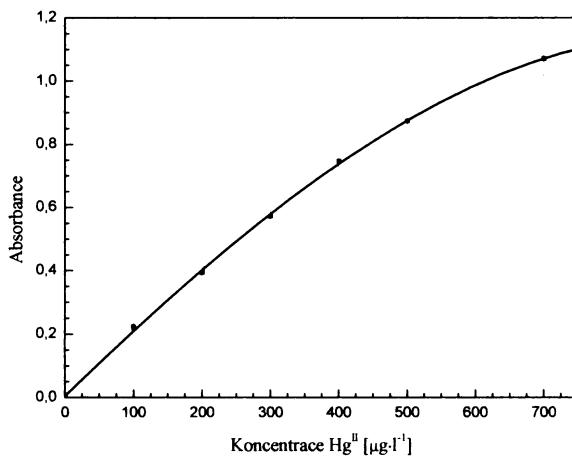
**obrázek č. 30: závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu**

Podmínky měření:  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c(Hg^{II}) = 500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_a = v_k = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ , dávkovaný objem vzorku = 1 ml.

Není-li nosný plyn do aparatury přiváděn, je pozorován nízký analytický FIA signál. Se zvyšováním průtokové rychlosti nosného plynu dochází k nárůstu analytického signálu. Nejvyšších hodnot signál dosahuje při průtokových rychlostech nosného plynu v poměrně širokém intervalu  $10 - 50 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Za těchto podmínek je pravděpodobně nejfektivnější vypuzování rtuťových par z reakční směsi do plynné fáze. Přibližně od průtokové rychlosti  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  dochází k postupnému poklesu analytického signálu. Jako nejvhodnější průtoková rychlosť nosného plynu pro další měření byla zvolena  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### 6.4.6 Kalibrační křivky

Za optimálních podmínek elektrolytického generování studených par rtuti ve FIA módu byla proměřena kalibrační závislost a byla určena mez detekce, mez stanovitelnosti a opakovatelnost měření. Velikost vloženého generačního proudu byla nastavena na 1,2 A, průtoková rychlosť katolytu činila  $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , průtoková rychlosť nosného plynu zaváděného do proudu katolytu před elektrolytickým generátorem byla  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , zvolená koncentrace katolytu (HCl) byla  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a dávkovaný objem vzorku byl 1 ml. Proměřenou kalibrační závislost ukazuje obrázek č. 31.

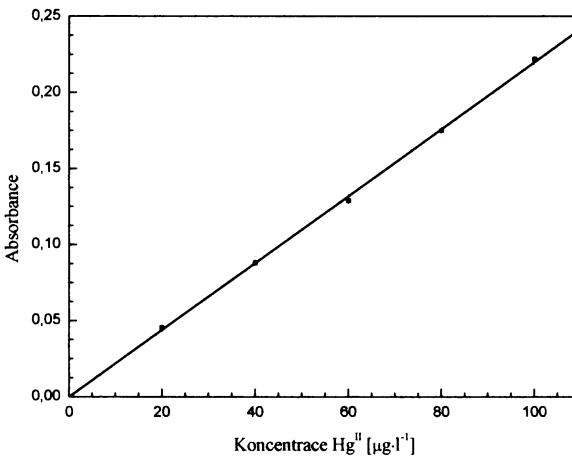


**obrázek č. 31: kalibrační závislost pro stanovení Hg<sup>II</sup> technikou elektrolytického generování studených par rtuti ve FIA módu**

Podmínky měření:  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_a = v_k = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $I = 1,2 \text{ A}$ , dávkovaný objem vzorku = 1 ml.

Z uvedeného grafu je patrné, že kalibrace je lineární přibližně do koncentrace analytu (Hg<sup>II</sup>) 250 μg·l<sup>-1</sup>.

Lineární oblast kalibrační závislosti je znázorněna na následujícím grafu (obrázek č. 32). Tato část kalibrace byla použita pro určení meze detekce a meze stanovitelnosti.



**obrázek č. 32: lineární oblast kalibrace pro stanovení Hg<sup>II</sup> technikou elektrolytického generování studených par rtuti ve FIA módu**

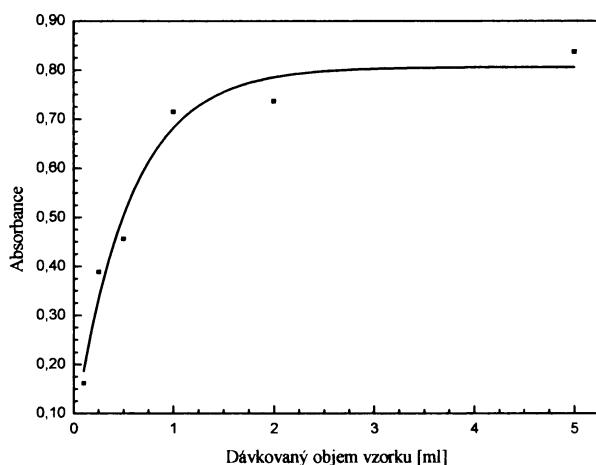
Podmínky měření:  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_a = v_k = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $I = 1,2 \text{ A}$ , dávkovaný objem vzorku = 1 ml.

## 6.5 Chemické generování studených par rtuti ve FIA módu – srovnávací technika

Podobně jako v případě kontinuálního generování, sloužilo chemické generování studených par rtuti ve FIA módu jako srovnávací technika pro elektrolytické generování. Opět v této FIA technice byly nejprve optimalizovány pracovní podmínky (velikost dávkovaného objemu vzorku, průtoková rychlosť vzorku, délka reakční cívky, koncentrace HCl).

### 6.5.1 Závislost výšky signálu na velikosti dávkovaného objemu vzorku

Závislost výšky signálu na velikosti dávkovaného objemu vzorku ukazuje obrázek č. 33.

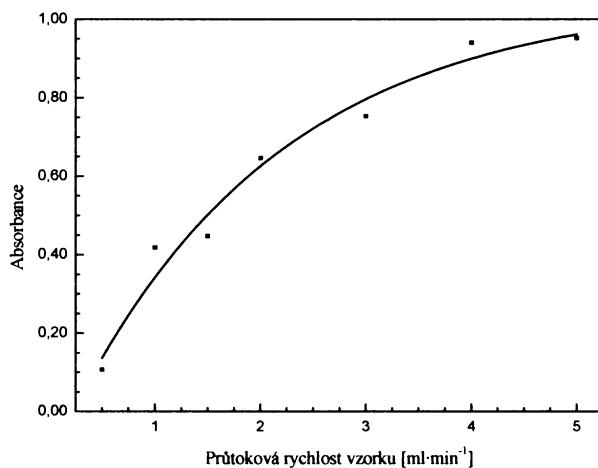


*obrázek č. 33: závislost výšky signálu na velikosti dávkovaného objemu vzorku*

*Podmínky měření:  $c(Hg^{II}) = 200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(HCl) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $c(NaBH_4 \text{ v } 0,4 \% KOH) = 0,5 \%$ ,  $v(NaBH_4) = 0,3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .*

## 6.5.2 Závislost výšky signálu na průtokové rychlosti vzorku

Závislost výšky signálu na průtokové rychlosti vzorku (a zároveň  $\text{NaBH}_4$ ) je zřejmá z náledujícího grafu (obrázek č. 34).

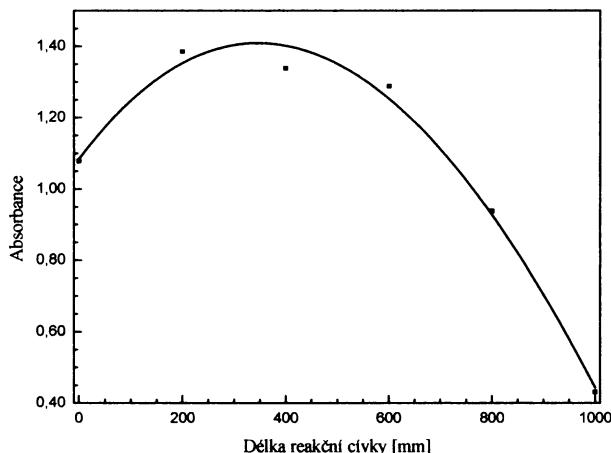


*obrázek č. 34: závislost výšky signálu na průtokové rychlosti vzorku (a zároveň  $\text{NaBH}_4$ )*

Podmínky měření:  $c(\text{Hg}^{II}) = 200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm, dávkovaný objem vzorku = 1 ml,  $c(\text{NaBH}_4 \text{ v } 0,4 \% \text{ KOH}) = 0,5 \%$ .

## 6.5.3 Závislost výšky signálu na délce reakční cívky

Závislost výšky signálu na délce reakční cívky je uvedena na obrázek č. 35.

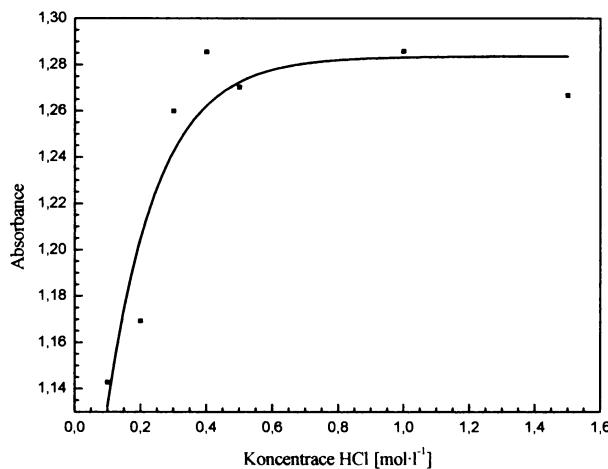


**obrázek č. 35: závislost výšky signálu na délce reakční cívky**

Podmínky měření:  $c(Hg^{II}) = 200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c(HCl) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , dávkovaný objem vzorku = 1 ml,  $c(NaBH_4 \text{ v } 0,4 \% KOH) = 0,5 \%$ ,  $v(NaBH_4) = 0,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 4,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### 6.5.4 Závislost výšky signálu na koncentraci HCl

Závislost výšky signálu na koncentraci HCl ukazuje obrázek č. 36.

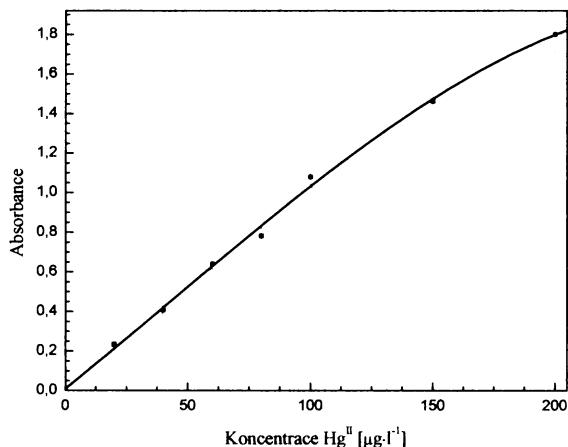


**obrázek č. 36: závislost výšky signálu na koncentraci HCl**

Podmínky měření:  $c(Hg^{II}) = 200 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 200 mm, dávkovaný objem vzorku = 1 ml,  $c(NaBH_4 \text{ v } 0,4 \% KOH) = 0,5 \%$ ,  $v(NaBH_4) = 0,45 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 3,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

### 6.5.5 Kalibrační křivky

Za optimálních podmínek chemického generování studených par rtuti ve FIA módu byla proměřena kalibrační závislost a byla určena mez detekce, mez stanovitelnosti a opakovatelnost měření. Průtoková rychlosť vzorku činila  $3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , průtoková rychlosť  $\text{NaBH}_4$  byla  $0,45 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , průtoková rychlosť nosného plynu zaváděného do proudu vzorku před reakční cívkou byla  $30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky byla 200 mm. Byl používán 0,5 % roztok  $\text{NaBH}_4$  v 0,4 % KOH, zvolená koncentrace  $\text{HCl}$  byla  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , dávkovaný objem vzorku byl 1 ml. Proměřenou kalibrační závislost ukazuje obrázek č. 37.

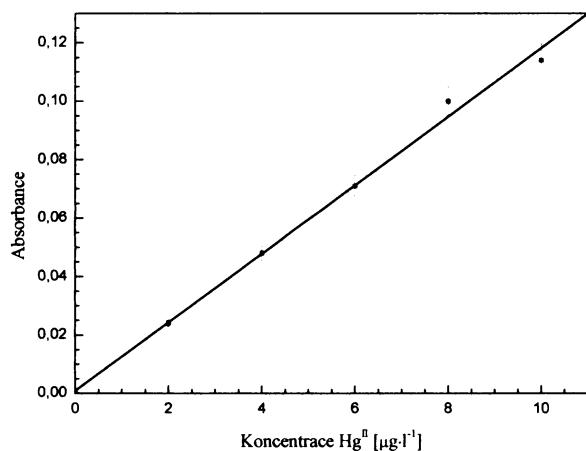


*obrázek č. 37: kalibrační závislost pro stanovení  $\text{Hg}^{II}$  technikou chemického generování studených par rtuti ve FIA módu*

Podmínky měření:  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 200 mm, dávkovaný objem vzorku = 1 ml,  $c(\text{NaBH}_4$  v 0,4 % KOH) = 0,5 %,  $v(\text{NaBH}_4) = 0,45 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Z uvedeného grafu je patrné, že kalibrace je lineární přibližně do koncentrace analytu ( $\text{Hg}^{II}$ )  $150 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ .

Lineární oblast kalibrační závislosti je znázorněna na následujícím grafu (obrázek č. 38). Tato část kalibrace byla použita pro určení meze detekce a meze stanovitelnosti.



**obrázek č. 38: lineární oblast kalibrace pro stanovení Hg<sup>II</sup> technikou chemického generování studených par rtuti ve FIA módu**

Podmínky měření:  $c(HCl) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 200 mm, dávkovaný objem vzorku = 1 ml,  $c(NaBH_4 \text{ v } 0,4 \% KOH) = 0,5 \%$ ,  $v(NaBH_4) = 0,45 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

## 6.6 Srovnání elektrolytického a chemického generování studených par rtuti ve FIA módu

tabulka č. 3 shrnuje optimální experimentální podmínky elektrolytického a chemického generování studených par rtuti ve FIA módu.

**tabulka č. 3: optimální podmínky elektrolytického a chemického generování studených par rtuti ve FIA módu**

|   | Elektrolytické<br>generování par Hg | Chemické generování<br>par Hg |
|---|-------------------------------------|-------------------------------|
| Průtoková rychlosť nosného plynu<br>[ml·min <sup>-1</sup> ]               | 30                                  | 30                            |
| Průtoková rychlosť HCl [ml·min <sup>-1</sup> ]                            | 2,0                                 | 3,0                           |
| Průtoková rychlosť H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ] | 2,0                                 | -                             |
| Průtoková rychlosť NaBH <sub>4</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ]              | -                                   | 0,45                          |
| Vložený elektrický proud [A]  | 1,2                                 | -                             |
| Koncentrace HCl [mol·l <sup>-1</sup> ]                                    | 0,1                                 | 1,0                           |
| Koncentrace NaBH <sub>4</sub> [%]   | -                                   | 0,5                           |
| Koncentrace H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol·l <sup>-1</sup> ]         | 2,0                                 | -                             |
| Délka reakční cívky [mm]  | -                                   | 200                           |
| Dávkovaný objem vzorku [ml]   | 1,0                                 | 1,0                           |

Srovnání parametrů stanovení využívajícího chemického a elektrolytického generování studených par rtuti ve FIA módu ukazuje tabulka č. 4.

**tabulka č. 4: srovnání parametrů stanovení pomocí elektrolytického a chemického generování studených par rtuti ve FIA módu v atomové absorpcní spektrometrii**

|  | Elektrolytické<br>generování par Hg | Chemické generování<br>par Hg |
|--|-------------------------------------|-------------------------------|
| Mez detekce [µg·l <sup>-1</sup> ]          | 0,659                               | 0,363                         |
| Mez stanovitelnosti [µg·l <sup>-1</sup> ]  | 2,196                               | 1,209                         |
| Citlivost stanovení [l·µg <sup>-1</sup> ]  | $2,1 \cdot 10^{-3}$                 | $1,004 \cdot 10^{-2}$         |
| Opakovatelnost měření [%]                  | 2,1                                 | 2,2                           |
| Korelační koeficient                       | 0,9998                              | 0,9989                        |
| Lineární dyn. rozsah [µg·l <sup>-1</sup> ] | 0 – 250                             | 0 - 150                       |

## **6.7 Spojení elektrolytického generování studených par rtuti s in-situ kolekcí v grafitových atomizátorech**

Poslední část diplomové práce byla věnována spojení elektrolytického generování studených par rtuti s in-situ kolekcí v grafitovém atomizátoru atomového absorpcního spektrometru. Toto spojení bylo provedeno a optimalizováno s cílem dosáhnout minimálních hodnot meze detekce a meze stanovitelnosti a vysokých hodnot opakovatelnosti a také vysokého stupně automatizovatelnosti tohoto stanovení.

Celkový proces analytického stanovení studených par rtuti prostřednictvím kolekční techniky probíhá v několika základních krocích:

- a) Kolekce těkavé sloučeniny (par rtuti) je provedena na povrchu zlatého plíšku, který je vložený v grafitové kyvetě. Studené páry rtuti vznikající v kontinuálním generátoru jsou v separátoru fází odděleny od kapaliny, vysušeny silikagelem, a jsou společně s nosným plynem přiváděny do grafitové kyvety při optimální teplotě záhytu ( $170^{\circ}\text{C}$ ) po předem zvolenou kolekční dobu.
- b) Po skončení záhytu jsou páry rtuti uvolněny z Au amalgámu a jsou detekovány v atomizační fázi teplotního programu. Během detekce je získán analytický signál. Po skončení teplotního programu je aparatura připravena pro další měřící cyklus.

Na začátku této části diplomové práce byla vybrána vhodná modifikace povrchu grafitového atomizátoru pro co nejúčinnější záhyt studených par rtuti. Na základě literární rešerše byly testovány tři možnosti modifikace: dávkování roztoku  $\text{PdCl}_2$  a následný záhyt na pouze vysušeném povrchu<sup>21</sup>; dávkování  $\text{Pd}^{2+}$  s redukčním činidlem a následný záhyt na povrchu vyredukovaného Pd po předchozí pyrolýzní redukci  $\text{Pd}^{2+}$ <sup>22</sup>; dávkování  $\text{AuCl}_3$  a následný záhyt na povrchu vyredukovaného zlata<sup>23</sup>. Protože nám žádný z těchto způsobů neposkytl odpovídající analytický signál při záhytu spojeném s chemickou generací studených par rtuti (signál byl porovnáván s hodnotou signálu přímo do kyvety nadávkovaného stejného absolutního množství roztoku  $\text{Hg}^{II}$ ), byla nakonec do kyvety vložena kolekční podložka z Au plíšku. Na této podložce pak

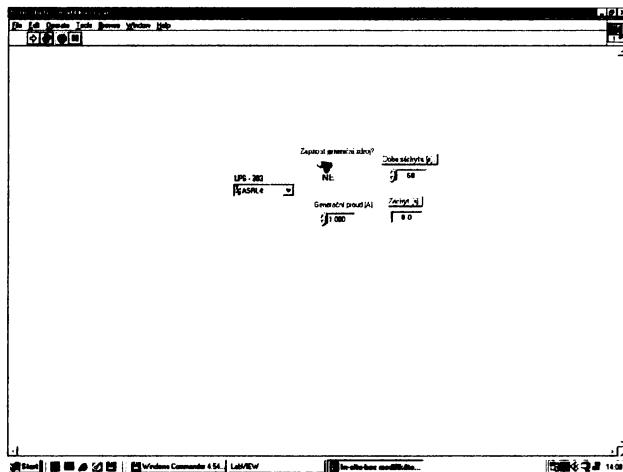
byl signál po záchytu srovnatelný se signálem přímo nadávkovaného odpovídajícího množství vzorku.

Optimální teplotní program používaný při experimentální práci s in-situ kolekcí par rtuti v grafitovém atomizátoru ukazuje tabulka č. 5.

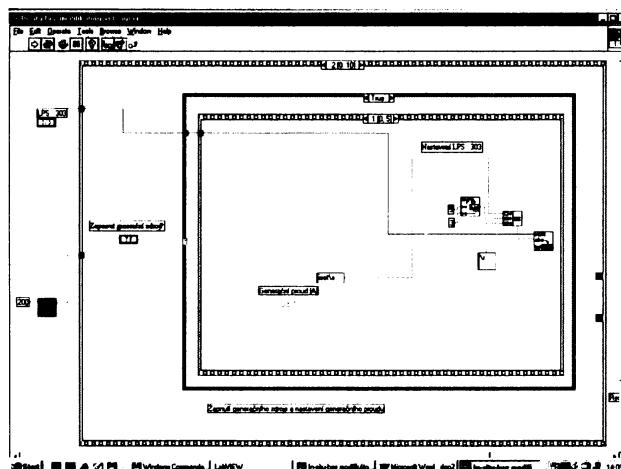
**tabulka č. 5: optimální teplotní program používaný při experimentech v technice in-situ trapping**

| Fáze                  | Teplota<br>[°C] | Trvání fáze<br>[s] | Průtok plynu           |
|-----------------------|-----------------|--------------------|------------------------|
|                       |                 |                    | [l·min <sup>-1</sup> ] |
| 1 – zasunutí kapiláry | 170             | 10                 | 1                      |
| 2 – akumulace         | 170             | 60                 | 0                      |
| 3 – vysunutí kapiláry | 170             | 10                 | 0                      |
| 4 – atomizace         | 950             | 5                  | 0                      |
| 5 – atomizace         | 950             | 3                  | 2                      |
| 6 – čištění           | 1050            | 5                  | 3                      |
| 7 – ochlazení         | 40              | 15                 | 1                      |

K zavádění těkavé sloučeniny do grafitové kyvety se dnes s úspěchem používají skleněné, častěji však křemenné kapiláry. Nejčastěji se používá chromatografická kapilára<sup>17,18</sup> o vnitřním průměru 0,53 mm s nemodifikovaným vnitřním povrchem. Tato kapilára se upevňuje do speciálních polohovacích zařízení, které umožňují její reprodukovatelnou fixaci v atomizátoru. V této práci byla použita křemenná kapilára zasunutá v PEEK kapiláře (viz. kapitola 5.4) a upevněná v modifikovaném raménku dávkovače elektrotermického atomizátoru GF – 90. Původní kapilára pro dávkování vzorku a modifikátoru byla v raménku nahrazena kapilárou z výstupu separátoru plyn – kapalina, kterou se přiváděly generované studené páry rtuti. Protože ovládací software dávkovače u GF – 90 neumožňuje zařazení kroků pro záchyt analytu v kyvetě (zasunutí, setrvání a vysunutí raménka s dávkovací kapilárou bez dávkování roztoků), byl dávkovač odpojen od řídící jednotky GF – 90. Následně byl dávkovač připojen k řídícímu interface, který byl zkonstruován v rámci jiné diplomové práce<sup>24</sup>. Pomocí tohoto interface pak probíhalo ovládání raménka dávkovače s křemennou dávkovací kapilárou. K ovládání experimentu s in-situ záchytom byl vytvořen ovládací software v grafickém programovacím prostředí LabView 7.1 (National Instruments, USA).



**obrázek č. 39: kontrolní panel virtuálního přístroje pro řízení záchytu par rtuti**



**obrázek č. 40: výsek z odpovídajícího blokového schématu**

Tento software řídil také laboratorní zdroj konstantního elektrického proudu a pístovou pumpu, kterou se v začátcích této části diplomové práce dávkoval do grafitové kyvety roztok pro modifikaci vnitřního povrchu grafitového atomizátoru ( $Pd^{2+}$ ,  $Au^{3+}$ ). Na obrázek č. 39 je pro ilustraci uveden kontrolní panel ovládacího programu a na obrázek č. 40 je pak uveden výsek z odpovídajícího blokového schématu.

## **6.7.1 Vyhodnocení analytického signálu**

V metodě atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací máme obvykle možnost vyhodnocovat analytický signál z výšky anebo z plochy píku. Volba mezi výškou a plochou signálu není vždy jednoznačná.

Z teoretických úvah je správnější volba plochy píku, protože lépe odpovídá počtu volných atomů v pozorovaném objemu během atomizačního procesu než výška píku. Plocha je navíc méně ovlivněna případnými chemickými rušivými vlivy, které se většinou projevují zpomalením nebo urychlením atomizace analytu. V praxi se tedy většinou upřednostňuje měření plochy signálu. Je známo, že citlivost měření je obvykle horší pro plochu než pro výšku píku. Integrace signálu během fáze atomizace zahrnuje vedle specifického signálu i šum, který zde nemusí být zanedbatelný. Při malém absorpčním signálu a velkém šumu je pak výhodnější brát za míru analytického signálu výšku píku. Měla by být zajištěna uniformizace atomizačního procesu v kalibračních roztocích a ve vzorcích<sup>20</sup>.

V této práci byla absorbance analytu vždy vyhodnocována paralelně z obou naměřených údajů: jak z výšky, tak i z plochy píku představujícího analytický signál.

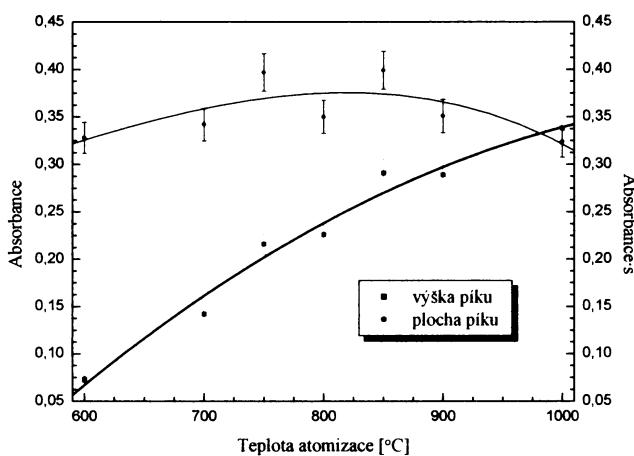
Hodnoty signálů dané plochou píku byly vždy nižší než signály vyjádřené výškou píků. V grafických závislostech jsou vždy uváděny obě křivky.

## **6.7.2 Závislost absorbance na teplotě atomizace – atomizační křivka**

Při analýze metodou atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací je nutné určit atomizační teplotu, při které bude vzorek převeden do formy volných atomů a zároveň bude zaznamenáván analytický signál odpovídající množství atomů v pozorovaném objemu atomizátoru. Atomizační teplota se u jednotlivých prvků liší a je rovněž závislá na volbě pracovních podmínek a obvykle bývá pro jednotlivé analyty uváděna v různých příručkách nebo je dokonce nastavena výrobcem v programech ovládajících atomový absorpční spektrometr. Pro zaručení správnosti měření je však nutné hodnotu ověřit, zejména je-li vyvíjena nová experimentální technika či pracovní postup.

Pro stanovení rtuti metodou AAS v grafitovém elektrotermickém atomizátoru je uváděna (Unicam) atomizační teplota 750°C. Bylo provedeno kontrolní měření, kdy

byla teplota atomizace akumulované rtuti volena v intervalu od  $600^{\circ}\text{C}$  do  $1000^{\circ}\text{C}$ . Závislost absorbance na teplotě atomizace je uvedena na obrázek č. 41.



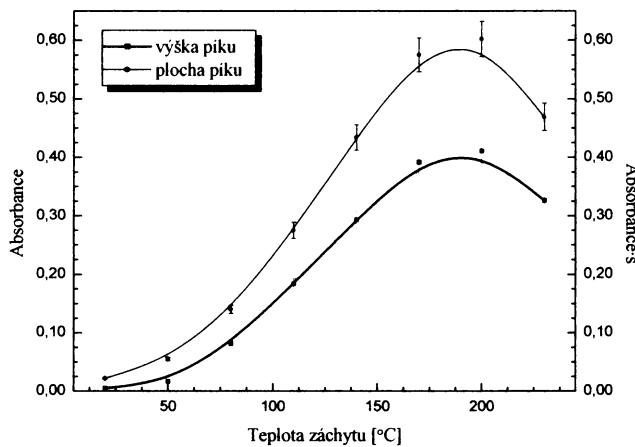
**obrázek č. 41: závislost absorbance na teplotě atomizace**

Podmínky měření:  $c_a(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_k(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_{\text{Ar}} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_k = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ ,  $c(\text{Hg}^{II}) = 10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $t_{\text{ak}} = 30 \text{ s}$ ,  $d_{\text{kap}} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{\text{ak}} = 20^{\circ}\text{C}$ .

Zaznamenávány byly absorbance odpovídající výšce i ploše signálu. Křivka sestrojená z ploch signálu dosahuje svého maxima přibližně pro teplotu  $800^{\circ}\text{C}$ . Při teplotách nad  $850^{\circ}\text{C}$  dochází k mírnému poklesu analytického signálu. Křivka sestrojená z výšek signálu roste v celém proměřeném intervalu. Pro měření byla zvolena teplota atomizace  $950^{\circ}\text{C}$ . Maximální použitelná teplota atomizace je v tomto případě také omezena vloženým Au plíškem na kterém dochází k záchrty par rtuti. Během atomizace nesmí dojít k jeho deformaci a porušení.

### 6.7.3 Vliv teploty atomizátoru v průběhu akumulační fáze

Závislost analytického signálu na teplotě atomizátoru v průběhu akumulace ukazuje obrázek č. 42.



**obrázek č. 42: závislost absorbance na teplotě atomizátoru v průběhu akumulace par rtuti**

Podmínky měření:  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_k = v_a = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $c(Hg^{II}) = 10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $t_{ak} = 30 \text{ s}$ ,  $d_{kap} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{atom} = 850^\circ\text{C}$ .

Při sledování závislosti absorbance na teplotě atomizátoru v průběhu akumulace par rtuti byl pozorován nárůst signálu s teplotou akumulace až do teploty  $200^\circ\text{C}$ . Teplota akumulace byla proměřena v rozsahu teplot od  $20^\circ\text{C}$  do  $230^\circ\text{C}$ . Jako vhodná teplota pro další práci byla zvolena teplota  $170^\circ\text{C}$ . V publikacích je většinou uváděna nižší optimální teplota pro záchyt studených par rtuti; možné vysvětlení rozdílu našeho výsledku je dvojí.

Páry rtuti vycházející ze separátoru fází nejsou dostatečně zbaveny vodní páry a aerosolu kapiček vody nebo kyseliny v sušící vrstvičce silikagelu a vodní pára nebo aerosol brání jejich záchytu (tvorbě amalgámu) případně poškozuje povrch kolekčního plíšku. Teprve s vyšší teplotou kolekčního zařízení (zlatého plíšku) dojde k odpařování vodní páry nebo aerosolu kyseliny a záchyt probíhá s větší účinností.

Kolekční zařízení, které je vloženo do grafitové kyvety, je vyrobeno z poměrně silného Au plechu (viz. kapitola 5.6) a je formováno (prohnuto) tak, aby kopírovalo vnitřní povrch grafitové trubice. To ale bohužel ve skutečnosti nemusí být dokonale splněno; vizuální kontrola není možná (kyveta má vnitřní kroužky, které znemožňují pohled na umístěné kolekční zařízení). Pokud se kolekční zařízení dotýká vnitřního povrchu grafitové kyvety jen v několika bodech, je v důsledku špatného přenosu tepla vedením ze stěny kyvety na kolekční zařízení a v důsledku proudícího chladného

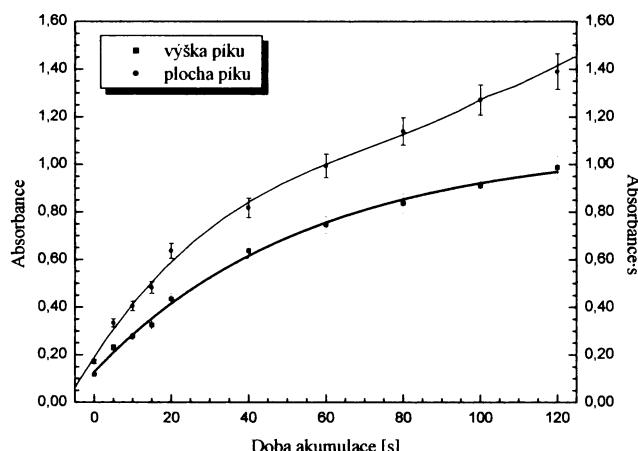
argonu skutečná teplota kolejčního zařízení výrazně nižší než teplota stěny grafitové kyvety, která se měří a která je v grafu uvedena.

Pravděpodobně je rozdíl způsoben kombinací obou faktorů.

#### 6.7.4 Závislost signálu na době akumulace par rtuti

Při práci s technikou in-situ akumulace na kolejčním zařízení je řídícím parametrem doba akumulace v jednotlivém měřícím cyklu. Doba akumulace tak má také značný vliv na hodnoty dosažených mezí detekce a mezí stanovitelnosti.

Potřebujeme-li stanovovat analyt ve vzorcích s extrémně nízkou koncentrací, lze vyhovující citlivosti techniky dosáhnout prodloužením doby akumulace až na několik minut. Obvykle to však není potřebné, neboť i při době akumulace okolo 60 s tato technika dosahuje uspokojivé citlivosti a doba akumulace je pro analýzy a analytický proces ještě únosná. Na následujícím grafu (obrázek č. 43) je uvedena závislost analytického signálu na době akumulace par rtuti.



**obrázek č. 43: závislost absorbance na době akumulace par rtuti**

*Podmínky měření:  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_k = v_a = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $c(Hg^{II}) = 10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $d_{kap} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{ak} = 200^\circ\text{C}$ ,  $T_{atom} = 850^\circ\text{C}$ .*

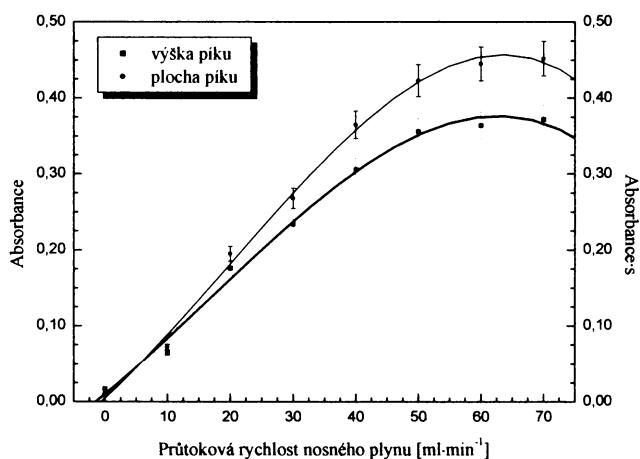
Při vyhodnocování výšek píků se křivka závislosti pomalu ohýbá k ose x. Při vyhodnocování signálů z ploch píků jsou hodnoty absorbance vyšší a v celém měřeném rozsahu analytický signál s dobou akumulace par rtuti roste. Pro další měření byla

zvolena doba akumulace 60 s jako kompromis mezi dosaženou citlivostí a celkovou dobou analýzy.

### 6.7.5 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu během záchytu

Průtoková rychlosť nosného plynu, který transportuje vzniklé páry rtuti do kyvety, je jedním ze základních parametrů ovlivňujících analytický signál. Nosný plyn společně s vodíkem vznikajícím v průběhu elektrolytické nebo chemické redukce napomáhá převodu těkavé sloučeniny z kapalné do plynné fáze a dále těkavou sloučeninu unáší do atomizátoru. Při transportu par rtuti do atomizátoru má nosný plyn významnou úlohu, neboť zabraňuje jejich sorpci a záchytu na stěnách aparatury a tím omezuje ztráty analytu.

Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu ukazuje obrázek č. 44.



**obrázek č. 44: závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu během kolekčního záchytu**

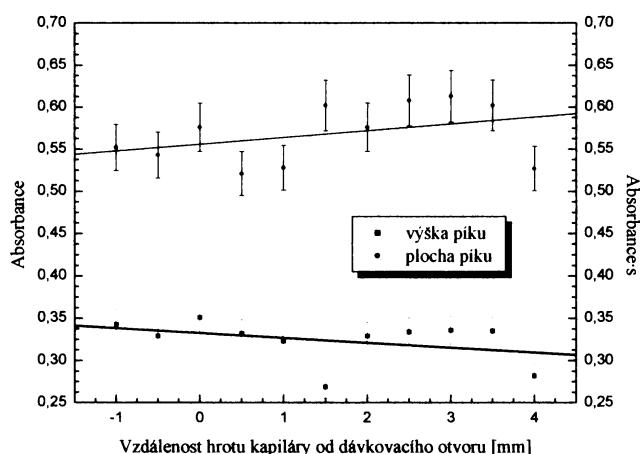
Podmínky měření:  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_k = v_a = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ ,  $c(Hg^{II}) = 10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $t_{ak} = 60 \text{ s}$ ,  $d_{kap} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{ak} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{atom} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Z uvedené závislosti je patrný nárůst analytického signálu se vzrůstající průtokovou rychlosťí nosného plynu do hodnot průtokové rychlosťi argonu  $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Nárůst absorbance je způsobený účinnějším převodem par rtuti do plynné fáze a nižšími

ztrátami na povrchu aparatury při vyšších průtokových rychlostech nosného plynu. Pravděpodobně také musí mít volné atomy rtuti určitou minimální rychlosť, aby došlo k jejich záchytu na povrchu zlata a k tvorbě amalgámu.

### 6.7.6 Závislost absorbance na poloze zaváděcí kapiláry v průběhu akumulace par rtuti

Poloha zaváděcí kapiláry v průběhu akumulace těkavé sloučeniny, neboli míra zasunutí kapiláry dávkovacím otvorem do atomizátoru, je velmi významným parametrem, který může ovlivnit dosažené výsledky. Závislost absorbance na poloze zaváděcí kapiláry v průběhu akumulace par rtuti je uvedena na obrázek č. 45.



**obrázek č. 45: závislost absorbance na poloze zaváděcí kapiláry v průběhu akumulace par rtuti**

*Podmínky měření:*  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_k = v_a = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ ,  $c(Hg^{II}) = 10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $t_{ak} = 60 \text{ s}$ ,  $T_{ak} = 170^\circ\text{C}$ ,  $T_{atom} = 950^\circ\text{C}$ .

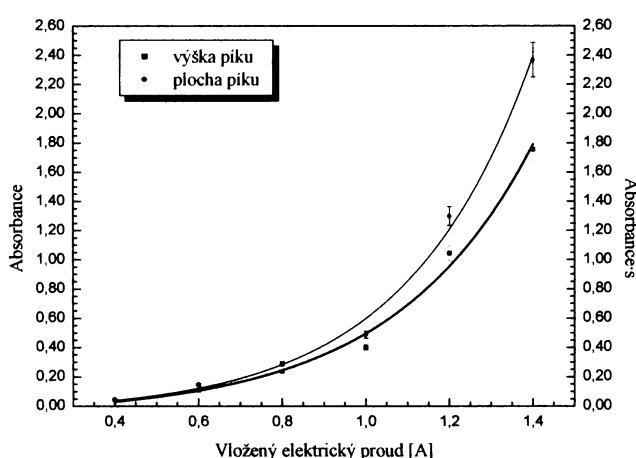
Na základě dříve publikovaných prací<sup>18,19</sup> i z vlastních pozorování vyplývá, že na zavádění těkavé sloučeniny a na dosažený signál nemá míra zasunutí kapiláry do atomizátoru významný vliv.

Z naměřených hodnot a na základě úvah vyplývá, že vhodnou polohou dávkovací kapiláry je vzdálenost ústí kapiláry asi 3 mm od dávkovacího otvoru grafitové kyvety. Opakovatelnost měření v tomto případě dosahuje svých nejlepších hodnot.

## 6.7.7 Závislost absorbance na vloženém elektrickém proudu při in-situ kolekci

Na generování těkavých sloučenin procesem elektrolytické redukce má dominantní vliv velikost vloženého elektrického proudu. Závislost výsledného signálu rtuti na vloženém elektrickém proudu byla již detailně studována v předchozí části práce (viz. kapitola 6.1.4).

Z následujícího grafu (obrázek č. 46) je zřejmá závislost absorbance na vloženém elektrickém proudu.

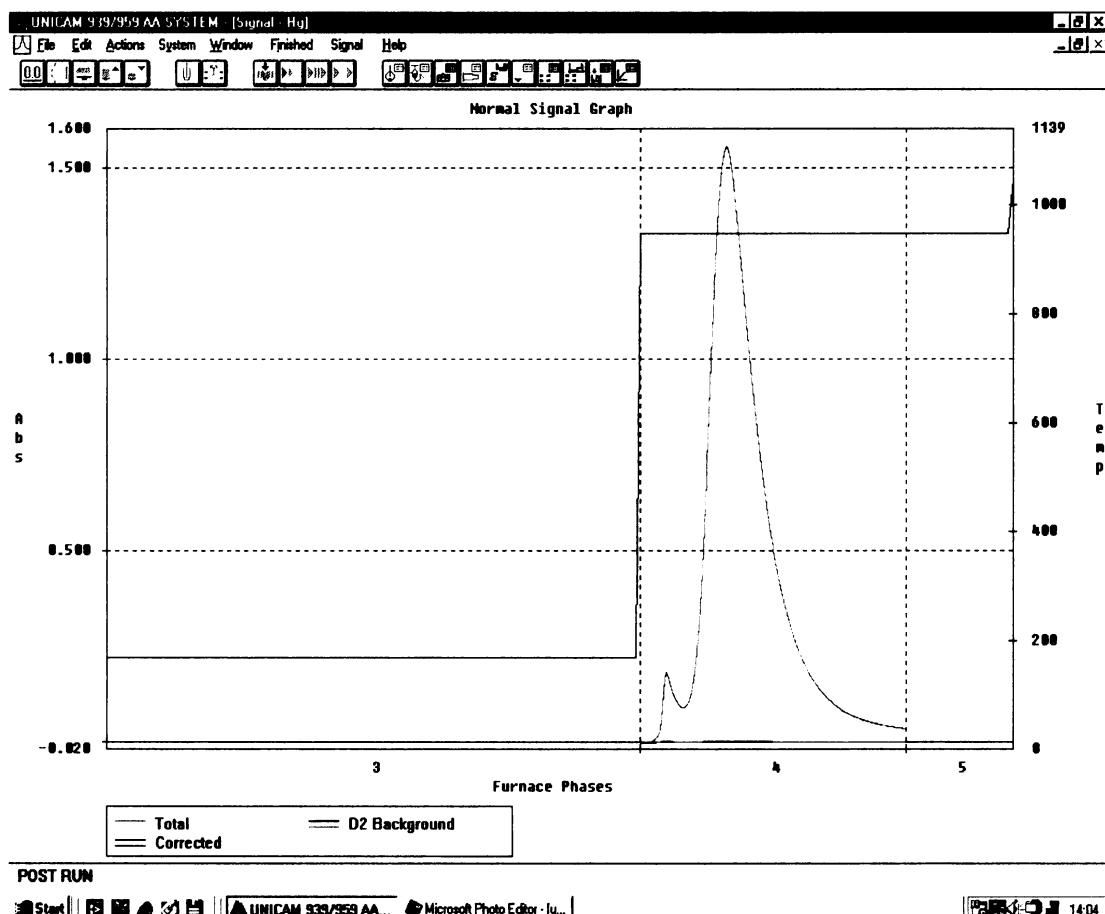


**obrázek č. 46: závislost absorbance na vloženém elektrickém proudu**

Podmínky měření:  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_k = v_a = 1,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $c(Hg^{II}) = 10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $t_{ak} = 60 \text{ s}$ ,  $d_{kap} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{ak} = 170^\circ\text{C}$ ,  $T_{atom} = 950^\circ\text{C}$ .

V uvedené závislosti je patrný nárůst analytického signálu (plocha i výška píku) se zvyšujícím se generačním proudem. Z uvedeného grafu (obrázek č. 46) je vidět, že za daných podmínek je pozorovaný analytický signál do hodnoty elektrického proudu přibližně 0,6 A velmi nízký. Při dalším zvětšení vkládaného elektrického proudu následuje prudký nárůst absorbance. Při hodnotě generačního proudu 1,2 A se kapalina v generátoru začínala vařit. Jako nejvhodnější hodnota vloženého elektrického proudu se osvědčila hodnota  $I = 1 \text{ A}$ . Pro ilustraci je na dalším obrázek č. 47 uveden časový průběh signálu rtuti získaný v atomizační fázi aplikovaného teplotního programu po

předchozím záchytu studených par rtuti na Au kolekční podložce v grafitovém atomizátoru.

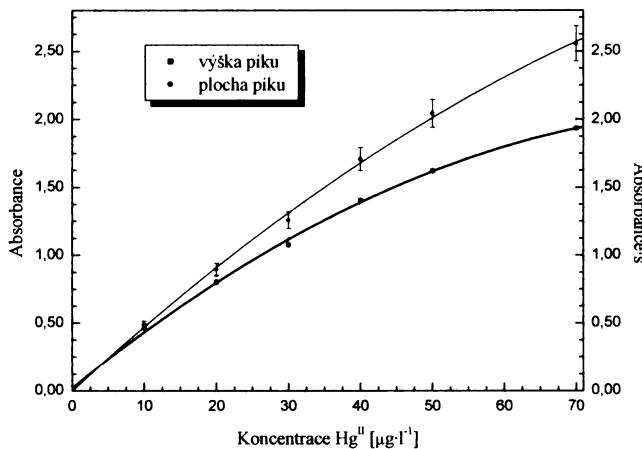


**obrázek č. 47: Časový průběh atomizačního signálu rtuti po předchozím záchytu studených par rtuti na Au kolekční podložce**

Podmínky měření:  $c(Hg^{II}) = 40 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $v_k = v_a = 1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $t_{ak} = 60 \text{ s}$ ,  $d_{kap} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{ak} = 170^\circ\text{C}$ ,  $T_{atom} = 950^\circ\text{C}$ .

## 6.7.8 Kalibrační křivky

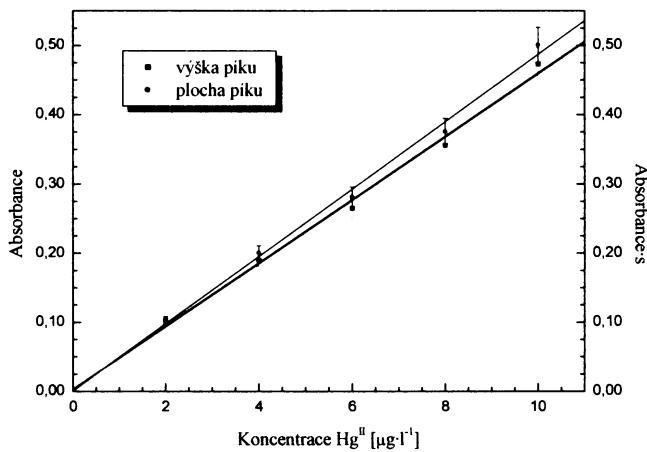
Za optimálních podmínek pro elektrolytické generování par rtuti s in-situ akumulací (viz. tabulka č. 5) analytu v grafitovém atomizátoru byly proměřeny kalibrační závislosti pro stanovení  $Hg^{II}$ . Kalibrační závislosti ukazují následující obrázky.



**obrázek č. 48: kalibrační závislost pro stanovení Hg<sup>II</sup> technikou kontinuálního elektrolytického generování studených par rtuti ve spojení s in-situ kolekcí v grafitovém atomizátoru**

Podmínky měření:  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ ,  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml} \cdot min^{-1}$ ,  $v_k = v_a = 1,0 \text{ ml} \cdot min^{-1}$ ,  $t_{ak} = 60 \text{ s}$ ,  $d_{kap} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{ak} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{atom} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Graf, který znázorňuje obrázek č. 48, představuje kalibrační závislost v rozsahu koncentrací analytu 0,0 - 70 µg·l⁻¹. Následující obrázek č. 49 znázorňuje lineární část kalibrační křivky v rozsahu koncentrací Hg<sup>II</sup> 0,0 - 10 µg·l⁻¹. Tato část kalibrace byla použita pro určení meze detekce a meze stanovitelnosti.



**obrázek č. 49: lineární oblast kalibrace pro stanovení Hg<sup>II</sup> technikou kontinuálního elektrolytického generování studených par rtuti ve spojení s in-situ kolekcí v grafitovém atomizátoru**

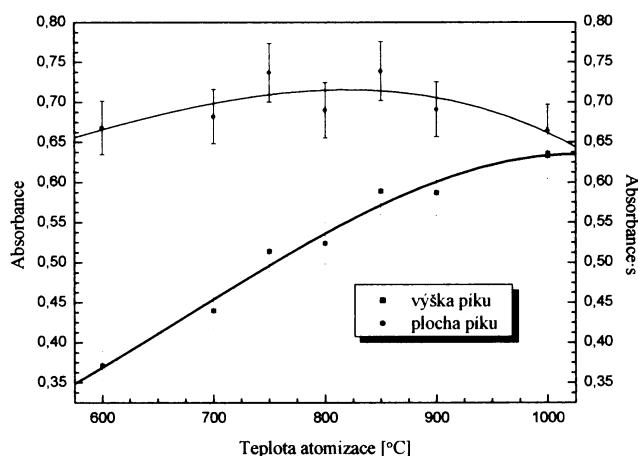
Podmínky měření:  $c_a(H_2SO_4) = 2 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ ,  $c_k(HCl) = 0,1 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ ,  $I = 1 \text{ A}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml} \cdot min^{-1}$ ,  $v_k = v_a = 1,0 \text{ ml} \cdot min^{-1}$ ,  $t_{ak} = 60 \text{ s}$ ,  $d_{kap} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{ak} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{atom} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 6.8 Spojení chemického generování studených par rtuti s in-situ kolekcí v grafitových atomizátorech

Jako srovnávací technika pro elektrolytické generování studených par rtuti sloužilo generování rtuťových par technikou chemické redukce za použití roztoku  $\text{NaBH}_4$ . V této technice byly nejprve opět optimalizovány pracovní podmínky.

### 6.8.1 Závislost absorbance na teplotě atomizace – atomizační křivka

Závislost absorbance na teplotě atomizace je uvedena na obrázek č. 50.

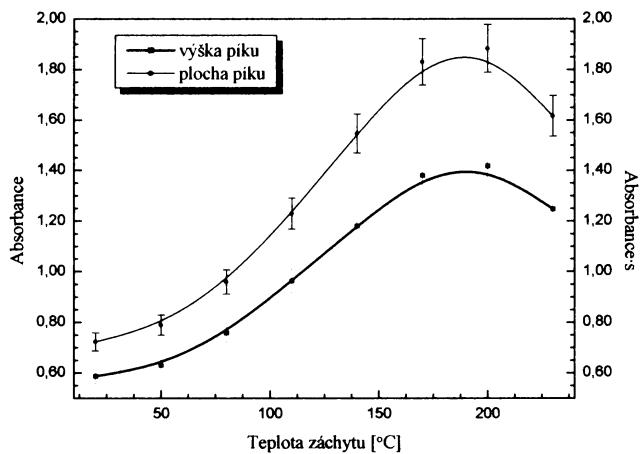


obrázek č. 50: závislost absorbance na teplotě atomizace

Podmínky měření:  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_{\text{Ar}} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $c(\text{NaBH}_4 \text{ v } 0,4 \% \text{ KOH}) = 0,5 \%$ ,  $v(\text{NaBH}_4) = 0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{\text{vzorku}} = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $c(\text{Hg}^{II}) = 10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $t_{\text{ak}} = 30 \text{ s}$ ,  $d_{\text{kap}} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{\text{ak}} = 20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ .

### 6.8.2 Závislost absorbance na teplotě atomizátoru v průběhu akumulace par rtuti

Závislost analytického signálu na teplotě atomizátoru v průběhu akumulace ukazuje obrázek č. 51.

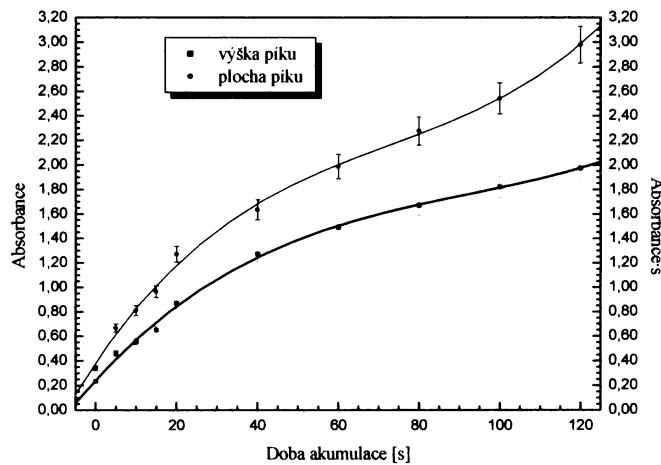


**obrázek č. 51: závislost absorbance na teplotě atomizátoru v průběhu akumulace par rtuti**

Podmínky měření:  $c(HCl) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $c(NaBH_4 \text{ v } 0,4\% KOH}) = 0,5 \%$ ,  $v(NaBH_4) = 0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $c(Hg^{II}) = 10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $t_{ak} = 30 \text{ s}$ ,  $d_{kap} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{atom} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ .

### 6.8.3 Závislost signálu na době akumulace par rtuti

Na následujícím grafu (obrázek č. 52) je uvedena závislost analytického signálu na době akumulace par rtuti.

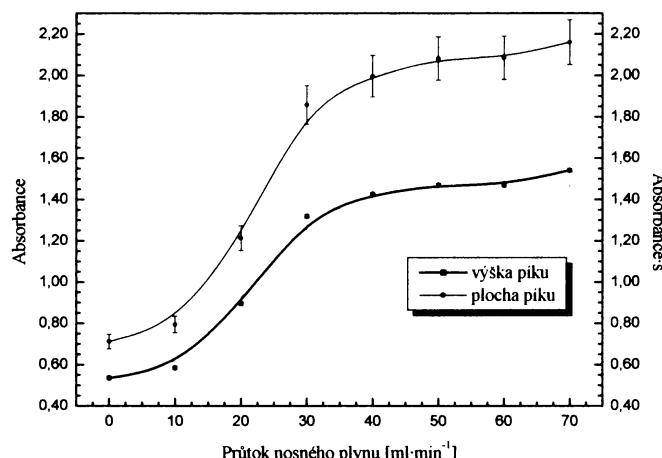


**obrázek č. 52: závislost absorbance na době akumulace par rtuti**

Podmínky měření:  $c(HCl) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 30 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $c(NaBH_4 \text{ v } 0,4\% KOH}) = 0,5 \%$ ,  $v(NaBH_4) = 0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $c(Hg^{II}) = 10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $d_{kap} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{ak} = 200 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{atom} = 850 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 6.8.4 Závislost absorbance na průtoku nosného plynu během kolekčního záchytu

Závislost absorbance na průtoku nosného plynu ukazuje obrázek č. 53.

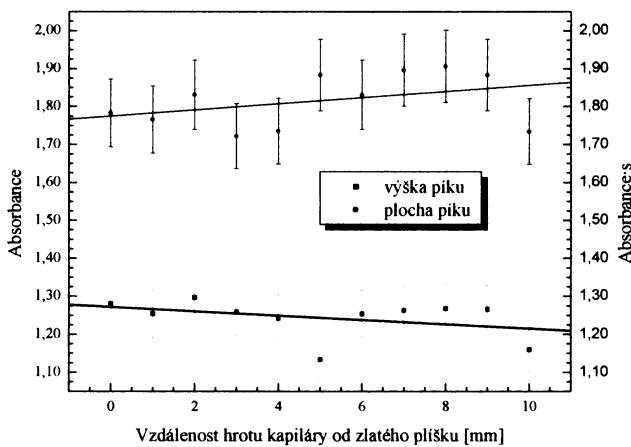


**obrázek č. 53: závislost absorbance na průtoku nosného plynu během kolekčního záchytu**

Podmínky měření:  $c(HCl) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $c(NaBH_4 \text{ v } 0,4 \% KOH) = 0,5 \%$ ,  $v(NaBH_4) = 0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $c(Hg^{II}) = 10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $t_{ak} = 60 \text{ s}$ ,  $d_{kap} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{ak} = 170^\circ\text{C}$ ,  $T_{atom} = 950^\circ\text{C}$ .

## 6.8.5 Závislost absorbance na poloze zaváděcí kapiláry v průběhu akumulace par rtuti

Závislost absorbance na poloze zaváděcí kapiláry v průběhu akumulace par rtuti je uvedena na obrázek č. 54.

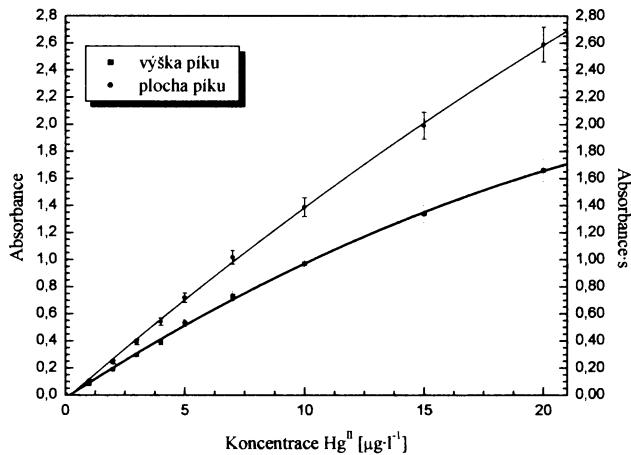


**obrázek č. 54: závislost absorbance na poloze zaváděcí kapiláry v průběhu akumulace par rtuti**

Podmínky měření:  $c(HCl) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $c(NaBH_4 \text{ v } 0,4\% KOH}) = 0,5\%$ ,  $v(NaBH_4) = 0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $c(Hg^{II}) = 10 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $t_{ak} = 60 \text{ s}$ ,  $T_{ak} = 170^\circ\text{C}$ ,  $T_{atom} = 950^\circ\text{C}$ .

## 6.8.6 Kalibrační křivky

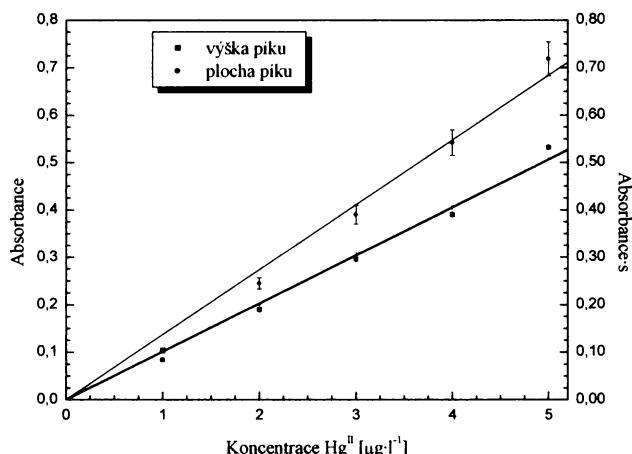
Za optimálních podmínek (viz. tabulka č. 6) byla proměřena kalibrační závislost a byla určena mez detekce, mez stanovitelnosti a opakovatelnost měření. Proměřené kalibrační závislost ukazuje obrázek č. 55.



**obrázek č. 55: kalibrační závislost pro stanovení  $Hg^{II}$  technikou kontinuálního chemického generování studených par rtuti ve spojení s in-situ kolekcí v grafイトovém atomizátoru**

Podmínky měření:  $c(HCl) = 1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $c(NaBH_4 \text{ v } 0,4\% KOH}) = 0,5\%$ ,  $v(NaBH_4) = 0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $v_{vzorku} = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $t_{ak} = 60 \text{ s}$ ,  $d_{kap} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{ak} = 170^\circ\text{C}$ ,  $T_{atom} = 950^\circ\text{C}$ .

Graf, který znázorňuje obrázek č. 55, představuje kalibrační závislost v rozsahu koncentrací analytu  $0,0 - 20,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Následující obrázek č. 56 znázorňuje lineární část kalibrační křivky v rozsahu koncentrací  $\text{Hg}^{\text{II}}$   $0,0 - 5,0 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ . Tato část kalibrace byla použita pro určení meze detekce a meze stanovitelnosti.



**obrázek č. 56: lineární část kalibrace pro stanovení  $\text{Hg}^{\text{II}}$  technikou kontinuálního chemického generování studených par rtuti ve spojení s in-situ kolekcí v grafitovém atomizátoru**

Podmínky měření:  $c(\text{HCl}) = 1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ ,  $v_{\text{Ar}} = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , délka reakční cívky = 1000 mm,  $c(\text{NaBH}_4 \text{ v } 0,4 \% \text{ KOH}) = 0,5 \%$ ,  $v(\text{NaBH}_4) = 0,3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $v_{\text{vzorku}} = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $t_{\text{ak}} = 60 \text{ s}$ ,  $d_{\text{kap}} = 3 \text{ mm}$ ,  $T_{\text{ak}} = 170 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

## 6.9 Srovnání elektrolytického a chemického generování studených par rtuti s in-situ kolekcí v grafitových atomizátorech

tabulka č. 6 uvádí optimální podmínky elektrolytického a chemického generování studených par rtuti s in-situ kolekcí v grafitových atomizátorech.

**tabulka č. 6: optimální podmínky elektrolytického a chemického generování studených par rtuti s in-situ kolekcí v grafitových atomizátorech**

|   | Elektrolytické<br>generování par Hg | Chemické generování<br>par Hg |
|---|-------------------------------------|-------------------------------|
| Průtoková rychlosť nosného plynu<br>[ml·min <sup>-1</sup> ]               | 40                                  | 40                            |
| Průtoková rychlosť HCl [ml·min <sup>-1</sup> ]                            | 1,0                                 | 2,0                           |
| Průtoková rychlosť H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ] | 1,0                                 | -                             |
| Průtoková rychlosť NaBH <sub>4</sub> [ml·min <sup>-1</sup> ]              | -                                   | 0,3                           |
| Vložený elektrický proud [A]  | 1                                   | -                             |
| Konzentrace HCl [mol·l <sup>-1</sup> ]                                    | 0,1                                 | 1,0                           |
| Konzentrace NaBH <sub>4</sub> [%]   | -                                   | 0,5                           |
| Konzentrace H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> [mol·l <sup>-1</sup> ]         | 2,0                                 | -                             |
| Délka reakční cívky [mm]  | -                                   | 1000                          |
| Doba akumulace par rtuti [s]  | 60                                  | 60                            |
| Poloha kapiláry v atomizátoru [mm<br>od dávkovacího otvoru]               | 3                                   | 3                             |
| Teplota akumulace [°C]  | 170                                 | 170                           |
| Teplota atomizace [°C]  | 950                                 | 950                           |

Srovnání chemického a elektrolytického generování studených par rtuti s in-situ kolekcí v grafitových atomizátorech ukazuje tabulka č. 7. K výpočtům byly použity výšky i plochy píků.

**tabulka č. 7: srovnání elektrolytického a chemického generování studených par rtuti s in-situ kolekcí v grafitových atomizátorech v atomové absorpcní spektrometrii**

|   |             | Elektrolytické<br>generování par Hg | Chemické<br>generování par Hg |
|---|-------------|-------------------------------------|-------------------------------|
| Mez detekce<br>[ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]          | Plocha píku | 0,159                               | 0,052                         |
|   | Výška píku  | 0,080                               | 0,065                         |
| Mez stanovitelnosti<br>[ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ]  | Plocha píku | 0,531                               | 0,173                         |
|   | Výška píku  | 0,265                               | 0,215                         |
| Citlivost stanovení<br>[ $\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ ]  | Plocha píku | $4,907\cdot 10^{-2}$                | 0,153                         |
|   | Výška píku  | $4,338\cdot 10^{-2}$                | 0,115                         |
| Opakovatelnost měření<br>[%]                                | Plocha píku | 1,5                                 | 3,5                           |
|   | Výška píku  | 1,6                                 | 3,1                           |
| Korelační koeficient  | Plocha píku | 0,9994                              | 0,9996                        |
|   | Výška píku  | 0,9993                              | 0,9996                        |
| Lineární dyn. rozsah<br>[ $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ ] | Plocha píku | 0 - 20                              | 0 - 10                        |
|   | Výška píku  | 0 - 10                              | 0 - 7                         |

## 7. Závěr

Technika generování těkavých sloučenin ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií patří mezi moderní metody stopové a ultrastopové prvkové analýzy. Hlavní přednosti této metody je separace analytu od matrice vzorku a možnost jeho nakoncentrování v optické ose spektrometru, což vede k omezení rušivých vlivů při atomizaci a především k vysoké citlivosti popisované techniky. Prvky stanovované technikou generování těkavých sloučenin patří mnohdy mezi analyticky velmi významné či zajímavé, převážně kvůli jejich výskytu v celé řadě vzorků rozličné povahy i původu.

Elektrolytické generování studených par rtuti je vhodnou alternativní technikou vedle běžného generování procesem redukce za použití chemického redukčního činidla  $\text{NaBH}_4$ . Značnou výhodou elektrolytického generování studených par rtuti ve srovnání s generováním procesem tradiční chemické redukce je skutečnost, že vedle roztoků čistých kyselin používaných jako elektrolyty zde odpadá nutnost použití dalších reagencí anebo činidel. Kontaminace nulového roztoru analytem popřípadě rozličnými interferenty je zde velmi nízká, což nabízí možnost dosažení nízkých detekčních limitů. Aplikace elektrického proudu namísto obvyklého redukčního činidla umožňuje překonat řadu obtíží spojených s použitím  $\text{NaBH}_4$ . Toto redukční činidlo je značně nestabilní a drahé. Elektrolytický přístup ke generování těkavých sloučenin realizovanému v režimu kontinuální průtokové analýzy umožňuje celkové zjednodušení používané aparatury i snadnou automatizovatelnost analytického procesu.

Předkládaná diplomová práce navazuje na předchozí práce věnované elektrolytickému generování těkavých sloučenin a přináší ucelený souhrn poznatků týkajících se elektrolytického generování studených par rtuti ve spojení s detekcí metodou atomové absorpční spektrometrie.

Výsledková část této práce je rozdělena do tří základních částí.

V první části jsou stručně rozebrány a popsány možnosti kontinuálního elektrolytického generování studených par rtuti. Pro dané experimentální uspořádání jsou nalezeny optimální pracovní podmínky, je studován vliv relevantních parametrů na analytický signál a studovaná technika je optimalizována pro dosažení co nejvyšší citlivosti.

Následující část práce se zabývá možnostmi elektrolytického generování studených par rtuti ve FIA módu.

Technika elektrolytického generování je srovnávána s technikou tradičního generování studených par rtuti procesem chemické redukce. Je zde ukázáno a potvrzeno, že výsledky získané oběma technikami jsou srovnatelné, a tudíž lze objektivně považovat techniku elektrochemického generování studených par rtuti za vhodnou alternativní techniku vedle procesu chemické generace.

Závěrečnou, avšak velmi významnou částí této práce, k jejímuž uspokojivému realizování směřují výsledky první části, jsou kapitoly zabývající se spojením elektrolytického generování studených par rtuti s kolekcí těkavé sloučeniny v grafitovém atomizátoru. Pro potřeby této akumulační techniky byla v laboratoři zkonstruována aparatura skládající se z elektrolytického generátoru, speciálně zhotoveného separátoru fází s nuceným odtahem a křemenné kapiláry umožňující přívod studených par rtuti do grafitové kyvety. Byly nalezeny optimální podmínky analytického procesu, za kterých byly proměřeny kalibrační závislosti, určeny meze detekce a meze stanovitelnosti, opakovatelnost měření a citlivost dané techniky. Získané výsledky byly porovnány s výsledky získanými pro techniku tradičního chemického generování studených par rtuti ve spojení s in-situ kolekcí těkavé sloučeniny v grafitovém atomizátoru. Bylo potvrzeno, že elektrolytické generování studených par rtuti je i zde velmi výhodnou technikou pro stopovou analýzu. S mezi detekce  $0,080 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$  představuje tato technika ideální přístup pro stanovení tohoto analyticky velmi zajímavého prvku ve stopových koncentracích.

## 8. Literatura

1. I. Němcová, L. Čermáková, P. Rychlovský: Spektrometrické analytické metody I, Univerzita Karlova, Nakladatelství Karolinum, Praha 2004
2. K. Eckschlager: Chemometrie I. + II., Univerzita Karlova, Praha 1994
3. J. G. K. Ševčík: Metodologie měření v analytické chemii, Univerzita Karlova, Nakladatelství Karolinum, Praha 1999
4. Sigma-Aldrich Co.: Handbook of Fine Chemicals and Laboratory Equipment, USA 2002
5. B. Welz, M. Sperling: Atomic Absorption Spektrometry, Third Edition, WILEY Verlag GmbH, Weinheim 1999
6. J. Dědina, D. Tsalev: Hybride Generation Atomic Absorption Spektrometry, Wiley and Sons, Chichester, England 1995
7. F. J. Fernandez: At. Absorpt. Newsl. **12**, 93 (1973)
8. H. C. Freeman, J. F. Uthe: At. Absorpt. Newsl. **13**, 75 (1974)
9. W. Holak: Anal. Chem. **41**, 1712 (1969)
10. G. Drasch, L. Meyer, G. Kauert: Fresenius Z. Anal. Chem. **304**, 141 (1980)
11. R. E. Madsen: At. Absorpt. Newsl. **10**, 57 (1971)
12. T. Černohorský: 6<sup>th</sup> Czechoslovak At. Spectr. Conf., Brno 1991, Poster P9
13. M. M. Chaudhry, A. M. Ure, B. G. Cooksey, D. Littlejohn, D. J. Halls: Anal. Proc. **28**, 44 (1991)
14. AAS, FAAS, ICP or ICP-MS? (An elementary overview of elemental analysis), Thermo Electron, Franklin, USA 2000
15. Bings N. H., Stefánka Z., Mallada S. R., Anal. Chim. Acta, **479**, 203 (2003)
16. M. Tichý: Toxikologie pro chemiky, Univerzita Karlova, Nakladatelství Karolinum, Praha 2003
17. B. Dočekal, J. Dědina, V. Krivan: Spectrochim. Acta **B 52**, 787 (1997)
18. V. Korunová: 4<sup>th</sup> European Furnace Symposium, Podbanske 2000, Poster I-21
19. J. Šíma: Disertační práce, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2002
20. M. Hoenig, A.-M. de Kersabie: Jak zajistit kvalitu výsledků v elektrotermické atomové absorpcní spektrometrii?, Editions C-Cube, Paris, překlad 1995
21. X. P. Yan, Z. M. Ni, Q. L. Guo: Anal. Chim. Acta **272** (1993) 105 – 114

22. R. E. Sturgeon, S. N. Willie, G. I. Sproule, P. T. Robinson and S. S. Berman: Spectrochim. Acta **B** **44**, 667 (1989)
23. H. W. Sinemus, H. H. Stabel, B. Radziuk, J. Kleiner: Spectrochim. Acta **B** **48**, 643 - 648 (1993)
24. Z. Petrová: Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2005
25. De-qiang Zhang, Li-li Yang, Han-wen Sun: Fresenius J Anal. Chem. **363**, 359 – 363 (1999)
26. Arbab-Zavar, M. Hosein; Rounaghi, G. Hosein; Chamsaz, Mahmoud; Masrournia, Mahboube: Analytical Sciences 19(5), 743-746 (2003)
27. P. Bermejo-Barrera, J. Moreda-Piñeiro, A. Moreda-Piñeiro, A. Bermejo-Barrera: JAAS **12**, 317 – 321 (1997)
28. B. Izgi, C. Demir, Ş. Güçer: Spectrochim. Acta **B** **55**, 971 - 977 (2000)
29. E. M.M. Flores, B. Welz, A. J. Curtius: Spectrochim. Acta **B** **56**, 1605 - 1614 (2001)
30. R. G.M. Moreno, E. de Oliveira, J. J. Pedrotti, P. V. Oliveira: Spectrochim. Acta **B** **57**, 769 - 778 (2002)