

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie
Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Barbora Štádlerová

OPTIMALIZACE PODMÍNEK ATOMIZACE HYDRIDŮ
BISMUTU, OLOVA A CÍNU PRO ÚČELY VÝVOJE
ATOMIZÁTORŮ HYDRIDŮ

Optimization of atomization conditions for bismuth, lead and tin
hydrides for development of hydride atomizers

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.
Konzultant diplomové práce: RNDr. Milan Svoboda, Ph.D.

Praha 2018

Prohlášení

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

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

V Praze dne 10.5.2018

Poděkování

Ráda bych na úvod poděkovala všem, kteří mi pomohli při vypracování této diplomové práce.

Především bych ráda poděkovala svému školiteli RNDr. Milanu Svobodovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, vstřícnost a trpělivost. Dále bych ráda poděkovala prof. RNDr. Jiřímu Dědinovi, CSc., DSc. za všechny rady a připomínky.

Také bych ráda poděkovala své rodině a svým blízkým za podporu během vypracování této diplomové práce a v průběhu celého studia.

Abstrakt

Tato práce je součástí grantového projektu s názvem Atomizátory hydridů pro atomovou absorpční a atomovou fluorescenční spektrometrii - nové horizonty. (GA ČR, P206/17-04329S, řešitel: prof. RNDr. Jiří Dědina, CSc. DSc.) zabývajícího se atomizací hydridů a distribucí volných atomů a vodíkových radikálů v různých typech atomizátorů. Příspěvkem této práce je optimalizace podmínek atomizace hydridů s využitím atomové absorpční spektrometrie ve spojení s generováním hydridů. Podmínky atomizace byly optimalizovány pro tři různé hydridy - bismutan, plumban a stannan a pro tři různé atomizátory - multiatomizátor, difuzní plamen a „flame-in-gas-shield“ atomizátor.

Pro všechny studované analyty a s použitím všech tří atomizátorů byly nalezeny optimální podmínky atomizace - průtoky plynů. Po nalezení optimálních podmínek byla vždy zjištěna kalibrační závislost a základní analytické charakteristiky jako je citlivost, LOD a LOQ, díky kterým je možné atomizátory mezi sebou porovnat. MDF a FIGS se využívají především ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií a při použití AAS jako detektoru ve srovnání s MMQTA poskytují nižší citlivost a vyšší detekční limity.

Pomocí výluhů MDF a FIGS byla zjištěna míra a místo zachytu analytu v atomizátorech. Stanovení analytu ve výluzích bylo provedeno metodou GF-AAS s použitím iridia jako permanentního modifikátoru. Bylo zjištěno, že ve FIGS je zachyt prakticky nulový pro všechny analyty na rozdíl od MDF, kde ztráty dosahovaly přibližně od 10 do 35 %.

Klíčová slova

atomová absorpční spektrometrie, generování hydridů, atomizátor, bismut, olovo, cín

Abstract

This Master thesis is a part of a project: Hydride atomizers for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry - new horizons (GA ČR, P206/17-04329S, principal investigator: prof. RNDr. Jiří Dědina, CSc. DSc.) of which the general target is to make a leap towards the ideal hydride atomizer by optimization of atomization based on the knowledge of the distribution of free atoms and hydrogen radicals inside the atomizers. This thesis contributes to the project by optimizing the atomization parameters for atomic absorption spectrometry with hydride generation. The atomization parameters were optimized for three different types of atomizers - multiatomizer, diffusion flame and „flame-in-gas-shield“ atomizer using three different analytes - bismuth, lead and tin.

Optimal atomization parameters were found for each of the atomizer and each of the analyte - carrier gas flow and flow of other gases if needed for the analysis. Calibration curves and analytical figures of merit such as sensitivity, LOD and LOQ were estimated. Final comparison is based on the data obtained from calibration curves. MDF and FIGS atomizers are mostly used with AFS detection and they provide lower sensitivity and higher detection limits with AAS detection in comparison with MMQTA.

Since the analytes are known to trap inside MDF and FIGS atomizer, an experiment defining the place and the approximate extent of trapping was performed. Determination of the amount of analyte trapped was performed by GF-AAS using iridium as a permanent matrix modifier. Trapping of the analyte was found to be severalfold more significant in MDF than in FIGS atomizer.

Keywords

atomic absorption spectrometry, hydride generation, atomizer, bismuth, lead, tin

Obsah

1	Teoretický úvod	- 10 -
1.1	Olovo	- 10 -
1.2	Cín	- 11 -
1.3	Bismut.....	- 11 -
1.4	Generování hydridů	- 12 -
1.4.1	Generátor hydridů.....	- 13 -
1.5	Atomová absorpční spektrometrie.....	- 14 -
1.5.1	Teoretický základ	- 14 -
1.5.2	Zdroje záření.....	- 15 -
1.5.3	Atomizační techniky.....	- 16 -
1.6	Atomizátory	- 17 -
1.6.1	Křemenný atomizátor - multiatomizátor	- 18 -
1.6.2	Miniaturní difuzní plamen	- 19 -
1.6.3	„Flame-in-gas-shield“ atomizátor.....	- 21 -
2	Experimentální část	- 22 -
2.1	Chemikálie.....	- 22 -
2.2	Přístrojové vybavení	- 23 -
2.2.1	Atomový absorpční spektrometr	- 23 -
2.2.2	Generátor hydridů.....	- 23 -
2.2.3	Atomizátory	- 23 -
2.3	Postup práce a popis experimentů	- 26 -
2.3.1	Generování hydridů	- 26 -
2.3.2	Optimalizace podmínek atomizace hydridů	- 27 -
2.3.3	Výluhy atomizátorů	- 28 -
2.4	Statistické zpracování	- 31 -
3	Výsledky a diskuze.....	- 32 -
3.1	Multiatomizátor	- 32 -
3.1.1	Optimalizace podmínek atomizace stannanu	- 32 -
3.1.2	Kalibrační závislost v MMQTA.....	- 34 -

3.2	Miniaturní difuzní plamen	- 37 -
3.2.1	Optimalizace podmínek atomizace bismutanu	- 37 -
3.2.2	Optimalizace podmínek atomizace stannanu	- 39 -
3.2.3	Optimalizace podmínek atomizace plumbanu	- 40 -
3.2.4	Kalibrační závislost v MDF	- 42 -
3.2.5	Výluhy atomizátoru MDF	- 44 -
3.3	Flame-in-gas-shield atomizátor	- 50 -
3.3.1	Optimalizace podmínek atomizace bismutanu	- 50 -
3.3.2	Optimalizace podmínek atomizace stannanu	- 52 -
3.3.3	Optimalizace podmínek atomizace plumbanu	- 55 -
3.3.4	Kalibrační závislost ve FIGS atomizátoru	- 57 -
3.3.5	Výluhy FIGS atomizátoru	- 59 -
3.4	Porovnání atomizátorů	- 61 -
4	Závěr	- 62 -

Seznam zkratek

AAS	atomová absorpční spektrometrie
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
EDL	bezelektrodová výbojka
FIGS	„flame-in-gas-shield“ atomizátor
GF	grafitová kyveta
GF-AAS	atomová absorpční spektrometrie s atomizací v grafitové kyvetě
GLS	separátor fází
HCL	výbojka s dutou katodou
HG-AAS	atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
LOD	mez detekce
LOEL	nejnižší dávka s pozorovaným účinkem
LOQ	mez stanovitelnosti
MDF	miniaturní difuzní plamen
MMQTA	externě vyhřívaný křemenný atomizátor - multiatomizátor (multiple microflame quartz tube atomizer)
QTA	konvenční křemenný atomizátor
<i>u</i>	průtok plynu

Cíle práce

Cíle této diplomové práce byly následující:

- optimalizace podmínek atomizace hydridů bismutu, cínu a olova ve třech různých typech atomizátorů: v externě vyhřívaném křemenném atomizátoru multiatomizátoru (MMQTA), miniaturním difuzním plameni (MDF) a „flame-in-gas-shield“ atomizátoru (FIGS)
- porovnání jednotlivých atomizátorů a jejich analytických charakteristik pro všechny tři analyty

1 Teoretický úvod

1.1 Olovo

Olovo je nejrozšířenějším těžkým prvkem, a to i díky tomu, že tři ze čtyř přirozených izotopů olova vznikají jako stabilní produkty přirozených rozpadových řad. Nejdůležitější olověnou rudou je černý minerál galenit, PbS , z něhož se olovo obvykle získává.¹

Olovo je toxikologicky významný prvek, napadá mnoho orgánů, zejména ale centrální nervovou soustavu. Olovo je schopno v organismu napodobovat vlastnosti vápníku a tím ovlivňovat funkci neuronů. Dále také dokáže negativně působit na funkci enzymů a jiných proteinových struktur.² Olovo je ve velké míře přítomno v životním prostředí, ať už přirozeně či díky lidské činnosti. Olovo se vyskytuje především v barvách, nátěrech a palivech. Diagnostika akutní otravy olovem je založena na zjištění přítomnosti olova v krvi. Olovo setrvává v krevním řečišti po dobu cca 30 dnů, chronická otrava olovem je tedy touto cestou obtížně zjiřitelná.³ Dostupnost citlivějších analytických metod umožnila stanovovat mnohem nižší koncentrace a ve spojení s dalšími epidemiologickými metodami se tak snížila nejnižší dávka s pozorovaným účinkem (LOEL).²

Nejčastějšími metodami pro stanovení olova je atomová absorpční spektrometrie, s atomizací elektrotermickou⁴ či v plameni⁵, a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem⁶. Pro stanovení nízkých koncentrací olova se využívá HG ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií, protože je dosaženo vyšší citlivosti stanovení a potažmo i nižších detekčních limitů.⁷

Při stanovení olova AAS je možné si vybrat mezi absorpční čarou 217,0 a 283,3 nm. Při použití 283,3 nm čáry může být dosaženo většího lineárního rozsahu, nižšího poměru signál-šum, tedy i nižších detekčních limitů.⁸

1.2 Cín

Cín lidstvo využívá už od doby bronzové, slitiny cínu se využívaly především k výrobě nádobí. Později během 20. století se začaly vyrábět a používat organokovové sloučeniny cínu hlavně jako biocidní přípravky a stabilizátory plastů. Cín je obecně považován za netoxický v kovové formě. Jedním z mála případů otravy kovovým cínem je otrava inhalací cínu pracovníky v těžkém průmyslu, kdy může dojít k podráždění dýchacích cest. Malé množství kovového cínu se také dostává do potravin, protože se z něj vyrábí velké množství plechovek.⁹ Mnohem nebezpečnější formou jsou organické sloučeniny cínu, např. mono-, di- a tributylcín. Produkce tributylcínu se pohybuje v desetitisících tun ročně, z čehož většina se používá jako pesticidy či k výrobě nátěrů. Veliké množství organokovových sloučenin cínu se tedy dostává do životního prostředí. Butylcín působí negativně například na štítnou žlázu a tím i na imunitní systém.¹⁰

Stanovení cínu se většinou provádí po rozkladu vzorku v kyselém prostředí např. metodou HG-AAS, ICP-OES či ICP-MS.¹⁰ Použití spektrometrické detekce ve spojení s HG je pro stanovení výhodné, protože je dosaženo vyšší citlivosti.¹¹

Při stanovení cínu pomocí AAS připadá v úvahu použít tři absorpční čáry, přičemž čára 283,3 nm je nejčastěji používanou díky možnosti použít širší štěrbinu. Je dosaženo nižšího poměru signál-šum a většího lineárního rozsahu.⁸

1.3 Bismut

Sloučeniny bismutu po požití či inhalaci jsou obtížně absorbovány tělem, nejvíce absorbovaného bismutu bývá nalezeno v ledvinách a játrech či kostech, většina bismutu je z organismu vylučována močí. Expozice vysokým dávkám bismutu je spojována se selháním ledvin, nekrózou jater a nevratnou dysfunkcí nervového systému. Bismut je obsažen v lécích, kosmetických výrobcích a v elektronice. Nejvýznamnějším zdrojem expozice bismutu jsou především farmaceutické výrobky.¹² Bismut je využíván k výrobě léků již přes dvě století. Nejčastěji je používán k léčbě syfilis, kožních problémů, hypertenze a onemocnění gastrointestinálního traktu. Nejhojněji je používán k léčbě žaludečních vředů způsobených bakterií *Helicobacter pylori*.¹³

Ke stanovení bismutu v různých druzích vzorků se nejčastěji používá metoda AAS, například s elektrotermickou atomizací. Dále se používá ICP-OES či ICP-MS. AAS se používá nejčastěji, ale citlivost této metody samotné nestačí na stopovou analýzu, proto

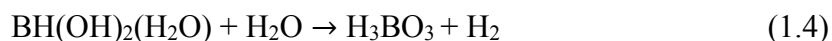
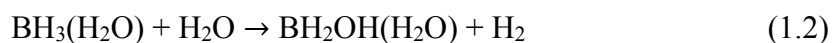
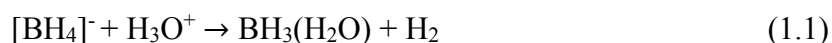
se ke stanovení stopových množství bismutu využívá AAS ve spojení s hydridovým generováním, kde je dosaženo vyšší citlivosti.¹⁴

Pro využití v AAS je nejcitlivější rezonanční čára 223,1 nm třeba oddělit od čáry 222,8 nm, proto je většinou zvolena šířka štěrbin 0,2 nm. Přesto se ale často volí štěrbin širší, např. 0,7 nm, protože je takto dosaženo nižšího šumu, ovšem za cenu nižší citlivosti a horší linearity.⁸

1.4 Generování hydridů

Vzorek může být dávkován do atomového spektrometru v kapalně či plynné fázi. K převedení analytu do fáze plynné se používá generování těkavých sloučenin. To spočívá v selektivním převedení analytu z kapalně fáze do plynné pomocí např. vhodné chemické reakce, kdy vzniká těkavá sloučenina analytu. Generování těkavých sloučenin je jednoduše proveditelné a poměrně nenákladné, další výhodou je omezení interferencí způsobených maticí, protože matrice se od analytu v tomto kroku oddělí. Vysoká účinnost transportu těkavé sloučeniny do atomizátoru umožňuje snížit detekční limity. Nejčastěji generovanými těkavými sloučeninami jsou binární hydridy As, Bi, Ge, Pb, Se, Sn, Sb a Te.¹⁵

Generování spočívá v uvolnění těkavého hydridu z kapalně vzorku a v jeho transportu do atomizátoru proudem nosněho plynu. Generování hydridů se nejčastěji provádí chemicky, elektrochemicky či fotochemicky. Při chemickém generování hydridů se používá redukce tetrahydridoboritanem sodným v kyselém prostředí.⁸ Za těchto podmínek dochází k hydrolýze tetrahydridoboritanu postupně podle následujících rovnic (1.1-1.4).¹⁶



Roztok tetrahydridoboritanu sodněho se stabilizuje např. hydroxidem draselným, aby se zabránilo či se alespoň zpomalil rozklad. Používaná koncentrace tetrahydridoboritanu sodněho se liší podle analytu a také podle použitého typu generátoru hydridů. Reakce probíhá s nadbytkem kyseliny chlorovodíkové tak, aby pH výsledněho

roztoku bylo stále kyselé. Účinnost generování hydridů se většinou přibližuje 100 %.¹⁷

Generování stannanu je převážně ovlivněno koncentrací kyseliny chlorovodíkové, méně pak koncentrací redukčního činidla. Při vysokých koncentracích kyseliny klesá účinnost generování.¹⁸ Na generování plumbanu má vliv jak koncentrace redukčního činidla, tak i kyseliny, je ovšem také nutno použít aditiv pro zvýšení účinnosti generování. Na rozdíl od jiných hydridotvorných prvků, se při generování plumbanu používá redukční činidlo o vyšších koncentracích a naopak méně koncentrovaná kyselina chlorovodíková.⁷

Při generování hydridů některých hydridotvorných prvků je možné použít aditiv, která buď zajišťují tvorbu hydridu či zlepšují účinnost generování hydridů. V případě generování hydridu olova je třeba použít aditiv, nejčastěji se používá dichroman draselný, peroxid vodíku či hexakvanoželezitan draselný. Všechna tato aditiva jsou oxidační činidla. V případě použití hexakvanoželezitanu draselného dochází tedy k významnému zvýšení účinnosti generování. Během reakce se vytváří reakční intermediáty, boranové komplexy, reakcí tetrahydridoboritanu sodného s hexakvanoželezitanem draselným. Tyto komplexy, které jsou důležité při generování plumbanu, se nevytvoří v čistém roztoku tetrahydridoboritanu sodného a vždy je třeba přidat některé z aditiv, v tomto případě hexakvanoželezitan draselný.¹⁹

Dále je také možné využít elektrochemického či UV-fotochemického generování těkavých sloučenin. Při elektrochemickém generování se místo redukčního činidla používá elektrický proud. Tento postup se používá pro generování hydridů As, Bi, Cd, Ge, Sb, Sn a Tl a studených par Hg.¹⁷ Výhodou tohoto přístupu je, že není třeba používat tetrahydridoboritan sodný jako redukční činidlo, čímž se omezí spotřeba reagensů a může se zabránit kontaminaci chemikáliemi.²⁰ Další výhodou je např. snížení vlivu oxidačního stavu analytu na účinnost generování.²¹ Při UV-fotochemickém generování těkavých sloučenin se užívá ultrafialového záření k převedení analytu na jeho těkavou formu s přidavkem nízkomolekulárních organických kyselin, např. mravenčí či octové. Tato metoda je jednoduchá, ohleduplná k životnímu prostředí díky spotřebě chemikálií a lze generovat i těkavé formy prvků jako např. Ni, Co, Cu a Fe.²² Dále se tímto postupem dá zamezit interferencím či je alespoň omezit.¹⁷

1.4.1 Generátor hydridů

Těkavý hydrid je transportován do atomizátoru proudem nosného plynu, nejčastěji argonu či dusíku. Je třeba zoptimalizovat cestu z generátoru do atomizátoru tak, aby

docházelo k co nejmenším transportním ztrátám. Ke ztrátám může docházet kvůli zbytkům vody přítomné v aparatuře či kvůli sorpci na plast a sklo, ze kterých je aparatura vyrobena. Transportní ztráty hydridu se dají omezit minimalizací povrchu, se kterým hydrid přijde do styku a optimalizací průtoku nosného plynu.¹⁷

Generátor hydridů může být buď dávkový či průtokový, a to kontinuální průtokový (CF) či průtokový injekční (FI). Dávkový generátor je nejjednodušším typem generátoru, často se tedy používá s aparaturou sestavenou v laboratoři, pro komerční užití se upřednostňuje uspořádání průtokové. V CF generátoru je do konstantního proudu tetrahydridoboritanu sodného a nosiče, nejčastěji kyseliny, zaváděn i konstantní proud vzorku. Oproti tomu v FI generátoru je do konstantního proudu tetrahydridoboritanu a kyseliny injektován určitý objem vzorku, dochází tak k menší spotřebě vzorku. Mění se tím také záznam měření, u FI je záznam ve formě píku oproti ustálenému stavu při použití CF. Vzorek je dávkován do reakční cívky a za reakční cívku je do systému přiváděn nosný plyn, směs kapalná fáze, nosného plynu a hydridů je odnášena do separátoru fází (GLS), kde se kapalná fáze oddělí od plynné. Plynná fáze obsahující hydridy spolu s nosným plynem pokračuje do atomizátoru, kapalná fáze putuje do odpadu. Citlivost měření se u FI uspořádání dá zvýšit zvětšením objemu injektovaného vzorku, čímž se sníží disperze.⁸

Existuje několik druhů GLS: hydrostatický, s nuceným odtahem a membránový. Nejjednodušším a nejpoužívanějším provedením je separátor hydrostatický, jehož nevýhodou ovšem je, že nezvládá přetlak a má poměrně veliký mrtvý objem. Separátory s nuceným odtahem lépe zvládají přetlak a mají menší mrtvý objem. Jejich nevýhodou je, že pro práci s nimi je potřeba další čerpadlo na odtah odpadu. Aby se zamezilo přeplňování separátoru nebo naopak ztrátám analytu odtahem do odpadu, odtahová rychlost musí být optimalizována. Membránový separátor je založen na difuzi plynu skrz mikroporézní membránu nepropustnou pro kapaliny. Velkou výhodou tohoto typu je, že se tím odstraní jemný sprej, na kterém se může ztrácet analyt.⁸

1.5 Atomová absorpční spektrometrie

1.5.1 Teoretický základ

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je optická metoda založená na měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků. Při absorpci

elektromagnetického záření o určité energii atomy prvku v plynném stavu dochází k převedení vnějších elektronů ze základních atomových orbitalů na excitované orbitály pohlacením energetických kvant fotonů. V AAS jsou významné rezonanční přechody, tedy přechody hlavních sérií.^{23,24} Pro atomovou absorpci platí Lambert-Beerův zákon (1.5):

$$\Phi = \Phi_0 e^{-\chi \cdot N \cdot l} \quad (1.5)$$

kde ϕ je tok záření po absorpci, Φ_0 je tok vstupujícího monochromatického záření, χ je absorpční koeficient pro daný přechod, l je délka absorpčního prostředí a N počet volných atomů v základním v stavu v daném objemu. Hodnota absorbance A odpovídá zeslabení primárního záření Φ_0 při konstantní tloušťce absorbujícího prostředí l a při daném absorpčním koeficientu χ , je tedy funkcí koncentrace analytu.²⁴

Atomový absorpční spektrometr se skládá z těchto základních součástí: zdroj primárního záření, absorpční prostředí v plynném stavu obsahující volné atomy analytu, monochromátor a detektor. Ze zdroje záření vychází záření emisních čar prvku, prochází absorpčním prostředím, kde je absorbováno volnými atomy analytu. Monochromátor izoluje vybranou čáru a v detektoru je detekováno zeslabení toku původního elektromagnetického záření.^{24,25}

1.5.2 Zdroje záření

Zdroje záření musí velice intenzivně vyzařovat co nejužší rezonanční čáru stanovovaného prvku bez spojitého pozadí. Pokud tomu tak není, může dojít ke snížení citlivosti stanovení a zakřivení kalibrační závislosti.²³

Nejčastěji používanými zdroji záření jsou výbojky s dutou katodou (HCL) a bezelektrodové výbojky (EDL). Výbojky s dutou katodou emitují úzké čáry, které při nastavení nízkého proudu nejsou ovlivněny samoabsorpcí a ve spektru převažují hlavně rezonanční čáry. HCL je evakuovaná skleněná baňka naplněna inertním plynem o nízkém tlaku. Uvnitř výbojky je dutá katoda, která je vyrobená buď přímo ze stanovovaného prvku, či je prvek nanesen na nějaký nosič, a anoda z těžkotavitelného materiálu.^{26,21} Bezelektrodové výbojky se vyznačují nejvyšší vyzářující intenzitou a úzkými čarami. Vyzáření energie z EDL je založeno na indukčně vázaném výboji v cívice radiofrekvenčního generátoru. Jedná se opět o skleněnou baňku s křemenným výstupním

okénkem, plněnou množstvím stanovovaného prvku ve formě kov a jeho těkavá sloučenina a inertním plynem. Výbojky jsou umístěné v cívce radiofrekvenčního generátoru či v rezonanční dutině mikrovlnného generátoru. U prvků s rezonančními čarami v UV oblasti je výhodné použít EDL, protože díky vyšší intenzitě lampy se zvyšuje citlivost stanovení.²⁷

Důležitým parametrem je šířka štěrby. Úkol monochromátoru v AAS je oddělit analytickou čáru od jiných emisních čar zdroje. Běžně se používají štěrby o šířce 0,2 - 2 nm. Většinou není výhodné použít menší než doporučenou šířku štěrby, protože se sníží energie zdroje a tím se zhorší poměr signál/šum. Stejně tak je nevýhodou použít i příliš velkou šířku štěrby, protože může dojít k poklesu citlivosti a linearitě kalibrační závislosti.²⁷

1.5.3 Atomizační techniky

Atomizace vzorku se nejčastěji provádí v plameni, elektrotermicky či v křemenných atomizátorech. O křemenných atomizátorech a obecně o atomizátorech používaných v HG-AAS je pojednáno v kapitole 1.6.

Do plamenových atomizátorů je kapalný vzorek zmlžován pomocí zmlžovače ve formě malých kapiček roztoku. Používají se plameny realizované směsí paliva (acetylen) a oxidantu (vzduch, oxid dusný). Nevýhodou této techniky je bezesporu nízká účinnost zmlžování v běžných zmlžovačích. V plameni dochází k termické atomizaci, podle disociační energie stanovovaného prvku se používá buď plamen o nižší (acetylen-vzduch) či vyšší teplotě (acetylen-oxid dusný).²⁵

Při elektrotermické atomizaci je dávkován velmi malý objem vzorku do odporově vyhřívané kyvety. Kyvety se vyrábějí z grafitu (GF-AAS) či např. wolframu a molybdenu.²⁴ V GF-AAS se vzorek dávkuje buď v kapalně fázi či je možné i použít generování hydridů. Grafitových kyvet (GF) je několik typů, jsou příčně či podélně vyhřívané, s platformou, sondou či se dávkuje přímo na stěnu kyvety. K atomizaci dochází postupným ohřevem kyvety způsobeným průchodem elektrického proudu. Teplotní program se skládá z několika kroků: první krok vede k vysušení rozpouštědla, druhým je pyrolýza, během níž se odstraní většina matrice, dalším krokem je ohřev na teplotu atomizace a posledním krokem je zvýšení teploty k vyčištění povrchu kyvety. Ohřev kyvety probíhá v argonové atmosféře, v kroku atomizace je možné průtok argonu

zastavit, což má za následek zvýšení citlivosti.²⁵ V GF-AAS je častým problémem interference matrice, kdy se např. matrice neodpaří úplně z povrchu GF. Proto se v GF - AAS používají tzv. modifikátory matrice, které jsou schopny různými mechanismy ovlivnit průběh fáze sušení, termické úpravy či vlastní atomizační mechanismus. Nejběžněji se používají modifikátory v kapalné formě. Mohou být tzv. dočasné a nebo permanentní. U dočasných modifikátorů je třeba nadávkovat určitý objem do kvety při každém replikátu měření. Často používanými modifikátory jsou např. směs palladia a dusičnanu hořečnatého, palladia a dihydrogenfosforečnanu amonného apod. U permanentních modifikátorů se modifikátor obnovuje až po stovkách atomizačních cyklů.²⁸ Jako permanentní modifikátory se používají např. palladium, rhodium či iridium.²⁹ S použitím permanentního modifikátoru se dají odstranit komplikace jako vyšší signály slepého pokusu způsobené modifikátory, další výhodou je i spotřeba chemikálií, protože permanentní modifikátor stačí nadávkovat jednou, může se tím i snadno významně zkrátit doba analýzy.³⁰

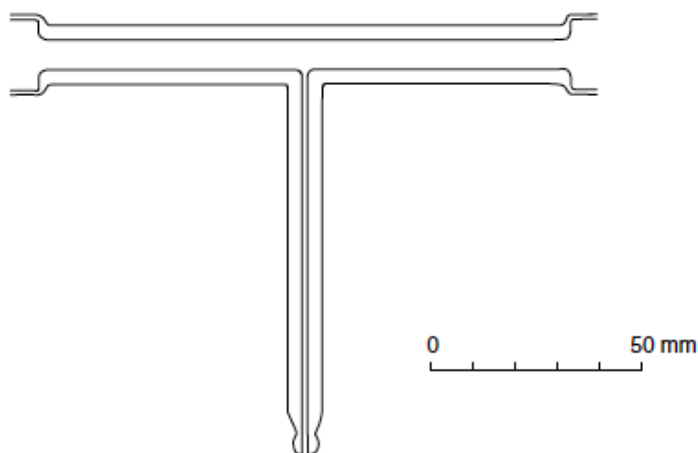
1.6 Atomizátory

Posledním krokem prvkové analýzy založené na generování hydridů je jejich atomizace a detekce.³¹ V atomizátoru je hydrid převeden na volné atomy. Zastoupení jednotlivých forem analytu v atomizátoru je daleko od termodynamické rovnováhy, volné atomy jsou za používaných teplot atomizátorů „termodynamicky zakázány“ - atomizace není termický proces. Hydridy jsou atomizovány interakcí s vodíkovými radikály (H radikály), kvalita atomizátoru je tedy dána schopností produkovat dostatečné množství těchto H radikálů.¹⁵ Ideální atomizátor by měl splňovat následující požadavky: úplná přeměna analytu na volné atomy, žádné reakce volných atomů probíhající v pozorovaném prostoru, dostatečná doba setrvání volných atomů v pozorovaném prostoru, minimální příspěvek k šumu přístroje, robustnost a nízké náklady. Je důležité, aby se v pozorovaném objemu atomizátoru nacházely pouze volné atomy analytu a nedocházelo k jejich zániku reakcemi s interferenty. V praxi se u výběru atomizátoru jedná o kompromis, protože žádný z atomizátorů nesplňuje dokonale všechny zmíněné požadavky.¹⁷ Na citlivost stanovení má vliv jak nastavení atomového spektrometru tak i vlastní atomizátor. Významnou roli hraje atomový absorpční koeficient, teplota atomizátoru a jeho rozměry, účinnost atomizace a míra zániku volných atomů v pozorovaném prostoru a průtoky

plynů. Hodnota absorpčního koeficientu je ovlivněna nejen parametry spektrometru jako emisním profilem lampy či šířkou štěrbin, ale i atomizační teplotou a povahou nosného plynu. Každý atomizátor je charakterizován dvěma hlavními parametry: jeho citlivostí a šumem.³¹

1.6.1 Křemenný atomizátor - multiatomizátor

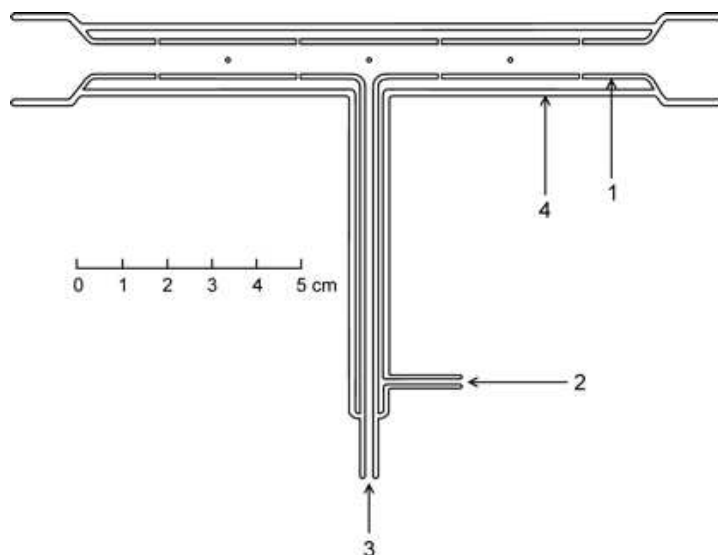
Konvenční křemenný atomizátor má tvar T-trubice s horizontálním optickým ramenem v rovině optické cesty spektrometru. Přívodním ramenem jsou přiváděny hydridy pomocí nosného plynu. Pro atomizaci je důležité, aby v atomizátoru bylo alespoň malé množství vodíku i kyslíku. Konvenční externě vyhřívaný křemenný atomizátor (QTA) je vyhříván na teplotu běžně mezi 700 a 1100 °C odporovou píčkou. Schéma QTA je na obr. 1.1.³¹ Jeho nevýhodou je, že volné atomy v optickém rameni zanikají.³² První způsob zániku volných atomů je mechanický - konvekcí způsobenou nosným plynem. Další způsob je chemický - jakmile jsou volné atomy mimo oblak H radikálů, začnou reagovat s okolím a zanikají.³¹



Obr. 1.1 Externě vyhřívaný konvenční křemenný atomizátor, převzato z [15]

Aby se snížila míra zániku volných atomů v optickém rameni atomizátoru, bylo třeba naplnit celý objem optického ramene H radikály.³¹ Multiatomizátor (MMQTA), jehož schéma je na obr. 1.2, se konstrukcí podobá QTA, obě jeho ramena jsou ovšem dvouplášťová. Vnitřní (optická) trubice MMQTA je perforována několika otvory po celé její délce.³² Důvodem proč je atomizátor dvouplášťový je, že mezi obě trubice může být přiváděn průtok kyslíku či vzduchu. V ideálním případě u každého otvoru vzniká oblak

H radikálů reakcí se vstupujícím kyslíkem a optické rameno je naplněno H radikály více než u QTA.¹⁷ MMQTA má všechny výhody QTA, jako např. vysokou citlivost a vylepšuje některé z jeho nevýhod, jako např. lineární rozsah kalibrační závislosti a nízkou odolnost vůči interferencím.³¹ Nicméně odolnost vůči interferencím MMQTA je stále nižší než například u difuzního plamene (MDF). Pravděpodobně proto, že optická trubice stále neobsahuje dostatek H radikálů v celém jejím objemu.³²



Obr. 1.2 Schéma MMQTA, převzato a upraveno z [32]

- 1 - vnitřní trubice s otvory 2 - postranní přívodní rameno pro přístup kyslíku či vzduchu
3 - přívodní rameno pro přívod nosného plynu a hydridů 4 - vnější trubice

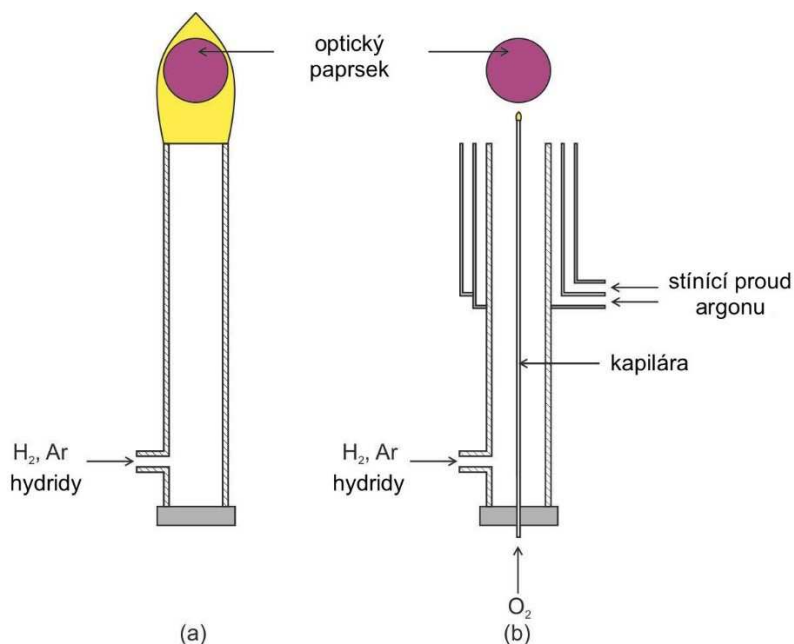
1.6.2 Miniaturní difuzní plamen

Miniaturní difuzní plamen (MDF) je konstrukčně velmi jednoduchý, jedná se o vertikální křemennou trubici s přívodním ramenem, na jejímž konci hoří miniaturní difuzní vodíkový plamínek, schéma MDF je na obr. 1.3a.³³ Tento atomizátor nachází využití především v atomové fluorescenční spektrometrii (AFS). Křemenná trubice MDF má většinou vnitřní průměr od 3 do 8 mm a slouží jako hořák pro argonovo-vodíkový plamínek. Plynné hydridy spolu s nosným plynem a vodíkem jsou do atomizátoru přiváděny postranním přívodním ramenem. Rozložení teploty v plameni je velice nepravidelné v rozsahu 150 až 1300 °C. Nejnižší teplota je uprostřed uvnitř plamene. Nejvyšší teplota je pozorována na okrajích plamene, kde probíhá reakce mezi vodíkem a kyslíkem.³¹ Na vnější části jsou tvořeny H radikály stejným mechanismem jako v QTA a mohou dále difundovat do vnitřní části plamene. Vnější vrstva, která má nejvyšší teplotu,

vytváří bariéru mezi okolní atmosférou a vnitřním objemem plamene a chrání tak volné atomy analytu. Celý objem plamene obsahuje nadbytek H radikálů, které zanikají pouze na vnějším okraji plamene reakcí s atmosférickým kyslíkem.³³ Distribuce volných atomů analytu v plameni je ovlivněna jejich difuzí, teplotní expanzí a konvekcí. Dokonce ani nejvyšší teplota plamene není dostatečně vysoká na to, aby probíhala termická atomizace, mechanismus vzniku volných atomů je tedy stejný jako v případě MMQTA.¹⁷

Citlivost je v případě MDF ovlivněna hlavně celkovým průtokem nosného plynu a vodíku a zastoupením vodíku v této směsi. Většinou se používá celkový průtok 300 až 1000 cm³ min⁻¹, z čehož je přibližně 20 až 30 % vodík. Vyšší průtoky plamenových plynů poskytují lepší ochranu volných atomů, ale zároveň dochází k naředění atomů v pozorovaném objemu. Pokaždé je třeba najít kompromis mezi oběma vlivy. Dalším velice důležitým parametrem je pozorovací výška nad hranou křemenné trubice.³¹

MDF vykazuje výbornou odolnost vůči interferencím, přibližně o 3 řády lepší než MMQTA. Důvodem, proč nemůže MDF být považován za ideální atomizátor pro AAS je to, že poskytuje inherentně nízkou citlivost. MDF se ovšem běžně používá v AFS, kde délka absorpčního prostředí nehraje roli.³¹



Obr. 1.3 a - miniaturní difuzní plamen, b - flame-in-gas-shield atomizátor
převzato a upraveno z [15]

1.6.3 „Flame-in-gas-shield“ atomizátor

„Flame-in-gas-shield“ neboli FIGS atomizátor využívá vodíkovo-kyslíkový difuzní mikroplamínek. FIGS atomizátor je konstrukčně upravený MDF k dosažení nižšího šumu základní linie. Stejně jako MDF, i FIGS atomizátor slouží hlavně pro AFS.^{31,34} Schéma FIGS atomizátoru je na obr. 1.3b. Základ konstrukce FIGS atomizátoru je stejný jako u MDF, křemenná trubice, jejímž přívodním ramenem je přiváděn nosný plyn spolu s vodíkem a hydridy analytu. Doprostřed vertikální křemenné trubice je umístěna křemenná kapilára, běžně o vnitřním průměru 0,53 mm. Touto kapilárou je do atomizátoru přiváděn nízký průtok kyslíku v rozsahu 2 až 10 cm³ min⁻¹. Na jejím konci hoří malý kyslíkový plamínek v nadbytku vodíku.^{35,36} Velikost tohoto plamínku je ovlivněna hlavně průtokem kyslíku.³¹ Ve dvou vrstvách kolem křemenné trubice je přiváděn skrz stínící jednotku vysoký průtok argonu. Tento průtok argonu, většinou cca 2000 cm³ min⁻¹, slouží jako štít a chrání plamínek proti interferencím z okolní atmosféry.³¹

Distribuce volných atomů v atomizátoru je ovlivněna stejnými procesy jako v MDF: atomizací hydridu, fyzikálními procesy a chemickými reakcemi volných atomů. H radikály a potažmo volné atomy analytu mohou zanikat reakcí s molekulárním kyslíkem, i přesto že je plamínek chráněn vrstvou proudu argonu, může docházet k tomu, že se skrz tento štít kyslík dostane. I velmi malá množství kyslíku mohou způsobit zánik volných atomů a tím i pokles citlivosti. Citlivost je také ovlivněna složením směsi plynů proudících do plamene. Stejně tak ovlivňuje velikost signálu i průtok kyslíku, při příliš nízkém průtoku nemusí stačit množství kyslíku k atomizaci, při příliš vysokém dochází k teplotní expanzi plynů. Hlavním parametrem ovlivňujícím citlivost je ovšem celkový průtok plynů. Oproti MDF, u FIGS je izolace volných atomů od okolního kyslíku zabezpečena stínícím argonem, což je samostatně nastavitelný parametr. Díky tomu je možné dosáhnout vyšší citlivosti s FIGS atomizátorem, jeho citlivost stoupá s klesajícím celkovým průtokem.^{17,35}

U FIGS atomizátoru jsou všechny tři důležité parametry (produkce H radikálů, izolace volných atomů od okolní atmosféry a naředění analytu v pozorovaném objemu), na rozdíl od MDF, kontrolovány samostatnými parametry. Produkce H radikálů je kontrolována průtokem kyslíku, izolace volných atomů stínícím argonem a naředění analytu celkovým průtokem. U MDF jsou všechny tyto parametry ovlivněny průtokem směsi nosného plynu a vodíku. Díky tomu je FIGS flexibilnější než MDF.³¹

2 Experimentální část

2.1 Chemikálie

deionizovaná voda ($\leq 0,3 \mu\text{S cm}^{-1}$) z přístroje Watrex Ultrapur, Watrex, USA
kyselina chlorovodíková 37%, p.a., Merck, Německo, pracovní roztok 1 mol dm^{-3}
tetrahydridoboritan sodný, pevný, 98%, Sigma Aldrich, Německo, pracovní roztoky 0,5;
1,5 a 2% v 0,4% KOH, pracovní roztoky přefiltrované přes membránový filtr $0,45 \mu\text{m}$
hydroxid draselný, p.a., pevný, Lach-Ner, ČR
standardní roztok olova, Pb, 1000 mg dm^{-3} , standard pro AAS, BDH, UK/Německo
standardní roztok cínu, Sn, $1000 \pm 4 \text{ mg dm}^{-3}$, standard pro AAS, Fluka Analytical,
Německo
standardní roztok bismutu, Bi, $1000 \pm 4 \text{ mg dm}^{-3}$, standard pro AAS, Fluka Analytical,
Německo
hexakynoželezitan draselný, pevný, 99%, Lachema, ČR
kyselina dusičná 65%, selectipur, Lach-Ner, ČR, pracovní roztok 10% HNO_3
kyselina dusičná 65%, p.a., Lach-Ner, ČR, pracovní roztoky 2 a 0,2% HNO_3
iridium, modifikátor, 1000 mg dm^{-3} , v 10% HNO_3 , Perkin Elmer, USA
dusičnan hořečnatý hexahydrát, pevný, suprapur, Merck, Německo
palladium, modifikátor, standard pro AAS, chlorid palladnatý, $999 \pm 4 \text{ mg dm}^{-3}$,
v 5% HCl
palladium, modifikátor pro GF-AAS, dusičnan palladnatý v HNO_3 , $10,0 \pm 0,2 \text{ mg dm}^{-3}$,
Merck, Německo
směs na mytí atomizátorů, 65% kyselina dusičná (p.a., Lach-Ner, ČR) a 38% kyselina
fluorovodíková (p.a., Lachema, ČR), 3:7
argon čistoty 99,996 %, SIAD, Praha, ČR
vodík čistoty 99,95 %, SIAD, Praha, ČR
kyslík čistoty 99,998 %, SIAD, Praha, ČR

2.2 Přístrojové vybavení

2.2.1 Atomový absorpční spektrometr

Veškeré experimenty v rámci této práce byly provedeny na atomovém absorpčním spektrometru Aanalyst 800 od firmy Perkin Elmer (Perkin Elmer, USA). Získaná data byla vyhodnocována programem WinLab32 for AA. Jako zdroj záření byly použity bezelektrodové výbojky EDL Systém 2 od firmy Perkin Elmer (Perkin Elmer, USA).

V tab. č 2.1 jsou uvedeny parametry měření na atomovém absorpčním spektrometru.

Tab. 2.1 Parametry měření na spektrometru Aanalyst 800

parametry	Bi	Sn	Pb
vlnová délka [nm]	223,1	286,3	283,3
šířka štěrbin [nm]	0,7, 0,2*	0,7	0,7
napájecí proud [mA]	376	320	436

*GF-AAS

2.2.2 Generátor hydridů

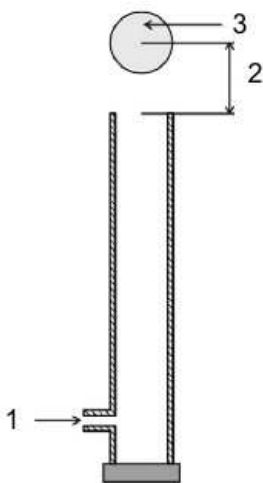
Pro generování hydridů byl použit systém peristaltických pump a dávkovacího ventilu FIAS 400 (Perkin Elmer, USA) s autosamplerem AS 90 (Perkin Elmer, USA) s dávkovací smyčkou o objemu 0,5 cm³, zhotovenou z teflonové hadičky (VICI Valco Instruments, USA) o vnitřním průměru 1 mm. Dávkování kyseliny chlorovodíkové, roztoku tetrahydridoboritanu sodného i roztoku vzorku (slepého pokusu či standardního roztoku analytu), stejně jako odtah odpadu, bylo zabezpečeno peristaltickými pumpami jednotky FIAS 400. Na čerpání roztoku tetrahydridoboritanu sodného byla použita Tygon (PVC) hadička o vnitřním průměru 0,51 mm, na čerpání kyseliny chlorovodíkové hadička o vnitřním průměru 1,02 mm. Průtok kyseliny chlorovodíkové odpovídal 4,2 cm³ min⁻¹ a tetrahydridoboritanu sodného 1,2 cm³ min⁻¹. Separátor fází byl skleněný o objemu 7 cm³ s nuceným odtahem.³⁶

2.2.3 Atomizátory

Jako atomizátor hydridů byl použit MDF, FIGS a MMQTA, všechny atomizátory jsou popsány výše v kapitole 1.6. Na obr. 2.1 je schéma MDF. Vnitřní průměr vertikální křemenné trubice difuzního plamene je 6 mm, její délka je 100 mm a délka přívodního

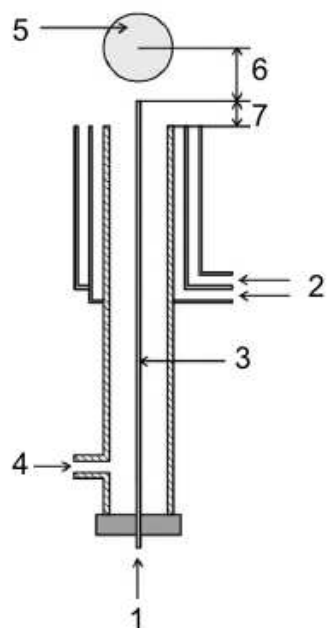
ramene 35 mm. Přívodním ramenem je přiváděn argon, vodík a hydridy. Nastavením pozice atomizátoru byla dosažena optimální pozorovací výška (OH) vzhledem k velikosti signálu - absorbance. U MDF je OH cca 1 mm. FIGS atomizátor použitý v této práci je na obr. 2.2. FIGS má základ stejný jako MDF, uvnitř uprostřed křemenné trubice vede křemenná kapilára o vnitřním průměru 0,53 mm a délce 155 mm. Kapilára vyčnívá 3 mm nad okraj křemenné trubice. Na křemennou trubici byla nasazena stínící jednotka vyrobená z mosazi.³⁷ Stejně jako u MDF, nastavením pozice atomizátoru byla vždy nastavena optimální pozorovací výška paprsku nad hranou kapiláry, cca 0,5 mm. Před analýzou bylo třeba atomizátor, zejména stínící jednotku, kondicionovat zapálením pouze difuzního plamene (bez kyslíku kapilárou) po dobu 30 minut. Poté již byly nastaveny potřebné průtoky plynů pro fungování FIGS. MMQTA (obr. 2.3) je tvořen dvěma koncentrickými křemennými trubicemi, vnitřní trubice je perforovaná 14 otvory. Optické rameno o délce 158 mm má vnitřní průměr 6 mm. Přívodním ramenem o délce 90 mm je přiváděn nosný plyn spolu s hydridy, popřípadě postranním ramenem o délce 18 mm je mezi obě trubice přiváděn kyslík či vzduch, pokud nepostačuje množství vzduchu difundujícího postranními otvory optické trubice atomizátoru.

Průtoky plynů byly regulovány hmotnostními průtokoměry od firmy Omega (Omega Engineering, USA) a od firmy Cole-Parmer (Cole-Parmer, USA) a také rotametry od firmy Cole-Parmer (Cole-Parmer, USA).



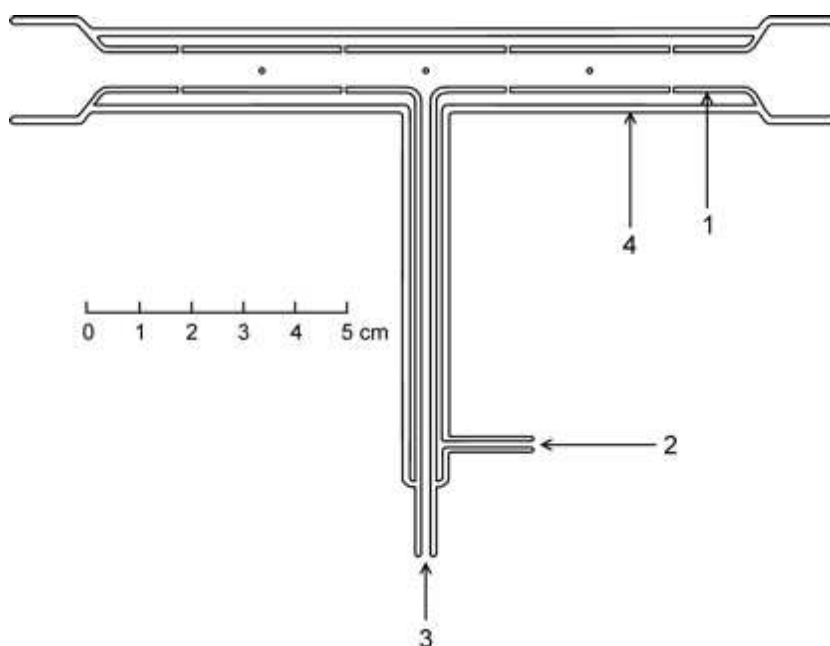
Obr. 2.1 Schéma MDF, převzato z a upraveno [33]

1 - přívod argonu, vodíku a hydridů analytu 2 - pozorovací výška 3 - optický paprsek



Obr. 2.2 Schéma FIGS, převzato a upraveno z [33]

- 1 - přívod kyslíku 2 - vnější a vnitřní stínící proud argonu 3 - křemenná kapilára
 4 - přívod argonu, vodíku a hydridů 5 - optický paprsek 6 - pozorovací výška
 7 - vzdálenost konce kapiláry od konce hrany křemenné trubice



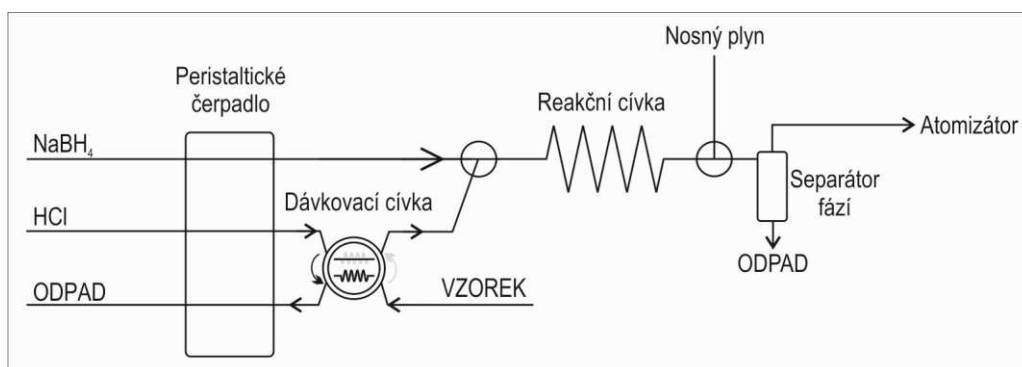
Obr. 2.3 Schéma MMQTA, převzato a upraveno z [32]

- 1 - vnitřní trubice s otvory 2 - postranní přívodní rameno pro přístup kyslíku či vzduchu
 3 - přívodní rameno pro přívod nosného plynu a hydridů 4 - vnější trubice

2.3 Postup práce a popis experimentů

2.3.1 Generování hydridů

Redukční činidlo, kterým byl vždy roztok tetrahydridoboritanu sodného, a reakční médium, kyselina chlorovodíková, byly čerpány peristaltickou pumpou směrem k separátoru fází, viz obr. 2.4. Stejně tak standardní roztok analytu byl čerpán peristaltickou pumpou a přes reakční smyčku dávkován do proudu kyseliny chlorovodíkové. Před separátor fází bylo přiváděno $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ nosného plynu, argonu. Poté, co v separátoru fází došlo k oddělení plynné fáze obsahující hydridy od kapalně fáze, byla plynná fáze vedena proudem argonu směrem do atomizátoru, kde došlo k atomizaci a následné detekci. Kapalná fáze byla pomocí samostatného peristaltického čerpadla odváděna do odpadu. Dávkováním standardního roztoku do proudu kyseliny chlorovodíkové a následnou reakcí s roztokem tetrahydridoboritanu sodného dochází v proudu těchto reagentů k tvorbě hydridu a výsledný signál tvoří pík. Zaznamenávána byla výška (absorbance) a plocha píku, plocha píku byla hlavním vyhodnocovacím parametrem.



Obr. 2.4 Schéma generátoru hydridů, převzato z [14]

Podmínky generování hydridů se liší pro různé analyty, pro bismut, cín i olovo je třeba použít roztok tetrahydridoboritanu sodného i kyseliny chlorovodíkové o jiné koncentraci. Tyto údaje nebyly optimalizovány v rámci této práce, informace byly převzaty z předešlých experimentů.^{38,7,18} V tab. 2.2 jsou uvedeny koncentrace reagentů použitých ke generování hydridů.

Tab. 2.2 Podmínky generování hydridů

analyt	koncentrace NaBH ₄ [%]	složení reakčního média
Bi	0,5	HCl (1 mol dm ⁻³)
Sn	1,5	HCl (0,1 mol dm ⁻³)
Pb	2	HCl (0,1 mol dm ⁻³) + 1% K ₃ [Fe(CN) ₆]

2.3.2 Optimalizace podmínek atomizace hydridů

Jednalo se především o průtok argonu, a popřípadě dalších plynů potřebných k atomizaci. Při atomizaci v MMQTA je přívodním ramenem přiváděn proud argonu spolu s hydridy, popřípadě postranním ramenem může být přiváděn vzduch nebo kyslík. Multiatomizátor je externě vyhříván elektrickou páčkou na teplotu 900 °C. Při optimalizaci atomizačních podmínek stannanu bylo použita upravená konstrukce MMQTA převzata z výsledků z předešlých experimentů¹⁸, do přívodního ramene byla zavedena kapilára o vnitřním průměru 0,53 mm a délce 95 mm. Konec kapiláry byl souběžný s koncem přívodního ramene, kapilára ústila přímo do optického ramene MMQTA. Na obr. 2.5 je vidět uspořádání MMQTA s vloženou křemennou kapilárou.



Obr. 2.5 Uspořádání MMQTA s kapilárou uprostřed přívodního ramene

Při atomizaci v MDF je přívodním ramenem přiváděn argon spolu s plynnými hydridy analytu a vodíkem. Optimální pozorovací výška optického paprsku nad hranou

křemenné trubice atomizátoru je 1 až 1,5 mm u MDF, cca 0,5 mm u FIGS. Stejně tak u FIGS atomizátoru je kromě argonu potřeba vodík, dále je kapilárou přiváděn nízký průtok kyslíku. Optimální podmínky průtoku plynů jsou dále rozvedeny v kapitole 3. Při optimálních podmínkách byla získána kalibrační závislost a zjištěny základní analytické charakteristiky - LOD, LOQ, citlivost a lineární rozsah.

2.3.3 Výluhy atomizátorů

Byly provedeny výluhy MDF a FIGS atomizátoru, díky kterým lze určit míru a místo záchytu analytu v prostoru vlastního atomizátoru. Obsah analytu ve výluzích byl stanoven AAS s elektrotermickou atomizací, opět na spektrometru Aanalyst 800. Atomizace analytu probíhala v příčně vyhřívané grafitové kyvetě s platformou. Byly použity dva typy modifikátoru matrice - směs Pd-Mg, modifikátor dočasný, který je třeba přidávat při každém měření, a iridium, modifikátor permanentní, který se dávkuje do kyvety jednou před začátkem analýzy s odpovídajícím teplotním programem pro modifikaci kyvety viz tab. 2.3. V následujících tabulkách (tab. 2.4, tab. 2.5, tab. 2.6) jsou uvedeny teplotní programy pro atomizaci bismutu, cínu a olova.

Do kyvety bylo dávkováno 5 μl 0,06% roztoku dusičnanu hořečnatého a 5 μl 0,1% roztoku dusičnanu palladnatého v případě dočasného modifikátoru. V případě iridia bylo jednorázově nadávkováno 40 μl roztoku iridia o koncentraci 1000 $\mu\text{g cm}^{-3}$. Dávkovaný objem vzorku odpovídal 10 μl . Dávkovaný objem ředícího roztoku, 0,2% roztoku kyseliny dusičné, odpovídal 12 μl . Byla získána kalibrační závislost pro všechny analyty a s použitím obou typů modifikátorů. Ke stanovení obsahu analytu ve výluzích bylo použito iridium, tedy modifikátor permanentní.

Tab. 2.3 Teplotní program pro modifikaci povrchu kyvety Ir modifikátorem

krok	teplota [°C]	doba nárůstu [s]	doba setrvání [s]	průtok Ar kyvetou [cm ³ min ⁻¹]
1	110	1	5	250
2	130	30	5	250
3	1200	20	10	250
4	2000	1	5	250
5	1200	20	30	250
6	2000	1	5	250
7	1200	20	30	250
8	2000	1	5	0
9	2000	2	5	250

Tab. 2.4 Teplotní program pro atomizaci bismutu

krok	teplota [°C]	doba nárůstu [s]	doba setrvání [s]	průtok Ar kyvetou [cm ³ min ⁻¹]
1. sušení	110	1	30	250
2. sušení	130	15	30	250
3. pyrolýza	1100	10	20	250
4. atomizace	1750	0	5	0
5. čištění	2450	1	3	250

Tab. 2.5 Teplotní program pro atomizaci cínu

krok	teplota [°C]	doba nárůstu [s]	doba setrvání [s]	průtok Ar kyvetou [cm ³ min ⁻¹]
1. sušení	110	1	30	250
2. sušení	130	15	30	250
3. pyrolýza	1400	10	20	250
4. atomizace	2250	0	5	0
5. čištění	2450	1	3	250

Tab. 2.6 Teplotní program pro atomizaci olova

krok	teplota [°C]	doba nárůstu [s]	doba setrvání [s]	průtok Ar kyvetou [cm ³ min ⁻¹]
1. sušení	110	5	25	250
2. sušení	130	15	20	250
3. pyrolýza	850	10	20	250
4. atomizace	1650	0	5	0
5. čištění	2400	1	3	250

Před začátkem měření byl atomizátor (MDF i FIGS) umyt ve směsi na mytí atomizátorů, viz kapitola 2.1. Poté bylo provedeno referenční měření (dva slepé pokusy a pět replikátů s koncentrací 200 či 250 µg dm⁻³ pro Pb, Sn či Bi) pro ověření citlivosti a poté 30 za sebou jdoucích replikátů se standardním roztokem o koncentraci 2 mg dm⁻³. K výluhům byla použita 10% kyselina dusičná a atomizátor byl vždy v kyselině ponechán po dobu 30 minut. Výluhy MDF byly provedeny dva - prvním výluhem byl výluh horní části vnější křemenné trubice, přibližně 15 mm dlouhé, druhým byl výluh objemu atomizátoru, který odpovídá délce křemenné trubice přibližně 80 mm. U FIGS atomizátoru byly výluhy tři, prvním byl výluh konce 0,53 mm i.d. kapiláry, přibližně 20 mm, další dva výluhy byly totožné jako u MDF.

2.4 Statistické zpracování

Každý bod závislostí uvedených v kapitole 3 Výsledky a diskuze reprezentuje 5 replikátů, pokud není uvedeno jinak. Veškeré kalibrační závislosti byly sestaveny z mediánu ze 3 replikátů. Zaznamenána byla výška i plocha píku, nicméně výsledky jsou interpretovány pomocí plochy píku. Dále je z těchto 5 replikátů odhadnuta střední hodnota - medián (tj. střední hodnota z výběru seřazeného podle velikosti) s vyloučením odlehlých hodnot podle Deanova-Dixonova testu (2.2-4). Následně byla vypočtena směrodatná a relativní směrodatná odchylka z daného počtu replikátů. V grafech jsou vyneseny hodnoty plochy píků, směrodatné odchylky jsou v grafech vyznačeny pomocí chybových úseček.

Směrodatná odchylka (2.1) byla vypočtena dle vztahu:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=0}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (2.1)$$

kde x_i je naměřená hodnota v i -tém pořadí, n je počet provedených měření.

Deanův-Dixonův test:

$$R = x_n - x_1 \quad (2.2)$$

$$Q_{max} = \frac{x_n - x_{n-1}}{R} \quad (2.3)$$

$$Q_{min} = \frac{x_2 - x_1}{R} \quad (2.4)$$

kde R je variační rozpětí, x_n je nejvyšší hodnota a x_1 nejnižší hodnota.

Relativní směrodatná odchylka (%) byla vypočtena podle vztahu (2.5):

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (2.5)$$

Mez detekce, LOD, (2.6) a mez stanovitelnosti, LOQ, (2.7) byly vypočteny podle následujících vztahů:

$$LOD = \frac{3 s_b}{k} \quad (2.6)$$

$$LOQ = \frac{10 s_b}{k} \quad (2.7)$$

kde k je citlivost metody, vyjádřená směrnici regresní přímky kalibrační závislosti a s_b je směrodatná odchylka signálu slepého pokusu, nejméně z deseti opakování.

3 Výsledky a diskuze

V této kapitole jsou popsány optimalizace podmínek atomizace hydridů, kapitola je rozdělena do čtyř částí, z nichž každá se zabývá jedním typem atomizátoru - MMQTA, MDF či FIGS a poslední kapitola 3.4 srovnává jednotlivé atomizátory s využitím jednotlivých analytických charakteristik. Optimalizace podmínek atomizace u všech typů atomizátorů byly prováděny pro tři různé analyty, proto každému analytu přísluší samostatná podkapitola.

3.1 Multiatomizátor

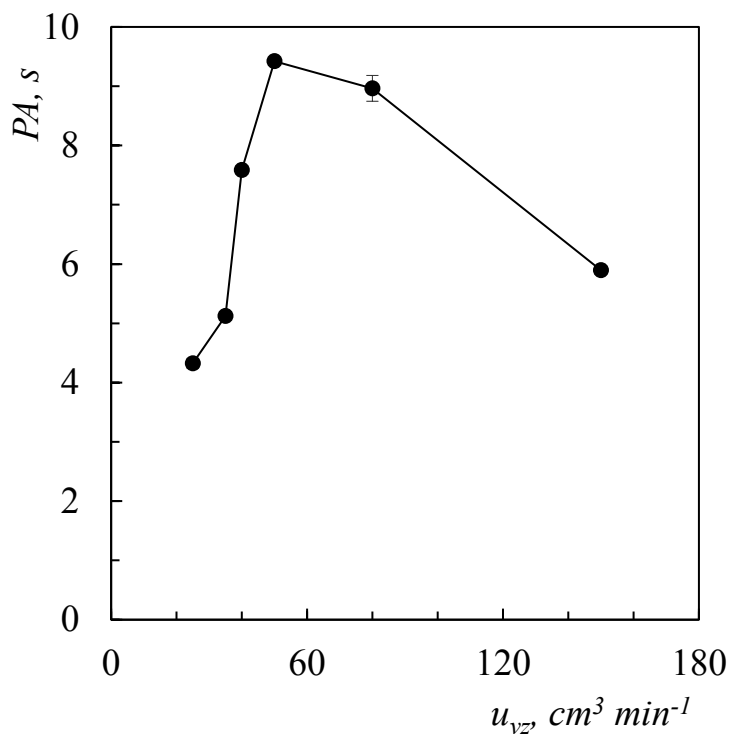
Při použití MMQTA je hlavním optimalizovaným parametrem průtok nosného plynu, v tomto případě argonu. U některých analytů je třeba použít nízký průtok vzduchu či přímo kyslíku (popsáno v kapitole 2.2.3). U Pb, Bi jsou podmínky atomizace známe, nebylo je tedy nutno optimalizovat, byly převzaty z předešlých prací.^{7,38} Jelikož není potřeba v případě Bi a Pb navíc přivádět do atomizátoru kyslík, chová se MMQTA v podstatě stejně jako konvenční externě vyhřívaný QTA. Co se Sn týče, bylo nutné provést optimalizaci atomizačních podmínek pro daný kus jelikož MMQTA jsou ručně vyráběné. Jednotlivé kusy MMQTA se liší zejména velikostí otvorů vnitřní optické trubice. V případě, že je do atomizátoru přiváděn i kyslík, se mohou významně projevit zmíněné rozdíly v konstrukci, a proto pro každý kus MMQTA existují odlišné optimální podmínky atomizace, tedy průtok argonu a průtok vzduchu, případně kyslíku. Z tohoto důvodu byly v této práci optimalizovány podmínky atomizace pouze u Sn.

Pro všechny tři analyty byla získána kalibrační závislost, ze které byla zjištěna citlivost, LOD a LOQ pro závěrečné porovnání atomizátorů.

3.1.1 Optimalizace podmínek atomizace stannanu

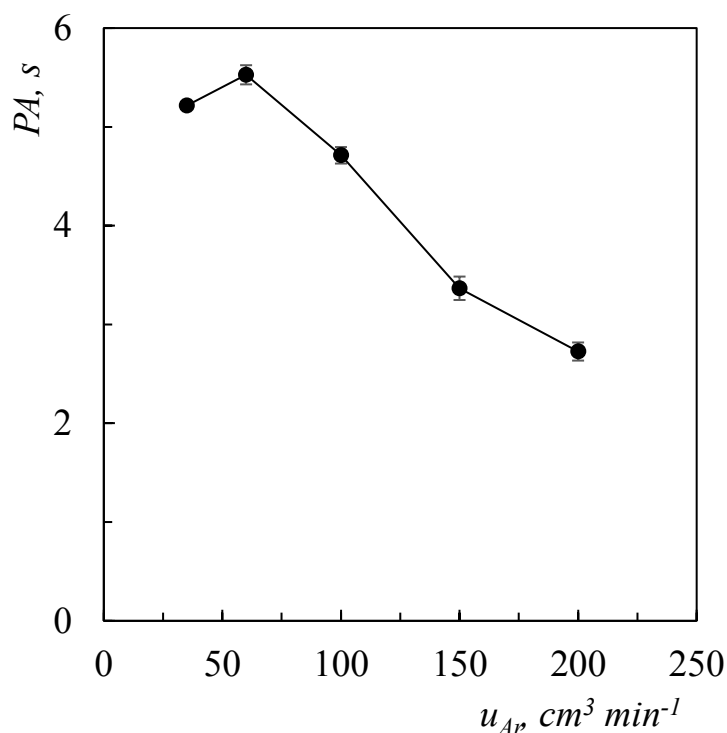
Byly optimalizovány dva parametry, průtok vzduchu a průtok argonu. K optimalizaci průtoku vzduchu byl použit roztok Sn standardu o koncentraci $50 \mu\text{g dm}^{-3}$, k optimalizaci průtoku argonu o koncentraci $25 \mu\text{g dm}^{-3}$. Nejprve byl optimalizován průtok vzduchu za konstantního průtoku argonu $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ v rozsahu 35 až $150 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Závislost signálu na průtoku vzduchu je na obr. 3.1., nejvyšší signál byl naměřen při průtoku vzduchu $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Při nižších průtocích pravděpodobně není

v blízkosti otvorů vnitřní trubice dostatek kyslíku, netvoří se tím pádem tolik vodíkových radikálů po celé délce optického ramene, tudíž proces atomizace probíhá s nižší účinností a klesá citlivost. Při vyšších průtocích dochází k naředění volných atomů analytu v optickém rameni a klesá signál.



Obr. 3.1 Závislost plochy píku (PA) na (u_{vz}) průtoku vzduchu za konstantního průtoku argonu $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Na obr. 3.2 je závislost signálu na průtoku argonu. Průtok argonu byl při optimalizaci měněn v rozsahu průtoků 35 až $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Jako optimální průtok argonu byl zvolen průtok $60 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, při kterém byl obdržen nejvyšší signál. Při nižších průtocích pravděpodobně dochází ke transportním ztrátám cestou ze separátoru fází do optického ramene atomizátoru, a proto je signál nižší. S vyššími průtoky klesá citlivost, protože v optickém rameni dochází k naředění atomů analytu vysokým průtokem nosného plynu.



Obr. 3.2 Závislost plochy píku (PA) na průtoku argonu (u_{Ar}) za konstantního průtoku vzduchu $40\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$

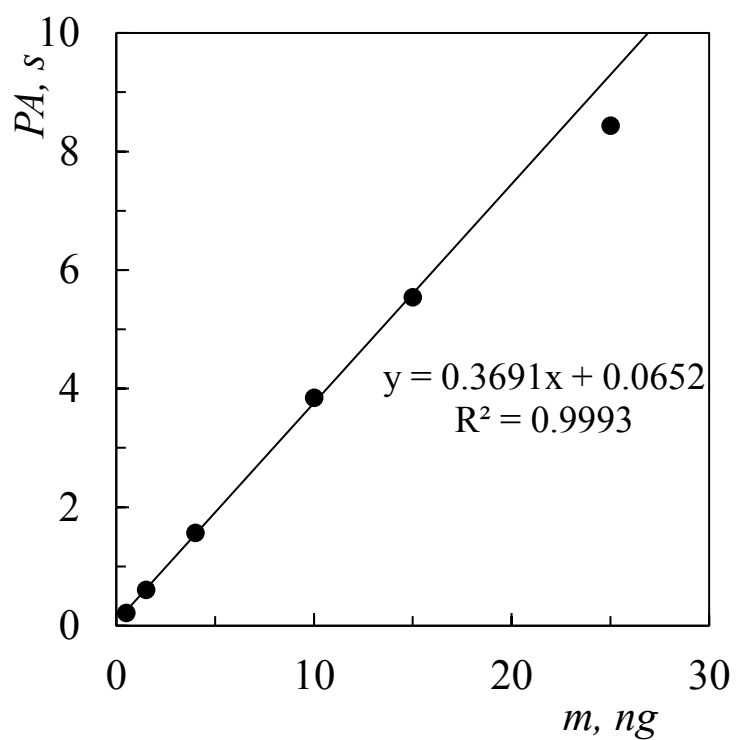
3.1.2 Kalibrační závislost v MMQTA

Při optimálních podmínkách atomizace uvedených v tab. 3.1 byla získána kalibrační závislost pro všechny tři analyty. Na obr. 3.3, obr. 3.4 a obr. 3.5 jsou uvedeny kalibrační závislosti pro Bi, Sn a Pb, v tomto pořadí. V tab. 3.2 jsou uvedeny analytické charakteristiky jako citlivost, LOD, LOQ a dynamický rozsah pro všechny zájmové analyty. Lineární oblast všech tří závislostí se nachází v oblasti, kde signál absorbance, tedy výšky píku, není větší než 1. Kalibrační závislost Bi a Sn je lineární do 15 ng, Pb do 25 ng.

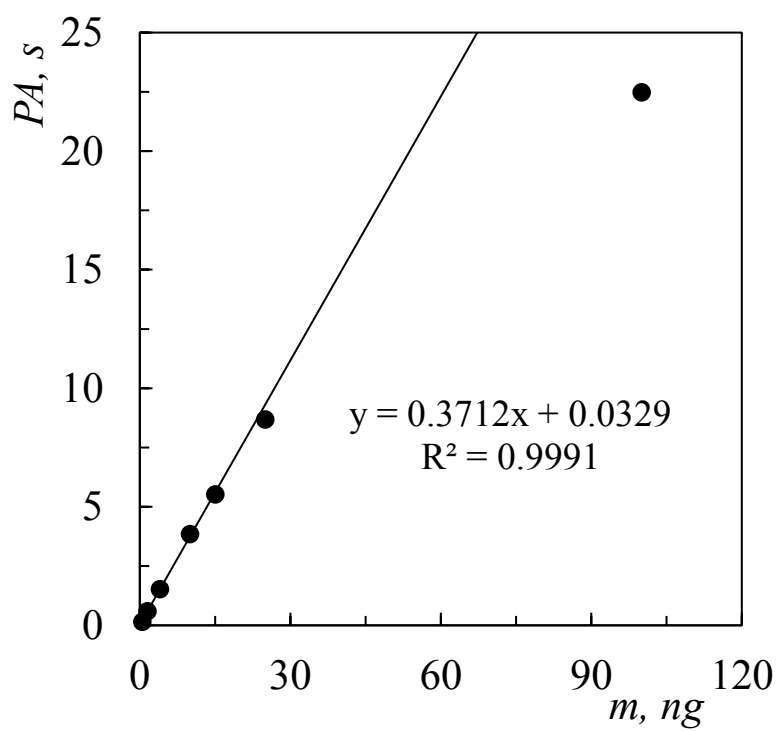
Tab. 3.1 Optimální podmínky atomizace Bi, Sn a Pb s použitím MMQTA

	průtok Ar [$cm^3\text{ min}^{-1}$]	průtok vzduchu [$cm^3\text{ min}^{-1}$]
Bi	60*	-
Sn	60	50
Pb	100*	-

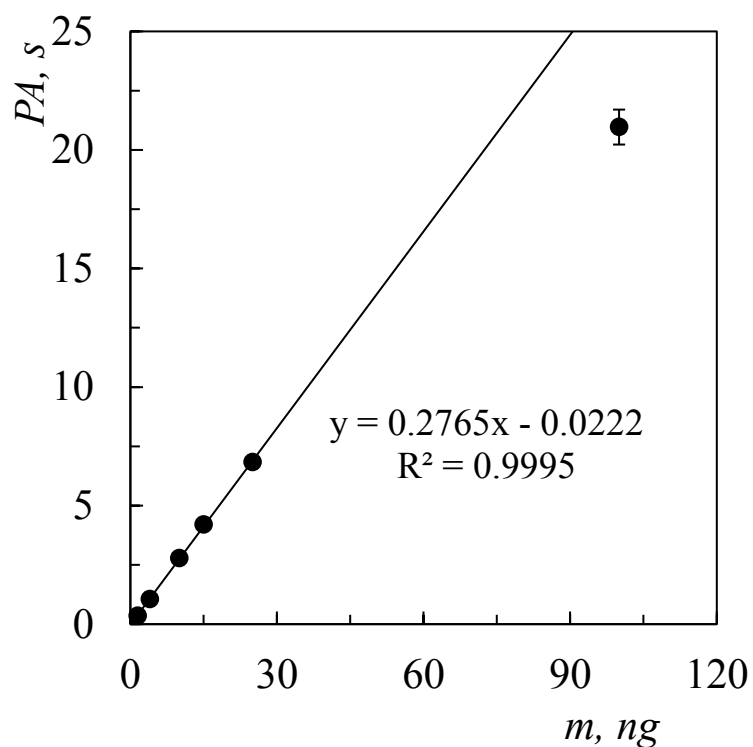
*převzato z [7,38]



Obr. 3.3 Kalibrační závislost pro Bi s použitím MMQTA



Obr. 3.4 Kalibrační závislost pro Sn s použitím MMQTA



Obr. 3.5 Kalibrační závislost pro Pb s použitím MMQTA

Tab. 3.2 Analytické charakteristiky stanovení Bi, Sn a Pb HG-AAS s použitím MMQTA jako atomizátoru

analytické charakteristiky	analyty		
	Bi	Sn	Pb
LOD [ng]	0,101	0,184	0,212
LOQ [ng]	0,338	0,615	0,706
citlivost [$s \text{ ng}^{-1}$]	0,369	0,371	0,277
lineární dynamický rozsah [ng]	15	15	25

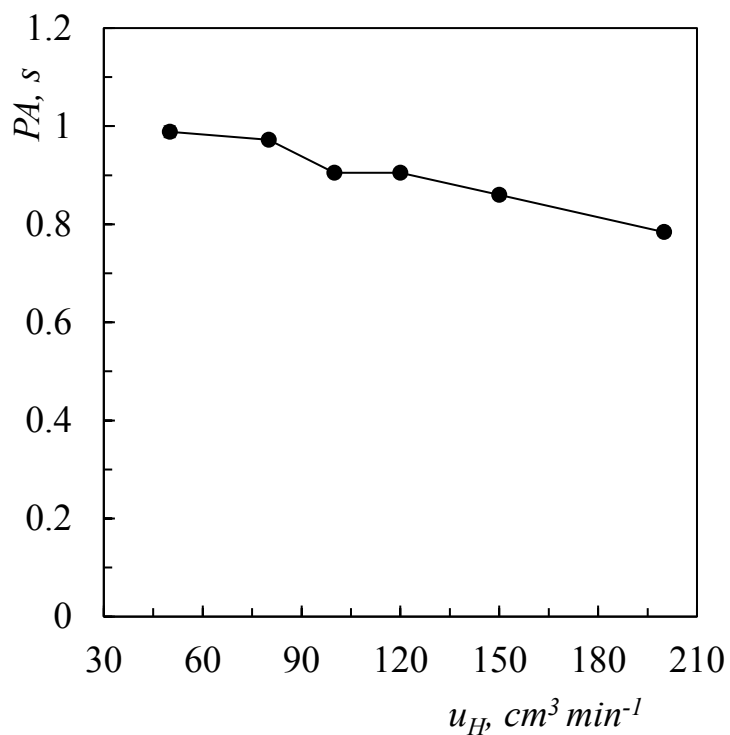
3.2 Miniaturní difuzní plamen

Na konci křemenné trubice hoří difuzní plamínek, jehož velikost se mění se změnou průtoku obou plynů, argonu i vodíku. Celkový průtok směsi Ar/H₂ a průtok vodíku jsou dva hlavní parametry ovlivňující citlivost měření, a proto je nutné optimalizovat průtok argonu, který je používán jako nosný plyn a do generátoru přiváděn před i za separátor. Průtok argonu přiváděný do systému před separátor fází (viz obr. 2.4) zůstával stejný po celou dobu všech optimalizací, 50 cm³ min⁻¹, což je optimální z hlediska citlivosti i opakovatelnost. Do systému je ovšem také přiváděn argon z části i za separátor fází, tento průtok argonu bylo nutno optimalizovat. Na konci křemenné trubice hoří malý vodíkový plamínek, jehož velikost se mění se změnou průtoku obou plynů, vodíku i argonu. Při každé změně průtoku je potřeba nastavit změnou polohy atomizátoru optimální pozorovací výšku. Analyt se zachytává v křemenné trubici a časem se na jejím konci vytvoří viditelný „kovový kroužek“. V takovém případě začne klesat citlivost a atomizátor je třeba umýt ve směsi na mytí atomizátorů, viz kapitola 2.1.

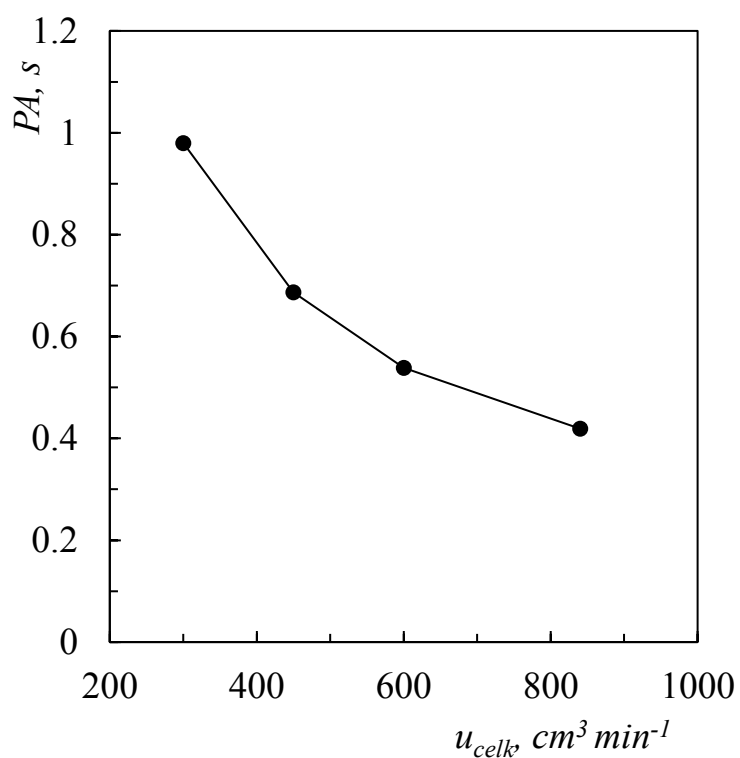
3.2.1 Optimalizace podmínek atomizace bismutanu

Pro optimalizační experimenty byl použit standardní roztok bismutu o koncentraci 250 µg dm⁻³. Byl optimalizován poměr průtoků argonu a vodíku za konstantního celkového průtoku 300 cm³ min⁻¹. Poměr průtoků argonu a vodíku byl měněn od 5:1 do 1:2. Závislost plochy píku na změně poměru průtoků argonu a vodíku (obr. 3.6) vykazuje pokles signálu se zvyšujícím se průtokem vodíku. Nejvyššího signálu se dosahovalo při průtoku vodíku 50 cm³ min⁻¹ a argonu 250 cm³ min⁻¹, tyto průtoky byly zvoleny za optimum. Průtok vodíku nižší než 50 cm³ min⁻¹ nestačí k udržení miniaturního plamínku, tudíž ho nelze použít.

Poté byl za konstantního poměru argonu a vodíku 5:1 optimalizován celkový průtok plynů v intervalu 300 až 840 cm³ min⁻¹, viz obr. 3.8. Při celkovém průtoku nižším než 300 cm³ min⁻¹ nebylo možné experimentovat opět kvůli nestabilitě miniaturního plamínku. Se zvyšujícím se celkovým průtokem plamenových plynů, argonu a vodíku, klesá signál. Při vyšších průtocích dochází k poklesu signálu proto, že volné atomy nesetrvávají v optickém prostoru difuzního plamene dostatečně dlouho, jako tomu je u nižších průtoků. Optimální hodnotou celkového průtoku byla tudíž zvolena dle závislosti na obr. 3.7 hodnota 300 cm³ min⁻¹.



Obr. 3.6 Závislost plochy píku (PA) bismutanu na průtoku vodíku (u_H) - optimalizace poměru vodíku a argonu za konstantního celkového průtoku $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

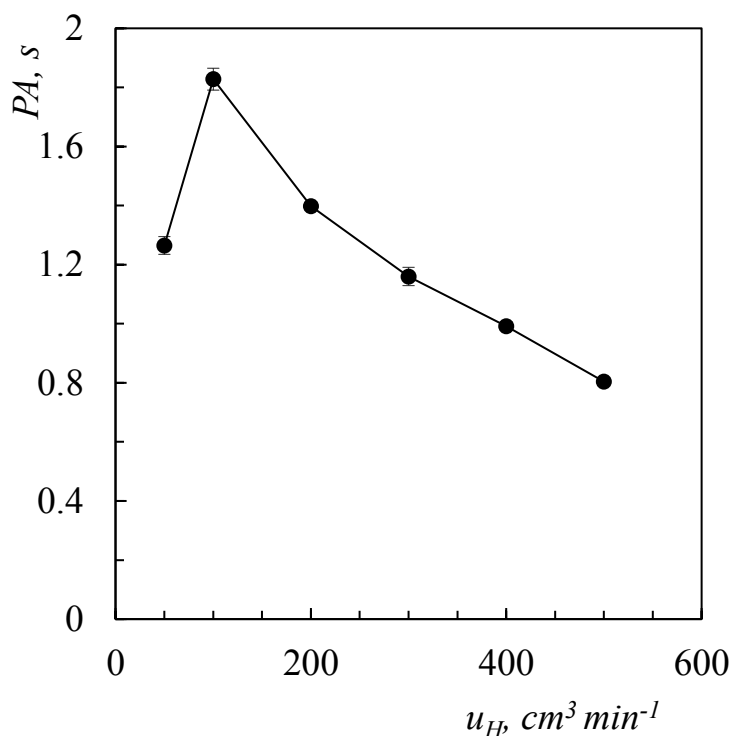


Obr. 3.7 Závislost plochy píku (PA) bismutanu na celkovém průtoku (u_{celk}) argonu a vodíku za konstantního poměru argonu ku vodíku 5:1

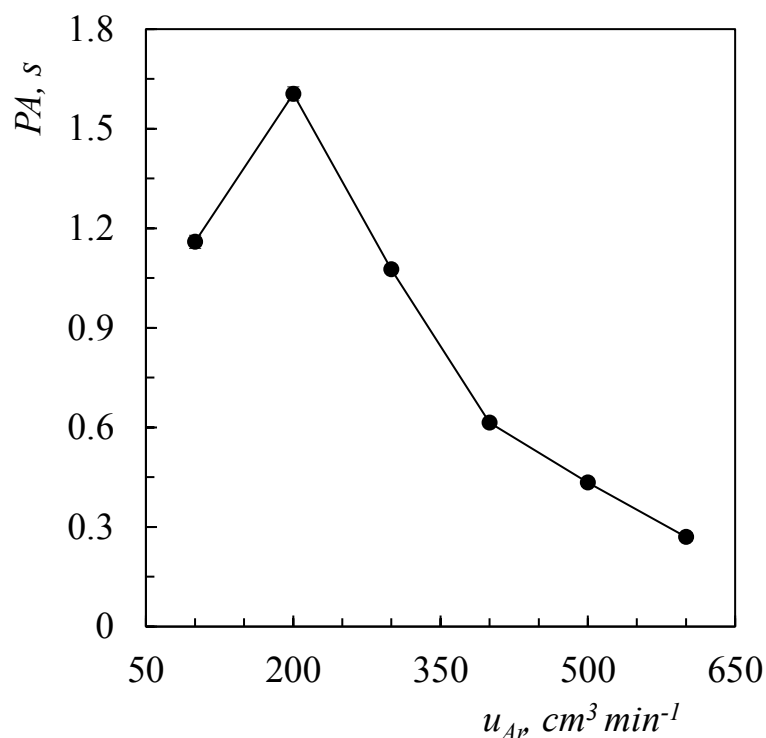
3.2.2 Optimalizace podmínek atomizace stannanu

Pro optimalizaci průtoku argonu a vodíku byl použit standardní roztok cínu o koncentraci $200 \mu\text{g dm}^{-3}$. Nejprve byla provedena optimalizace průtoku vodíku při konstantním průtoku argonu $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Signál byl naměřen v rozsahu průtoků vodíku 50 až $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, viz obr. 3.8. Nejvyšší signál byl získán pro hodnotu průtoku vodíku $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Při nižším průtoku signál klesal, nejnižší průtok vodíku při kterém ještě hoří miniaturní plamínek, je $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Na obr. 3.9 je závislost plochy píku na průtoku argonu. Průtok vodíku byl konstantní $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, jak vyplývá z předešlé optimalizace na obr. 3.8. Průtok argonu byl měněn v rozsahu 100 až $600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Nejvyššího signálu je dosaženo při průtoku argonu $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Optimální poměr průtoků obou plynů je tedy 2:1 argon ku vodíku. Celkový průtok je $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



Obr. 3.8 Závislost plochy píku (PA) na průtoku vodíku (u_H) za konstantního průtoku argonu $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



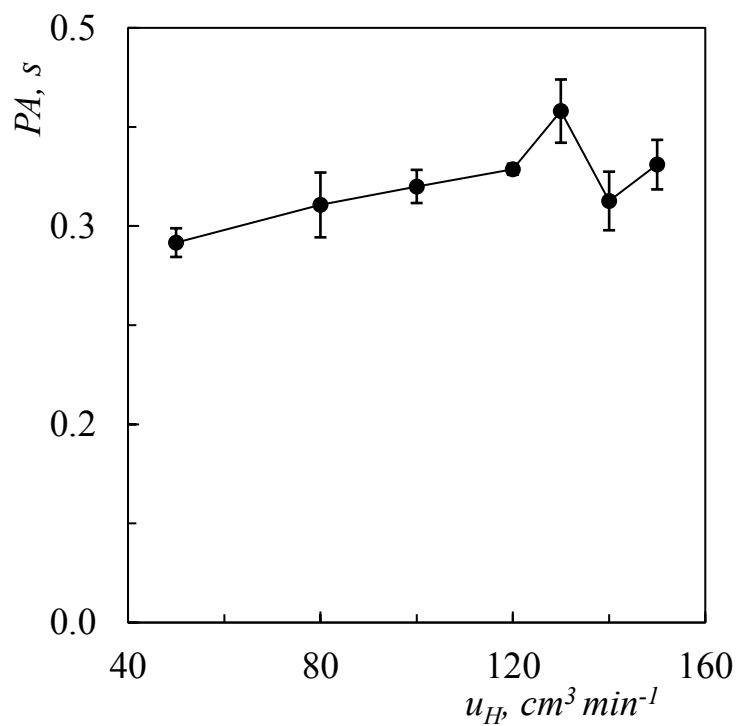
Obr. 3.9 Závislost plochy píku (PA) na průtoku argonu (u_{Ar}) za konstantního průtoku vodíku $100\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$

3.2.3 Optimalizace podmínek atomizace plumbanu

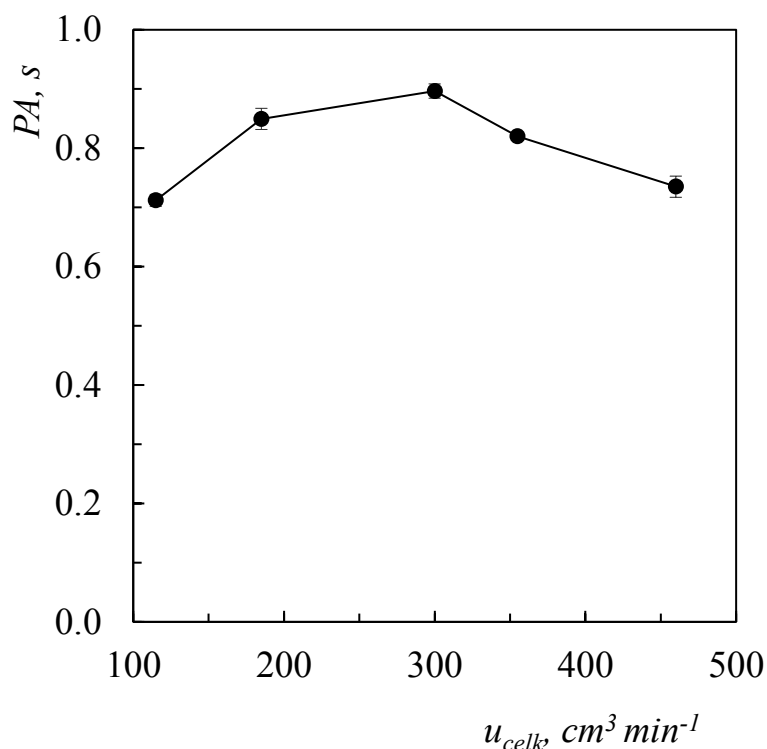
Pro optimalizaci průtoku argonu a vodíku byl použit standardní roztok olova o koncentraci $200\text{ }\mu\text{g dm}^{-3}$. Postup optimalizace podmínek atomizace u olova byl stejný jako u bismutu. Nejprve byl optimalizován poměr průtoků argonu a vodíku v rozsahu 1:1 až 5:1 za konstantního celkového průtoku obou plynů $300\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Na obr. 3.10 je závislost plochy píku na průtoku vodíku, ze které vyplývá, že se zvyšující se frakcí vodíku roste signál až do průtoku vodíku $130\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, poté signál klesá. Závislost vykazuje velké fluktuace při průtocích vodíku nad $120\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Jako optimální průtok vodíku byl zvolen průtok $130\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, průtok argonu $170\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, i přes větší směrodatnou odchylku stanovení je signál vyšší než v ostatních případech.

Dále byl optimalizován celkový průtok obou plynů při konstantním poměru vyplývajícím z předešlé optimalizace, tedy $170:130\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}\text{ Ar:H}_2$. Celkový průtok byl optimalizován v intervalu $115\text{ až }460\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Ze závislosti na obr. 3.11 vyplývá optimální hodnota celkového průtoku argonu a vodíku $300\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Důvodem poklesu signálu u vyšších průtoků argonu a vodíku je pravděpodobně opět naředění analytu. U

nižších průtoků je pokles signálu nejspíše způsoben nedostatečným stíněním volných atomů analytu od okolní atmosféry. Čím nižší je celkový průtok, tím méně jsou atomy stíněny před pronikáním vzdušného kyslíku z okolí plamene. Dochází pak k rekombinačním reakcím a vodíkové radikály a volné atomy analytu zanikají.



Obr. 3.10 Závislost plochy píku (PA) na průtoku vodíku (u_H) - optimalizace poměru vodíku a argonu za konstantního průtoku obou plynů $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



Obr. 3.11 Závislost plochy píku (PA) na celkovém průtoku argonu a vodíku (u_{celk}) za konstantního poměru průtoků argonu a vodíku 170:130

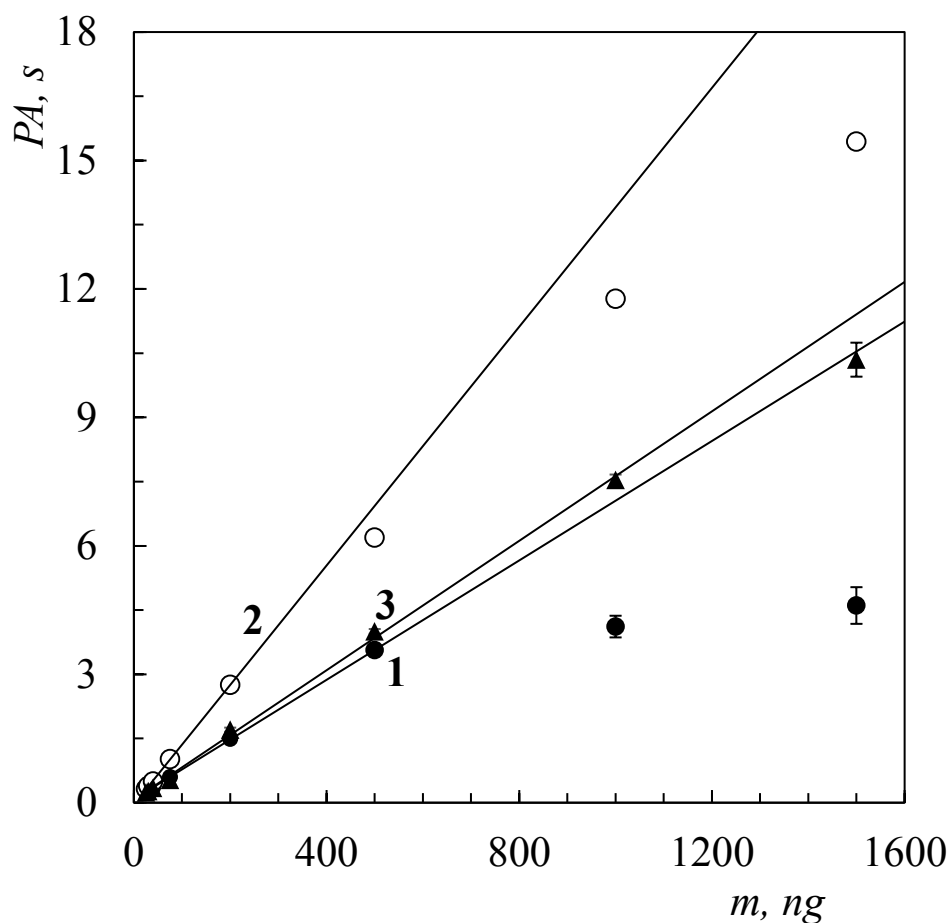
3.2.4 Kalibrační závislost v MDF

Kalibrační závislosti v MDF při získaných optimálních podmínkách pro zájmové analyty představuje obr. 3.12 a tab. 3.3 uvádí optimální hodnoty průtoku argonu a vodíku. V tab. 3.3 je uveden vždy celkový průtok argonu, do atomizátoru bylo přiváděno $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ přes hydridový generátor a zbylý průtok byl přiváděn až za hydridový generátor. V tab. 3.4 jsou vypočítané analytické charakteristiky, tj. mez detekce a stanovitelnosti, citlivost a lineární dynamický rozsah.

Tab. 3.3 Optimální podmínky atomizace pro Bi, Sn a Pb s použitím MDF

	průtok Ar [$cm^3\text{ min}^{-1}$]	průtok H ₂ [$cm^3\text{ min}^{-1}$]
Bi	250	50
Sn	200	100
Pb	170	130

Z kalibračních závislostí je patrný koncentrační rozsah jednotlivých analytů. U bismutu dochází k rapidnímu zakřivení kalibrační závislosti u 500 ng při hodnotě absorbance 0,4. Zakřivení je způsobeno použitou štěrbinou o šířce 0,7 nm. Pro absorpční čáru 223,1 nm je běžně v literatuře⁸ doporučena šířka kvůli tomu, že v blízkosti je čára 222,8 nm. Při tomto experimentu ji ale nebylo možné použít, protože při použití šířky štěrbinu 0,2 nm přístroj detekuje výbojku jako vypnutou kvůli nedostatečnému zářivému toku dopadajícímu na detektor.



Obr. 3.12 Kalibrační závislost pro MDF a Bi (1), Sn (2) a Pb (3)

Tab. 3.4 Analytické charakteristiky stanovení Bi, Sn a Pb HG-AAS s použitím MDF jako atomizátoru

analytické charakteristiky	analyty		
	Bi	Sn	Pb
LOD [ng]	2,74	0,701	12,6
LOQ [ng]	9,14	2,34	41,9
citlivost [s ng ⁻¹]	6,98 10 ⁻³	13,9 10 ⁻³	7,56 10 ⁻³
lineární dynamický rozsah [ng]	500	200	1000

objem dávkovací smyčky 0,5 cm³

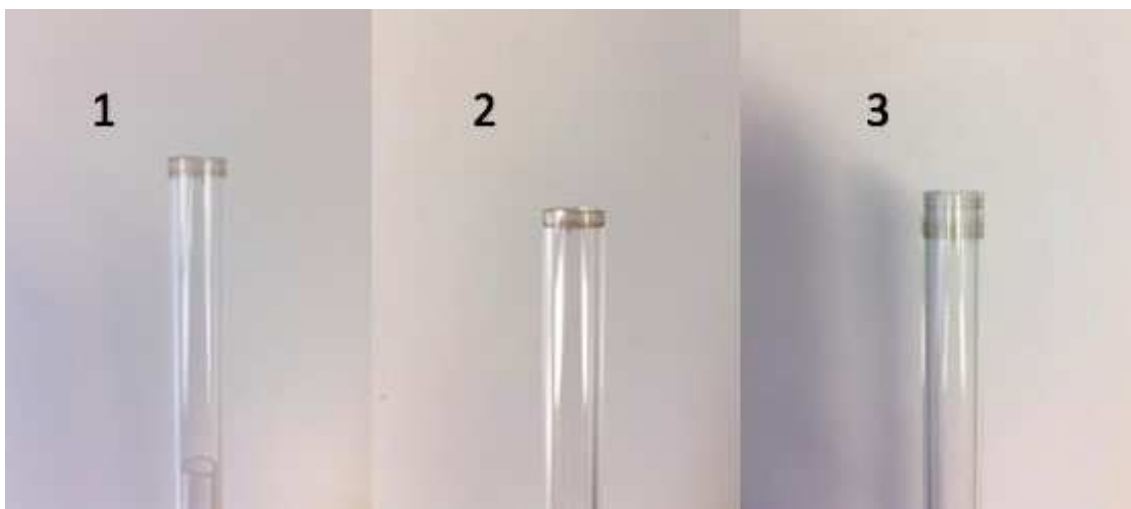
3.2.5 Výluhy atomizátoru MDF

Byly provedeny výluhy atomizátoru postupem popsáním výše v kapitole 2.3.3. Dochází k záchytu všech zájmových analytů na konci křemenné trubice s vytvořením „kovového kroužku“, jak demonstruje obr. 3.13. Záchyt analytu v atomizátoru způsobuje rapidní pokles signálu analytu, tudíž je nutno vymýt atomizátor. Na základě tohoto pozorování byl proveden experiment pomocí výluhů pro zjištění distribuce analytu v atomizátoru.

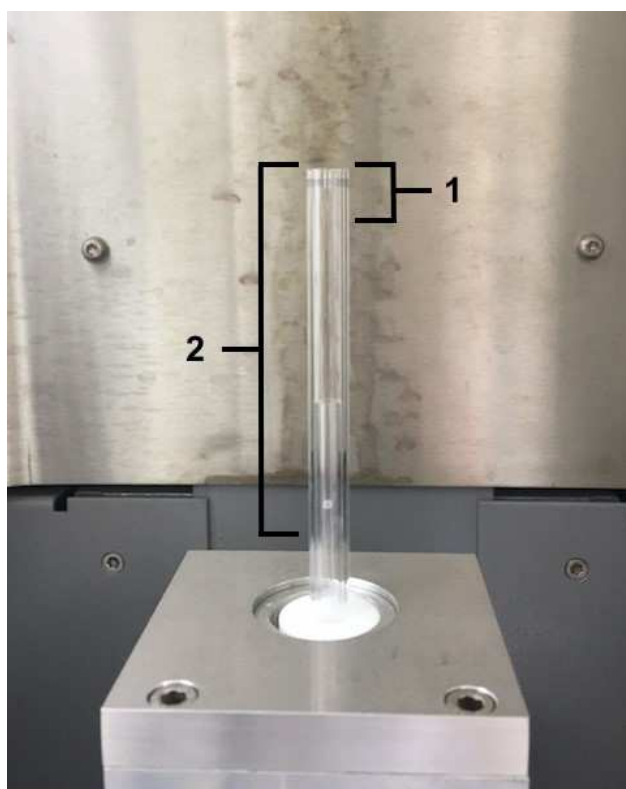
Před výluhy byl atomizátor vždy umyt a vysušen, a poté byl proveden experiment s využitím standardního roztoku analytu o koncentraci 2 mg dm⁻³ a stanovení 30 replikátů. Před začátkem měření byl změřen referenční signál standardního roztoku o koncentraci, která byla používaná k optimalizacím, tedy 200 µg dm⁻³ pro olovo a cín, 250 µg dm⁻³ pro bismut. Ze známých koncentrací standardního roztoku použitých k výluhům a z objemu reakční cívky bylo spočítáno množství analytu, které prošlo systémem před výluhy, a to 30,5 µg analytu. U všech tří analytů je známá účinnost generování hydridů, která se blíží 100 %. Protože hlavním cílem tohoto experimentu bylo zjistit, kde se analyt zachytává, nebyla účinnost generování hydridů do výpočtu zahrnuta, předpokládalo se, že je 100%. Byly provedeny i výluhy atomizátoru po provedení několika opakovaných měřeních se slepým pokusem. Obsah analytu ve výluzích se slepým pokusem byl následně od obsahu analytu ve výluzích se standardním roztokem odečten.

Atomizátor byl vyloužen ze dvou jeho částí jak ilustruje obr. 3.14. První výluh byl proveden pouze z konce vertikální křemenné trubice, cca 15 mm (dále jen v₁), druhý

z většího objemu atomizátoru odpovídajícího cca 80 mm délky křemenné trubice (dále jen v_2). K veškerým výluhům byla použita 10% kyselina dusičná o vysoké čistotě (p.p.). Atomizátor byl vždy ponechán se louhovat po dobu 30 minut.



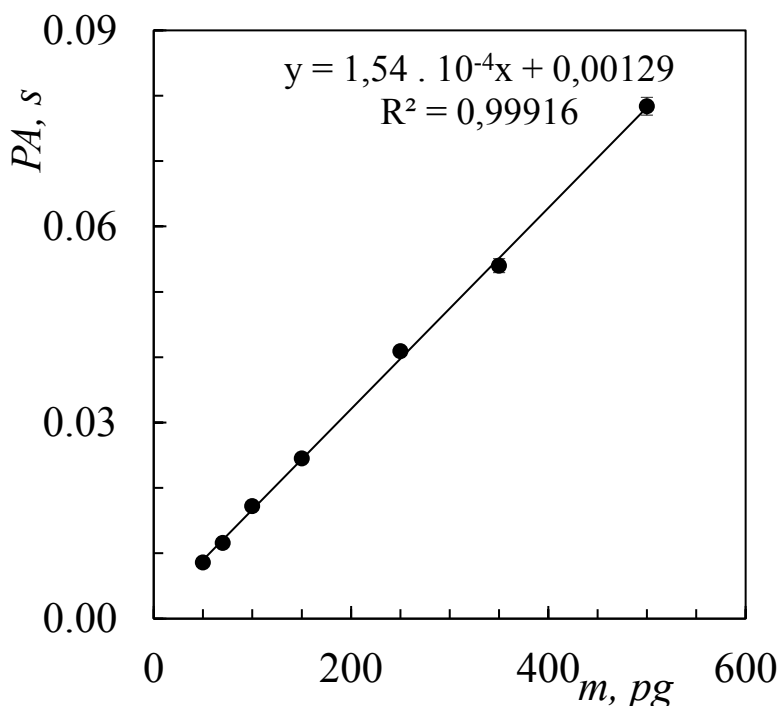
Obr. 3.13 Fotografie MDF po 30 opakovaných replikátech se standardním roztokem o koncentraci 2 mg dm^{-3}



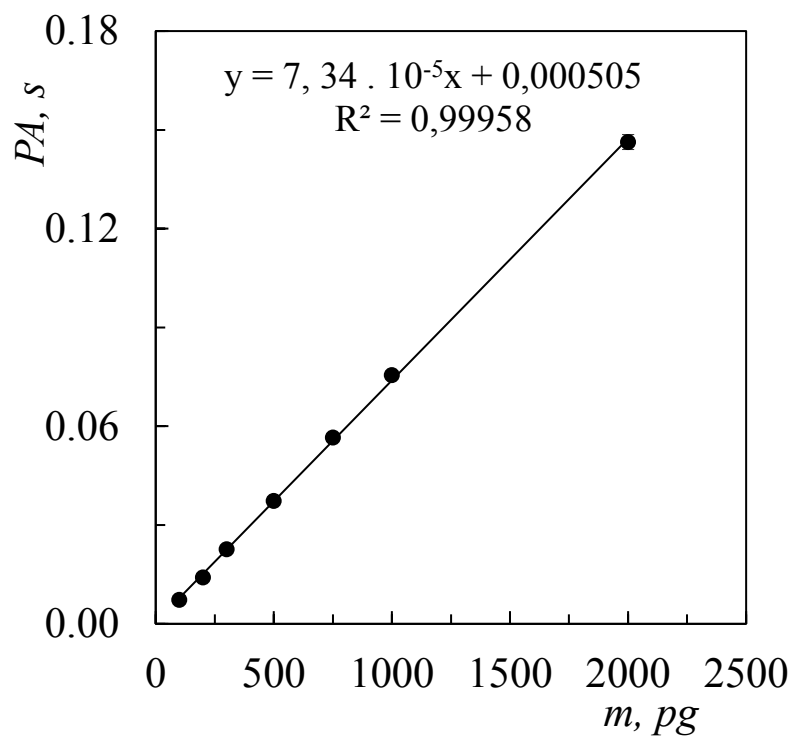
Obr. 3.14 Naznačení výluhů částí MDF

1 - v_1 2 - v_2

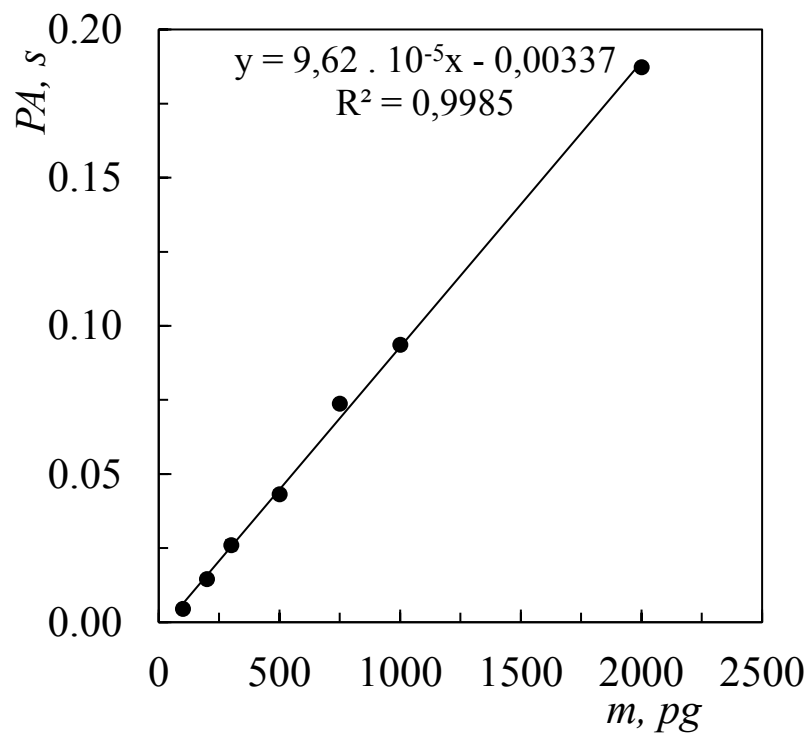
Postup stanovení obsahu analytu metodou GF-AAS je popsán v kapitole 2.2.4. Prvním modifikátorem byla směs Pd-Mg, dočasný chemický modifikátor matrice, druhým bylo Ir, modifikátor permanentní. S použitím těchto modifikátorů byla naměřena kalibrační závislost pro olovo, cín i bismut. Při použití Pd-Mg modifikátoru bylo dosaženo vyšší odezvy signálu slepých pokusů, což je pro stanovení nežádoucí, a je to pravděpodobně způsobeno kontaminací. Může se jednat o kontaminaci standardního roztoku palladia. Další nevýhodou byl tvar signálu, píky byly široké, nesymetrické s chvostováním i s poklesem základní linie. Zmíněné se odrazilo i na hodnotách LOD a LOQ, kdy pro Ir bylo dosaženo nižšího LOD a LOQ, jejichž srovnání pro oba modifikátory uvádí tab. 3.5. Dávkovaný objem standardního roztoku do grafitové kyvety činil 10 μ l. Další výhodou Ir modifikátoru je jednorázové nadávkování do kyvety s příslušným teplotním programem. Spotřebuje se tím méně reagentů, významně se u velkých sérií vzorků uspoří čas při dávkování a modifikátor vydrží přibližně polovinu životnosti kyvety a poté je nutné dávkování opakovat. Ir je tedy vhodnější modifikátor než Pd-Mg a bylo použito pro stanovení obsahu zájmových analytů ve výluzích. Na obr. 3.15, obr. 3.16 a obr. 3.17 je kalibrační závislost pro olovo, cín a bismut s použitím Ir modifikátoru.



Obr. 3.15 Kalibrační závislost pro Pb s využitím GF-AAS, dávkovaný objem standardního roztoku 10 μ l



Obr. 3.16 Kalibrační závislost pro Sn s využitím GF-AAS, dávkovaný objem standardního roztoku 10 μ l



Obr. 3.17 Kalibrační závislost pro Bi s využitím GF-AAS, dávkovaný objem standardního roztoku 10 μ l

Tab. 3.5 Meze detekce a stanovitelnosti pro Ir a Pd-Mg modifikátory

analyt	modifikátor	LOD [pg]	LOQ [pg]
Bi	Pd-Mg	29	96
	Ir	27	91
Sn	Pd-Mg	19	62
	Ir	15	48
Pb	Pd-Mg	8	28
	Ir	3	11

Z rovnice regrese kalibračních závislostí byly spočítány koncentrace analytů ve výluzích a poté hmotnost daného analytu. Množství analytu zachyceného v atomizátoru z celkového množství analytu prošlého systémem bylo vyjádřeno v procentech. Ve výsledku jsou zohledněny i výluhy slepých pokusů. V tab. 3.6 jsou uvedeny výsledné hodnoty, a to množství analytu ve výluzích, množství analytu ve výluzích slepého pokusu a procentuální množství zachyceného analytu u ústí atomizátoru a ve zbytku jeho části. Množství analytu zachycené po stanovení analytu ve slepém pokusu se nachází pod LOQ pro bismut a cín, uvedené hodnoty v tab. 3.6 jsou tudíž pouze orientační.

Tab. 3.6 Množství analytu ve výluzích atomizátoru

analyt	v ₁ /v ₂	m _{blank} [μg]	m _{2 ppm} [μg]	záchyt [%]
Bi	1	0,023	3,2	11
	2	0,021	0,15	0,4
Sn	1	0,079	3,8	12
	2	0,016	0,16	0,5
Pb	1	0,14	11	36
	2	0,036	0,044	0,0

m_{blank} - hmotnost analytu ve výluzích atomizátoru po 30 opakováních se slepým pokusem

m_{2 ppm} - hmotnost analytu ve výluzích po 30 opakováních se standardním roztokem analytu o koncentraci 2 mg dm⁻³

Z výsledků v tab. 3.6 vyplývá, že veškerý záchyt analytu v MDF probíhá na konci vertikální křemenné trubice. Záchyt ve zbylém objemu atomizátoru je zanedbatelný. U bismutu a cínu se jedná o záchyt přibližně 10 % z celkového množství prošlého systémem, u olova je záchyt vyšší, a to přes 30 %. U každého z analytů jsou odlišné optimální podmínky průtoku plamenových plynů, u olova je nejvyšší průtok vodíku ze všech tří, viz tab. 3.3, a i to může být důvod, proč dochází k většímu záchytu pro tento analyt.

Pro tento experiment bylo nutné zvolit standardní roztok o dostatečně vysoké koncentraci, aby byl záchyt analytu vizuálně pozorovatelný, aby použitý standardní roztok byl blízko lineárního rozsahu kalibrační přímky, a zejména aby množství analytu pro stanovení s pomocí GF-AAS bylo dostatečně nad LOD a LOQ metody. S ohledem na výše uvedené byla zvolena koncentrace 2 mg dm^{-3} pro všechny zájmové analyty. Vezmeme-li v potaz kalibrační závislosti z obr. 3.12 a tab. 3.4, je vidět, že tato koncentrace se nachází v lineární oblasti pouze u Pb. Naopak nízký lineární dynamický rozsah platí pro Bi.

3.3 Flame-in-gas-shield atomizátor

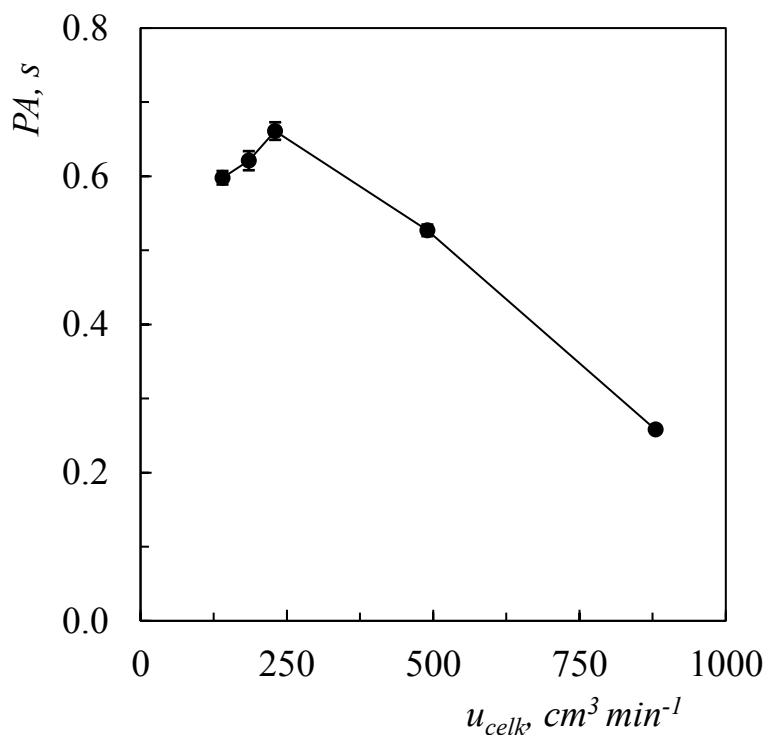
Pro FIGS atomizátor je třeba optimalizovat více parametrů než pro MDF. Základ FIGS atomizátoru je stejný jako MDF, viz kapitola 2.2.3. Stínící proud argonu, který proudí okolo MDF ve dvou vrstvách, vnitřní a vnější, nebyl v této práci optimalizován. Hodnoty byly převzaty z předešlých experimentů³³ a zůstaly neměnné během všech optimalizací. Průtok vnějšího stínícího argonu byl $2000 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, průtok vnitřního stínícího argonu byl $1500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Je třeba, aby průtok stínícího proudu argonu byl dostatečně vysoký a bránil tím přístupu okolní atmosféry k plamínku. Předmětem optimalizační studie byl průtok vodíku, kyslíku vedeného do kapiláry a argonu vedeného mimo HG do trubice atomizátoru. U FIGS atomizátoru je třeba nastavit optimální polohu, tedy i optimální pozorovací výšku nad kapilárou, viz kapitola 2.3.2.

3.3.1 Optimalizace podmínek atomizace bismutanu

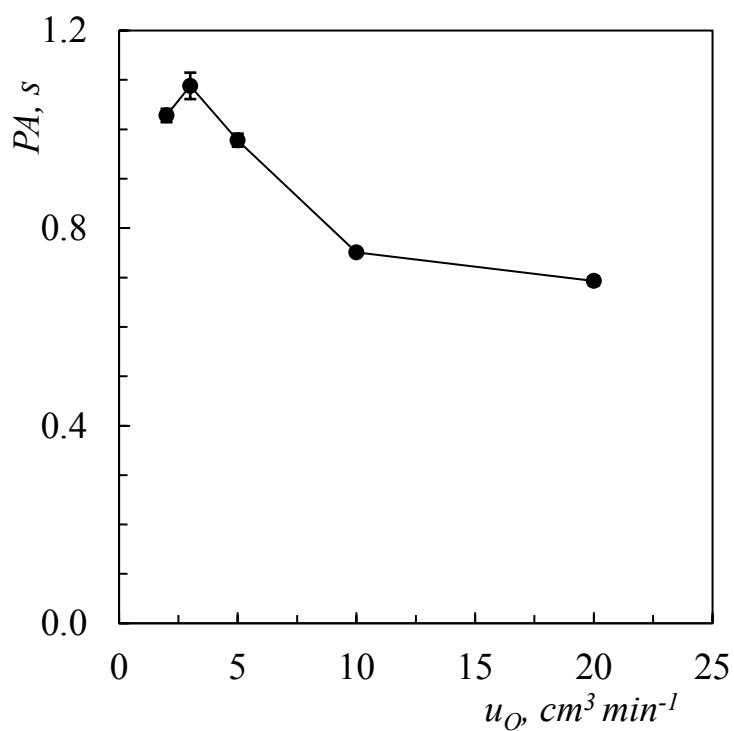
První optimalizací atomizace hydridu bismutu se týkala celkového průtoku plynů nutných pro plamen, tedy argonu a vodíku. Celkový průtok obou plynů byl optimalizován v rozsahu 140 až $880 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, viz obr. 3.18. Poměr průtoků argonu a vodíku byl během měření konstantní 18:5, tato hodnota byla převzata z předešlých experimentů.³³ Závislost ukazuje dosažení nejvyššího signálu pro celkový průtok $230 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Při nižších průtocích pravděpodobně dochází k vyššímu záchytu na stěnách atomizátoru. Naopak při vyšších průtocích dochází k naředění analytu, a tím i k poklesu signálu.

Druhým optimalizovaným parametrem byl průtok kyslíku křemennou kapilárou. Optimalizace byla provedena v rozsahu průtoku kyslíku 2 až $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Při vyšších průtocích kyslíku dochází k teplotní expanzi plynů a signál klesá, jak je také patrné z obr. 3.19. Nejvyšší citlivosti bylo dosaženo při průtoku kyslíku $3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

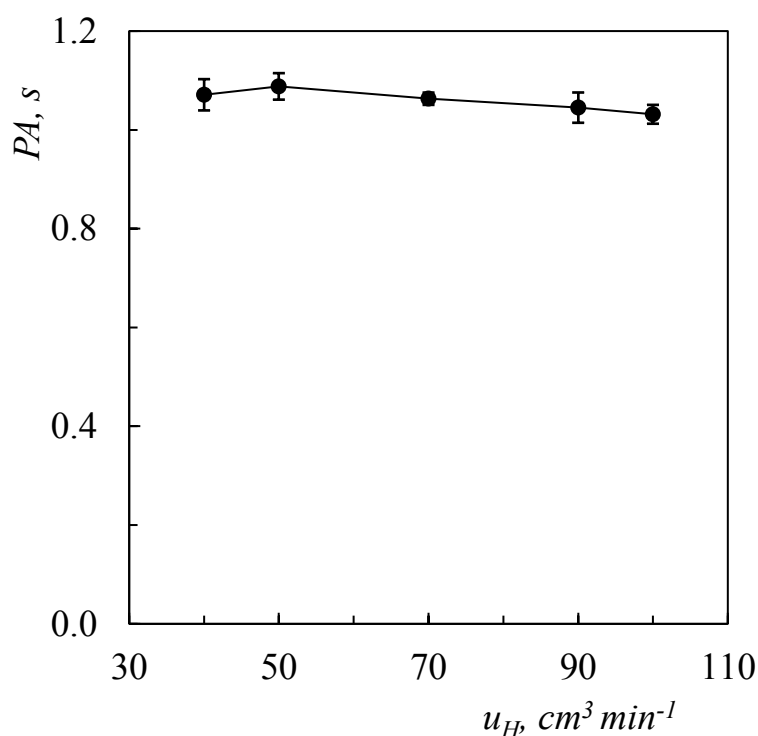
Na obr. 3.20 je patrné, že změna poměru obou plynů nemá na signál významný vliv.



Obr. 3.18 Závislost plochy píku (PA) na celkovém průtoku argonu a vodíku za konstantního poměru argonu a vodíku 18:5 a konstantního průtoku kyslíku $10\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$



Obr. 3.19 Závislost plochy píku (PA) na průtoku kyslíku (u_O) za konstantního průtoku argonu $180\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ a vodíku $50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$



Obr. 3.20 Závislost plochy píku (PA) na průtoku vodíku (u_H) - optimalizace poměru průtoků argonu a vodíku za konstantního celkového průtoku obou plynů $230 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a konstantního průtoku kyslíku $3 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

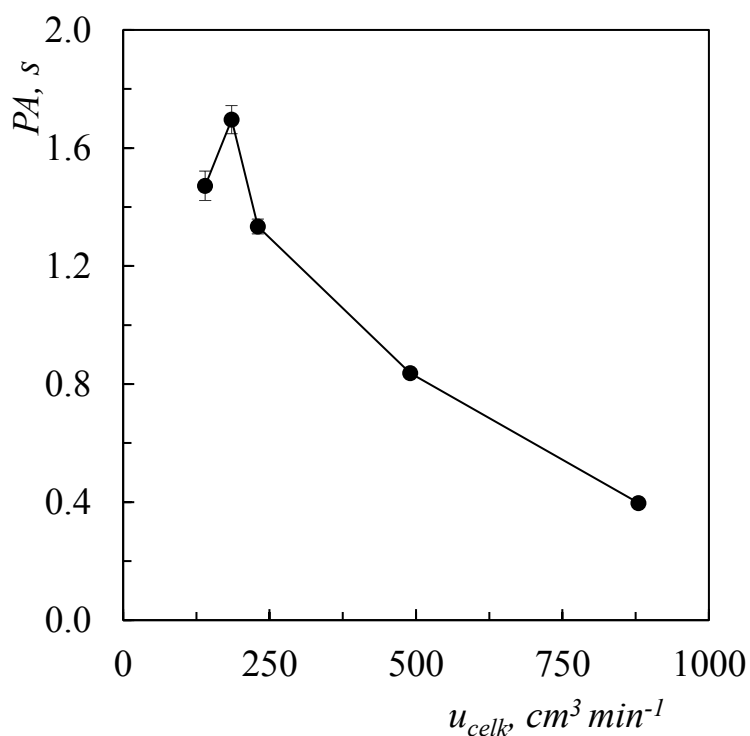
3.3.2 Optimalizace podmínek atomizace stannanu

Prvním optimalizovaným parametrem u atomizace hydridu cínu byl celkový průtok směsi argonu a vodíku, který je přiváděn do atomizátoru, viz obr. 3.21. Poměr průtoku argonu a vodíku byl během této optimalizace konstantní 18:5, stejně tak jako průtok kyslíku $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Ze závislosti je patrné, že nejvyšší citlivosti je dosaženo při celkovém průtoku $185 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Celkový průtok směsi Ar/H₂ je jedním z hlavních parametrů ovlivňující citlivost. Při vyšších průtocích, stejně jako u MDF, dochází k naředění analytu v pozorovaném prostoru atomizátoru a signál proto klesá. U FIGS nejsou volné atomy chráněny před reakcemi s molekulárním kyslíkem a jeho spalováním ve vnějších částech plamene, ale stínícím proudem argonu, který proudí ve dvou vrstvách okolo křemenné trubice, což je nezávisle kontrolovaný parametr. Tudíž je možné použít nižší průtoky než u MDF, než se projeví pokles citlivosti způsobený transportními ztrátami analytu.

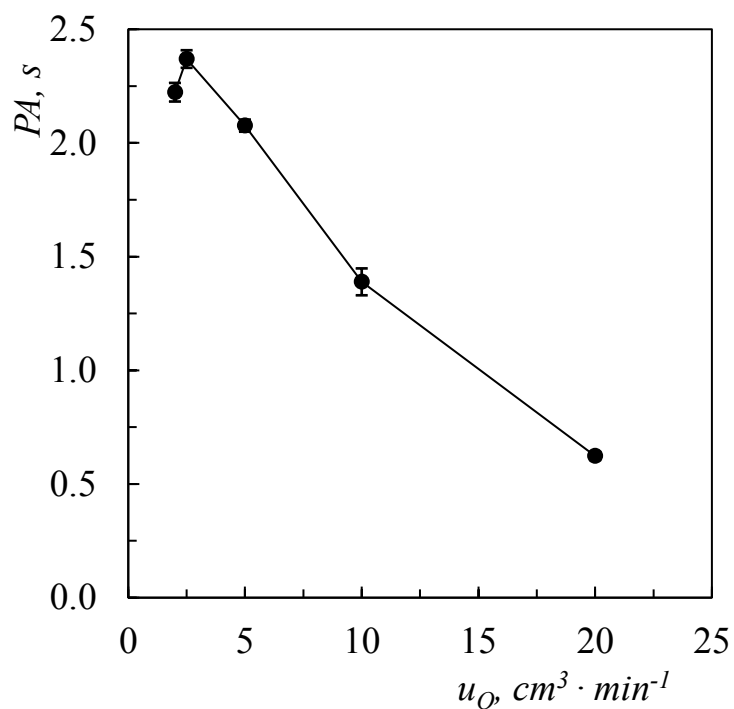
Při optimalizaci průtoku kyslíku zůstal průtok plamenových plynů konstantní,

tedy $145 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ argonu a $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vodíku. Maximálního signálu je dosaženo při průtoku kyslíku $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, viz obr. 3.22. U nižších průtoků množství kyslíku nestačí k účinné atomizaci, a proto je signál nižší. U vyšších průtoků klesá citlivost, protože se začne projevovat teplotní expanze plynů, což má za následek naředění analytu.

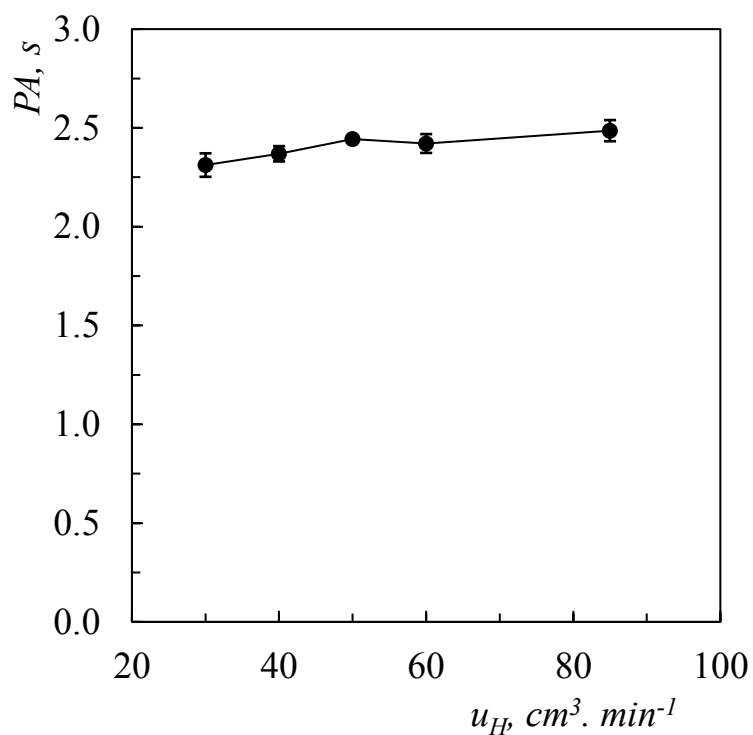
Posledním optimalizovaným parametrem byl poměr argonu a vodíku za konstantního celkového průtoku $185 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a průtok kyslíku $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ viz obr. 3.23. Z této závislosti je patrné, že signál roste se zvyšující se frakcí vodíku, ale rozdíl mezi plochou píku získanou při různých poměrech průtoků plynů není markantní. Optimální složení směsi bylo zvoleno $145 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ argonu a $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vodíku.



Obr. 3.21 Závislost plochy píku (PA) na celkovém průtoku argonu a vodíku (u_{celk}) za konstantního poměru průtoku argonu a vodíku 18:5 a za konstantního průtoku kyslíku $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



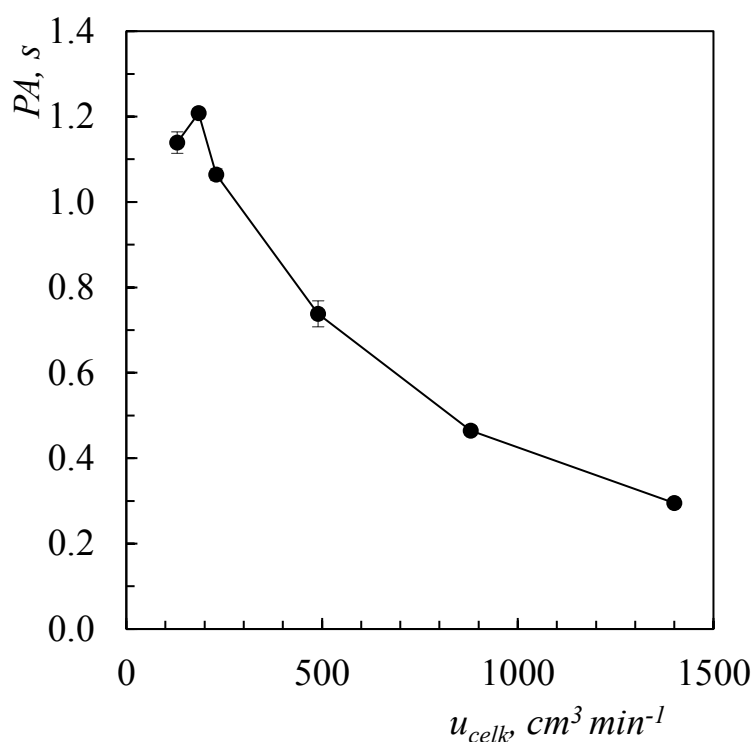
Obr. 3.22 Závislost plochy píku (PA) na průtoku kyslíku (u_O) za konstantního průtoku argonu $145 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a vodíku $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



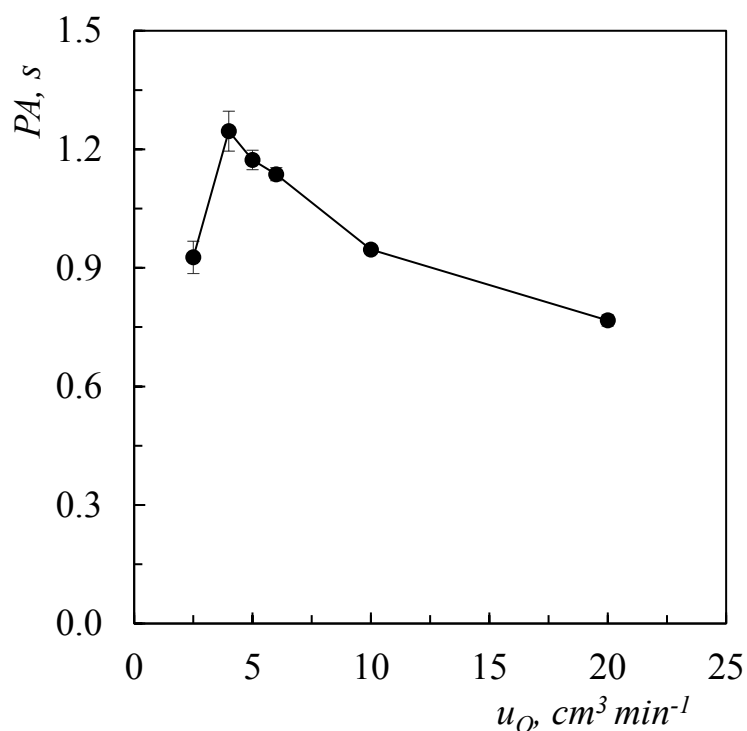
Obr. 3.23 Závislost plochy píku (PA) na průtoku vodíku - optimalizace poměru průtoků argonu a vodíku za konstantního celkového průtoku obou plynů $185 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a průtoku kyslíku $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

3.3.3 Optimalizace podmínek atomizace plumbanu

První optimalizace podmínek atomizace u olova se týkala celkového průtoku plamenových plynů za konstantního průtoku kyslíku $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Byly získány hodnoty signálu při celkovém průtoku argonu a vodíku v rozsahu 130 až $1400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ při konstantním poměru plynů 18:5. Ze závislosti na obr. 3.24 je patrné, že nejvyšší citlivosti je dosaženo při celkovém průtoku $185 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, tj. $145 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ argonu a $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vodíku. Jak již bylo zmíněno, důvodem poklesu signálu při vyšších průtocích je vyšší naředění způsobující kratší setrvání atomů analytu v pozorovaném objemu. Důvodem poklesu signálu při nejnižším průtoku této závislosti jsou pravděpodobně transportní ztráty.



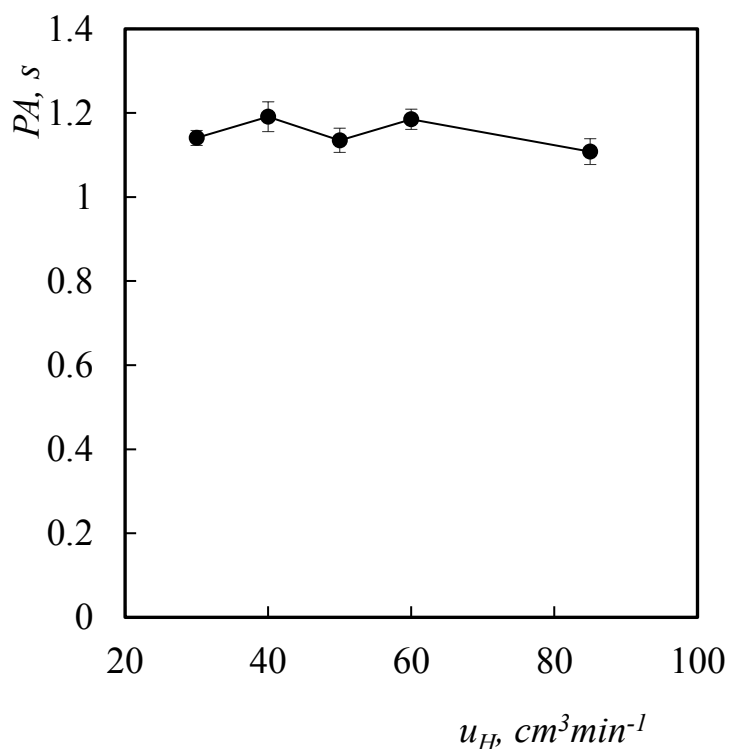
Obr. 3.24 Závislost plochy píku (PA) na celkovém průtoku argonu a vodíku (u_{celk}) za konstantního poměru průtoků argonu a vodíku 18:5 a konstantního průtoku kyslíku $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$



Obr. 3.25 Závislost plochy píku (PA) na průtoku kyslíku (u_O) za konstantního průtoku argonu $145 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a vodíku $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Dalším optimalizovaným parametrem byl průtok kyslíku. Kyslík je do atomizátoru přiváděn tenkou kapilárou a na jejím konci hoří v nadbytku vodíku kyslíkový plamínek. Hodnoty průtoku kyslíku byly voleny v rozsahu $2,5$ až $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, viz obr. 3.25. Nejvyšší signál byl získán při hodnotě průtoku kyslíku $4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Při průtoku nižším než $4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ je pravděpodobné, že oblast plamene trpí nedostatečným množstvím kyslíku potřebného k atomizaci, proto je citlivost nižší. Se zvyšujícím se průtokem se začíná opět projevovat teplotní expanze plynů, a proto při průtoku vyšším než $4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ signál opět klesá.

Posledním optimalizovaným parametrem bylo složení směsi Ar/H₂, tedy poměr průtoků argonu a vodíku, viz obr. 3.26. Ze závislosti je patrné, že změna složení směsi Ar/H₂ nemá významný vliv na rozdíl od změny celkového průtoku plynů atomizátorem. Z tohoto důvodu byl při dalších experimentech používán průtok plamenového argonu $145 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a vodíku $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



Obr. 3.26 Závislost plochy píku (PA) na průtoku vodíku (u_H) - optimalizace poměru průtoků argonu a vodíku za konstantního celkového průtoku obou plynů $185 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

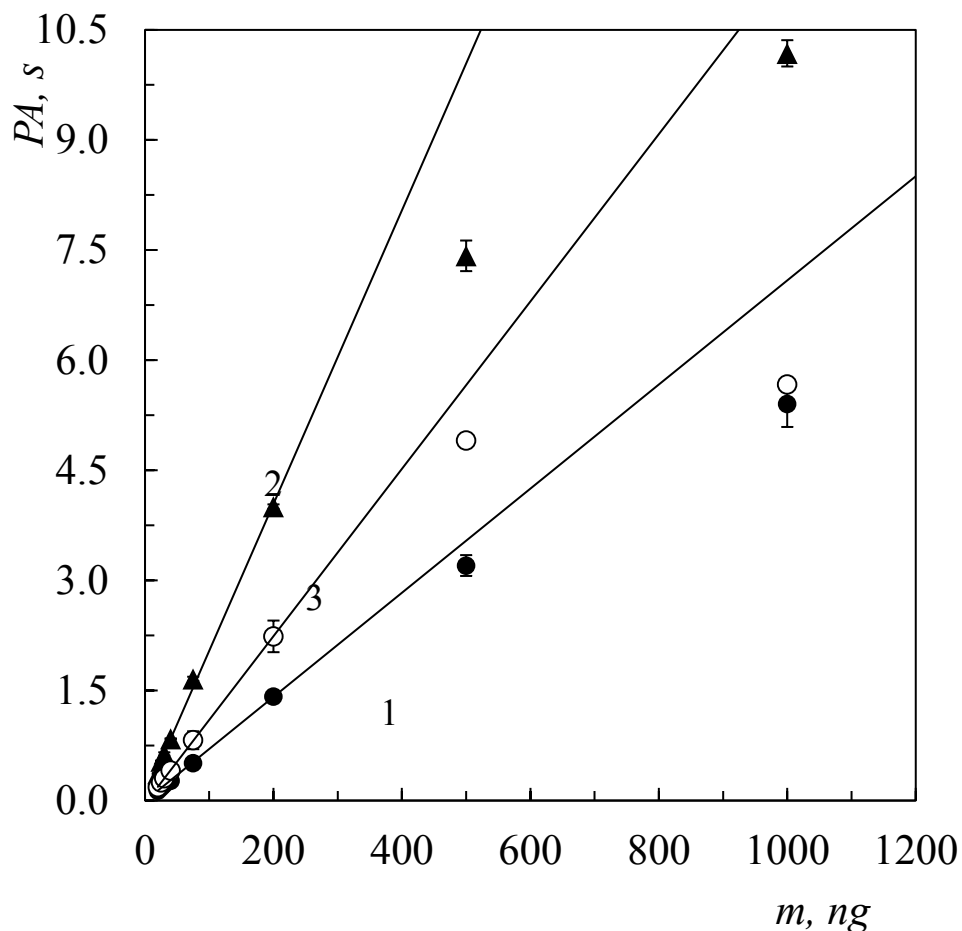
3.3.4 Kalibrační závislost ve FIGS atomizátoru

Při zjištěných optimálních podmínkách atomizace uvedených výše byla získána kalibrační závislost pro všechny tři analyty. Optimální podmínky atomizace pro všechny tři analyty jsou shrnuty v tab. 3.7. Stejně jako u MDF je v tabulce uveden celkový průtok argonu, průtok vodíku a navíc ještě průtok kyslíku. Celkový průtok argonu byl při experimentálních uspořádání rozdělen na dva průtoky, $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ argonu bylo do systému přiváděno před separátor, zbytek až za separátor.

Tab. 3.7 Optimální podmínky pro Bi, Sn a Pb s použitím FIGS atomizátoru

	průtok Ar [$\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$]	průtok H₂ [$\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$]	průtok O₂ [$\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$]
Bi	180	50	3
Sn	145	40	2,5
Pb	145	40	4

Na obr. 3.27 je graf kalibračních závislostí pro Bi, Sn i Pb. Z kalibrační závislosti byly zjištěny detekční limity, lineární rozsah a citlivost. Tyto analytické charakteristiky jsou uvedeny v tab. 3.8.



Obr. 3.27 Kalibrační závislost pro FIGS a Bi (1), Sn (2) a Pb (3)

Tab. 3.8 Optimální podmínky pro Bi, Sn a Pb s použitím FIGS atomizátoru

analytické charakteristiky	analyty		
	Bi	Sn	Pb
LOD [ng]	7,28	1,49	7,78
LOQ [ng]	24,3	4,98	25,9
citlivost [s ng ⁻¹]	0,00709	0,0200	0,0114
lineární dynamický rozsah [ng]	200	200	200

objem dávkovací smyčky 0,5 cm³

Z grafu na obr. 3.27 je patrné, že všechny tři kalibrační závislosti mají stejný lineární rozsah. Kalibrační přímky jsou lineární v rozsahu hmotností analytů do 200 ng. U bismutu je zakřivení způsobeno použitou štěrbinou o šířce 0,7 nm, jak již bylo zmíněno v kapitole 3.2.4.

3.3.5 Výluhy FIGS atomizátoru

Stejně jako u MDF byly provedeny i výluhy FIGS atomizátoru. Postup práce experimentu byl podobný jako u MDF. Postup je zmíněn v kapitole 2.3.3 a upřesněn v kapitole 3.2.5.

Rozdílem bylo provedení i výluhu konce křemenné kapiláry, cca 20 mm, dále jen v_3 . I u FIGS atomizátoru bylo možné pozorovat záchyt analytu jako „kovový kroužek“ vytvořený na křemenné kapiláře, jak lze vidět na obr. 3.28. Další výluh byl výluh konce křemenné trubice, cca 15 mm, dále jen v_1 a poslední výluh byl výluh téměř celého MDF, cca 80 mm, dále jen v_2 . Opět byly provedeny i výluhy po 30 replikátech se slepým pokusem. Obsah analytu ve výluzích byl stanoven metodou GF-AAS s Ir permanentním modifikátorem. Výsledky zjištěného množství analytu zachyceného v atomizátoru jsou uvedeny v tab. 3.9.

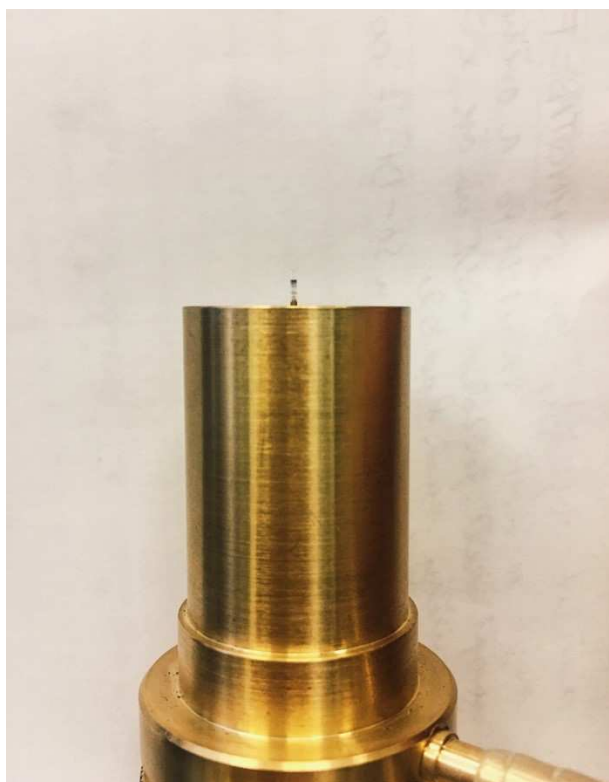
Z výsledků v tab. 3.9 je patrné, že k záchytu dochází především u ústí křemenné trubice a na křemenné kapiláře. Záchyt analytu ve zbylém objemu křemenné trubice je zanedbatelný. Množství zachyceného analytu se u všech tří zájmových analytů pohybuje v jednotkách procent. Pokud se tyto výsledky porovnají s výsledky výluhů MDF v tab. 3.6, je patrné, že ve FIGS atomizátoru obecně dochází k záchyту menšímu. U MDF se záchyt analytu na konci křemenné trubice pohybuje až v desítkách procent. Hodnoty množství analytu ve slepém pokusu jsou pouze orientační, protože spadají pod mez stanovitelnosti.

Při stanovení obsahu bismutu ve výluzích FIGS byla zvolena šířka štěrbinu 0,7 nm a za těchto podmínek byla zjištěna kalibrační závislost. Obsah bismutu ve výluzích byl spočítán z rovnice regrese (3.1), obsah cínu a olova byl spočítán z rovnic regrese kalibračních závislosti na obr. 3.15 a 3.16:

$$y = 0,000746x - 0,005193 \quad (3.1)$$

Tab. 3.9 Množství analytu ve výluzích části FIGS atomizátoru po 30 replikátech se slepým pokusem či standardním roztokem analytu o koncentraci 2 mg dm^{-3}

analyt	v ₁ /v ₂ /v ₃	m _{blank} [μg]	m _{2 ppm} [μg]	zachycené množství [%]
Bi	1	0,048	0,90	3
	2	0,036	0,13	0,3
	3	0,018	0,34	1
Sn	1	0,013	0,32	1
	2	0,015	<LOQ	-
	3	0,0043	0,79	3
Pb	1	0,17	0,38	0,7
	2	0,056	0,089	0,1
	3	0,005	0,45	2



Obr. 3.28 Záchyt analytu (Pb) uvnitř křemenné kapiláry FIGS atomizátoru

3.4 Porovnání atomizátorů

Tab. 3.10 Porovnání analytických charakteristik při použití různých atomizátoru pro Bi

	MDF	FIGS	MMQTA
LOD [ng]	2,74	7,28	0,101
LOQ [ng]	9,14	24,3	0,338
citlivost [s ng⁻¹]	$6,98 \cdot 10^{-3}$	$7,09 \cdot 10^{-3}$	0,369

Tab. 3.11 Porovnání analytických charakteristik při použití různých atomizátoru pro Sn

	MDF	FIGS	MMQTA
LOD [ng]	0,70	1,49	0,184
LOQ [ng]	2,34	4,98	0,615
citlivost [s ng⁻¹]	$13,9 \cdot 10^{-3}$	$20,0 \cdot 10^{-3}$	0,371

Tab. 3.12 Porovnání analytických charakteristik při použití různých atomizátoru pro Pb

	MDF	FIGS	MMQTA
LOD [ng]	12,6	7,78	0,212
LOQ [ng]	41,9	25,9	0,706
citlivost [s ng⁻¹]	$7,56 \cdot 10^{-3}$	$11,6 \cdot 10^{-3}$	0,277

4 Závěr

V této práci byly nalezeny optimální atomizační podmínky hydridů bismutu, olova a cínu s použitím atomové absorpční spektrometrie s generováním hydridů. K atomizaci hydridů byly využity tři typy atomizátorů - multiatomizátor, difuzní plamen a „flame-in-gas-shield“ atomizátor.

Pro každý ze zájmových analytů a každý atomizátor byly nalezeny optimální podmínky atomizace - průtok použitých plynů. U MMQTA se jednalo o průtok argonu pro bismut a olovo, pro cín o průtok argonu a vzduchu. U DF se jednalo o průtok argonu a vodíku, u FIGS atomizátoru o průtok argonu, vodíku a kyslíku. U MDF byla nalezena stejná hodnota celkového průtoku pro všechny tři analyty $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Poměr argonu ku vodíku se u všech tří lišil, nejvyšší frakce vodíku, $130 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, byla zvolena jako optimální u olova, u cínu $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a nejnižší průtok vodíku byl zvolen u bismutu, pouze $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, což je zároveň nejnižší průtok vodíku, při kterém je ještě stabilní miniaturní plamínek. Co se FIGS týče, u všech tří analytů lze říci, že na citlivost má z optimalizovaných parametrů nejmenší vliv poměr průtoků argonu a vodíku a u všech analytů byla tato hodnota zvolená stejná. Významný vliv má celkový průtok argonu a vodíku, s vyšším průtokem výrazně klesá signál, u olova a cínu byla zvolena hodnota $195 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, u bismutu $230 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Stejně tak má na citlivost vliv i průtok kyslíku, kde byly zvoleny hodnoty 3, 4 a $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ pro bismut, olovo a cín, s vyšším průtokem kyslíku opět výrazně klesal signál.

Při optimálních podmínkách byly zjištěny kalibrační závislosti, ze kterých byly vypočítány analytické charakteristiky jako citlivost, lineární dynamický rozsah, LOD a LOQ, díky kterým bylo možné jednotlivé atomizátory mezi sebou porovnat. Co se citlivosti týče, při použití MDF a FIGS atomizátoru je řádově srovnatelná. Nejvyšší citlivosti pro všechny tři analyty bylo dosaženo při použití MMQTA. MDF a FIGS atomizátor mají několikanásobně kratší optickou cestu než MMQTA, která v AAS má vliv na citlivost, čímž je možné rozdíly v citlivosti vysvětlit. MDF a FIGS atomizátor se používají především ve spojení s AFS, kde délka optické cesty nemá na citlivost vliv. Co se týče porovnání konstrukce a použití MDF a FIGS, tak je FIGS rozhodně náročnější než MDF, ať už kvůli konstrukci vlastního atomizátoru nebo co se spotřeby plynů týče, protože pro FIGS je potřeba vysoký průtok stínícího argonu.

S MMQTA je také dosaženo několikanásobně nižších detekčních limitů než s MDF a FIGS atomizátorem. Koncentrační rozsah, ve kterém je kalibrační závislost lineární je větší u MDF a FIGS, kde se jedná o stovky ng, než u MMQTA, kde je lineární rozsah v řádu desítek ng.

Místo a přibližná míra záchytu analytu v atomizátoru byla určena pomocí výluhů atomizátoru a následného stanovení obsahu analytu v těchto výluzích metodou GF-AAS. Byly vyzkoušeny dva různé modifikátory matrice, iridium a směs hořčíku a palladia. Ke stanovení analytů ve výluzích bylo použito iridium. Tímto experimentem bylo zjištěno, že v MDF dochází k výraznějšímu záchytu analytu než ve FIGS atomizátoru. Také bylo zjištěno, že k záchytu dochází v podstatě pouze u ústí křemenné trubice MDF a u ústí kapiláry FIGS atomizátoru.

Seznam použité literatury

1. Greenwood, N. N. & Earnshaw, A. *Chemie prvků I.* (Pergamon Press, 1984).
2. Needleman, H. LEAD POISONING. *Annu. Rev. Med.* **55**, 209–222 (2004).
3. Patrick, L. Lead Toxicity, A Review of the Literature. Part I: Exposure, Evaluation, and Treatment. *Altern. Med. Rev.* **11**, 2–22 (2006).
4. de Oliveira, T. M., Augusto Peres, J., Lurdes Felsner, M. & Cristiane Justi, K. Direct determination of Pb in raw milk by graphite furnace atomic absorption spectrometry (GF AAS) with electrothermal atomization sampling from slurries. *Food Chem.* **229**, 721–725 (2017).
5. Ghaedi, M., Ahmadi, F. & Shokrollahi, A. Simultaneous preconcentration and determination of copper, nickel, cobalt and lead ions content by flame atomic absorption spectrometry. *J. Hazard. Mater.* **142**, 272–278 (2007).
6. Palmer, C. D., Lewis, M. E., Geraghty, C. M., Barbosa, F. & Parsons, P. J. Determination of lead, cadmium and mercury in blood for assessment of environmental exposure: A comparison between inductively coupled plasma-mass spectrometry and atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B-At. Spectrosc.* **61**, 980–990 (2006).
7. Kratzer, J. Ultratrace determination of lead by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry: Optimization of plumbane generation and analyte preconcentration in a quartz trap-and-atomizer device. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **71–72**, 40–47 (2012).
8. Dědina, J. *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry.* (Wiley, 1995).
9. Blunden, S. & Wallace, T. Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect. *Food Chem. Toxicol.* **41**, 1651–1662 (2003).
10. Rüdél, H. Case study: bioavailability of tin and tin compounds. *Ecotoxicol. Environ. Saf.* **56**, 180–189 (2003).
11. Průša, L., Dědina, J. & Kratzer, J. Ultratrace determination of tin by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **804**, 50–58 (2013).
12. Fowler, B. A., Sullivan Jr., D. W. & Sexton, M. J. Chapter 31 - Bismuth. in *Handbook on the Toxicology of Metals (Fourth Edition)* 655–666 (Academic Press, 2015). doi:10.1016/B978-0-444-59453-2.00031-7

13. Li, H. & Sun, H. Recent advances in bioinorganic chemistry of bismuth. *Bioinorg. Chem. • Biocatal. Biotransformation • Omics* **16**, 74–83 (2012).
14. Kula, Ī. *et al.* Determination and interference studies of bismuth by tungsten trap hydride generation atomic absorption spectrometry. *Talanta* **80**, 127–132 (2009).
15. Dědina, J. Atomové absorpční a fluorescenční detektory pro speciální analýzu založenou na generování těžkých sloučenin. in *INOVACE V ATOMOVÉ ABSORPČNÍ A FLUORESCENČNÍ SPEKTROSKOPII*
16. D'Ulivo, A. *et al.* Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **83**, 1283–1340 (2011).
17. Dědina, J. Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy. in *Encyclopedia of Analytical Chemistry* (John Wiley & Sons, Ltd, 2006). doi:10.1002/9780470027318.a9127
18. Průša, L., Dědina, J. & Kratzer, J. Ultratrace determination of tin by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **804**, 50–58 (2013).
19. D'Ulivo, A., Onor, M., Spiniello, R. & Pitzalis, E. Mechanisms involved in chemical vapor generation by aqueous tetrahydroborate(III) derivatization: Role of hexacyanoferrate(III) in plumbane generation. *Colloq. Spectrosc. Int. XXXV CSI XXXV* **63**, 835–842 (2008).
20. Nováková, E., Rychlovský, P., Resslerová, T., Hraníček, J. & Červený, V. Electrochemical generation of volatile form of cadmium and its in situ trapping in a graphite furnace. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **117**, 42–48 (2016).
21. Červený, V., Rychlovský, P., Netolická, J. & Šíma, J. Electrochemical generation of mercury cold vapor and its in-situ trapping in gold-covered graphite tube atomizers. *Collect. Pap. Present. Int. Congr. Anal. Sci. ICAS 2006 Mosc. Russ. 25-30 June 2006 VII Eur. Furn. Symp. EFS 2006 XII Solid Sampl. Colloq. SSC 2006 St Petersburg Russ. 2-6 July 2006* **62**, 317–323 (2007).
22. Zheng, C., Ma, Q., Wu, L., Hou, X. & Sturgeon, R. E. UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. *2009 Benedetti-Pichler Award.* **95**, 32–37 (2010).
23. Rubeška, I. *Atomová absorpční spektrofotometrie.* (1967).

24. Němcová, I., Čermáková, L. & Rychlovský, P. *Spektrometrické analytické metody I.* (Univerzita Karlova, 2004).
25. Harvey, D. T. *Modern Analytical Chemistry.* (McGraw-Hill, 1999).
26. Černohorský, T. *Atomová absorpční spektrometrie : kurz AAS I /.* (Spektroskopická společnost Jana Marka Marci a Vysoká škola chemicko-technologická, 2015).
27. Welz, B. & Sperling, M. *Atomic Absorption Spectrometry.* (Wiley-VCH, 1999).
28. Černohorský, T. Modifikátory matrice RMI, s.r.o. Available at: <http://www.rmi.cz/modifikatory-matrice>. (Accessed: 11th March 2018)
29. Pedro, J., Stripekis, J., Bonivardi, A. & Tudino, M. Surface studies on graphite furnace platforms covered with Pd, Rh and Ir as modifiers in graphite furnace atomic absorption spectrometry of tellurium. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **107**, 152–158 (2015).
30. Tsalev, D. L., Slaveykova, V. I., Lampugnani, L., D'Ulivo, A. & Georgieva, R. Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry — advances, anticipations and reality. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **55**, 473–490 (2000).
31. Dědina, J. Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *9th Rio Symp. At. Spectrom.* **62**, 846–872 (2007).
32. de Moraes Flores, É. M., Medeiros Nunes, A., Luiz Dressler, V. & Dědina, J. Multiple microflame quartz tube atomizer: Study and minimization of interferences in quartz tube atomizers in hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **64**, 173–178 (2009).
33. Marschner, K., Musil, S. & Dědina, J. Flame-in-gas-shield and miniature diffusion flame hydride atomizers for atomic fluorescence spectrometry: optimization and comparison. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **109**, 16–23 (2015).
34. D'Ulivo, A., Paolicchi, I., Onor, M., Zamboni, R. & Lampugnani, L. Flame-in-gas-shield miniature flame hydride atomizers for ultra trace element determination by chemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **64**, 48–55 (2009).
35. Dědina, J. & D'Ulivo, A. Argon shielded, highly fuel-rich, hydrogen–oxygen

- diffusion microflame—a new hydride atomizer. *Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc.* **52**, 1737–1746 (1997).
36. Musil, S., Matousek, T., Currier, J. M., Styblo, M. & Dedina, J. Speciation Analysis of Arsenic by Selective Hydride Generation-Cryotrapping-Atomic Fluorescence Spectrometry with Flame-in-Gas-Shield Atomizer: Achieving Extremely Low Detection Limits with Inexpensive Instrumentation. *Anal. Chem.* **86**, 10422–10428 (2014).
37. ČR Pat 303957. Dědina, J., Musil S., D'Ulivo A. *Dvoukanálová stínící jednotka atomizátoru pro atomovou fluorescenční spektrometrii*. 29.5. 2013
38. Kratzer, J. & Dědina, J. In situ trapping of bismuthine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **21**, 208–210 (2006).