

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Kateřina Bufková

**GENEROVÁNÍ HYDRIDU TELLURU PRO ATOMOVOU ABSORPČNÍ
SPEKTROMETRII**

Hydride generation of tellurium for atomic absorption spectrometry

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Stanislav Musil, Ph.D.

Konzultanti: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

RNDr. Jan Kratzer, Ph.D.

Praha 2019

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

.....

Bc. Kateřina Bufková

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli RNDr. Stanislavu Musilovi, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, trpělivost a vstřícnost jak při praktickém měření diplomové práce, tak i při jejím písemném zpracování. Dále bych chtěla poděkovat všem ostatním pracovníkům oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR za vstřícnost a pomoc při řešení jakéhokoliv problému. Rovněž děkuji výzkumnému záměru Ústavu analytické chemie AV ČR (RVO: 68081715) a grantu GA ČR (17 – 04329S) za finanční podporu.

V neposlední řadě bych ráda poděkovala svým blízkým, kteří mě podporovali jak během celého studia, tak během sepisování této práce.

Abstrakt

Tato diplomová práce se věnuje optimalizaci podmínek chemického generování hydridu telluru a podmínek jeho atomizace, a to konkrétně ve třech typech atomizátorů – difúzním plamenu (DF), vyhřívaném křemenném multiatomizátoru (MMQTA) a plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou (DBD). Hydrid telluru byl generován v uspořádání průtokové injekční analýzy a k detekci byl využit atomový absorpční spektrometr s vysokým rozlišením v kombinaci s kontinuálním zdrojem záření. Jelikož generování hydridů může být provedeno pouze ze čtyřmocných specií telluru, byl nejdříve ověřen jednoduchý způsob předredukce šestimocných specií telluru pomocí zahřívání standardu v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 6 mol dm⁻³. Dále byly optimalizovány podmínky chemického generování s cílem o dosažení co nejvyšší účinnosti generování. Konkrétně šlo o koncentraci kyseliny chlorovodíkové a tetrahydridoboritanu sodného, objem reakční cívky a průtokovou rychlost nosného plynu. S vybranými optimálními podmínkami generování byly následně zkoumány podmínky atomizace hydridu telluru. V případě DF šlo o množství vodíku, celkovou průtokovou rychlost plynu a pozorovací výšku. Pro MMQTA byly optimalizovány teplota atomizátoru, průtoková rychlost nosného plynu a vzduchu nebo kyslíku potřebných pro účinnou tvorbu vodíkových radikálů uvnitř optické trubice. Pro DBD atomizátor byly hlavními parametry výkon DBD zdroje a průtoková rychlost nosného plynu. Také byl zkoumán vliv použití různých plazmových plynů na atomizaci v DBD a byla testována možnost prekoncentrace hydridu telluru přímo v atomizátoru pomocí kyslíku zaváděného kapilárou. Na závěr byly pro režim přímého přenosu stanoveny základní analytické charakteristiky – meze detekce (LOD) a stanovitelnosti a opakovatelnost. Nejnižších LOD bylo dosaženo s MMQTA, a to 17 a 34 ng dm⁻³ pro dva testované kusy MMQTA. Pro DBD atomizátor byla stanovena LOD na 55 ng dm⁻³ a nejméně citlivý atomizátor byl DF s LOD rovnající se 690 ng dm⁻³. Se všemi typy atomizátorů byla získána velmi dobrá opakovatelnost, v rozmezí od 2,3 – 3,5 %.

Klíčová slova: chemické generování hydridů, tellur, atomová absorpční spektrometrie

Abstract

This master's thesis deals with optimization of conditions of chemical hydride generation of tellurium and conditions of its atomization, specifically in three types of atomizers – in a diffusion flame (DF), in a heated multiple microflame quartz tube atomizer (MMQTA) and in a dielectric barrier discharge (DBD) atomizer. Tellurium hydride was generated in a flow injection arrangement and a high-resolution continuum source atomic absorption spectrometer was used for detection. As hydride generation can be only done from tetravalent species of tellurium, at first a simple procedure of pre-reduction of hexavalent species of tellurium by heating a standard in hydrochloric acid at 6 mol dm^{-3} was verified. Further, conditions of chemical generation were optimized with a goal to achieve as high generation efficiency as possible, namely, concentration of hydrochloric acid and sodium tetrahydroborate, volume of the reaction coil and a flow rate of carrier gas. Subsequently, conditions of atomization of tellurium hydride were examined with chosen optimal generation conditions. In the case of DF, it was an amount of hydrogen in the flame, a total flow rate of gases and observation height. In the case of MMQTA, temperature of the atomizer, a flow rate of carrier gas and a flow rate of air or oxygen needed for effective formation of hydrogen radicals inside the optical tube were optimized. For the DBD atomizer, main parameters were a power of the DBD and a flow rate of carrier gas. The effect of using various plasma gases on atomization in the DBD was investigated, as well as a feasibility of pre-concentration of tellurium hydride directly in the atomizer by means of oxygen introduced through a capillary was tested. Finally, basic analytical characteristics were determined for a direct transfer mode – limit of detection (LOD), limit of quantification and repeatability. The lowest LOD was achieved with the MMQTA that reached 17 and 34 ng dm^{-3} for two tested pieces of the MMQTA. The LOD of 55 ng dm^{-3} was determined for the DBD and the least sensitive atomizer was the DF with LOD equal to 690 ng dm^{-3} . Very good repeatability was obtained with all types of the atomizers, in the range from 2,3% to 3,5%.

Key word: chemical hydride generation, tellurium, atomic absorption spectrometry

Obsah

1. Seznam zkratk	9
2. Úvod	11
2.1. Cíl práce.....	11
3. Teoretická část	12
3.1. Tellur.....	12
3.2. Atomová absorpční spektrometrie.....	13
3.3. Zdroje záření.....	15
3.3.1. Čárové zdroje záření.....	15
3.3.1.1. Výbojky s dutou katodou.....	15
3.3.1.2. Bezelektrodové výbojky.....	16
3.3.1.3. Výbojky s vysokou září.....	17
3.3.2. Spojité zdroje záření.....	17
3.3.3. Specifikace přístroje ContrAA 300.....	19
3.4. Generování těkavých specií.....	20
3.4.1. Chemické generování.....	21
3.4.1.1. Chemické generování hydridu telluru.....	22
3.4.2. Elektrochemické generování.....	23
3.4.3. Fotochemické generování.....	24
3.5. Možnosti atomizace těkavých specií.....	25
3.5.1. Difúzní plamen.....	25
3.5.2. Křemenný atomizátor.....	27
3.5.3. Plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou.....	29
3.6. Experimentální uspořádání chemického generování těkavých specií.....	30
3.6.1. Dávkové uspořádání.....	30
3.6.2. Průtokové uspořádání.....	31
3.6.3. Kolekční uspořádání.....	32
4. Experimentální část	33
4.1. Použité chemikálie.....	33
4.2. Atomový absorpční spektrometr.....	33
4.3. Použitá aparatura.....	33
4.3.1. Generátor hydridů.....	34

4.3.2. Atomizátory.....	35
4.4. Postup měření	37
4.5. Zpracování naměřených dat.....	39
4.5.1. Zpracování signálu a software.....	39
4.5.2. Statistické zpracování výsledků	39
5. Výsledky a diskuze	41
5.1. Optimalizace podmínek chemického generování hydridu Te	41
5.1.1. Předredukce Te.....	41
5.1.2. Optimalizace koncentrace kyseliny chlorovodíkové.....	43
5.1.3. Optimalizace koncentrace tetrahydridoboritanu	44
5.1.4. Vliv objemu reakční cívky	46
5.1.5. Vliv průtokové rychlosti nosného plynu	47
5.1.6. Shrnutí optimálních podmínek pro generování hydridu Te	49
5.2. Optimalizace podmínek atomizace hydridu Te v difúzním plamenu	49
5.2.1. Vliv vodíku.....	49
5.2.2. Optimalizace celkové průtokové rychlosti plynu a pozorovací výšky.....	50
5.2.3. Shrnutí optimálních podmínek pro atomizaci hydridu Te v difúzním plamenu	52
5.2.4. Kalibrační závislost a opakovatelnost pro difúzní plamen.....	52
5.3. Optimalizace podmínek atomizace hydridu Te ve vyhřívaném křemenném multiatomizátoru	55
5.3.1. Vliv teploty atomizátoru.....	55
5.3.2. Vliv průtokové rychlosti nosného plynu argonu	56
5.3.3. Vliv průtokové rychlosti vzduchu a kyslíku	57
5.3.4. Shrnutí optimálních podmínek pro atomizaci hydridu Te v multiatomizátoru	60
5.3.5. Kalibrační závislost a opakovatelnost pro multiatomizátor	60
5.4. Optimalizace podmínek atomizace hydridu Te v plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou	63
5.4.1. Optimalizace výkonu DBD	63
5.4.2. Vliv průtokové rychlosti nosného plynu argonu	64
5.4.3. Vliv plazmových plynů	65
5.4.4. Shrnutí optimálních podmínek pro atomizaci hydridu Te v plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou.....	67

5.4.5. Kalibrační závislost a opakovatelnost pro plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou.....	67
5.4.6. Vliv kyslíku	69
6. Závěr	75
Seznam použité literatura	78

1. Seznam zkratek

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
AFS	Atomová fluorescenční spektrometrie
CCD	Charged – coupled device (zařízení s vázanými náboji)
CFA	Průtoková kontinuální analýza
CS – AAS	Atomová absorpční spektrometrie s kontinuálním zdrojem záření
DBD	Plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou
DF	Difúzní plamen
EC – HG	Elektrochemické generování hydridů
EDL	Bezelektrodová výbojka
EHQTA	Externě vyhřívaný křemenný atomizátor
F	Průtoková rychlost
FIA	Průtoková injekční analýza
FIT	Plamínek v křemenné trubici
HCL	Výbojka s dutou katodou
HG – AAS	Generování hydridů ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií
HG	Generování hydridů
ICP – MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
LOD	Mez detekce
LOQ	Mez stanovitelnosti
LS – AAS	Atomová absorpční spektrometrie s čárovým zdrojem záření
MMQTA	Křemenný multiatomizátor
OH	Pozorovací výška

P	Výkon
QTA	Křemenný atomizátor
RSD	Relativní směrodatná odchylka, opakovatelnost
UV – PVG	Fotochemické generování těkavých specií
UV	Ultrafialové záření

2. Úvod

S rostoucím uplatněním telluru v různých oblastech elektrotechniky a také s jeho přítomností v živých systémech v přírodě je důležité tomuto prvku věnovat pozornost, blíže prozkoumat jeho dopad nejen na životní prostředí, ale i na samotné zdraví člověka. Především díky jeho chemickému chování a jeho nízké koncentraci v životním prostředí je analýza tohoto prvku velmi komplikovaná. Pro detekci telluru hlavně v reálných environmentálních vzorcích je nutné využívat metody, které disponují vysokou citlivostí a selektivitou.

Atomová absorpční spektrometrie ve spojení s generováním plynných hydridů se stala velmi atraktivní metodou hojně užívanou v oblasti stopové prvkové analýzy. Představuje tak citlivou, selektivní a navíc levnou analytickou metodu využívající poměrně nenáročnou aparaturu. Sloučeniny telluru lze v prostředí tetrahydridoboritanu sodného a kyseliny chlorovodíkové přeměnit na plynný tellurovodík. Ten je v separátoru fází oddělen od kapalné fáze a dochází k jeho účinnému transportu do atomizátoru s následnou detekcí.

Tato práce byla vypracována na detašovaném pracovišti oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie Akademie věd České republiky v rámci 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.). Tento projekt se zabývá výzkumem v oblasti atomizace hydridů a distribucí volných atomů a vodíkových radikálů v různých typech atomizátorů.

2.1. Cíl práce

Cílem této práce byla v první řadě optimalizace podmínek chemického generování těkavých specií telluru. Dále práce pojednává o optimalizaci podmínek atomizace telluru pro detekci atomovou absorpční spektrometrií s vysokým rozlišením v kombinaci s kontinuálním zdrojem záření, a to konkrétně ve třech typech atomizátorů – difúzním plamenu, vyhřívaném křemenném multiatomizátoru a plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou.

3. Teoretická část

3.1. Tellur

Tellur, jehož název pochází z latinského tellus, překládáno jako země, byl poprvé objeven v roce 1782 baronem Franzem Josephem Muellerem von Reichensteinem ve zlatých rudách těžených v Transylvánii [1]. Tellur nejdříve zaměnil s antimonem, po pár pokusech mu ovšem bylo zřejmé, že pravděpodobně objevil zcela nový prvek [1,2]. V elementární formě byl tellur ovšem připraven a pojmenován až o celých šestnáct let později v roce 1798 Martinem Heinrichem Klaprothem [1].

S latinským názvem tellurium, chemickou značkou Te a atomovým číslem 52 patří do skupiny chalcogenů [2,3]. Vyskytuje se v nativním stavu jako lehký stříbrný polokov. Spolu s dalšími kovy doprovází zlatou rudu zvanou calaverit nebo rudu měděnou [2,4]. Přírodním zdrojem telluru jsou také další rudy jako například sylvanit, tetradymit nebo tellurobismutit [1].

Tellur je poměrně vzácně se vyskytující prvek. V zemské kůře ho je zhruba $1 - 2 \cdot 10^{-9}$ gramů na 1 gram zemské kůry, což je například až devadesátkrát méně než jemu nejvíce podobnému prvku selenu [5]. Toto je pravděpodobně důvod, proč se telluru zatím nedostávalo příliš velké pozornosti. Zároveň není jeho úloha v mnoha biologických procesech dodnes zcela objasněna [2]. Taktéž není příliš známa jeho toxicita a vliv na lidské zdraví, stejně tak jeho chemické chování v životním prostředí není zcela detailně popsáno. Spolu se selenem vytvářejí sloučeniny, které jsou strukturně podobné analogům síry, mají ovšem různé vlastnosti a reaktivitu, a jsou tak značně toxicitější [2].

Tellur se vyskytuje v několika oxidačních stavech [2,6]. Kromě elementárního stavu jako Te (0) existuje v nejnižším oxidačním stavu (-II) ve formě telluridů, dále pak v oxidačním stavu (+IV) jako telluricitan TeO_3^{2-} a v oxidačním stavu (+VI) jako telluran TeO_4^{2-} [6].

Tellur nachází uplatnění v mnoha odvětvích zaměřených hlavně na výrobu elektrotechniky, v oblasti metalurgie, ale také ve zdravotnictví [6]. Například tellurid bismutitý (Bi_2Te_3) má výborné termoelektrické vlastnosti a lze ho použít do různých termoelektrických zařízení [7]. Dále je také tellurid kademnatý (CdTe) využíván k výrobě

fotoelektrických zařízení, jakým jsou například solární panely a detektory využívající rentgenové záření [8,9].

Potencionální toxicita je u telluru nižší než u selenu, a to především díky tomu, že tellur je méně rozpustný při fyziologickém pH než selen [2,10]. Nicméně je prokázáno že, tellur indukuje v nízkých koncentracích chronickou i akutní toxicitu u různých organismů. Cílovými orgány působení jsou ledviny, nervový systém, plíce a gastrointestinální trakt.

V současné době se ke stanovení telluru využívá celá řada analytických metod [6]. V první řadě se tellur může stanovovat pomocí hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP – MS). V této metodě není stanovení ale natolik citlivé, jako například pro ostatní prvky periodického systému, z důvodu vysokého 1. ionizačního potenciálu (9,01 eV) a nízkého relativního zastoupení doporučeného měřeného izotopu ^{125}Te (7,1 %). Druhou metodou je kombinace atomové absorpční spektrometrie (AAS) s elektrotermickou atomizací a generování hydridu (HG). Zde se může využívat prekoncentrace plynného hydridu například na platinou potažené wolframové cívice [11] nebo v grafitových kyvetách speciálně modifikovaných rutheniem nebo palladiem [10]. Tradiční spojení AAS s HG telluru představuje jednodušší a poměrně levný způsob detekce, ale zatím s nedostačující citlivostí pro použití na environmentální vzorky. Citlivější kombinace HG s atomovou fluorescenční spektrometrií (AFS) zase není tak hojně rozšířená. Pro stanovení telluru pomocí AAS je nejvýhodnější využít jeho absorpční čáry při 214,281 nm. Další využitelná čára je při 225,902 nm, nicméně tato čára poskytuje přibližně 10x nižší citlivost [12].

3.2. Atomová absorpční spektrometrie

Historie objevení těchto metod sahá do 19. století, kdy Joseph von Fraunhofer pozoroval ve spektru Slunce jisté čáry tmavé barvy, které jsou dnes díky jeho objevu nazývány jako Fraunhoferovy čáry [13,14]. Teoretické vysvětlení existence těchto čar podal německý fyzik Gustav Kirchhoff spolu s Robertem Bunsenem, kteří je jasně definovali jako absorpční pásy alkalických kovů a kovů alkalických zemin, přičemž vše jasně demonstrovali na žlutých čarách sodíku. V roce 1860 Gustav Kirchhoff také jasně definoval vztah mezi absorpcí a emisí světla, čímž položil základní kameny pro budoucí využití optických metod ke stanovení celé řady prvků. Modernější podoba instrumentace

byla světu představena až v roce 1955 sirem Allanem Walshem, který je považován za otce AAS [15]. V roce 1958 byl pak firmou Techtron na trh uveden první komerčně dostupný přístroj pro AAS.

Optické metody, jsou jedním ze základních nástrojů analytické chemie, jež můžeme využít ke stanovení celé řady prvků [16]. Spektrometrie obecně je fyzikální metoda založená na měření a interpretaci interakce vzorku s elektromagnetickým zářením. Mezi analytem a zářením dochází k určité výměně energie a to tak, že atomy nebo molekuly jsou schopny měnit svůj energetický stav na základě přijetí nebo vyzáření dodané energie. Tato interakce nám umožňuje sledovat jevy, díky kterým jsme schopni stanovit koncentraci analytu ve vzorku, dokázat přítomnost dané látky nebo studovat její strukturu.

Do skupiny spektrometrických metod, ve které dochází ke změně energetického stavu atomu analytu po kontaktu s elektromagnetickým zářením patří i atomová absorpční spektrometrie [13,17]. Jedná se o metodu, která využívá ke stanovení analytu měření absorpce záření volnými atomy stanovovaného prvku. Aparatura pro AAS se skládá ze čtyř základních částí, a sice ze zdroje primárního záření, atomizátoru, monochromátoru a detekčního zařízení. Než – li dojde k samotné analýze, musí být prvek nejdříve tzv. atomizován na volné atomy. Pouze analyt v plynném stavu může absorbovat záření emitované primárním zdrojem o určité vlnové délce, která je pro něj charakteristická. Po průchodu elektromagnetického záření v podobě paprsku prostředím atomizátoru, ve kterém se nacházejí volné atomy prvku, pozorujeme na jeho výstupu úbytek záření, jež je způsoben absorpcí. Tento úbytek je zaznamenán detektorem a vyhodnocen jako absorbance, jež je přímo úměrná koncentraci analytu ve vzorku. AAS lze použít pro stanovení velmi nízkých koncentrací až 60 prvků periodické tabulky [16].

Podle způsobu atomizace a způsobu zavádění vzorku do atomizátoru dělíme AAS na plamenovou atomovou absorpční spektrometrii (F – AAS), atomovou absorpční spektrometrii s elektrotermickou atomizací (ETA – AAS) a na atomovou absorpční spektrometrii ve spojení s generováním hydridů (HG – AAS) [17].

Tyto metody se těší velké oblibě na poli stopových a ultrastopových analýz. Jedná se o citlivé detekční metody, které jsou také schopné zajistit dostatečnou selektivitu.

V neposlední řadě jsou jejich pořizovací i provozní náklady ve srovnání s jiným typem instrumentace poměrně nízké.

3.3. Zdroje záření

Na základě zdroje záření, můžeme dělit AAS přístroje na dvě skupiny – přístroje s čárovým zdrojem záření (LS – AAS) nebo se spojitým zdrojem záření (CS – AAS) [13,17].

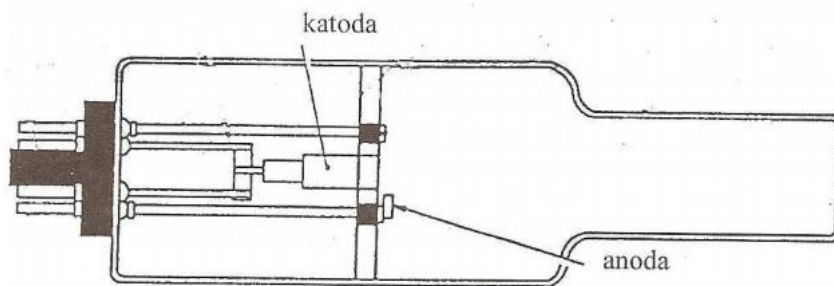
3.3.1. Čárové zdroje záření

Čárové zdroje záření patří historicky mezi první využívané zdroje primárního záření, jež se přirozeně vyvíjely spolu s instrumentálními požadavky na atomovou absorpční spektrometrii [18,19]. V minulosti bylo jejich nespornou výhodou, že se daly využívat v kombinaci s tehdejšími dostupnými monochromátory, které měly poměrně horší rozlišení, než je tomu dnes. Selektivita měření byla zajištěna samotným čárovým zdrojem, neboť výbojka emituje záření o určité specifické vlnové délce charakteristické pro daný prvek. S tím se ale pojí také jistá nevýhoda. Pro každý stanovaný prvek je nutné pořídit výbojku zvlášť, což představuje nemalé finanční prostředky.

3.3.1.1. Výbojky s dutou katodou

Výbojky s dutou katodou (HCL) jsou nejdéle a v současné době i nejvíce využívané zdroje záření [17]. Jsou schopné emitovat úzké analytické čáry o pološířce 0,002 nm pro stanovení více než 60 různých prvků periodické tabulky. Obvykle jsou realizovány křemennou baňkou, která je evakuována (Obr. 1.). Výbojku tvoří těžkotavitelná anoda a dutá válcovitá katoda, která je zkonstruována ze sledovaného prvku v co nejvyšší čistotě. Prvek může být také nanesen na nosič s relativně chudým emisním spektrem (Al, Cu). Výbojka je naplněná vzácným plynem obvykle argonem či neonem.

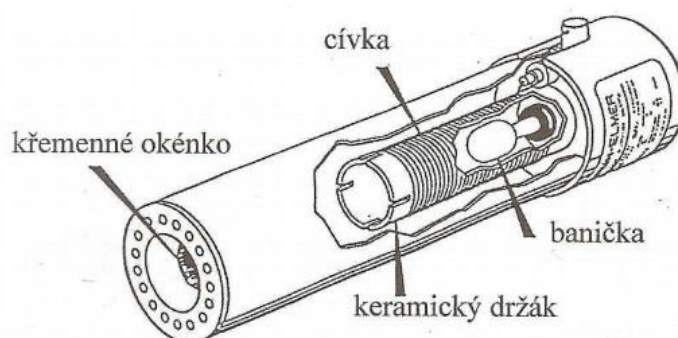
Díky vloženému napětí na elektrody vznikne výboj, který ionizuje vzácný plyn uvnitř výbojky [21]. Vznikající kladně nabitě ionty plynu jsou přitahovány katodou, z které vyrážejí atomy stanovaného prvku. Tyto atomy se dalšími srážkami excitují do vybuzeného stavu. Při návratu na svoji základní energetickou hladinu dojde k emisi záření o typické vlnové délce analyzovaného prvku.



Obr. 1.: Schéma výbojky s dutou katodou. Převzato z [22].

3.3.1.2. Bezelektrodové výbojky

Princip bezelektrodové výbojky (EDL) je založen na indukčně vázaném výboji v cívce elektromagnetického vysokofrekvenčního pole. Jedná se o křemennou baňku, která je naplněna plynem obsahující velmi malé množství analyzovaného prvku ve formě těkavé látky, obvykle halogenidů daného kovu. Okolo baňky je ovinuta cívka napojená na vysokofrekvenční zdroj nebo je baňka umístěna v dutině rezonančního mikrovlnného generátoru (Obr. 2.). Po vložení napětí dojde k vytvoření indukčně vázaného výboje a záření je vytvořeno podobně jako u HCL. EDL poskytují až o 2 řády vyšší intenzitu záření než HCL [13,17]. Díky tomu mohou EDL sloužit jako zdroje záření pro prvky, jejichž analytické čáry se nacházejí pod 220 nm. K nevýhodám, které jsou stejné pro všechny čárové zdroje, se u EDL musí přidat vyšší pořizovací cena, než například u HCL, především díky nákladnějšímu napájecímu zdroji a generátoru elektromagnetického vysokofrekvenčního pole. EDL také potřebují delší dobu na ustálení intenzity emitovaného záření.



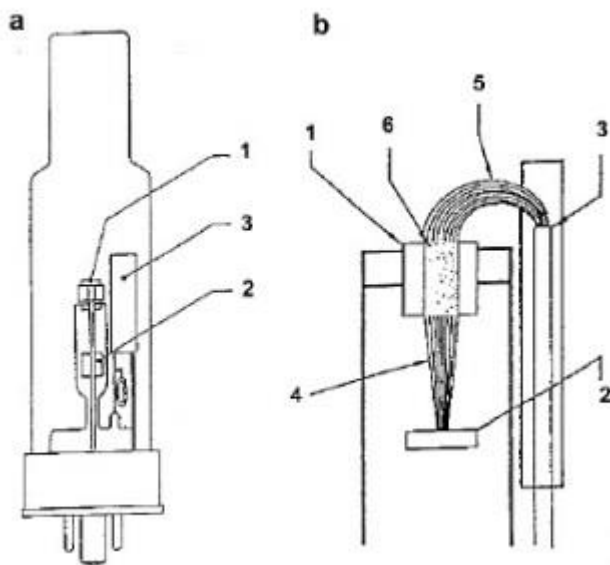
Obr. 2.: Schéma bezelektrodové výbojky. Převzato z [22].

3.3.1.3. Výbojky s vysokou září

Výbojky s vysokou září, neboli tzv. „superlamps“ či „boosted“ výbojky, se začaly prosazovat až v posledních letech [23]. Tyto výbojky produkují čárové spektrum zpravidla o stejné pološířce jako HCL, ovšem intenzita těchto čar je až 75x vyšší.

Konstrukce superlamp je velmi obdobná jako je tomu u HCL, ovšem obsahují navíc tzv. emitor elektronů a cylindrickou katodu bez dna [23]. I princip buzení je velmi podobný jako u HCL, tedy založen na výboji, díky němuž dochází k excitaci atomů. Hlavním principem je homogenní buzení, ke kterému dochází uvnitř cylindrické katody, jež je bombardována elektrony z emitoru elektronů (Obr. 3.).

Mezi její největší výhody patří poměrně dlouhá životnost, nižší pořizovací náklady, než je tomu například u EDL, a vyšší linearita kalibrační závislosti pro některé prvky [23].



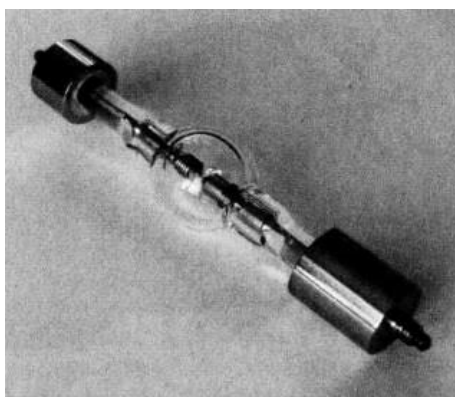
Obr. 3.: A – schéma superlampy, B – princip superlampy. 1 – cylindrická katoda, 2 – anoda, 3 – emitor elektronů, 4 – primární výboj, 5 – pomocný výboj, 6 – excitační prostor. Převzato z [23].

3.3.2. Spojité zdroje záření

Mezi prvními vědci, kteří předpověděli používání spojitého zdroje záření, byl i Alan Walsh [18]. V roce 1952 konstatoval, že pro spojitý zdroj záření je potřeba monochromátoru s mnohem větší rozlišovací schopností, než obsahoval dosud jeho

nejlepší přístroj, a proto byl nucen ještě nadále používat čárové zdroje záření [15]. Nicméně již v tomto období se využíval kontinuální zdroj záření v podobě deuteriové lampy, který se do aparatury zavedl pro korekci pozadí [18].

Zdroj spojitého záření představují halogenové žárovky a dále především xenonové nebo deuteriové výbojky [12,24]. Z počátku se tyto výbojky nedaly využívat v oblasti UV záření, konkrétně pak pod 250 nm, protože poskytovaly nízkou intenzitu záření. Došlo tedy k vývoji nové vysoce intenzivní xenonové výbojky o výkonu 300 W (Obr. 4.). Tato xenonová výbojka pracuje v tzv. hot – spot modu. To znamená, že mezi elektrodami umístěnými velmi blízko u sebe vzniká malý plazmový bod. To vede k posílení intenzity záření, a díky tomu lze výbojku využít v oblasti od 190 nm po 900 nm.



Obr. 4.: Xenonová výbojka použitá v přístroji ContrAA 300. Převzato z [25].

Bylo jasné, že spojitý zdroj záření není možné použít, pokud nedojde ke změně ostatních částí AAS instrumentace [26,27]. Berlínská skupina pracovníků vedená Helmutem Becker – Rossem během několika let svého výzkumu vyvinula zcela novou instrumentální koncepci. Ukázalo se, že nejlépe je využito potenciálu tohoto zdroje záření v kombinaci se soustavou monochromátorů o vysoké rozlišovací schopnosti, difrakční mřížkou a lineárním detektorem CCD (tzv. charged – coupled device). Uvedli tak na trh první komerčně dostupný atomový absorpční spektrometr s kontinuálním zdrojem záření s názvem ContrAA 300 [28].

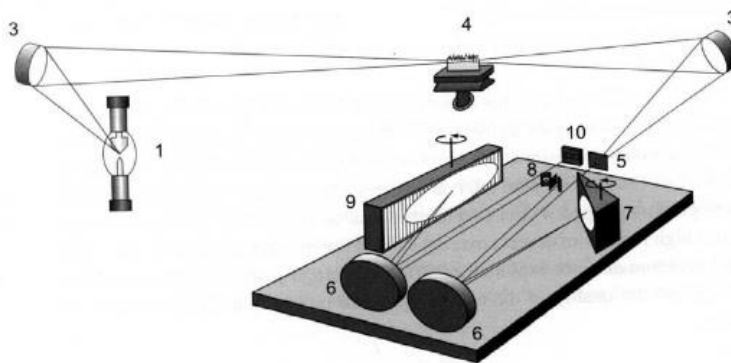
Tento přístroj poskytuje rozlišení až 2 ppm [12]. Velkou výhodou systému je lepší poměr signálu k šumu právě díky vysoké intenzitě xenonové výbojky, což vede k mnohem nižším mezím detekce. Dále také díky kontinuálnímu zdroji záření, který odstraňuje nutnost mít pro každý prvek jinou výbojku, můžeme stanovovat i zcela nové

prvky. Dále jsme schopni pozorovat širší spektrální okolí čáry analyzovaného prvku, což lze využít pro případnou korekci pozadí a spektrálních interferencí. Ukazuje se, že instrumentace využívající tuto koncepci dosahuje větší robustnosti než je tomu u běžné LS – AAS.

3.3.3. Specifikace přístroje ContrAA 300

Přístroj ContrAA 300, který byl použit v této práci, uvedený na trh německou firmou Analytik Jena AG [25], je první komerčně dostupný atomový absorpční spektrometr s kontinuálním zdrojem záření a vysokým rozlišením.

ContrAA 300 disponuje xenonovou vysokotlakou výbojkou [25]. Jedná se o jediný zdroj záření, který je schopný pracovat v rozsahu od 185 nm až po 900 nm. Na Obr. 5. můžeme vidět, že paprsek záření prochází soustavou zrcadel a absorpčním prostředím a dopadá na vstupní štěrbinu monochromátoru. Poté je paprsek soustavou parabolických zrcadel přiveden na křemenný hranol, kde dojde k separaci jednotlivých řádů spektra, a dále je fokusován na difrakční mřížku. Nakonec záření dopadá na detektor využívající diodové pole – CCD detektor. Ten se skládá z velkého množství pixelů ve čtvercovém či obdélníkovém uspořádání, kdy každý z těchto pixelů dosahuje srovnatelné či dokonce lepší citlivosti než běžný fotonásobič. Tento detektor umožňuje v čase snímat nejen samotnou analytickou čáru zkoumaného analytu (prvku), ale v závislosti na počtu pixelů i její blízké okolí.



Obr. 5.: Schématické zobrazení experimentálního uspořádání přístroje ContrAA 300.

1 – xenonová vysokotlaká výbojka s krátkým obloukem, 3 – eliptická zrcadla,
4 – atomizátor, 5 – vstupní štěrbinu, 6 – zrcadla, 7 – hranol pro separaci řádů spektra,
8 – zrcadlo, 9 – mřížka, 10 – CCD detektor. Převzato z [25].

3.4. Generování těkavých specií

Obecně může být vzorek do atomizátoru zaveden v pevné, kapalně nebo plynné fázi [29]. Pro ultrastopové analýzy se zdá být nejvhodnější plynná fáze. Převod nejčastěji kapalného vzorku do plynného skupenství s následnou detekcí pomocí AAS je možný pomocí několika způsobů, a sice vhodnou chemickou reakcí, elektrochemickým nebo fotochemickým generováním.

Spojení AAS s generováním těkavých specií lze využít pro celou řadu prvků periodické soustavy. Zejména se uplatňuje pro Hg, která po generování poskytuje studené páry (Hg^0), a hydridotvorné prvky – As, Se, Sb, Bi, Pb, Sn, Te, Ge [30]. Většina těchto prvků produkuje kromě tzv. binárních hydridů i různé další analyticky využitelné těkavé alkyl – substituované hydridy. Kromě hydridů existují i další analyticky využitelné těkavé specie. Mohou to být např. cheláty (pro prvky Al, Be, Bi, Cd, Cr, Cu, Fe, Ga, Hg, Mn, Ni, Pb, Pd, Sb, Se, Ti, V, Zn), těkavé oxidy (Os, Ru), chloridy (As, Bi, Cd, Ge, Mo, Ni, Os, Pb, Pt, Ru, Sb, Se, Si, Sn, Tl, Zn), fluoridy (Mo, U, V, Re, Ge) a karbonyly (Ni, Fe, Co, Mo) [31–34].

Generování těkavých specií lze velmi úspěšně kombinovat s různými metodami analytické atomové spektrometrie [35] – zejména se jedná o AAS ve spojení s křemenným atomizátorem (QTA) nebo elektrotermickým atomizátorem v kombinaci s prekoncentrací, dále o atomovou fluorescenční spektrometrii, atomovou emisní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem, atomovou emisní spektrometrii s mikrovlákně indukovaným plazmatem a hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem.

Největší výhodou této metody je nejen její jednoduchost a selektivita, ale také oddělení vzorku od mnohdy složité matrice, což vede ke značnému potlačení matricových efektů [36]. Velmi výhodná je i prekoncentrace z plynné fáze, která umožňuje stanovení analytu obsaženého v matrici v ultrastopovém množství. Princip spočívá ve vygenerování těkavé specie analytu z kapalně fáze a v jejím následném zachycení ve speciálních částech generátoru či přímo v atomizátoru. Generování může být provedeno i z velkého objemu vzorku, čímž lze dosáhnout podstatně nižších mezí detekce. Po nakoncentrování analytu pak dojde k rychlému uvolnění analytu do atomizátoru a k detekci. Díky tomu nemusí být využívány další tzv. off – line prekoncentrační techniky, jakými jsou

například extrakce pevnou či kapalnou fází. HG – AAS s prekoncentrací je obvykle rychlý, jednoduchý a efektivní přístup, který může i citlivostí konkurovat konvenčním přístupům k elementární a speciální analýze, jakými jsou zejména ICP – MS.

3.4.1. Chemické generování

Nejčastější způsob derivatizace analytu z vodných roztoků na těkavé hydridy nebo studené páry (rtuť a kadmium) je chemické generování [36–38]. Jedná se o metodu, kdy je vhodnou chemickou reakcí převeden analyt do plynné fáze redukčním činidlem v kapalném prostředí, z něhož se uvolní příslušná těkavá specie [30].

Nejstarší technika používaná pro chemické generování je založena na redukci analytu zinkem v prostředí kyseliny sírové nebo kyseliny chlorovodíkové [30]. Tato reakce byla podstatou tzv. Marshovy zkoušky pro důkaz arsenu v jídle či tělních tekutinách [39]. Tato metoda je ovšem použitelná i pro celou řadu dalších hydridotvorných prvků. V pozdějších letech byly vyvinuty mnohem účinnější metody chemického generování, proto se v dnešní době tato redukce již moc nevyužívá.

Dále je také vypracovaná metoda pro generování studených par rtuti. Tato technika je založena na redukci pomocí chloridu cínatého [13].

Dnes nejvíce využívanou technikou aplikovatelnou na hydridotvorné prvky je převedení do plynné fáze pomocí tetrahydridoboritanu (KBH_4 , NaBH_4) či jiných odvozených boritanových komplexů [30,37,40] v prostředí minerálních kyselin. Nejčastěji se jedná o HCl nebo HNO_3 . Hlavní nevýhodou je velmi rychlý rozklad tetrahydridoboritanu v kyselém a neutrálním prostředí, proto se do jeho roztoku přidávají například hydroxid sodný či hydroxid draselný jako stabilizátory.

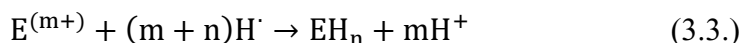
Prvními autory popisující jednoduché reakční schéma vzniku nascentního vodíku pro generování těkavých specií pomocí NaBH_4 (3.1.) byli Robbins a Caruso v roce 1979 [41].



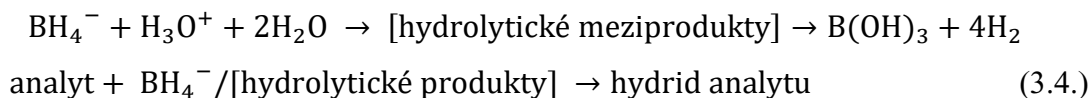
Zároveň také popsali reakční mechanismus vzniku nascentního vodíku pro redukci analytu pomocí zinku a silných kyselin (3.2.).



V obou případech předpokládali vznik tzv. nascentního vodíku, který dále redukuje analyt za vzniku příslušného hydridu (3.3.).



V následujících letech byly sice oba tyto koncepty přijaty, nicméně na přelomu tisíciletí byl takto navržený mechanismus generování podroben kritice [42,43]. Velmi nedávno bylo pak bezpečně skupinou kolem A. D'Uliva prokázáno, že mechanismus generování spočívá v přímém přenosu vodíku z tetrahydridoboritanu na stanovovaný prvek. Tetrahydridoboritan je v kyselém prostředí postupně hydrolyzován za vzniku několika meziproductů rozkladu, které postupně reagují s analytem [36,40]. Tento proces je obecně zobrazen v rovnici 3.4. níže [44].



Chemické generování má hlavní tři nevýhody [45]. Ani v alkalickém prostředí není vodný roztok NaBH_4 dlouhodobě stabilní. Pevný NaBH_4 také není dostupný ve vysoké čistotě, a proto je často zdrojem kontaminace. Poslední nevýhodou je závislost účinnosti generování hydridu na oxidačním stavu některých prvků. Tedy, pokud není stanovovaný prvek v oxidačním stavu přístupném pro chemické generování, je nutné zařadit do analýzy krok, který analyt převede do vhodného oxidačního stavu. Obvykle se jedná o předredukci na nižší oxidační stav.

3.4.1.1. Chemické generování hydridu telluru

V počátcích se tellur redukoval pomocí reakce zinku se silnou minerální kyselinou [38]. Ovšem dnes je nejčastěji využívaným redukčním činidlem NaBH_4 , popřípadě KBH_4 stabilizovaný pomocí NaOH nebo KOH . Ukázalo se, že pro použití vodného roztoku NaBH_4 jako redukčního činidla dosahuje metoda nejlepší citlivosti, velmi dobré preciznosti i meze detekce. Optimální koncentrace NaBH_4 závisí na konkrétním

uspořádání HG systému, nicméně obecně se tato hodnota pohybuje v rozmezí od 2% do 3% (m/v) NaBH_4 . Pro účinné generování je také vyžadována poměrně vysoká acidita reakčního média [38]. Z toho důvodu se nejčastěji využívá HCl o koncentracích v rozmezí $0,2 \text{ mol dm}^{-3}$ do 7 mol dm^{-3} , kdy se pH rovná 0.

Důležitý je oxidační stav telluru pro HG. Tellur v oxidačním stavu (+IV) tvoří hydridy účinně, zatímco tellur v oxidačním stavu (+VI) nelze na hydrid reakcí s tetrahydridoboritanem převést. Obvyklý krok předredukce spočívá v zahřátí roztoku šestimocného telluru v kyselině chlorovodíkové ($3 - 12 \text{ mol dm}^{-3}$) na teplotu $80 - 100 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu $10 - 40 \text{ min}$ [38].

3.4.2. Elektrochemické generování

Jako alternativa chemického generování bylo navrženo tzv. elektrochemické generování hydridů (EC – HG), kdy je redukce analytu roztokem tetrahydridoboritanu nahrazena redukcí pomocí procházejícího proudu. Metodu EC – HG lze aplikovat pro As, Sb, Se, Sn, Ge, Bi, Te, studené páry rtuti a těkavé formy kadmia [35,46].

Elektrochemické generování probíhá v elektrochemické cele. Ta obsahuje katodový a anodový prostor, který je většinou oddělen polopropustnou membránou z Nafionu [46]. Katoda může být vyrobena z celé řady materiálů, například Pt, Au, Ag, Cd, Pb, uhlíku nebo z amalgámu [45]. Vhodný materiál se vybírá vždy podle stanovovaného prvku. Podle typu konstrukce cely se používají různé tvary elektrod, například folie, desky, dráty, vlákna nebo granule [35]. V současné době je preferována elektrochemická cela s minimálním vnitřním objemem [35].

K redukcí analytu se využívá průchodu elektrického proudu v prostředí velmi čisté minerální kyseliny. V prvním kroku dojde k redukcí analytu na katodě na oxidační stav (0). Následně dojde k vygenerování atomárního vodíku, který reaguje s vyredukovaným analytem a vzniká hydrid stanovovaného prvku. V poslední fázi je hydrid uvolněn z povrchu katody a převeden do plynné fáze.

Elektrochemické generování odstraňuje celou řadu již výše zmíněných nevýhod generování chemického [46]. Pro elektrochemické generování jsou potřeba pouze kyseliny, které lze získat ve velmi vysoké čistotě. EC – HG tak umožňuje dosáhnout

nižších mezí detekce v takových případech, kdy je limitujícím faktorem nízká čistota roztoku tetrahydridoboritanu [47].

3.4.3. Fotochemické generování

Fotochemické generování (UV – PVG) těkavých specií je poměrně nová, moderní a neustále se vyvíjející technika. Redukce analytu probíhá pomocí UV záření [33,48,49]. Nutná je přítomnost fotochemického činidla, čímž je obvykle organická kyselina s nízkou molekulovou hmotností. Mechanismus této reakce není dodnes zcela objasněn, ovšem v publikacích bylo popsáno několik teorií [33]. Jedna z hypotéz předpokládá fotolytický rozklad organické kyseliny. Vznikající volné radikály mohou redukovat stanovovaný analyt a vzniká těkavá specie (hydrid, karbonyl či alkyl derivát v závislosti na analytu a fotochemickém činidle), která je následně uvolněna z kapalně fáze do plynné fáze.

UV – PVG lze stejně jako předchozí typy generování použít pro všechny hydridotvorné prvky a rtuť [33]. Dále byly popsány metody pro generování některých přechodných kovů Cd, Fe, Co, Ni, Mo, Os a také nekovů, např. I, Br [33,34].

Hlavní součástí instrumentálního uspořádání UV – PVG je UV – fotoreaktor, který se skládá ze zdroje UV záření a reakční cívky, kterou proudí vzorek [50]. Nejčastějším zdrojem UV záření je rtuťová výbojka o různém vnitřním tlaku. Reakční cívka je obvykle obmotána kolem zdroje UV záření, ale může být také umístěna na povrch lampy jakýmkoliv jiným způsobem. Cívka musí být vyrobena z materiálu s dostatečnou propustností pro UV záření, například z teflonu nebo křemenného skla.

Podobně jako je tomu u elektrochemického generování, je u UV – PVG velkou výhodou absence redukčního činidla, coby častého zdroje kontaminací [33]. Díky nízkému obsahu vodíku je možné fotochemické generování snadno kombinovat se systémy využívající plazmové zdroje pro atomizaci či ionizaci vzorku. Převod analytu z kapalně do plynné fáze lze díky UV – PVG dosáhnout s poměrně vysokou účinností, čímž je možné dosáhnout velmi nízkých mezí detekce.

Velkou nevýhodou je nízká tolerance vůči interferencím, zejména od anorganických iontů (NO_3^- , Cl^- , a dalších) a stále nejasný mechanismus generování [51].

3.5. Možnosti atomizace těkavých specií

Aby mohlo být charakteristické záření pro každý prvek absorbováno, je potřeba převést hydridy analytu do formy nenabitých volných atomů s oxidačním číslem (0). Tento děj se označuje jako atomizace a dochází k němu v tzv. atomizátoru.

Atomizace hydridů není termický proces, nýbrž hydridy jsou atomizovány interakcí s vysoce energetickými radikály vodíku [29,52,53]. Kvalita jednotlivých atomizátorů je tedy dána schopností produkovat dostatečné množství těchto vodíkových radikálů. Ke dvěma nejdůležitějším parametrům charakterizujícím každý atomizátor patří citlivost atomizátoru a příspěvek atomizátoru k celkovému šumu měření. Významnou roli hraje atomizační teplota, rozměry atomizátoru a průtoky jednotlivých plynů, dále také účinnost atomizace nebo rychlost zániku volných atomů.

Samotný atomizátor by měl také splňovat několik základních kritérií [29]. V první řadě by mělo docházet ke konverzi analytu na volné atomy v maximální možné míře. V pozorované oblasti atomizátoru by nemělo docházet jednak k žádné reakci volných atomů, a jednak by zde neměly být přítomné žádné další interferující atomy. Doba setrvání volných atomů v atomizátoru by měla být dostatečně dlouhá. V neposlední řadě je důležité, aby manipulace s atomizátorem a jeho použití bylo pro uživatele jednoduché. Významnou roli také hrají nízké investiční a provozní náklady. Nicméně výběr vhodného typu atomizátoru vždy závisí spíše na kompromisu, neboť žádný dosud dostupný atomizátor nespĺňuje všechna výše zmíněná kritéria v plné míře.

Pro atomizaci těkavých specií ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií existuje několik základních druhů atomizátorů. Zřejmě nejpoužívanější je křemenný atomizátor (QTA) nebo také tzv. vyhříváný křemenný multiatomizátor (MMQTA), dále se také využívá difúzní plamen (DF) nebo plazmový atomizátor s dielektrickým bariérovým výbojem (DBD).

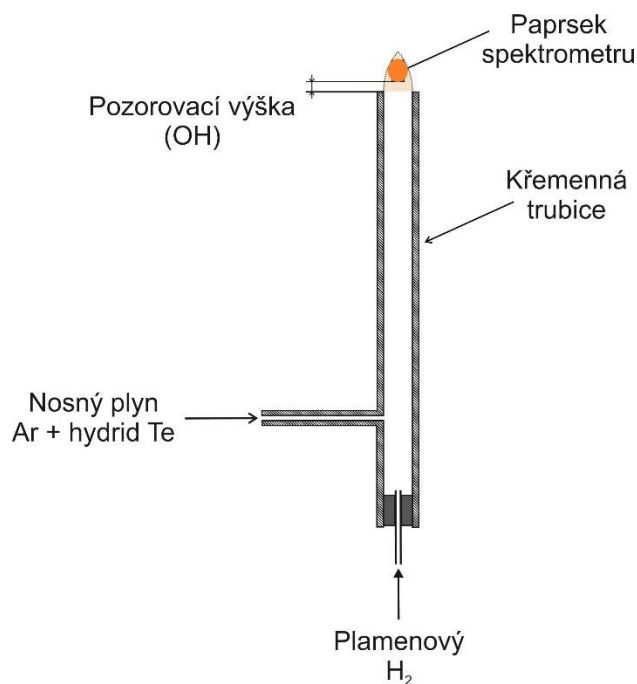
3.5.1. Difúzní plamen

Difúzní plamen (DF) má velmi jednoduchou konstrukci [54]. Je tvořen z vertikální křemenné trubice a z přírodního ramene, jímž je do atomizátoru přiváděn nosný plyn a vodík, vznikající z rozkladu NaBH_4 , a také příslušný hydrid stanovovaného analytu (Obr. 6.). Vodík slouží jako palivo pro difúzní plamen, jenž hoří na ústí trubice

v optické ose spektrometru. Vzdálenost od horní části trubice ke spodnímu okraji paprsku z primárního zdroje ze spektrometru je definovaná jako pozorovací výška (OH).

DF hoří díky reakci vodíku s kyslíkem, který do plamene difunduje z okolního vzduchu [29,55]. Rozložení teploty uvnitř DF je velice nehomogenní a teploty se pohybují asi od 150 °C do 1300 °C, přičemž nejvyšší teplotu má plamen na okrajích. Vytváří tak bariéru mezi okolním prostředím a prostorem uvnitř plamene, který má teplotu nejnižší. K atomizaci dochází díky interakcím příslušného hydridu s vodíkovými radikály vytvořenými ve vnější zóně plamene hořením vodíku s molekulárním kyslíkem.

Nevýhodou DF je jeho poměrně nízká citlivost kvůli krátké době setrvání volných atomů v optické dráze paprsku [29]. Citlivost DF je ovlivněna celkovým průtokem směsi plynů argonu a vodíku a také poměrem jednotlivých frakcí plynů ve směsi plynů. Oproti konvenčnímu QTA v DF prakticky nedochází k žádným nechtěným reakcím, a tedy zániku, volných atomů analytu. Robustnost tohoto atomizátoru je vynikající a navíc je jeho obsluha uživatelsky přívětivá. Oproti ostatním typům se jedná o atomizátor s poměrně lacinými pořizovacími a provozními náklady. Ve srovnání s konvenčním QTA má DF nižší citlivost, a tudíž je dosahováno podstatně vyšších mezí detekce. V praxi se DF dnes pro účely AAS už příliš nevyužívá, ale svoje výsadní postavení nachází v metodě AFS.



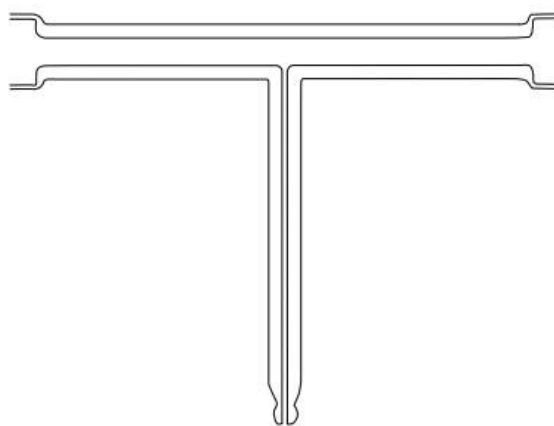
Obr. 6.: Schéma difúzního plamene (DF).

3.5.2. Křemenný atomizátor

Křemenný atomizátor je trubice obvykle ve tvaru písmene T, může však být i tvaru písmene L, vyrobená z křemenného skla [29]. Rameno je ve spektrometru uloženo v optické dráze paprsku, do jehož středu je centrálním ramenem přiváděna nosným plynem těkávací specíe. Křemenné atomizátory lze obecně rozdělit do dvou skupin. První je tzv. plamínek v křemenné trubici (FIT) a druhý představuje externě vyhřívaný křemenný atomizátor (EHQTA). Speciálním typem EHQTA je vyhřívaný křemenný multiatomizátor (MMQTA).

Pro atomizátor typu FIT bylo již popsáno několik konstrukcí [29,30]. Nejčastěji se však jedná o křemennou trubici ve tvaru písmene T. V přívodním ramenu je umístěna kapilára, kterou je přiváděn kyslík (obvykle do $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) do optické trubice atomizátoru. Na konci kapiláry pak vzniká téměř neviditelný kyslíko – vodíkový plamínek. K atomizaci analytu dochází díky reakci se vzniklými vodíkovými radikály v plamínku, který vzniká hořením vodíku pocházejícího z rozkladu NaBH_4 a kyslíku z kapiláry. Vzhledem k tomu, že FIT atomizátor není externě vyhříván, je teplota téměř v celém jeho rozsahu okolo $100 \text{ }^\circ\text{C}$.

Konvenční EHQTA tvoří optická trubice atomizátoru (Obr. 7.), která je vyhřívána na teplotu pohybující se od 700 °C do 1100 °C [29]. Ohřev je uskutečňován buď pomocí elektrického odporového zařízení, nebo plamenu acetylen – vzduch. Nosným plynem je obvykle argon. Atomizace analytu je opět vlivem vodíkových radikálů, jež vznikají z vodíku pocházejícího z rozkladu NaBH_4 . Kyslík zde není přiváděn speciální kapilárou, jako je tomu u FIT atomizátoru, nýbrž jeho dostačující množství je dodáváno z reagensů a plynů, které proudí do generátoru a v kterých je přítomen či rozpuštěn ve stopových množstvích.

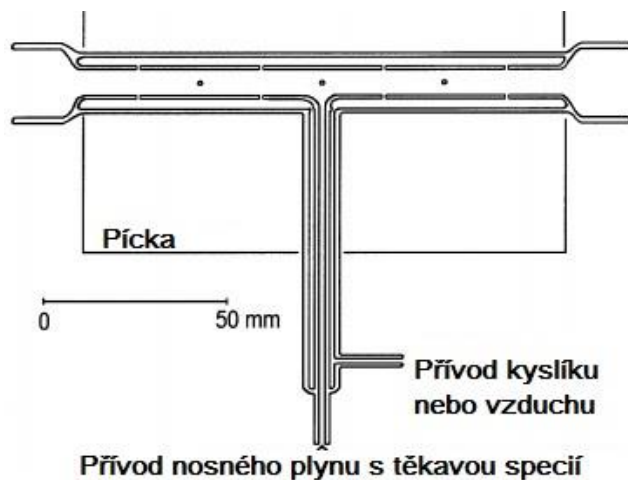


Obr. 7.: Schéma konvenčního externě vyhříváného křemenného atomizátoru.
Převzato z [30].

Díky stejnému mechanismu atomizace hydridu analytu jsou atomizátory typu FIT a EHQTA v podstatě velmi podobné. Konvenční EHQTA je hojně využívaným atomizátorem hydridů i v komerčních laboratořích po celém světě [29]. Nevýhodou těchto typů atomizátorů je relativně nízká odolnost vůči interferencím v plynné fázi a často neuspokojivý lineárně dynamický rozsah kalibrační závislosti. Nicméně konvenční EHQTA poskytují relativně nízké meze detekce.

Speciálním typem křemenného atomizátoru je tzv. multiatomizátor (MMQTA) [56–58]. Jedná se o externě vyhřívanou trubici ve tvaru písmene T zkonstruovanou z křemenného skla, do které je přívodním ramenem nosným plynem vháněna příslušná těkavá specie analytu (Obr. 8.). Konstrukčně je velmi podobný EHQTA, ovšem optické rameno MMQTA má dvojitou stěnu. Vnitřní stěna obsahuje několik rovnoměrně rozmístěných malých otvorů (1 – 2 mm), kterými se zavádí vzduch nebo kyslík přímo do vnitřní optické trubice atomizátoru. U těchto otvorů vznikají reakce kyslíku s přebytkem

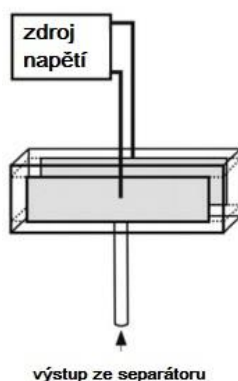
vodíku vodíkové radikály, které vyplňují celé optické rameno atomizátoru. Díky této konstrukci došlo k odstranění problémů souvisejících s úzkým lineárně dynamickým rozsahem kalibrační závislosti, k významnému potlačení interferencí v plynné fázi a ke zvýšení citlivosti MMQTA oproti konvenčními QTA.



Obr. 8.: Externě vyhřívaný křemenný multiatomizátor. Převzato z [58].

3.5.3. Plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou

Základem DBD atomizátoru jsou dvě elektrody, které jsou odděleny nejméně jednou dielektrickou bariérou, kterou obvykle tvoří skleněná či křemenná sklíčka [59–61]. Do atomizátoru přivádí nosný plyn těkavou specií analytu přímo ze separátoru fází (Obr. 9.). Na elektrody je vloženo vysoké střídavé napětí, čímž dojde k vytvoření netermálního plazmatu. Tzn., že dojde k tvorbě elektronů o vysoké kinetické energii, které se srážejí s molekulami nosného plynu, čímž se následně vytvářejí i vodíkové radikály, jež atomizují analyt.



Obr. 9.: Schéma plazmového atomizátoru s dielektrickou bariérou. Převzato z [59].

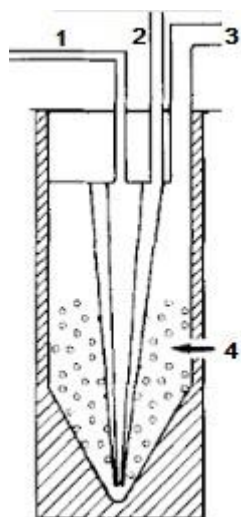
Výhodou DBD oproti ostatním typům atomizátorů je jeho pracovní teplota, která je podstatně nižší než u MMQTA i DF [59]. Nízká spotřeba energie pro jeho provoz slibuje jeho budoucí použití pro terénní měření či pro konstrukce miniaturních laboratorních čipů [61].

3.6. Experimentální uspořádání chemického generování těkavých specií

Metody generování těkavých specií lze rozdělit do několika skupin. Generování může být provedeno buď v režimu přímého přenosu či v režimu kolekce. Metody přímého přenosu lze dále rozdělit na dávkové uspořádání či průtokové uspořádání. Průtokové uspořádání lze rozlišit podle způsobu dávkování vzorku do generátoru na kontinuální průtokovou analýzu (CFA) nebo na injekční průtokovou analýzu (FIA).

3.6.1. Dávkové uspořádání

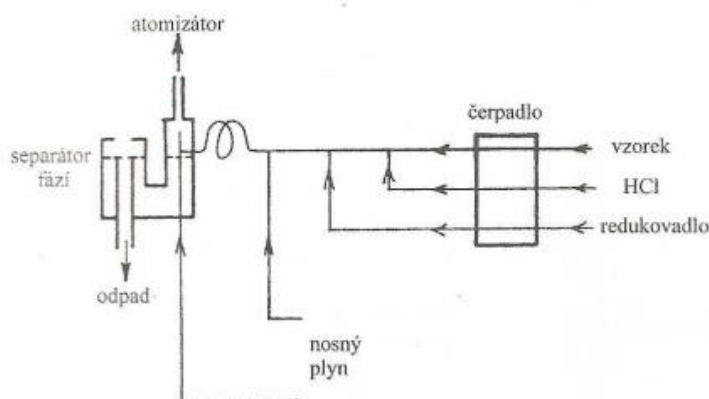
Dávkové uspořádání generátoru spočívá v nádobce, která představuje separátor fází a zároveň i generátor těkavých specií [22]. Analyt je přítomen v reakčním médiu, kterým bývá zpravidla kyselina, a je umístěn na dno generátoru. Poté je do nádoby přidáno redukční činidlo, obvykle rychle stříkačkou. Uvolněný hydrid analytu je dále unášen nosným plynem do atomizátoru. Výsledný záznam je ve formě píku, u kterého se vyhodnocuje výška nebo plocha. Schéma dávkového uspořádání je zobrazeno na Obr. 10.



Obr. 10.: Schéma dávkového uspořádání. 1 – nosný plyn, 2 – přívod redukčního činidla, 3 – výstup k atomizátoru, 4 – vzorek v reakčním médiu. Převzato a upraveno z [13].

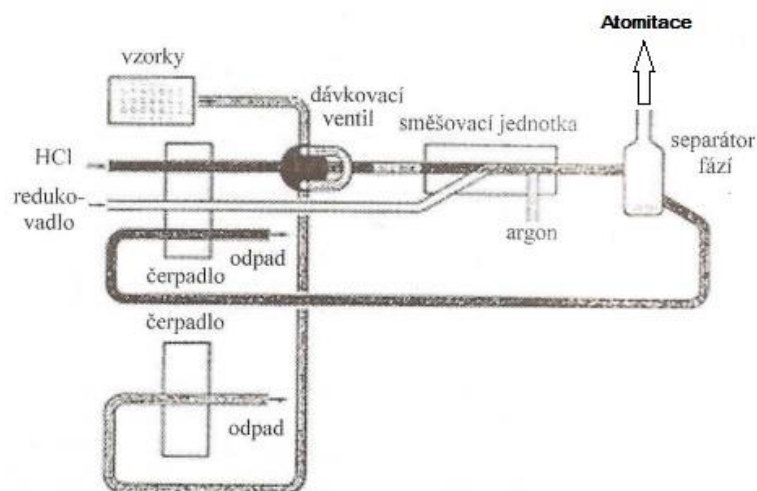
3.6.2. Průtokové uspořádání

Tento systém uspořádání se od dávkového liší přítomností průtokového systému s vícekanálovým peristaltickým čerpadlem [22,62]. Při užití kontinuální průtokové analýzy (CFA) je konstantní tok vzorku nebo slepého pokusu s vhodným reakčním médiem – kyselinou míchán v reakční cívce s kontinuálním tokem redukčního činidla (Obr. 11.). Výsledná reakční směs je nosným plynem unášena do separátoru fází, kde dojde k oddělení příslušné těkavé specíe od zbylé kapalné fáze. Odtud je těkavá specíe analytu transportována do atomizátoru a zbylá kapalná směs pokračuje do odpadu. Vyhodnocuje se výška ustáleného signálu.



Obr. 11.: Schéma průtokové kontinuální analýzy. Převzato z [22].

Uspořádání typu průtokové injekční analýzy (FIA) je CFA velmi podobné. U FIA je konstantní tok vzorku nahrazen konstantním tokem nosiče, kterým je obvykle kyselina. Do proudu nosiče je dávkován přes dávkovací ventil definovaný objem vzorku připraveného v nosiči (Obr. 12.). Dál vzorek pokračuje do generátoru a separátoru fází obdobně jako u CFA. Výsledný záznam je ve formě píku, u kterého se vyhodnocuje výška nebo plocha.



Obr. 12.: Schéma průtokové injekční analýzy. Převzato a upraveno z [22].

3.6.3. Kolekční uspořádání

Principem kolekčního uspořádání je zachycení a prekoncentrace těkavé specie po vygenerování v tzv. kolekčním zařízení [62]. Odtud je po ukončení generování těkavá specie rychle uvolněna a vedena do atomizátoru. Nejčastějším způsobem kolekce je kolekce vymrazováním [63], či in – situ kolekce přímo v atomizátoru, kterým může být grafitová kyveta v ETA – AAS, EHQA, multiatomizátor či DBD atomizátor [64–66].

4. Experimentální část

4.1. Použité chemikálie

1000 ± 2 mg dm⁻³ standard Te v 20% (v/v) HCl (Analytika spol. s.r.o., Česká republika), 1000 mg dm⁻³ standard Te v 1 mol dm⁻³ HNO₃ (BDH, Velká Británie), 37% HCl (p.a., Merck Millipore, Německo), 65% HNO₃ (p.p., Lach – Ner, Česká republika), KOH (p.a., pevný, Lach – Ner, Česká republika), NaBH₄ (pevný, 98%, Sigma – Aldrich, Německo), deionizovaná voda (Ultrapur Watrex, ČR), argon (99,996 %, SIAD, Česká republika), vodík (99,95 %, SIAD, Česká republika), kyslík (99,998 %, SIAD, Česká republika).

4.2. Atomový absorpční spektrometr

Veškeré experimenty uskutečněné v rámci této diplomové práce byly provedeny na atomovém absorpčním spektrometru s kontinuálním zdrojem záření a vysokým rozlišením ContrAA 300 od firmy Analytik Jena AG (Německo). Zdrojem záření je xenonová výbojka s krátkým obloukem.

4.3. Použitá aparatura

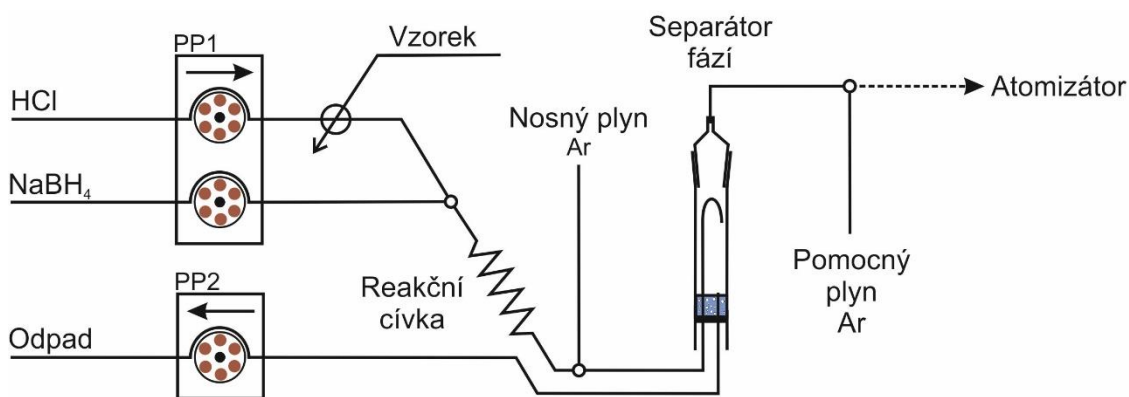
Pro čerpání reagensů byla použita peristaltická dvanáctiválcová čerpadla se čtyřmi kanály Reglo Digital (ISMATEC, Švýcarsko) a teflonové hadičky (Vici Jour, Švýcarsko) o vnitřním průměru 1 mm. Dále byly použity ve spojení s peristaltickým čerpadlem tygonové hadičky (ISMATEC, Švýcarsko), pro nosič HCl o vnitřním průměru 1,02 mm, pro redukční činidlo NaBH₄ 0,51 mm a pro odtah odpadu o vnitřním průměru 2,79 mm. Pro dávkování vzorku byl použit šesticestný dávkovací ventil V – 451 (IDEX Health and Science, USA), který byl opatřen dávkovací smyčkou o objemu 0,94 cm³ tvořenou teflonovou hadičkou o vnitřním průměru 1 mm.

Pro vodík byl použit model regulátoru hmotnostního průtoku FMA – 2618A (Omega Engineering inc., USA) s rozsahem průtoků od 2 do 200 cm³ min⁻¹, pro argon byl použit také model FMA – 2618A (Omega Engineering inc., USA) s rozsahem od 2 do 200 cm³ min⁻¹. Pro zavádění vzduchu do MMQTA byl využit regulátor hmotnostního průtoku 32907 – 55 (Omega Engineering inc., USA), v případě kyslíku se jednalo o model FMA – A2401 (Omega Engineering inc., USA) s rozsahem od 0,5 do 50 cm³ min⁻¹.

Při experimentech využívající MMQTA jako atomizátor byla použita odporově vyhřívaná píčka, která byla napojena na teplotní kontrolér (CN63100 – R1 – R2 – AL, Omega Engineering, USA) s termočlánkem typu K (Omega Engineering, USA).

4.3.1. Generátor hydridů

Chemické generování hydridu telluru byl provedeno v režimu průtokové injekční analýzy (FIA). Schéma generátoru je zobrazeno na Obr. 13. [67]. Reakční médium, které představuje roztok HCl, bylo ze zásobní láhve čerpáno peristaltickým čerpadlem průtokovou rychlostí $4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ až k šesticestnému dávkovacímu ventilu s dávkovací smyčkou o objemu $0,94 \text{ cm}^3$. Příslušný objem vzorku, připraveného vždy v HCl o stejné koncentraci jako reakční médium, byl dávkován do proudu reakčního média. Vzorek pokračoval dále do reakční cívky, do níž bylo přiváděno pomocí peristaltického čerpadla redukční činidlo NaBH_4 průtokovou rychlostí $1,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Nosný plyn argon, zapojený před separátorem fází, unášel směs z reakční cívky do separátoru fází.



Obr. 13.: Schéma generování hydridu telluru.

Pro oddělení plynné a kapalné fáze byl použit skleněný separátor fází s nuceným odtahem o vnitřním objemu 3 cm^3 . Dno separátoru bylo tvořeno gumovým výřezem, ve kterém byly dva otvory pro hadičku přivádějící reakční směs a pro hadičku, kterou byla kapalná fáze odváděna pomocí peristaltického čerpadla do odpadu. Nahoře byl separátor opatřen víčkem se zábrusem, na které byla napojena teflonová hadička o vnitřním průměru $1,6 \text{ mm}$ vedoucí nosný plyn s vygenerovaným hydridem do atomizátoru. Na Obr. 14. je zobrazen použitý separátor fází.



Obr. 14.: Fotografie separátoru fází. 1 – výstup ze separátoru fází do atomizátoru, 2 – odtah kapalně fáze do odpadu, 3 – přívod reakční směsi se vzorkem z reakční cívky.

Veškeré hadičky, kromě čerpacích, byly vyrobeny z teflonu o vnitřním průměru 1 mm. V některých experimentech byl argon připojen i za separátor fází, jako pomocný plyn, aby byl dodržen konstantní průtok plynů do atomizátoru během prováděných experimentů.

4.3.2. Atomizátory

Pro atomizaci hydridu telluru byly použity tři typy atomizátorů – difúzní plamen (DF), vyhřívaný křemenný multiatomizátor (MMQTA) a plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou (DBD). Obrázky všech atomizátorů s popisem principu atomizace jsou uvedeny v kapitole 3.5.

Schéma DF je zobrazeno na Obr. 6. Atomizátor je tvořen křemennou trubicí o délce 10 cm s vnitřním průměrem 6 mm a postranním přívodem o délce 3 cm s vnitřním průměrem 2 mm. Tímto přívodem byl do DF zaváděn hydrid telluru pomocí nosného plynu argonu. Spodním koncem vertikální trubice byl pomocí teflonové hadičky přiváděn proud vodíku, který sloužil jako palivo pro plamen. DF byl umístěn do osy spektrometru tak, aby střed paprsku přístroje procházel vertikální osu atomizátoru. Vzdálenost horního

okraje vertikální trubice atomizátoru k spodnímu okraji paprsku je definována jako pozorovací výška (OH).

Schéma MMQTA je zobrazeno na Obr. 8. Vnitřní perforovaná trubice obsahuje 14 pravidelně rozmístěných otvorů o vnitřním průměru přibližně 0,5 mm. Délka optického ramene je 13 cm s vnitřním průměrem 6 mm. Délka vnější trubice i s rozšířenými konci byla 16 cm. Přívodním ramenem o délce 9 cm byl do MMQTA přiváděn nosným plynem argonem hydrid telluru. Postranním vstupním ramenem byl mezi vnější a vnitřní trubici přiváděn vzduch nebo kyslík. Optické rameno MMQTA bylo umístěno do osy spektrometru tak, aby docházelo k co nejnižšímu poklesu měřené energie záření spektrometru vlivem odrazů na stěnách atomizátoru. Celkem byly testovány dva různé kusy multiatomizátorů, označeny kódem MH018 a MH008.

Schéma DBD je zobrazeno na Obr. 9. Optické rameno DBD atomizátoru je obdélníkového průřezu a je ohraničeno dvěma křemennými sklíčky, která jsou nahoře a dole k sobě spojena/stavena křemennými hranolky. Rozměry vnitřního prostoru DBD atomizátoru činí 7,5 cm na délku, 7 mm na výšku a 3 mm na šířku. Do optického ramene je pomocí přívodního křemenného ramene o délce 3 cm a s vnitřním průměrem 2 mm přiváděn nosný plyn s hydridem telluru. K měděným elektrodám o rozměru 5 cm x 0,5 cm a tloušťce 0,15 mm, které pevně přiléhají z vnějších stran obou křemenných sklíček, je připojen vysokonapěťový zdroj. Pro potlačení parazitických výbojů na vnější straně DBD atomizátoru jsou elektrody z vnější strany pokryty vrstvou epoxidové pryskyřice. Tato konstrukce DBD atomizátoru je umístěna v plastovém rámečku, ke kterému je také přichycen ventilátor (nejsou zobrazeny na Obr. 9.), který chrání DBD před případným přehřátím. Výboj v DBD atomizátoru byl buzen pomocí zdroje zkonstruovaného firmou Lifetech, s r. o., sestávajícího se z generátoru budicího napětí a vysokonapěťového transformátoru. Generátor budicího napětí umožňuje regulaci výkonu až do cca 35 W a kmitočtu budicího napětí vysokonapěťového transformátoru v úzkém intervalu cca +/- 2 kHz v oblasti okolo 28 kHz. Napájení obou elektrod DBD atomizátoru z vysokonapěťového transformátoru je realizováno střídavým napětím s polaritou napětí na elektrodách vzájemně posunutou o polovinu periody. Elektrody DBD atomizátoru jsou tedy buzeny napětím se vzájemně opačnou polaritou. Tím se dosáhne přibližně dvojnásobné intenzity elektrického pole ve výbojové komůrce ve srovnání se systémem s jednou uzemněnou elektrodou. Tato konstrukce napájecího zdroje i DBD atomizátoru

je chráněna užitným vzorem [68]. Poloha DBD atomizátoru v optické ose spektrometru byla nastavena podobným způsobem jako v případě MMQTA.

4.4. Postup měření

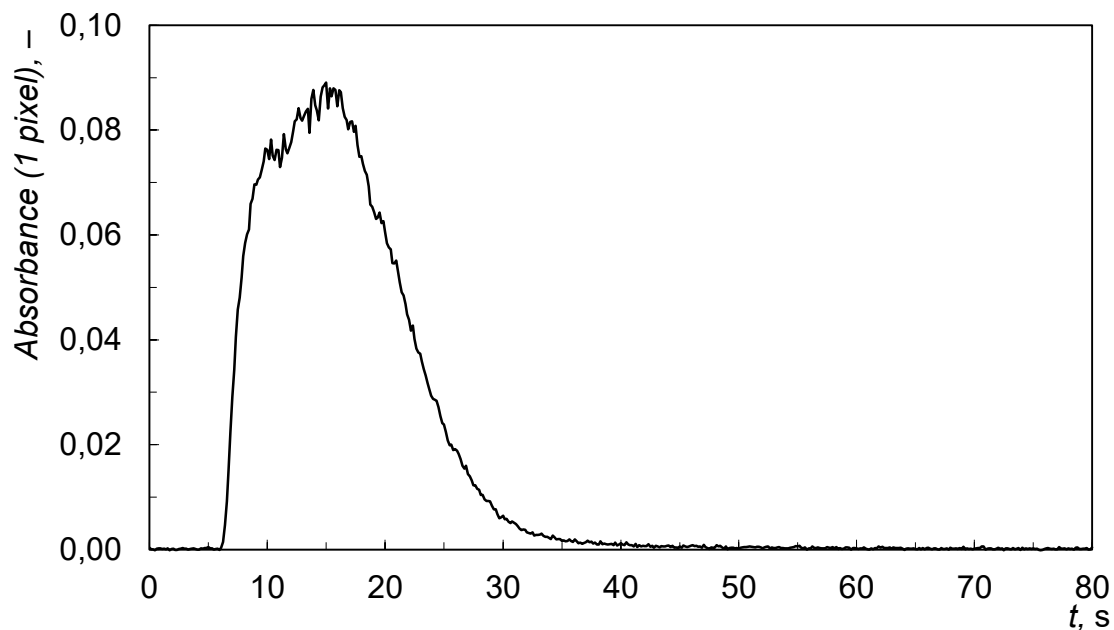
Většina měření byla provedena v režimu přímého přenosu, tj. vygenerovaný hydrid telluru byl ihned zaváděn z generátoru do příslušného atomizátoru. Základní nastavené parametry pro detekci signálu telluru přístrojem ContraAA 300 jsou uvedeny v Tab. 1.

Tab. 1.: Základní parametry metody pro měření HG – AAS telluru.

Vlnová délka	Doba záznamu	Spektrální rozsah
(nm)	(s)	(pixel)
214,281	80	200

Na začátku každého měřicího dne byla zkontrolována optimální poloha atomizátoru vůči paprsku přístroje. Následně byl zapnut argon do generátoru a také byly případně zapnuty další používané plyny – vodík pro DF, kyslík nebo vzduch v případě MMQTA. Poté byla uvedena do chodu obě peristaltická čerpadla pro reagentie. Dále došlo v případě DF k zapálení plamenu, při použití MMQTA byla zapnuta pírka pro vyhřívání atomizátoru a u DBD atomizátoru bylo nastaveno napětí a procházející proud. Po přibližně 15 – ti minutovém ustálení byl injekční stříkačkou natažen vzorek do dávkovací smyčky a v softwaru přístroje ASpect CS 2.1.2.0 bylo spuštěno měření. Systém automaticky nastavil základní linii a vzorek byl dávkován přibližně po 5 vteřinách od spuštění čtení. K ukončení došlo automaticky po uplynutí nastavené doby měření.

Ukázkový záznam pro režim přímého přenosu s DF jako atomizátorem je zobrazen na Obr. 15.



Obr. 15.: Ukázkový záznam měření s DF jako atomizátorem. $c(\text{Te}) = 200 \mu\text{g dm}^{-3}$; $F(\text{nosný Ar}) = 200 \text{ cm}^{-3} \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 0 \text{ mm}$; nosič: $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$, redukční činidlo: $c(\text{NaBH}_4) = 2 \%$ (m/v) v 0,4% KOH.

V některých měřeních byl využit i režim kolekce, kdy byl vygenerovaný hydrid nejprve zachycen v DBD atomizátoru a následně byl uvolněn a atomizován. Měření v kolekčním režimu byla provedena bez křemenné kapiláry, kdy byl kyslík přidáván regulátorem hmotnostního průtoku do nosného plynu, i s kapilárou, jejíž konec ústil do T – spojení přívodního a optického ramene DBD atomizátoru. Nosný plyn argon spolu s hydridem telluru byly přiváděny skrz jeho přívodní rameno pomocí teflonové hadičky umístěné koncentricky kolem kapiláry do DBD atomizátoru. K zachycení analytu na křemenném skle vnitřního povrchu DBD atomizátoru docházelo při regulovaném průtoku kyslíku přidávaného kapilárou do DBD atomizátoru. K okamžitému uvolnění analytu stačilo přívod kyslíku vypnout. Pomocí trojcestného ventilu umístěného za regulátor průtoku kyslíku bylo realizováno přepnutí mezi zaváděním kyslíku nebo jeho vypnutím. V režimu kolekce byl záznam měření prodloužen na 160 s. Během prvních 80 s byl sledován případný průnikový signál analytu, který nebyl účinně zachycen. Po uplynutí této doby byl vypnut přívod kyslíku do kapiláry a byl registrován volatilizační signál analytu. Po celou dobu kolekční procedury bylo spuštěno generování, a tedy významná frakce vodíku z rozkladu tetrahydridoboritanu byla přítomna v nosném plynu.

Každý měřicí den byly kromě zkoumaných parametrů pro jednotlivé závislosti zobrazených v příslušných grafech průběžně měřeny i podmínky s tzv. referenčními parametry, aby byla kontrolována stabilita analytické citlivosti po celý den.

4.5. Zpracování naměřených dat

4.5.1. Zpracování signálu a software

Výsledkem měření je absorbance v podobě píku zaznamenaného v určitém časovém úseku. Výsledná data ze spektrometru, ve formátu 200 pixelů x 512 hodnot, byla automaticky exportována z programu ASpect CS 2.1.2.0. a uložena do souhrnného souboru s výsledky v počítači. Z tohoto souboru byly vždy zkopírovány všechny hodnoty do programu Microsoft® Excel 2010 (Microsoft Corporation, USA). Pomocí vzorců a grafu ve vyhotoveném integračním souboru programu Excel, byla pro každé měření ručně nastavena základní linie a vypočtena plocha píku. Vyhodnocení veškerých dat proběhlo na základě průměru plochy píku pro 1 pixel, 3 pixely, 5 pixelů, 7 pixelů, 9 pixelů, 11 pixelů, 13 pixelů a 15 pixelů, které pokrývají různě velkou část absorpční čáry analytu. Veškeré hodnoty použity v grafech odpovídají průměru plochy píku pro 3 pixely.

4.5.2. Statistické zpracování výsledků

Výsledky prezentovány v této diplomové práci jsou vždy ve formátu průměr $\bar{x} \pm$ směrodatná odchylka. V rámci grafického zpracování jednotlivé body zobrazují průměrnou hodnotu plochy píku, obvykle nejméně ze čtyř opakovaných měření. Směrodatné odchylky jsou v grafech zobrazeny jako chybové úsečky.

Aritmetický průměr je dán vztahem:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (4.1)$$

kde n představuje počet provedených měření a x_i je stanovovaná hodnota naměřená v i – tém pořadí.

Směrodatná odchylka byla vypočítána dle následujícího vztahu:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (4.2.)$$

kde n představuje počet provedených měření a x_i je hodnota naměřená v i – tém pořadí.

Dále byly využívány vzorce pro výpočet meze detekce (LOD) a meze kvantifikace (LOQ). Mez detekce je koncentrace analytu, při níž je odezva přístroje statisticky významná v porovnání se signálem šumu. LOD lze stanovit pomocí následujícího vzorce:

$$LOD = \frac{3 s_B}{k} \quad (4.3.)$$

kde s_B je směrodatná odchylka slepého pokusu a m je rovno směrnici kalibrační přímky.

Mez kvantifikace je minimální hodnota koncentrace analytu, kterou lze ještě za daných podmínek stanovit. LOQ je možné získat pomocí následující vzorce:

$$LOQ = \frac{10 s_B}{k} \quad (4.4)$$

kde s_B je opět směrodatná odchylka slepého pokusu a m je rovno směrnici kalibrační přímky.

Opakovatelnost (RSD), kterou představuje relativní směrodatná odchylka, určuje preciznost měření metody za stálých podmínek a je dána následujícím vztahem:

$$RSD (\%) = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \quad (4.5.)$$

kde s je směrodatná odchylka a \bar{x} je aritmetický průměr.

5. Výsledky a diskuze

V následující kapitole jsou popsány výsledky provedených experimentů vedoucích k optimalizaci podmínek generování hydridu telluru a následně podmínek jeho atomizace v DF, MMQTA a DBD.

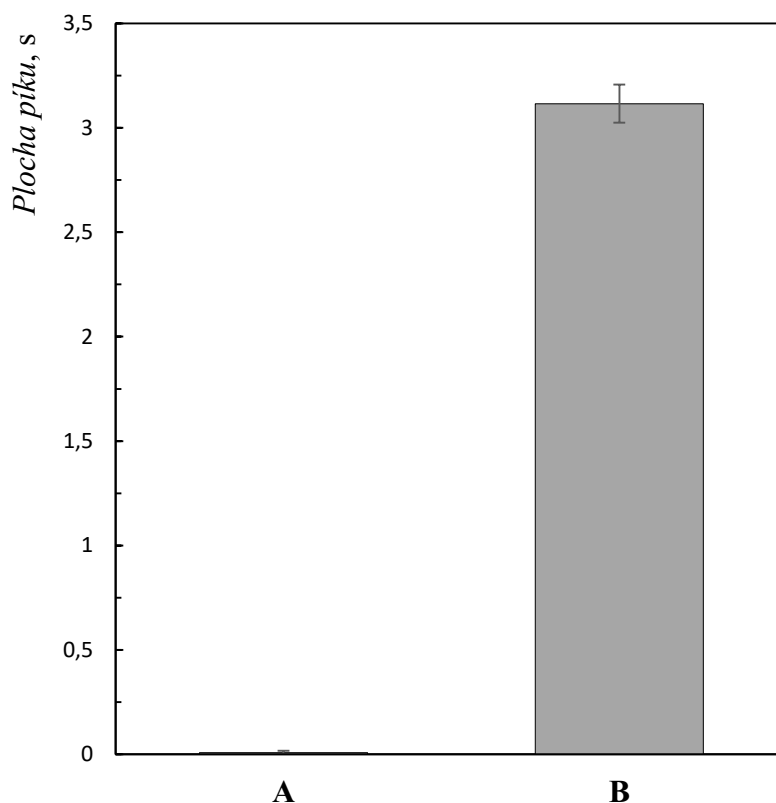
5.1. Optimalizace podmínek chemického generování hydridu Te

Pro optimalizaci podmínek generování hydridu telluru byl použit DF jako atomizátor vzhledem k jeho vysoké robustnosti. Nejprve byly pro HG testovány dva různé zásobní roztoky standardu Te s ohledem na oxidační stav Te a byl ověřen jednoduchý způsob předredukce. Zkoumanými parametry generování byly koncentrace kyseliny HCl jako reakčního média a koncentrace NaBH₄. Také byl optimalizován objem reakční cívky. Průtokové rychlosti kyseliny HCl (4 cm³ min⁻¹) a NaBH₄ (1,2 cm³ min⁻¹) byly po celou dobu konstantní. Na závěr byla optimalizována průtoková rychlost nosného plynu.

5.1.1. Předredukce Te

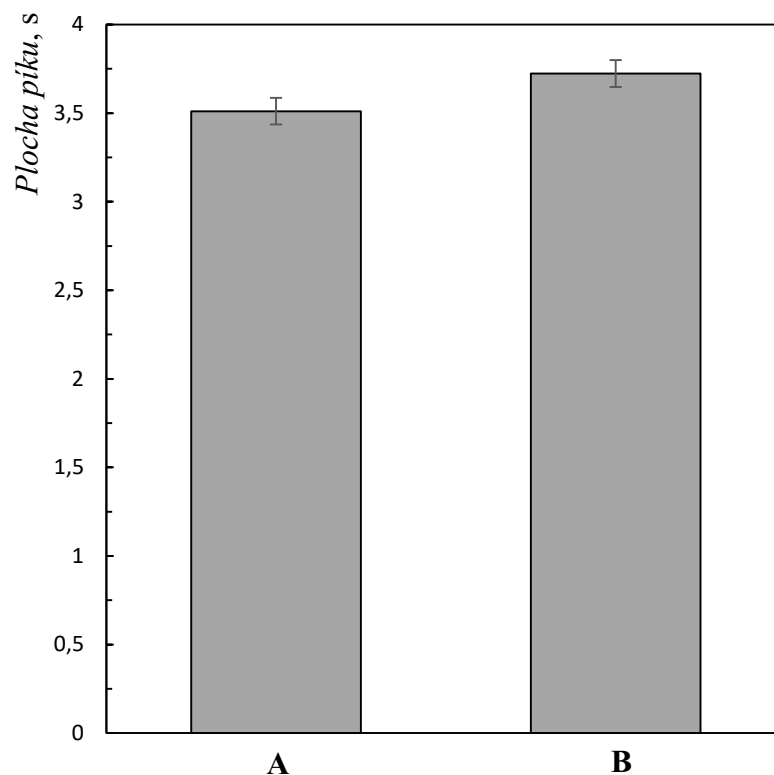
Při použití metody chemického generování je nutné, aby byl tellur ve standardu/vzorku přítomen v oxidačním stavu (+IV). Pouze z oxidačního stavu (+IV) lze generovat plynný tellurovodík [38]. Pro generování i z oxidačního stavu (+VI) je třeba zařadit krok tzv. předredukce, během níž dochází k redukci telluru z oxidačního stavu (+VI) na oxidační stav (+IV).

V prvním kroku předredukce bylo 0,1 cm³ standardního roztoku telluru (BDH) v oxidačním stavu (+VI) pipetováno spolu s 3 cm³ kyseliny HCl o koncentraci 6 mol dm⁻³ do zkumavky o celkovém objemu 15 cm³ [38]. Zkumavka byla umístěna na 1 hodinu do termobloku, který byl vyhřátý na 95 °C. Poté byla zkumavka doplněna do objemu 10 cm³ kyselinou HCl o koncentraci 6 mol dm⁻³. Obr. 16. zobrazuje srovnání signálu nepředredukovaného a předredukovaného standardu Te (BDH). Z grafu je jasné patrné, že bez předredukce tento standard neposkytuje žádný signál, čili tellur je výhradně v oxidačním stavu (+VI) a předredukce je vždy nutná před HG.



Obr. 16.: A – signál nepředredukováného standardu Te (+VI), B – signál předredukováného standardu Te (+VI). $c(\text{Te}) = 200 \mu\text{g dm}^{-3}$; redukční činidlo: $c(\text{NaBH}_4) = 2 \%$ (m/v) v 0,4% KOH; $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$; $V(\text{reakční cívka}) = 0,08 \text{ cm}^3$.

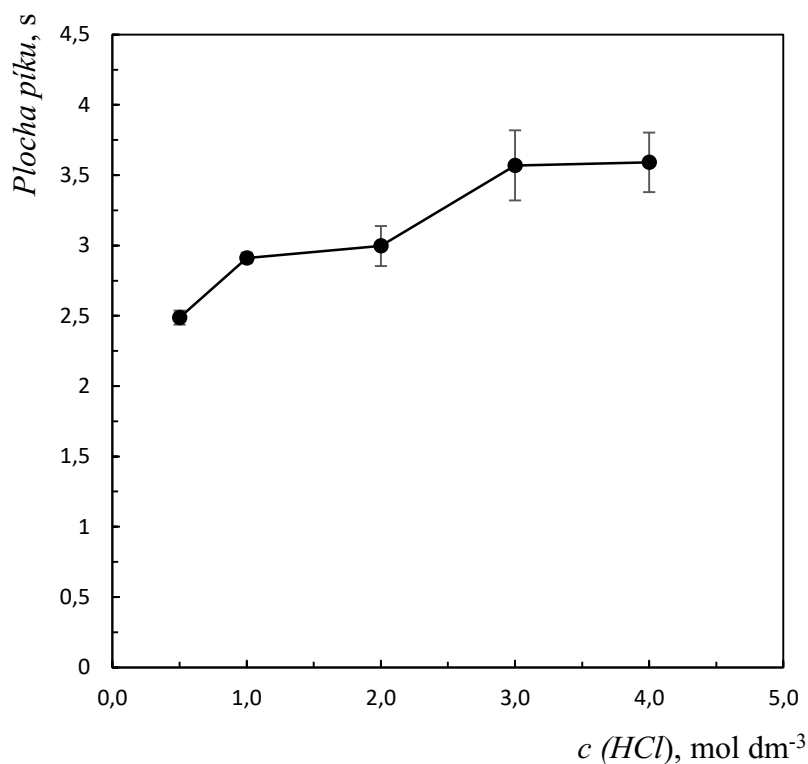
Aby byla procedura přípravy standardu pro následující experimenty jednodušší, byl zakoupen jiný standard Te (Analytika), u kterého byl předpokládán oxidační stav (+IV). Podobným experimentem (Obr. 17.) jako v předchozím případě bylo ověřeno, že signály po předredukci pro standard BDH a bez předredukce pro standard Analytika jsou téměř totožné, čili Te byl skutečně ve standardu od firmy Analytika v oxidačním stavu (+IV). Tento standard byl nadále používán ve všech následujících experimentech a předredukce nebyla prováděna. Stabilita tohoto zásobního roztoku ($1000 \mu\text{g cm}^{-3}$), ale i připravovaných mezistandardů ($10 \mu\text{g cm}^{-3}$), byla pravidelně ověřována a byla vynikající, neboť v průběhu práce nebyla pozorována žádná oxidace.



Obr. 17.: A – signál předredukovaného standardu Te (BDH), B – signál nepředredukovaného standardu Te (Analytika). $c(\text{Te}) = 200 \mu\text{g dm}^{-3}$; redukční činidlo: $c(\text{NaBH}_4) = 2 \%$ (m/v) v 0,4% KOH; $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$; $V(\text{reakční cívka}) = 0,08 \text{ cm}^3$.

5.1.2. Optimalizace koncentrace kyseliny chlorovodíkové

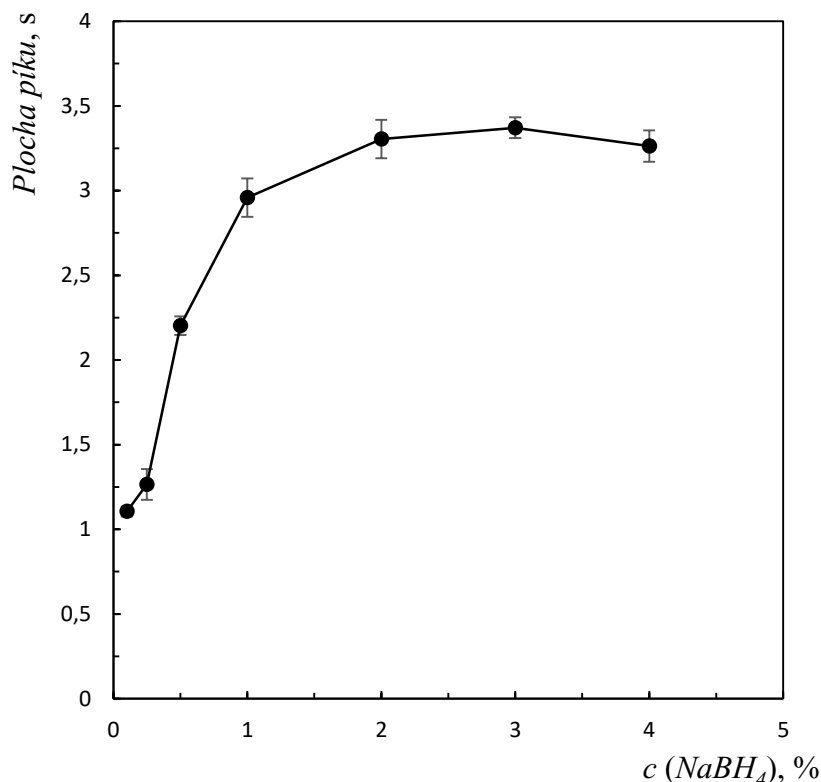
Závislost plochy píku na koncentraci kyseliny HCl jakožto reakčního média je zobrazena na Obr. 18. Z této závislosti je patrné, že pro koncentraci HCl vyšší než 3 mol dm^{-3} křivka nedosahuje výrazné změny. Z tohoto důvodu byla pro všechny následující experimenty vybrána HCl o koncentraci 3 mol dm^{-3} .



Obr. 18.: Závislost plochy píku na koncentraci kyseliny chlorovodíkové.
 $c(\text{Te}) = 200 \mu\text{g dm}^{-3}$; redukční činidlo: $c(\text{NaBH}_4) = 2 \%$ (m/v) v 0,4% KOH.
 Podmínky pro DF: $F(\text{nosný Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2 \text{ plamen}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
 $\text{OH} = 0 \text{ mm}$; $V(\text{reakční cívka}) = 0,08 \text{ cm}^3$.

5.1.3. Optimalizace koncentrace tetrahydridoboritanu

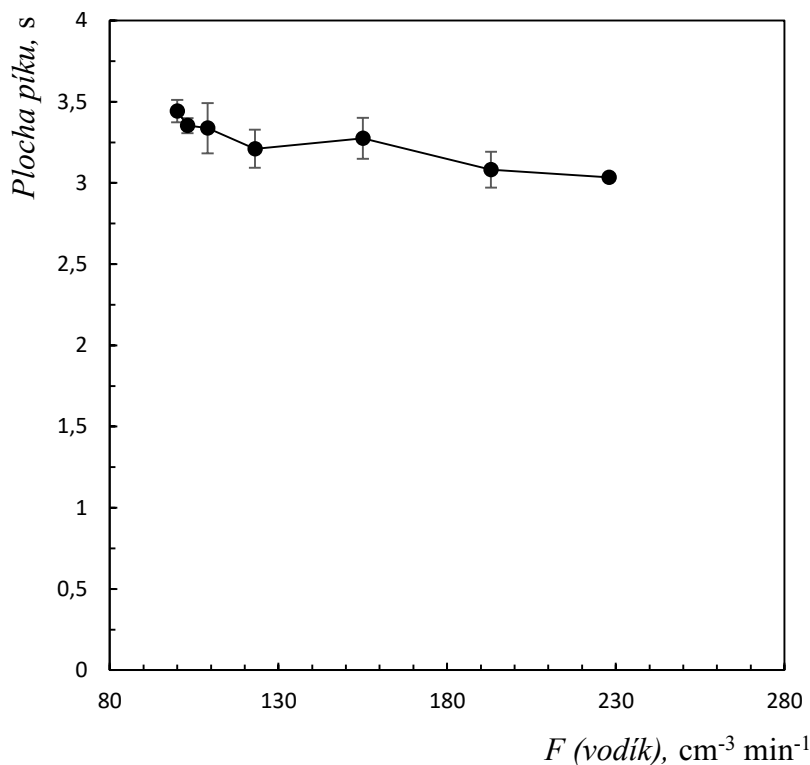
Závislost plochy píku na koncentraci (m/v) tetrahydridoboritanu sodného zobrazuje Obr. 19. Všechny roztoky tetrahydridoboritanu byly z důvodu lepší stability připraveny v 0,4% KOH.



Obr. 19.: Závislost plochy píku na koncentraci (m/v) tetrahydridoboritanu sodného.
 $c(\text{Te}) = 200 \mu\text{g dm}^{-3}$; nosič: $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$.
 Podmínky pro DF: $F(\text{nosný Ar}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2 \text{ plamen}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
 $\text{OH} = 0 \text{ mm}$; $V(\text{reakční cívka}) = 0,08 \text{ cm}^3$.

Současně bylo volumetricky měřeno i množství vodíku, které vzniká z rozkladu NaBH_4 . Na ústí separátoru byl připojen bublinkový průtokoměr a měření bylo provedeno s nosným argonem do generátoru ($100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Hodnota průtoku vodíku byla získána odečtením od měřeného celkového průtoku plynů. Např. pro 1% NaBH_4 činilo množství vznikajícího vodíku $27 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a pro 2% NaBH_4 to bylo přibližně $55 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Z Obr. 19. je patrné, že pro roztoky obsahující více než 2% NaBH_4 již nedochází ke zvýšení citlivosti. Rostoucí množství vznikajícího vodíku při měření závislosti na Obr. 19. by však mohlo způsobovat změny atomizačních podmínek v DF. Proto byl imitován stav, kdy byl pro generování použit 2% NaBH_4 v 0,4% KOH , ale pomocí regulátoru hmotnostního průtoku vodíku byl zvyšován či snižován průtok vodíku do plamene podle volumetricky změřeného množství vznikajícího vodíku pro různé koncentrace NaBH_4 . Na Obr. 20. je zobrazena závislost plochy na celkovém průtoku vodíku do DF. Z grafu je patrné, že atomizace a výsledná citlivost měření není závažně

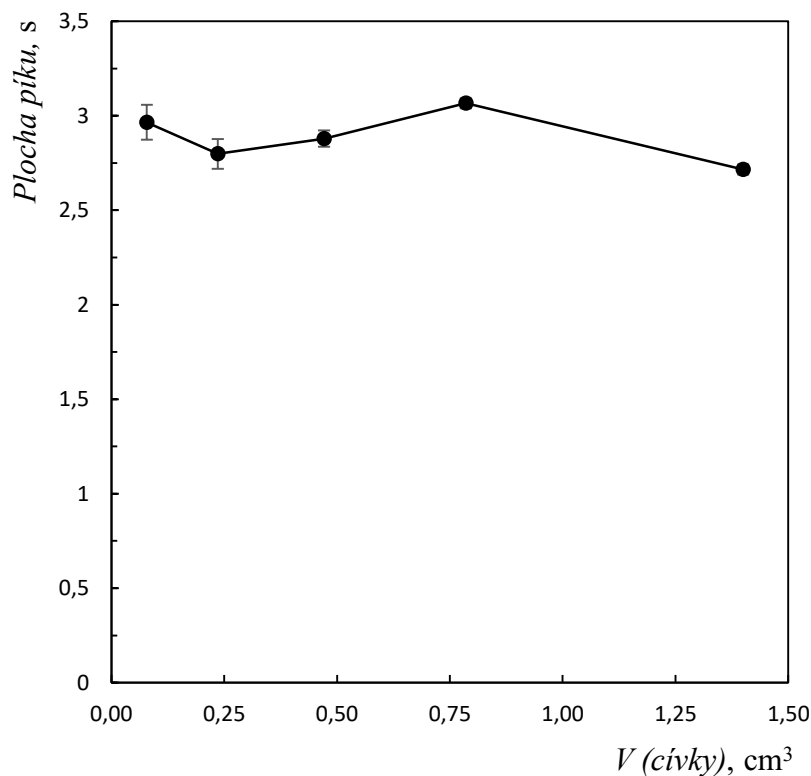
ovlivněna množstvím vznikajícího vodíku, a tudíž že závislost na Obr. 19. je skutečně odrazem změn v účinnosti generování. Jako optimální koncentrace byla nadále používána 2% NaBH₄.



Obr. 20.: Závislost plochy píku na celkovém průtoku vodíku do difúzního plamene.
 $c(\text{Te}) = 200 \mu\text{g dm}^{-3}$; nosič: $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$; redukční činidlo:
 $c(\text{NaBH}_4) = 2 \%$ (m/v) v 0,4% KOH; V (reakční cívka) = $0,08 \text{ cm}^3$.
 Podmínky pro DF: F (nosný Ar) = $100 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$; OH = 0 mm.

5.1.4. Vliv objemu reakční cívky

Cílem tohoto experimentu bylo určení nejvhodnějšího objemu reakční cívky pro HG. Objem reakční cívky byl měněn použitím různých délek teflonových reakčních cívek o vnitřním průměru 1 mm. V rámci experimentu byly testovány hadičky o objemu $0,08 \text{ cm}^3$; $0,24 \text{ cm}^3$; $0,47 \text{ cm}^3$; $0,79 \text{ cm}^3$; $1,4 \text{ cm}^3$. Z grafu na Obr. 21. je vidět, že plocha píku na objemu reakční cívky příliš nezávisí. Pro všechny následující experimenty byla zvolena nejkratší možná teflonová hadička o délce 10 cm s vnitřním průměrem 1 mm a objemu $0,08 \text{ cm}^3$.



Obr. 21.: Závislost plochy píku na objemu reakční cívky. $c(\text{Te}) = 200 \mu\text{g dm}^{-3}$;
 nosič: $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$; redukční činidlo:
 $c(\text{NaBH}_4) = 2\% \text{ (m/v)}$ v $0,4\% \text{ KOH}$. Podmínky pro DF:
 F (nosný Ar) = $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; F (H_2 plamen) = $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; OH = 0 mm.

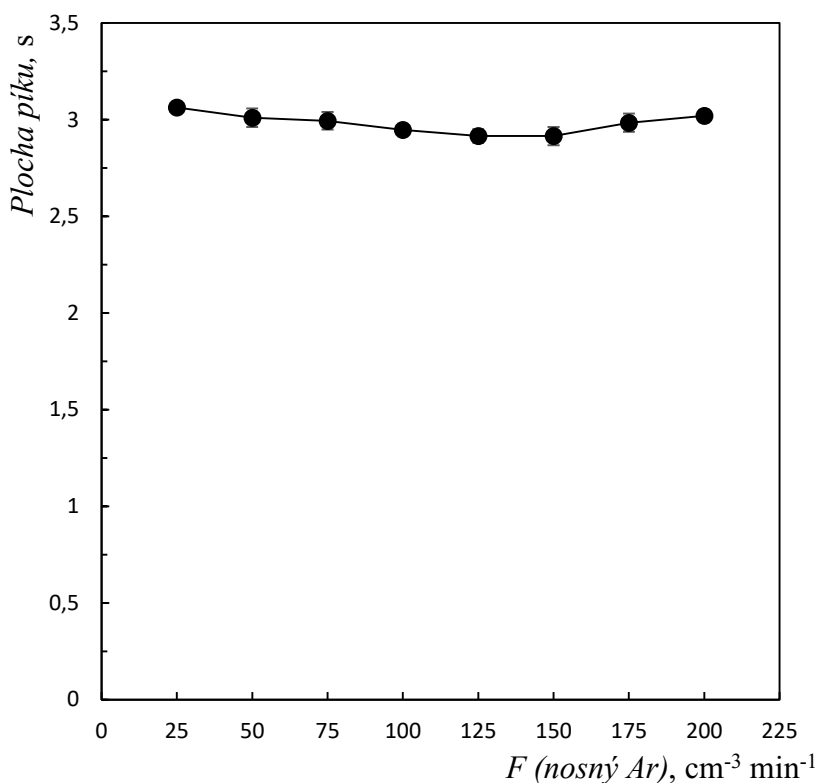
5.1.5. Vliv průtokové rychlosti nosného plynu

Nosný plyn argon může významně ovlivňovat uvolnění vygenerovaného hydridu telluru v separátoru fází a jeho transport do atomizátoru. Pokud je zvyšován (či snižován) jeho průtok, může také docházet k ovlivnění atomizace v DF změnou fyzického objemu plamene, frakce palivového plynu (vodíku) v plamenu, a tedy i koncentrace vodíkových radikálů, a doby setrvání volných atomů v pozorovaném objemu plamene. V tomto experimentu byl zkoumán pouze vliv nosného plynu na generování tak, že byl použit ještě jeden pomocný přívod argonu za separátor fází, aby bylo možné udržovat konstantní průtok plynů do plamene.

Celkový průtok argonu do DF byl zvolen $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a byl vždy rozdělen mezi oba regulátory hmotnostního průtoku pro nosný a pomocný argon. Během experimentu byly proměřeny hodnoty průtokové rychlosti nosného argonu do generátoru mezi

25 a $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Na regulátoru hmotnostního průtoku pro pomocný argon přiváděného za generátor byla vždy nastavena hodnota dopočítávající do $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Na Obr. 22. je zobrazena závislost plochy píku na průtokové rychlosti nosného argonu zaváděného do generátoru. Z grafu je zcela patrné, že závislost je v celém svém rozsahu konstantní. Z toho lze usoudit, že uvolnění a transport hydridu telluru není závislé na průtokové rychlosti argonu do generátoru. Pro všechny následující experimenty byl používán pouze nosný plyn argon připojený před separátor fází.



Obr. 22.: Závislost plochy píku na průtokové rychlosti nosného plynu argonu do generátoru. $c(\text{Te}) = 200 \mu\text{g dm}^{-3}$; $F(\text{H}_2 \text{ plamen}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
 $F(\text{pomocný Ar}) = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} - F(\text{nosný Ar})$; $\text{OH} = 0 \text{ mm}$;
nosič: $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$; redukční činidlo: $c(\text{NaBH}_4) = 2 \%$ (m/v)
v 0,4% KOH.

5.1.6. Shrnutí optimálních podmínek pro generování hydridu Te

Pro všechny následující experimenty byly zvoleny tyto optimální podmínky generování hydridu telluru:

- Nosič: $c(\text{HCl}) = 3 \text{ mol dm}^{-3}$
- Redukční činidlo: $c(\text{NaBH}_4) = 2 \text{ \% (m/v)}$ v $0,4\% \text{ KOH}$
- Objem reakční cívky: $V = 0,08 \text{ cm}^3$
- Průtoková rychlost argonu: $F(\text{nosný Ar}) = 25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} - 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

Jelikož bylo bezpečně zjištěno, že průtok nosného plynu argonu nemá žádný zásadní vliv na generování hydridu telluru, bylo u ostatních zkoumaných atomizátorů (MMQTA a DBD) předpokládáno, že jeho změnou je ovlivněna pouze atomizace v těchto atomizátorech. Pro studium parametrů ovlivňujících atomizaci v DF byl pro následující experimenty vybrán průtok $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

5.2. Optimalizace podmínek atomizace hydridu Te v difúzním plamenu

Následující kapitola pojednává o atomizaci hydridu telluru v DF. V první řadě došlo k optimalizaci průtokové rychlosti vodíku, resp. frakci vodíku v plamenu, coby palivového plynu. Následně byla optimalizována průtoková rychlost celkového plynu do DF současně s pozorovací výškou (OH). Při nalezených optimálních podmínkách byla proměřena kalibrační závislost, stanovena opakovatelnost a zjištěny LOD a LOQ.

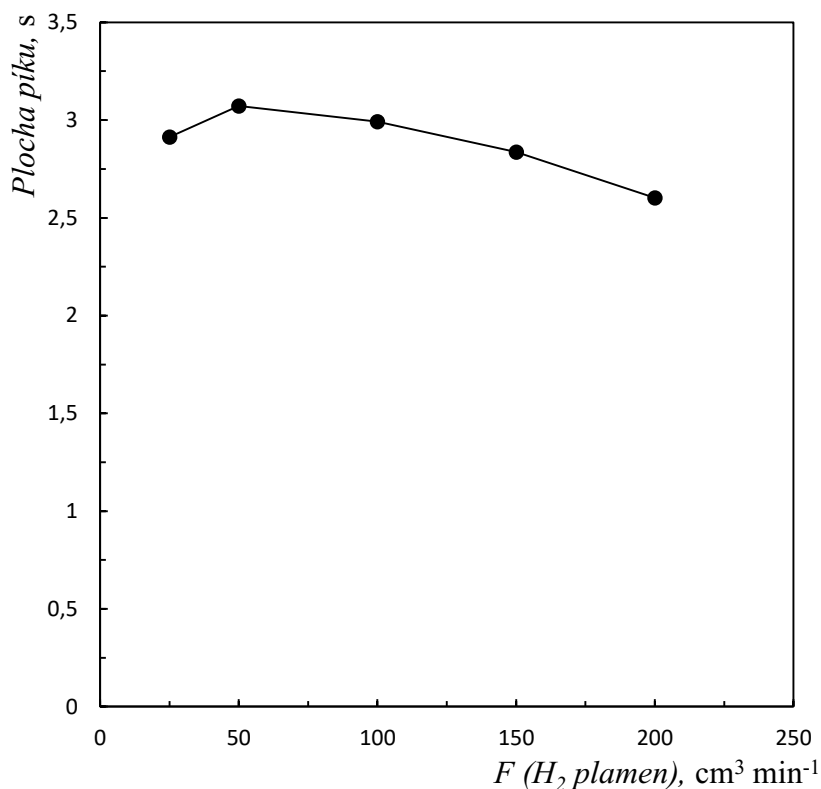
5.2.1. Vliv vodíku

Vodík slouží jako palivový plyn, díky němuž hoří na ústí vertikální trubice kyslíko – vodíkový plamen, v kterém dochází k atomizaci hydridu telluru. Vodík byl zaváděn do vertikální trubice zespodu (Obr. 6.). Nosný plyn argon ($200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) s hydridem telluru jsou pak zaváděny přívodním ramenem z boku.

Obr. 23. znázorňuje závislost plochy píku na průtokové rychlosti vodíku do DF. Z grafu je patrné maximum závislosti při $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Přestože byla testována i průtoková rychlost vodíku $0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, není tato hodnota zobrazena v grafu, protože vodík pocházející pouze z rozkladu NaBH_4 ($55 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$) nedostačoval k udržení plamene. Počáteční pokles hodnot před dosažením maxima je zřejmě způsoben nedostatečnou produkcí vodíkových radikálů, které atomizují hydridy telluru. Mírný pokles signálu během vyšších průtoků vodíku je pravděpodobně zapříčiněn určitou

mírou naředit volných atomů telluru v pozorovaném objemu plamene vlivem vyšší průtokové rychlosti plynu.

Jako optimální hodnota průtokové rychlosti vodíku do plamene bylo zvoleno $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Celkový průtok vodíku do plamene i s připočtením množství vodíku z rozkladu NaBH_4 činí přibližně $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, což odpovídá poměru argon:vodík 2:1.

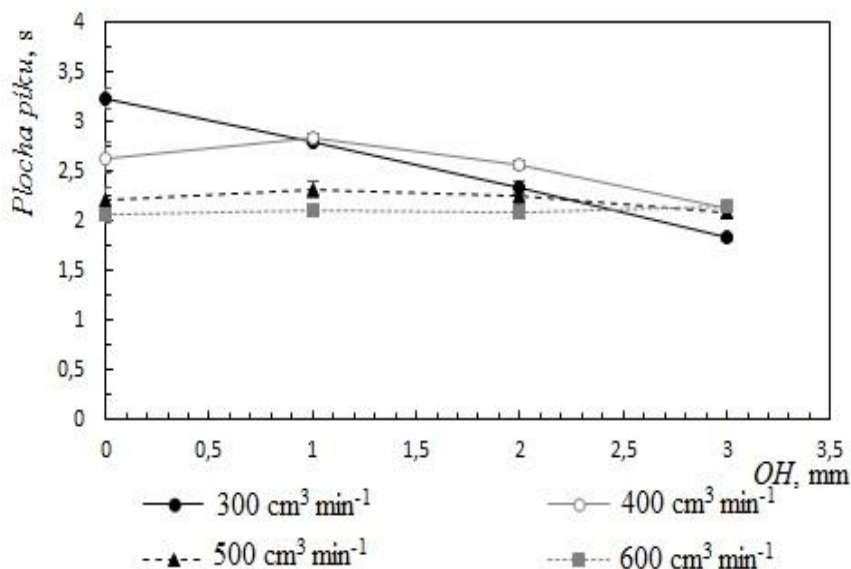


Obr. 23.: Závislost plochy píku na průtokové rychlosti vodíku do plamene.
 $c(\text{Te}) = 200 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$; $F(\text{nosný Ar}) = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 0 \text{ mm}$.

5.2.2. Optimalizace celkové průtokové rychlosti plynu a pozorovací výšky

Během tohoto experimentu byla hledána optimální pozorovací výška DF pro různé celkové průtokové rychlosti plynů – argonu a vodíku. Z předcházejícího experimentu byl zvolen poměr průtoků argon:vodík 2:1. Hodnota celkového průtoku plynu byla vždy dána součtem: $F(\text{H}_2 \text{ plamen}) + F(\text{H}_2 \text{ z NaBH}_4) + F(\text{nosný Ar}) + F(\text{pomocný Ar})$. Průtok $F(\text{H}_2 \text{ z NaBH}_4)$ z rozkladu NaBH_4 byl konstantní a činil po zaokrouhlení $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vodíku. Další plyn s konstantním průtokem byl nosný argon, jehož $F(\text{nosný Ar})$ byla zachována na hodnotě $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Ostatní průtokové rychlosti, $F(\text{H}_2 \text{ plamen})$ a $F(\text{pomocný Ar})$, byly dopočítávány dle výše zmíněného

poměru. Na Obr. 24. jsou uvedeny jednotlivé závislosti plochy píku na OH pro různé celkové průtoky plynů.



Obr. 24.: Závislost plochy píku na pozorovací výšce pro různé celkové průtoky plynů.
 $c(\text{Te}) = 200 \mu\text{g dm}^{-3}$.

Ze závislostí na Obr. 24. je patrné, že změnou celkové průtokové rychlosti obou používaných plynů dochází k posunu optima pozorovací výšky, což je dáno změnou velikosti plamene. Pro celkovou průtokovou rychlost $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ byla nejvyšší plocha píku měřena při $\text{OH} = 0 \text{ mm}$, zatímco pro $400 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ při $\text{OH} = 1 \text{ mm}$. Pro celkové průtoky plynů 500 a $600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ byl fyzický objem plamene podstatně větší, a tím došlo k rozšíření zóny pozorovací výšky, při které je měřena největší plocha píku. Současně je z Obr. 24. zřejmé, že nejvyšší citlivosti je dosaženo pro nízký celkový průtok plynů do plamene při $\text{OH} = 0 \text{ mm}$, což může být vysvětleno ředěním volných atomů v pozorovaném objemu plamene při vyšších průtocích.

5.2.3. Shrnutí optimálních podmínek pro atomizaci hydridu Te v difúzním plamenu

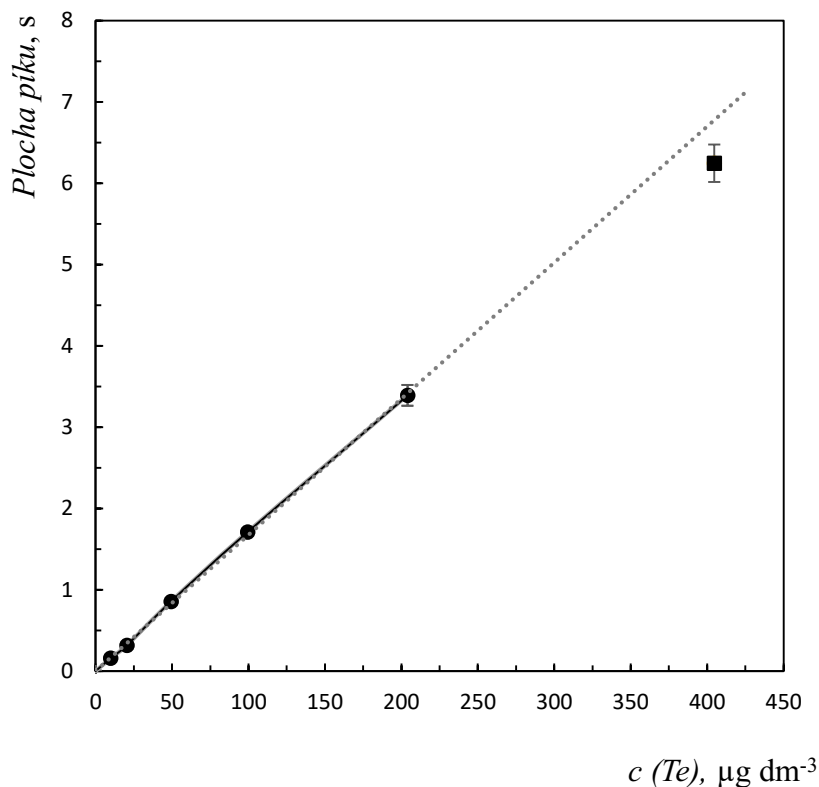
Pro další experimenty byly zvoleny tyto optimální podmínky atomizace hydridu Te v DF:

- Průtoková rychlost vodíku do plamene: $F(\text{H}_2 \text{ plamen}) = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
- Průtoková rychlost nosného argonu: $F(\text{nosný Ar}) = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
- Optimální poměr argon:vodík = 2:1
- Průtoková rychlost celkového plynu: $F(\text{celkový plyn}) = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
- Optimální pozorovací výška: $\text{OH} = 0 \text{ mm}$

5.2.4. Kalibrační závislost a opakovatelnost pro difúzní plamen

Za výše uvedených optimálních podmínek generování hydridu Te a vybraných optimálních podmínek pro atomizaci Te v DF byla následně změřena kalibrační závislost, stanovena opakovatelnost a určena mez detekce (LOD) a mez stanovitelnosti (LOQ).

Kalibrační závislost byla změřena s roztoky obsahujícími tyto koncentrace Te: $0 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$; $10 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$; $20 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$; $50 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$; $100 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$; $200 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$; $400 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$. Obr. 25. zobrazuje graf závislosti plochy píku na koncentraci Te. Z grafu je patrné, že se jedná o lineární závislost v rozsahu $0 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ až $200 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$. Dále je také ze závislosti zřejmé, že po proložení lineární funkcí dochází k zakřivení kalibrační závislosti, zejména pro vyšší koncentraci Te ($400 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$), proto tato hodnota nebyla použita jako bod k proložení závislosti. Toto zakřivení je charakteristické pro použitý přístroj ContraAA 300, u kterého bylo opakovaně zjištěno, že dochází k zakřivení při absorbancích vyšších než hodnota 0,1, pokud je vyhodnocení provedeno z 1 měřeného pixelu. Rovnice kalibrační křivky na Obr. 25. je $y = 0,0167 x$, kde y odpovídá ploše píku ze 3 pixelů a x je rovno koncentraci Te. Koeficient determinace činí 0,9995.



Obr. 25.: Kalibrační závislost pro atomizaci Te pomocí difúzního plamene.
 F (nosný Ar) = $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; F (H_2 plamen) = $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; OH = 0 mm.

Opakovatelnost byla stanovena pomocí 20ti opakovaných měření standardu o koncentraci $200 \mu\text{g dm}^{-3}$, přičemž po každém měření standardu následovalo měření slepého pokusu. Slepý pokus obsahoval pouze kyselinu HCl o koncentraci 3 mol dm^{-3} . Pro 3 pixely byla opakovatelnost stanovena na 3,5 %. Hodnoty ostatních pixelů jsou zaznamenány v Tab. 2.

Dále byla určena LOD a LOQ. Nejnižší hodnoty obou analytických charakteristik vykazovala data pro 3 pixely, kdy LOD činil 690 ng dm^{-3} a LOQ byl 2300 ng dm^{-3} . Hodnoty pro ostatní počet pixelů jsou zobrazeny v Tab. 2.

Tab. 2.: Hodnoty LOD, LOQ a opakovatelnosti pro jednotlivý počet pixelů.

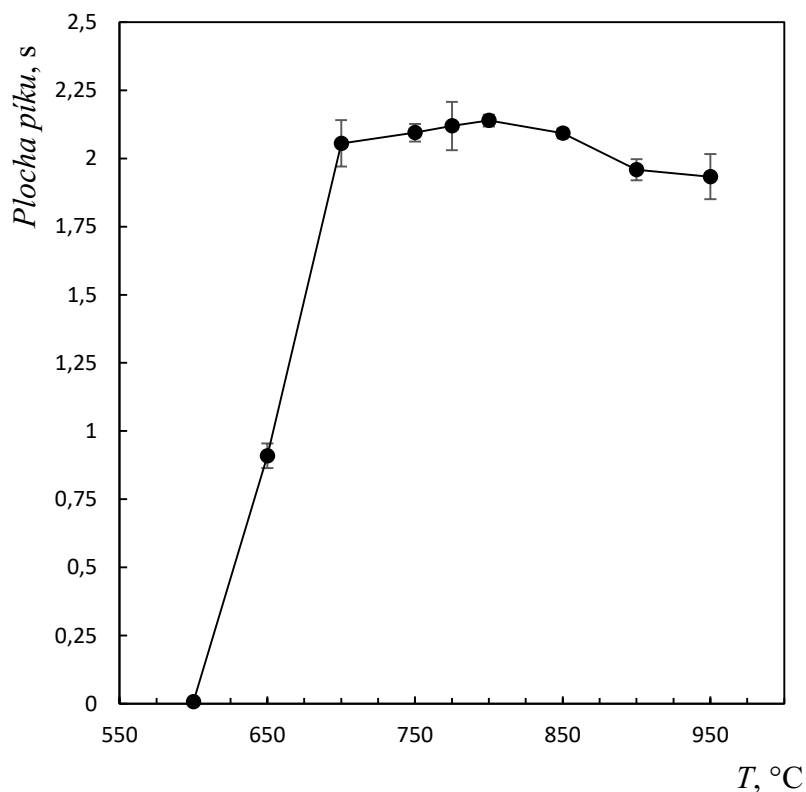
Počet pixelů	LOD (ng dm⁻³)	LOQ (ng dm⁻³)	RSD (%)
1	1000	3340	4,2
3	690	2300	3,5
5	850	2840	3,1
7	1180	3930	3,1
9	1270	4240	3,0
11	1330	4440	3,0
13	1740	5790	3,0
15	1910	6360	3,0

5.3. Optimalizace podmínek atomizace hydridu Te ve vyhřívaném křemenném multiatomizátoru

Tato kapitola pojednává o atomizaci hydridu telluru ve vyhřívaném MMQTA. Zkoumanými parametry byly teplota atomizátoru, průtoková rychlost argonu coby nosného plynu a průtoková rychlost kyslíku nebo vzduchu přiváděných do MMQTA postranním přívodním ramenem. Na závěr této části byla opět za vybraných optimálních podmínek proměřena kalibrační závislost, stanovena opakovatelnost, LOD a LOQ.

5.3.1. Vliv teploty atomizátoru

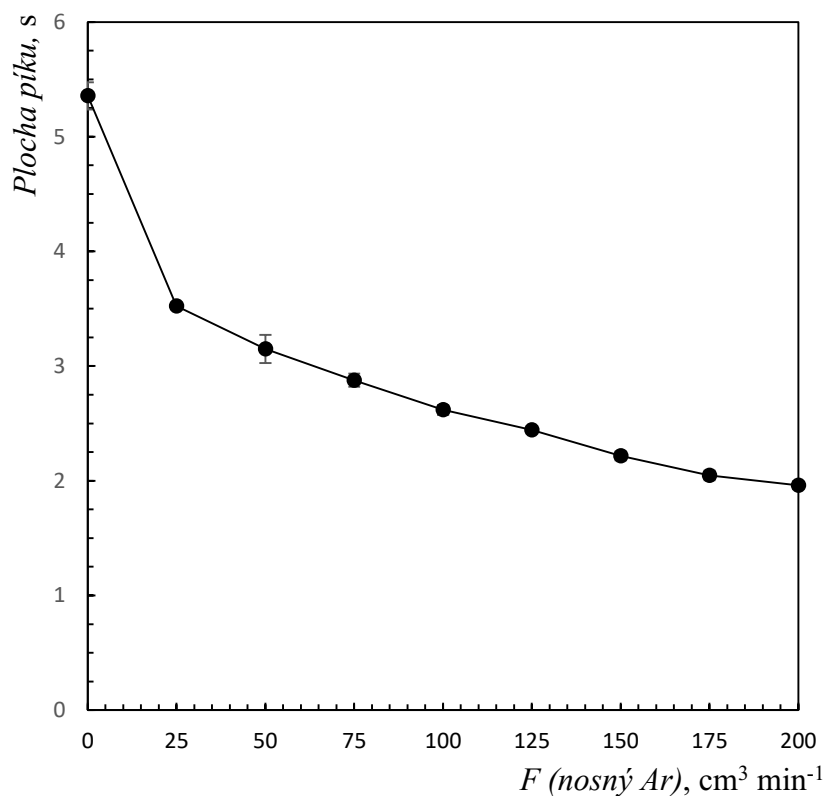
Během tohoto experimentu byla hledána optimální teplota MMQTA vyhřívaného elektricky odporovou píčkou. Proměřeny byly hodnoty teplot mezi 600 °C a 950 °C. Z grafu na Obr. 26. je patrné, že k atomizaci telluru dochází při teplotách vyšších než 650 °C. Od 700 °C po 850 °C je křivka poměrně konstantní, lehký pokles při vyšších teplotách by mohl být způsoben větší expanzí plynu, což má za následek kratší dobu setrvání volných atomů uvnitř MMQTA. Optimální teplota MMQTA byla zvolena 800 °C a byla využívána pro všechna následující měření.



Obr. 26.: Závislost plochy píku na teplotě multiatomizátoru. $c(\text{Te}) = 5 \mu\text{g dm}^{-3}$; $F(\text{nosný Ar}) = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{vzduch}) = 30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Multiatomizátor MH008.

5.3.2. Vliv průtokové rychlosti nosného plynu argonu

V této části byl zkoumán vliv průtokové rychlosti nosného plynu argonu na atomizaci v MMQTA. Jak bylo zjištěno v kapitole 5.1.5., nosný plyn argon zaváděný před separátor fází neovlivňuje vlastní generování hydridu telluru. Tudíž změnou průtoku nosného plynu můžeme ovlivnit pouze atomizaci v MMQTA. Obr. 27. zobrazuje závislost plochy píku na průtokové rychlosti nosného argonu. Z grafu je patrné maximum pro $0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, kdy veškerý transport hydridu Te zabezpečuje $55 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vodíku, který vzniká během rozkladu NaBH_4 . Ovšem píky, které byly během měření získány, vykazovaly velký šum. Pokles signálu pro vyšší průtoky argonu je pravděpodobně zapříčiněn naředěním volných atomů telluru nosným plynem v MMQTA. Pro výběr optimální průtokové rychlosti nosného argonu bylo přihlíženo k oběma jevům a jako optimální byla zvolena hodnota $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

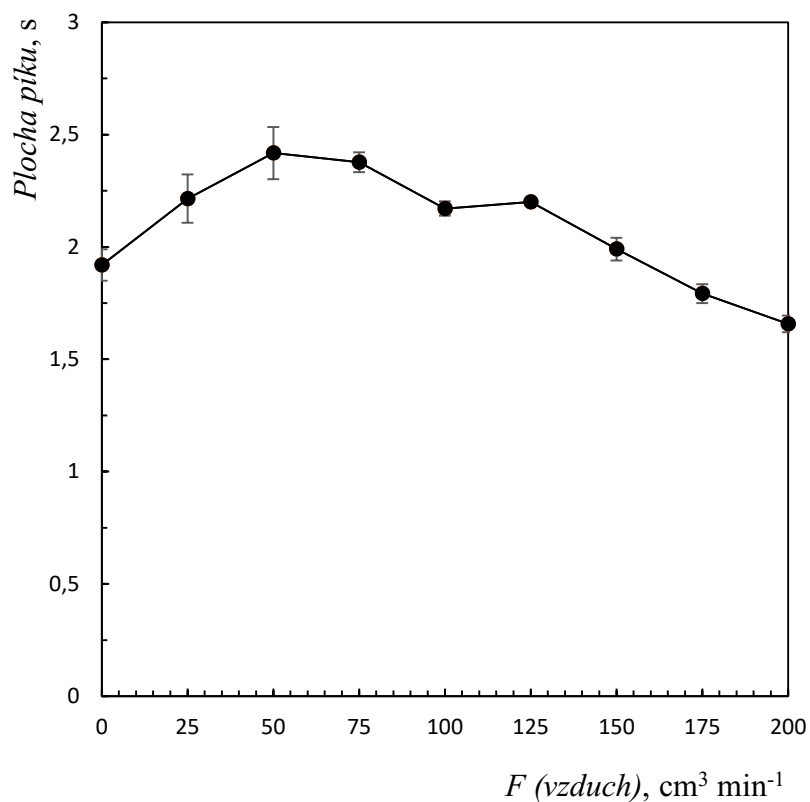


Obr. 27.: Závislost plochy píku na průtokové rychlosti nosného argonu. $c(\text{Te}) = 8 \mu\text{g dm}^{-3}$; $F(\text{vzduch}) = 30 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $T = 800 \text{ }^\circ$. Multiatomizátor MH008.

5.3.3. Vliv průtokové rychlosti vzduchu a kyslíku

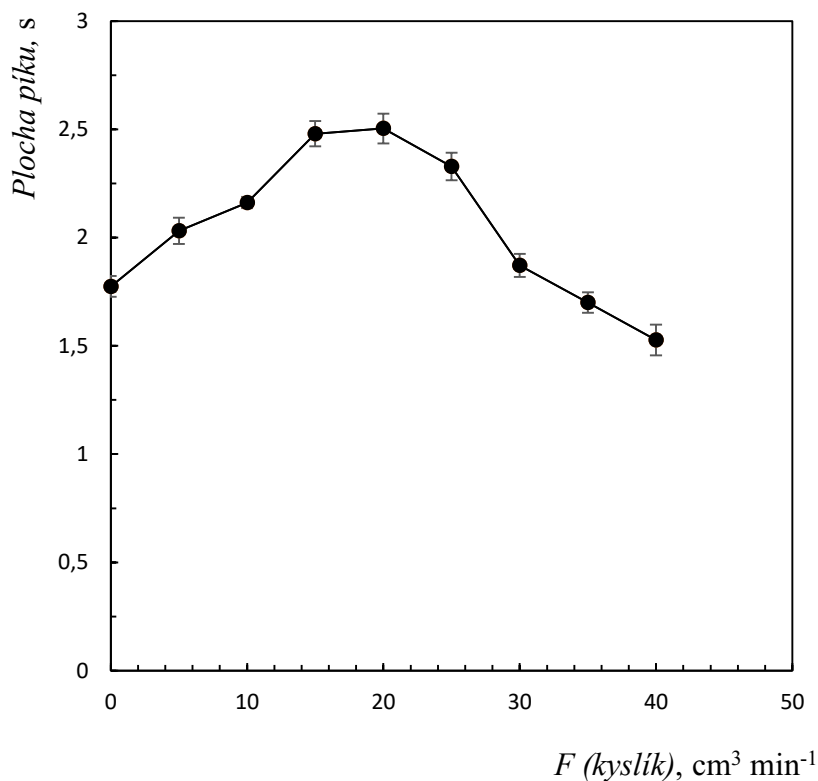
MMQTA umožňuje pomocí 14 – ti otvorů přivádět vzduch nebo přímo kyslík do vyhřáté optické trubice (Obr. 10.), čímž je řízena tvorba vodíkových radikálů zodpovědných za atomizaci hydridu telluru. Tento experiment měl za úkol zjistit optimální průtokovou rychlost kyslíku nebo vzduchu potřebných k účinné atomizaci Te v MMQTA.

Obr. 28. zobrazuje závislost plochy píku na průtokové rychlosti vzduchu. V rámci této studie byly proměřeny hodnoty průtokové rychlosti vzduchu mezi $0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Křivka dosahuje maxima pro hodnotu $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a poté pozvolna klesá. Tento pokles je pravděpodobně opět způsoben naředěním volných atomů analytu v pozorovaném objemu MMQTA.



Obr. 28.: Závislost plochy píku na průtokové rychlosti vzduchu. $c(\text{Te}) = 5 \mu\text{g dm}^{-3}$;
 F (nosný Ar) = $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $T = 800^\circ$. Multiatomizátor MH008.

Graf na Obr. 29. zobrazuje závislost plochy píku na průtokové rychlosti kyslíku, kdy byly proměřeny průtokové rychlosti kyslíku v rozmezí od $0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ do $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Křivka dosahuje maxima pro hodnotou $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



Obr. 29.: Závislost plochy píku na průtokové rychlosti kyslíku. $c(\text{Te}) = 5 \mu\text{g dm}^{-3}$;
 F (nosný Ar) = $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $T = 800^\circ$. Multiatomizátor MH008.

Z prezentovaných dat na Obr. 28. a 29. lze usoudit, že zaváděný kyslík (čistý či ze vzduchu) má pozitivní vliv na atomizaci telluru v MMQTA. Uvedené maximum měřené citlivosti získané s průtokem kyslíku $20 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ není plně v souladu s maximem citlivosti získané s $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ vzduchu, který ve skutečnosti obsahuje pouze $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ kyslíku. Tento nesoulad je pravděpodobně opět způsoben naředěním volných atomů při vyšších průtocích vzduchu a posunem maxima závislosti na Obr. 28. směrem k nižším hodnotám průtoku vzduchu. Jelikož dosažené citlivosti byly v obou případech podobné, byl i díky ekonomickému hledisku pro všechny následující experimenty použit vzduch. Hodnota jeho optimální průtokové rychlosti byla zvolena $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

5.3.4. Shrnutí optimálních podmínek pro atomizaci hydridu Te v multiatomizátoru

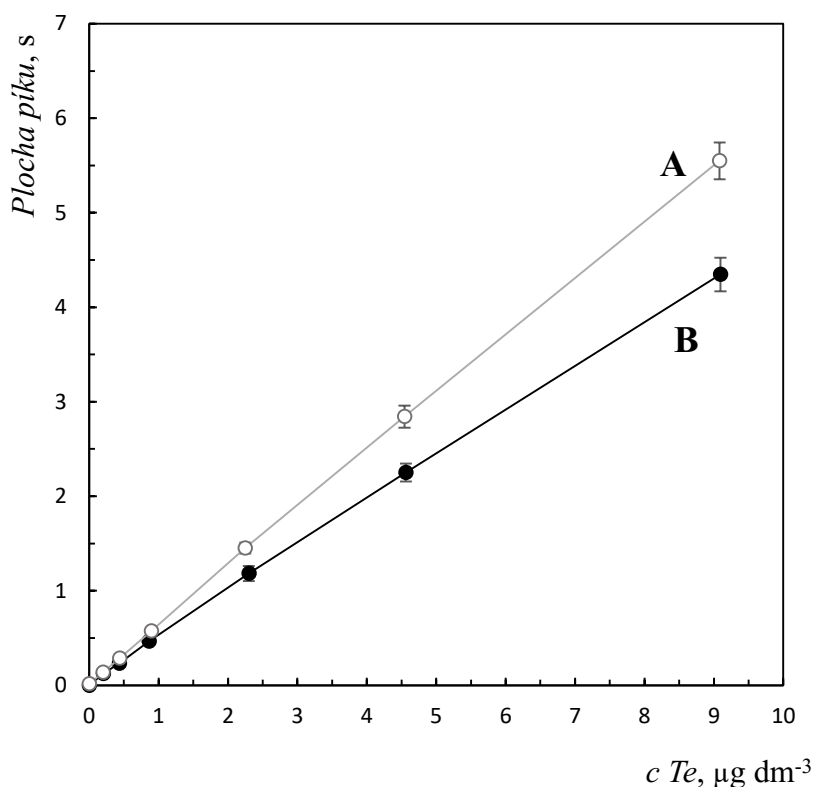
Pro další experimenty byly zvoleny tyto optimální podmínky pro atomizaci hydridu Te ve vyhřívaném MMQTA:

- Teplota multiatomizátoru: $T = 800 \text{ }^{\circ}\text{C}$
- Průtoková rychlost nosného plynu argonu: $F (\text{nosný Ar}) = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
- Průtoková rychlost vzduchu: $F (\text{vzduch}) = 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$

5.3.5. Kalibrační závislost a opakovatelnost pro multiatomizátor

Za výše uvedených optimálních podmínek generování a atomizace hydridu Te v MMQTA byla s tímto atomizátorem změřena kalibrační závislost, stanovena opakovatelnost, LOD a LOQ. Jelikož jsou jednotlivé MMQTA ručně vyráběny ve sklářské dílně, bohužel s různě velkými otvory pro přívod vzduchu či kyslíku do optické trubice, byly tyto analytické charakteristiky stanoveny pro dva různé kusy MMQTA (kódové značení MH018 a MH008) a následně porovnány.

Obr. 30. zobrazuje kalibrační závislosti pro oba MMQTA. Obě kalibrační závislosti byly změřeny s následujícími koncentracemi Te: $0 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$; $0,2 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$; $0,4 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$; $0,9 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$; $2,3 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$; $4,6 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$; $9,1 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$. Dle grafu je jasné, že se v případě obou kalibračních křivek jedná o lineární závislost v celém jejím rozsahu.



Obr. 30.: Porovnání kalibračních závislostí pro dva různé MMQTA. A – MH018, B – MH008. F (nosný Ar) = $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; F (vzduch) = $50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Rovnice křivky kalibrační závislosti sestavené pro MMQTA atomizátor s označením MH018 je $y = 0,6157 x$, kdy y odpovídá ploše píku ze 3 pixelů a x je rovno koncentraci Te. Koeficient determinace činí 0,9996. Rovnice kalibrační křivky měřené pro MMQTA atomizátor s označením MH008 je $y = 0,4832 x$. Koeficient determinace činí 0,9991.

Opakovatelnost byla stanovena pomocí 15ti opakovaných měření standardu o koncentraci $5 \mu\text{g dm}^{-3}$, přičemž po každém měření standardu následovalo měření slepého pokusu, tedy HCl o koncentraci 3 mol dm^{-3} . Opakovatelnost pro MMQTA označený MH018 byla 3,6 % pro 3 měřené pixely. Hodnoty pro ostatních pixely jsou zaznamenány v Tab. 3. Pro MMQTA označený MH008 opakovatelnost činila 2,3 % pro 3 měřené pixely. Také v případě tohoto měření jsou hodnoty dalších pixelů zaznamenány v Tab. 4.

Následně došlo k určení LOD a LOQ. Pro oba kusy MMQTA atomizátorů vycházely nejnižší hodnoty těchto analytických charakteristik pro vyhodnocení ze 3 pixelů. Pro MMQTA atomizátor s označením MH018 byl LOD 34 ng dm^{-3} a LOQ

činil 113 ng dm⁻³. Hodnoty pro ostatní počet pixelů jsou zobrazeny v Tab. 3. LOD pro MMQTA atomizátor označený jako MH008 byl 17 ng dm⁻³ a LOQ činil 55 ng dm⁻³. Hodnoty pro další počet pixelů jsou zobrazeny v Tab. 4. I když MMQTA označený MH018 vykazoval vyšší citlivost než MH008, patrně z důvodu vyššího šumu tohoto atomizátoru byly výsledné LOD a LOQ vyšší než pro MH008.

Tab. 3.: Hodnoty LOD, LOQ a opakovatelnost pro jednotlivý počet pixelů pro MMQTA atomizátor s označením MH018.

Počet pixelů	LOD (ng dm⁻³)	LOQ (ng dm⁻³)	RSD (%)
1	35	116	3,6
3	34	113	3,6
5	47	158	3,8
7	64	212	3,8
9	73	244	3,9
11	84	278	3,9
13	92	305	3,9
15	98	328	3,9

Tab. 4.: Hodnoty LOD, LOQ a opakovatelnost pro jednotlivý počet pixelů pro MMQTA atomizátor s označením MH008.

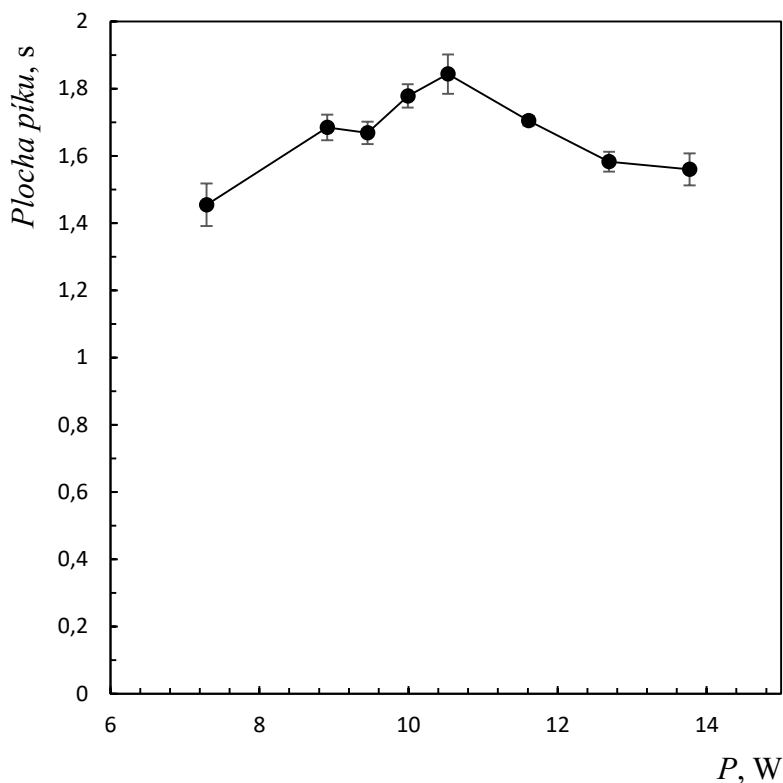
Počet pixelů	LOD (ng dm⁻³)	LOQ (ng dm⁻³)	RSD (%)
1	18	61	2,5
3	17	55	2,3
5	22	74	1,9
7	27	91	2,0
9	29	96	2,1
11	30	99	2,2
13	38	127	2,3
15	40	135	2,3

5.4. Optimalizace podmínek atomizace hydridu Te v plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou

Následující kapitola popisuje optimalizaci podmínek atomizace hydridu telluru v DBD. Konkrétně se jednalo o optimalizaci výkonu DBD atomizátoru a průtokové rychlosti nosného plynu argonu. Dále byla také testována možnost použití jiných plazmových plynů – vodíku, helia a dusíku. Pro optimální podmínky byla změřena kalibrační závislost, stanovena opakovatelnost, LOD a LOQ. Na závěr byl zkoumán vliv kyslíku zaváděného do DBD atomizátoru s ohledem na možnou prekoncentraci tellurovodíku.

5.4.1. Optimalizace výkonu DBD

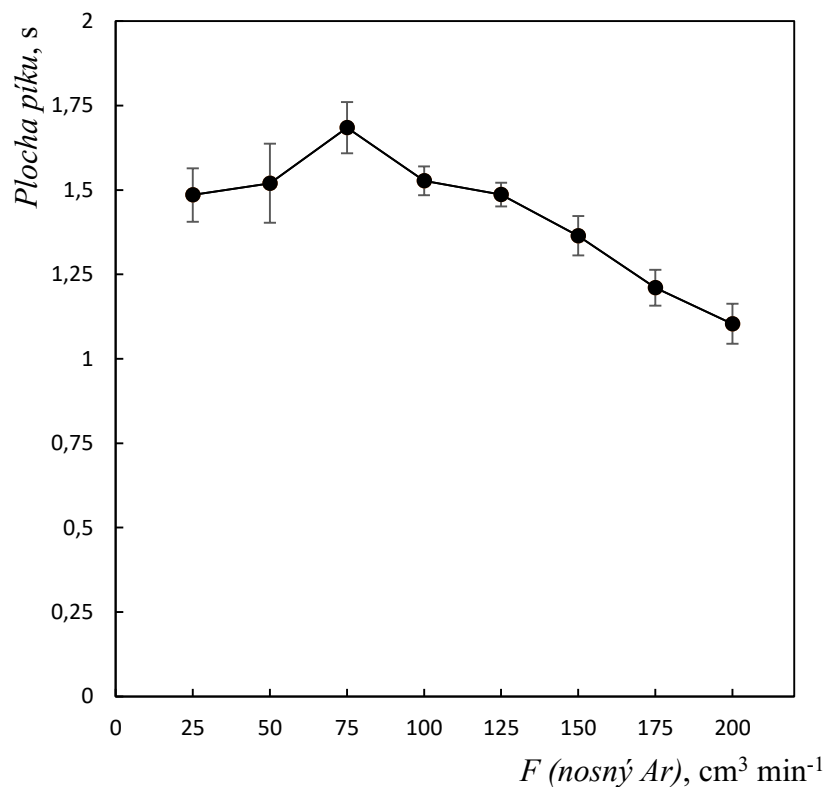
Na Obr. 31. je zobrazena závislost plochy píku na výkonu zdroje DBD atomizátoru. Jako plazmový plyn byl použit argon. Z grafu je patrné maximum, které je při výkonech 10 W a 11 W. Během optimalizace bylo také zjištěno, že minimální hodnota výkonu potřebná k zapálení plazmatu je 7 W. Pro výběr optimální hodnoty výkonu byla vizuálně posuzována také kvalita zažehnutého plazmatu a opakovatelnost jednotlivých měření. Jako optimální byl zvolen výkon DBD 10 W.



Obr. 31.: Závislost plochy píku na výkonu zdroje DBD atomizátoru. $c(\text{Te}) = 5 \mu\text{g dm}^{-3}$; $F(\text{nosný Ar}) = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

5.4.2. Vliv průtokové rychlosti nosného plynu argonu

Na Obr. 32. je zobrazena závislost plochy píku na průtokové rychlosti nosného argonu. Argon zde byl použit jako nosný plyn a zároveň byl také plazmovým plynem. Z grafu je patrný mírný nárůst citlivosti od nižších hodnot průtokové rychlosti nosného argonu až do maxima, které se nachází při $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. S vyšší průtokovou rychlostí citlivost pomalu klesá. Jako tomu bylo u předešlých typů atomizátorů, i zde v případě vyšší průtokové rychlosti plynu pravděpodobně dochází k naředění volných atomů telluru argonem. Při použití nižších průtokových rychlostí argonu bývá problém se zažehnutím plazmatu. Velmi často docházelo k tomu, že plazma nehořelo v celém objemu DBD atomizátoru nebo mělo měření poměrně špatnou opakovatelnost. Při volbě nejvhodnější průtokové rychlosti bylo přihlíženo ke všem těmto faktorům a optimální hodnota byla zvolena v bodě maxima při $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

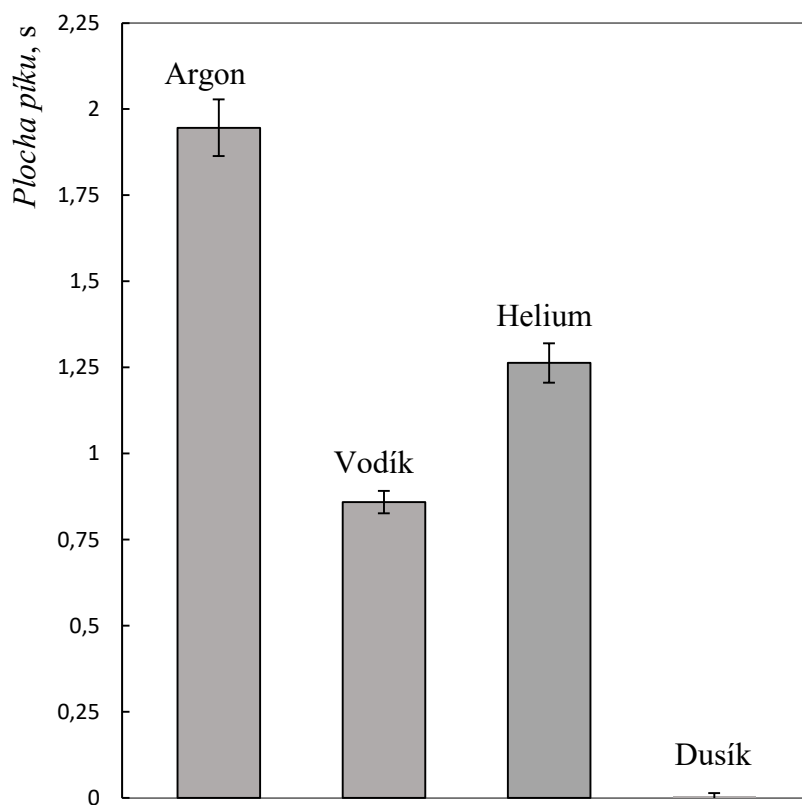


Obr. 32.: Závislost plochy píku na průtokové rychlosti nosného plynu argonu.
 $c(\text{Te}) = 5 \mu\text{g dm}^{-3}$; $P = 10 \text{ W}$.

5.4.3. Vliv plazmových plynů

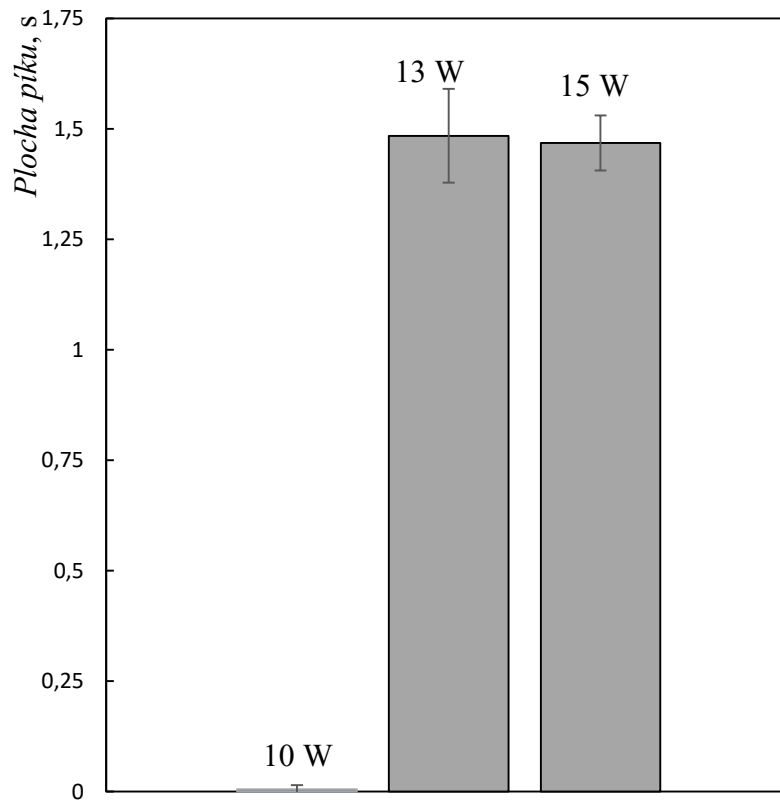
V tomto experimentu bylo cílem použít různé plazmové plyny pro atomizaci v DBD a porovnat dosažené opakovatelnosti a citlivosti. Nejdříve byl studován vliv argonu, vodíku, helia a dusíku na plochu píku při stejném výkonu zdroje DBD atomizátoru. Je nutné připomenout, že v zažehnutém plazmatu je obsažena také nezanedbatelná frakce vodíku, konkrétně již výše zmíněných $55 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ vodíku vznikajícího z rozkladu tetrahydridoboritanu v generátoru. Hodnoty výkonu a průtoku nosného plynu byly zvoleny na základě předchozích experimentů, a sice 10 W a $75 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$.

Níže uvedený Obr. 33. zobrazuje srovnání signálů získaných s různými plazmovými plyny. Z grafu je vidět, že v dusíku při zvoleném výkonu zdroje DBD atomizátoru (10 W) prakticky nedochází k atomizaci hydridu telluru. V pořadí třetím nejhorším plazmovým plynem se jeví vodík. Poté následuje helium, jehož plazma však bylo ze všech použitých plynů nejvíce homogenní. Nejvyšší signál poskytoval argon.



Obr. 33.: Vliv plazmových plynů na plochu píku. $c(\text{Te}) = 5 \mu\text{g dm}^{-3}$; $P = 10 \text{ W}$;
 $F(\text{nosný/plazmový plyn}) = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $\text{OH} = 0 \text{ mm}$.

Vzhledem k tomu, že v dusíku nedocházelo při zvoleném výkonu (10 W) k atomizaci hydridu telluru, byl následně tento plyn proměřen při vyšších výkonech zdroje DBD atomizátoru (Obr. 34.). Při použití vyšších výkonů, konkrétně 13 W a 15 W, již atomizace Te probíhá a signál Te lze pozorovat. Nicméně ani při těchto hodnotách výkonu není dosaženo takové citlivosti, jako je tomu při použití argonu jako plazmového plynu prezentovaného na Obr. 33.



Obr. 34.: Vliv různých hodnot výkonu DBD atomizátoru na plochu píku při užití dusíku jako plazmového plynu. $c(\text{Te}) = 5 \mu\text{g dm}^{-3}$; $F(\text{N}_2) = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

5.4.4. Shrnutí optimálních podmínek pro atomizaci hydridu Te v plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou

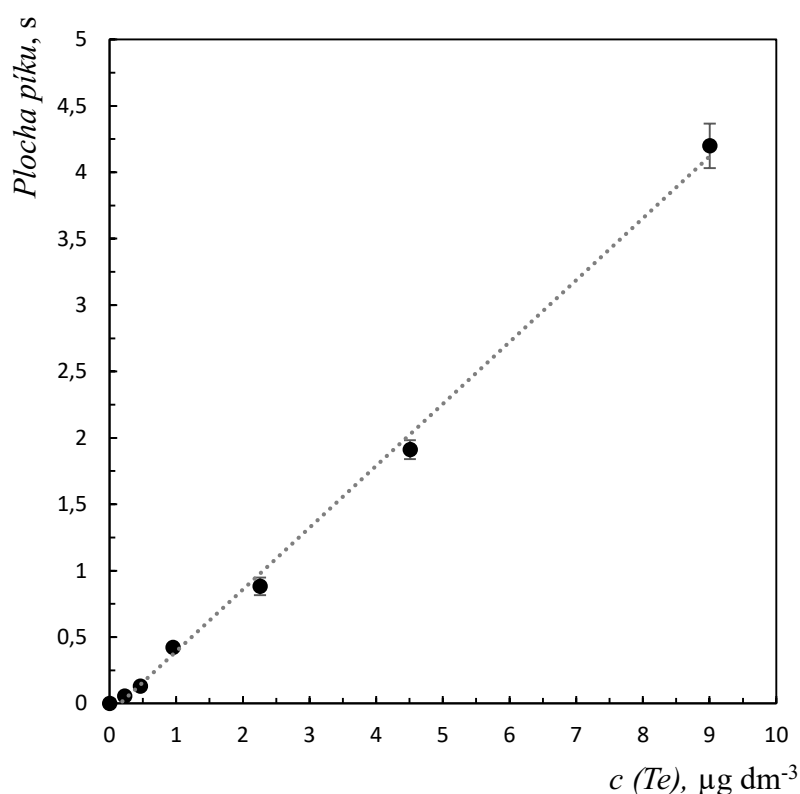
Pro další experimenty byly zvoleny tyto optimální podmínky atomizace hydridu Te v DBD:

- Výkon DBD atomizátoru: $P = 10 \text{ W}$
- Průtoková rychlost nosného plynu argonu: $F(\text{nosný Ar}) = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
- Plazmový plyn: Argon

5.4.5. Kalibrační závislost a opakovatelnost pro plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou

Pro optimální podmínky generování a atomizace hydridu Te v DBD atomizátoru byla změřena kalibrační závislost, stanovena opakovatelnost, LOD a LOQ.

Kalibrační závislost pro DBD atomizátor je zobrazena na Obr. 35. a byla proměřena se standardy obsahujícími následující koncentrace Te: $0 \mu\text{g dm}^{-3}$; $0,2 \mu\text{g dm}^{-3}$; $0,5 \mu\text{g dm}^{-3}$; $1,0 \mu\text{g dm}^{-3}$; $2,3 \mu\text{g dm}^{-3}$; $4,5 \mu\text{g dm}^{-3}$; $9,0 \mu\text{g dm}^{-3}$. Z grafu je patrné, že kalibrační závislost je víceméně lineární v celém svém rozsahu. Rovnice křivky je $y = 0,4543 x$, kde y odpovídá ploše píku ze 3 pixelů a x je rovno koncentraci Te. Koeficient determinace je roven 0,9958.



Obr. 35.: Kalibrační závislost pro atomizaci Te pomocí plazmového atomizátoru s dielektrickou bariérou. F (nosný Ar) = $75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $P = 10 \text{ W}$.

Dále byla stanovena opakovatelnost. Postup byl obdobný jako u předešlých typů atomizátorů, tj. pomocí 15ti opakovaných měření standardu o koncentraci $5 \mu\text{g dm}^{-3}$, kdy za každým standardem byl změřen slepý pokus, tedy HCl o koncentraci 3 mol dm^{-3} . Opakovatelnost DBD atomizátoru pro 3 pixely činila 2,8 %. Hodnoty ostatních pixelů jsou zaznamenány v Tab. 5.

LOD a LOQ vykazovaly nejnižší hodnoty pro data vyhodnocená ze 3 měřených pixelů a činily 56 ng dm^{-3} a 186 ng dm^{-3} . Hodnoty pro ostatní počet pixelů jsou zobrazeny v Tab. 5.

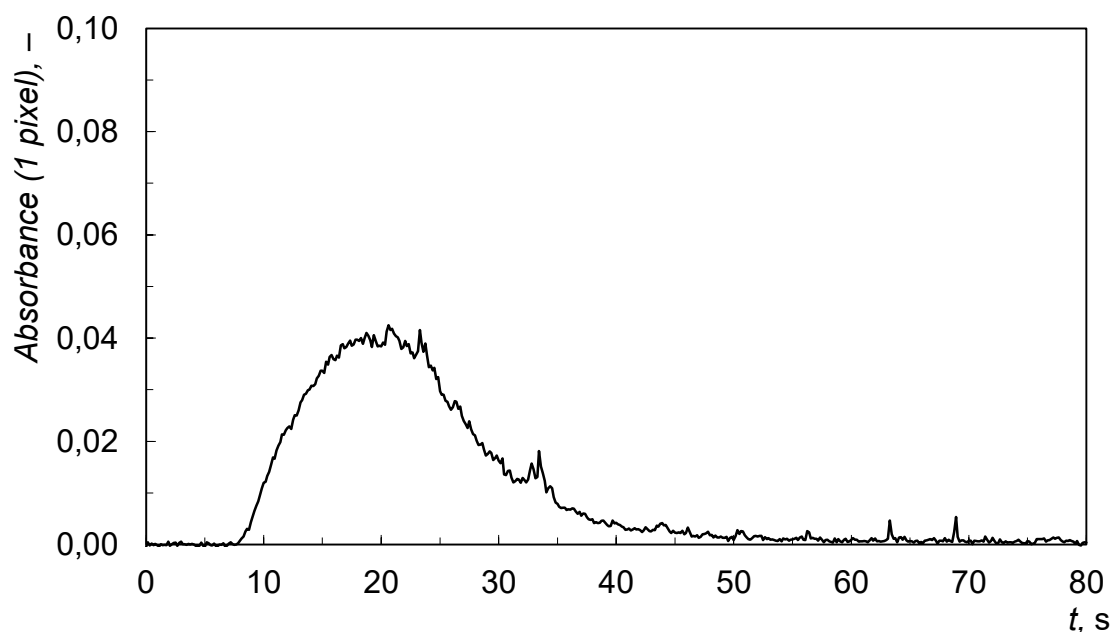
Tab. 5.: Hodnoty LOD, LOQ a opakovatelnost pro jednotlivý počet pixelů pro DBD atomizátor.

Počet pixelů	LOD (ng dm ⁻³)	LOQ (ng dm ⁻³)	RSD (%)
1	66	220	2,8
3	56	186	2,8
5	59	195	2,6
7	65	217	2,6
9	66	219	2,6
11	78	261	2,7
13	77	255	2,6
15	72	241	2,7

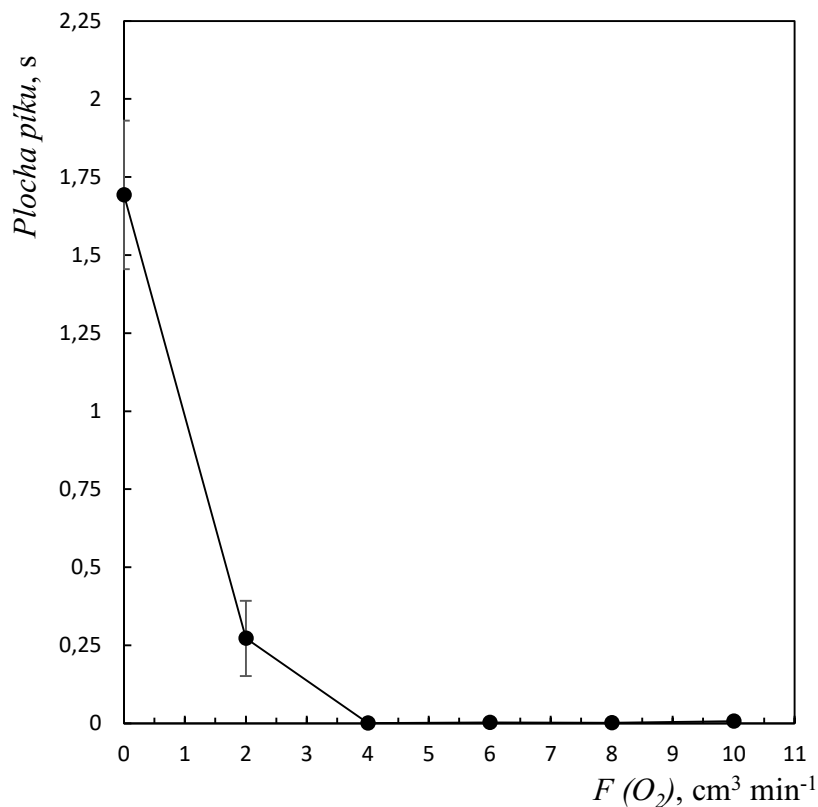
5.4.6. Vliv kyslíku

Při tomto měření byl posuzován vliv kyslíku zaváděného do DBD atomizátoru s výhledem na možnou prekoncentraci telluru. Tato analytická metoda byla v nedávné době popsána v několika pracích pro analyty As [69], Bi [70], Sb [71] a Se [66] s použitím stejného experimentálního uspořádání jako v této diplomové práci. Podstatou této prekoncentrační techniky je zavedení malého množství kyslíku do plazmatu, kde dochází k reakci mezi analytem a kyslíkem a vznikající sloučenina (oxid analytu) je pevně zachytávána na stěnách atomizátoru. Po odpojení přívodu kyslíku je tato sloučenina uvolněna, tzn. volatilizována, a atomizována v DBD. Důležitou roli v uvolnění hraje vodík, který může být zaváděn samostatně či je přítomen v nosném plynu z rozkladu tetrahydridoboritanu. Velkou výhodou tohoto způsobu prekoncentrace je, že analyt je po zachycení rychle uvolněn a detekován podstatně kratší dobu než v případě režimu přímého přenosu. Výsledkem je tedy signál v podobě vysokého, velmi ostrého píku, čímž je možné docílit významného snížení LOD. Nevýhodou je navýšení doby měření, neboť je potřeba veškerý vygenerovaný hydrid analytu nejprve zachytit v atomizátoru a až poté po odpojení přívodu kyslíku měřit volatilizační signál.

Nejprve byl testován vliv kyslíku, který byl přimícháván do nosného plynu argonu, na analytický signál v režimu přímého přenosu, který je pro názornost zobrazen na Obr. 36. Z grafu na Obr. 37. je pak patrný strmý pokles plochy píku již při nízkých průtocích kyslíku, což signalizuje záchyt telluru v DBD atomizátoru. Hodnota $0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ demonstruje běžně dosahovanou citlivost stanovení pomocí DBD bez záchytu telluru. Při průtoku $2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ nebyl ještě záchyt analytu kvantitativní a byla detekována nezachycená část analytu. Při hodnotách průtokové rychlosti kyslíku $4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ a vyšších již je tellur zachycen dostatečně účinně a pevně.

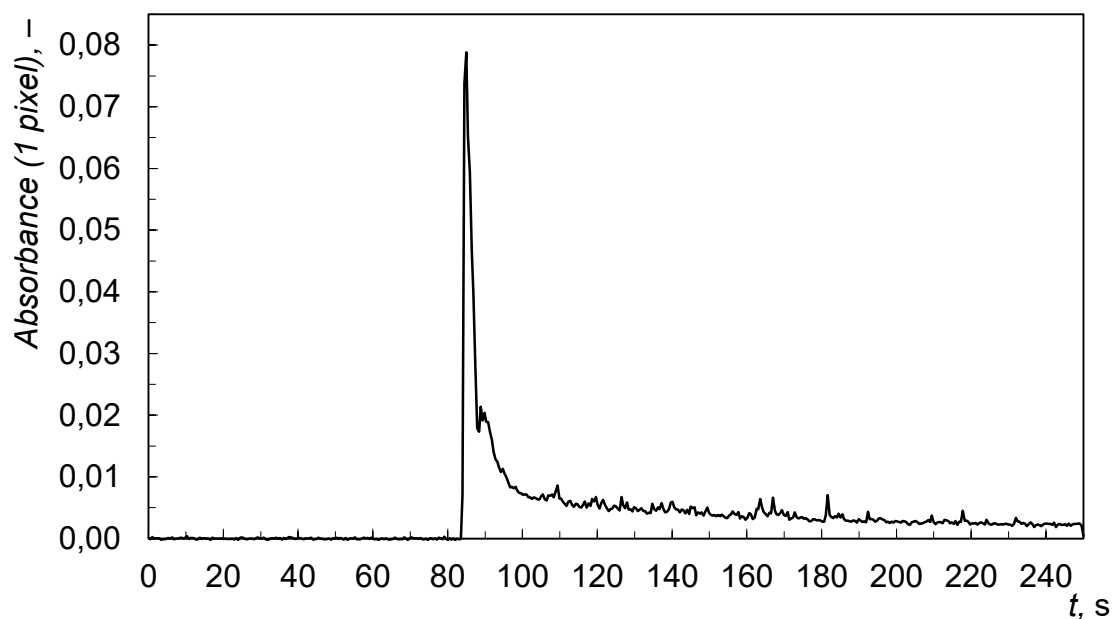


Obr. 36.: Záznam signálu měřeného v režimu přímého přenosu bez použití kyslíku.
 $c(\text{Te}) = 5 \mu\text{g dm}^{-3}$; $P = 10 \text{ W}$; $F(\text{nosný Ar}) = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



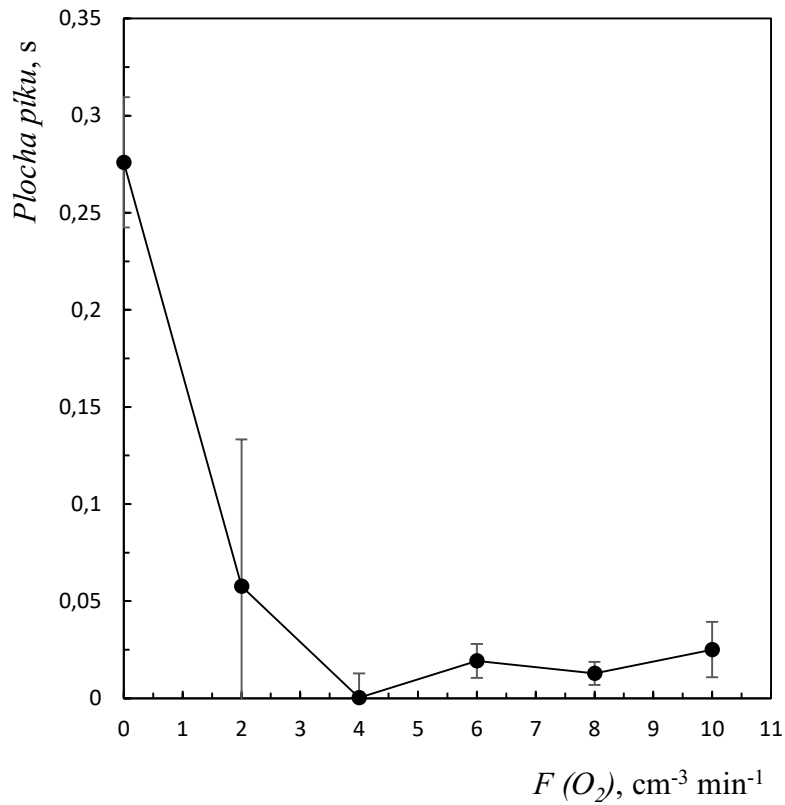
Obr. 37.: Závislost plochy píku měřené v režimu přímého přenosu na průtokové rychlosti kyslíku bez použití kapiláry zavádějící kyslík do DBD atomizátoru.
 $c(\text{Te}) = 5 \mu\text{g dm}^{-3}$; $P = 10 \text{ W}$; $F(\text{nosný Ar}) = 75 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$.

Získané píky v režimu kolekce (po vypnutí přívodu kyslíku) byly pro toto uspořádání bez kapiláry poměrně široké a chvostující (viz. Obr. 38.). Zvýšení průtoku kyslíku během záchytu nemělo příliš velký vliv na změnu tvaru. Pravděpodobně dochází k záchytu analytu na ne přesně definovaném místě a k následnému problému s uvolněním po vypnutí kyslíku. Proto bylo v následném experimentu testováno zařízení s kapilárou dávající kyslík přímo do optického ramene DBD.



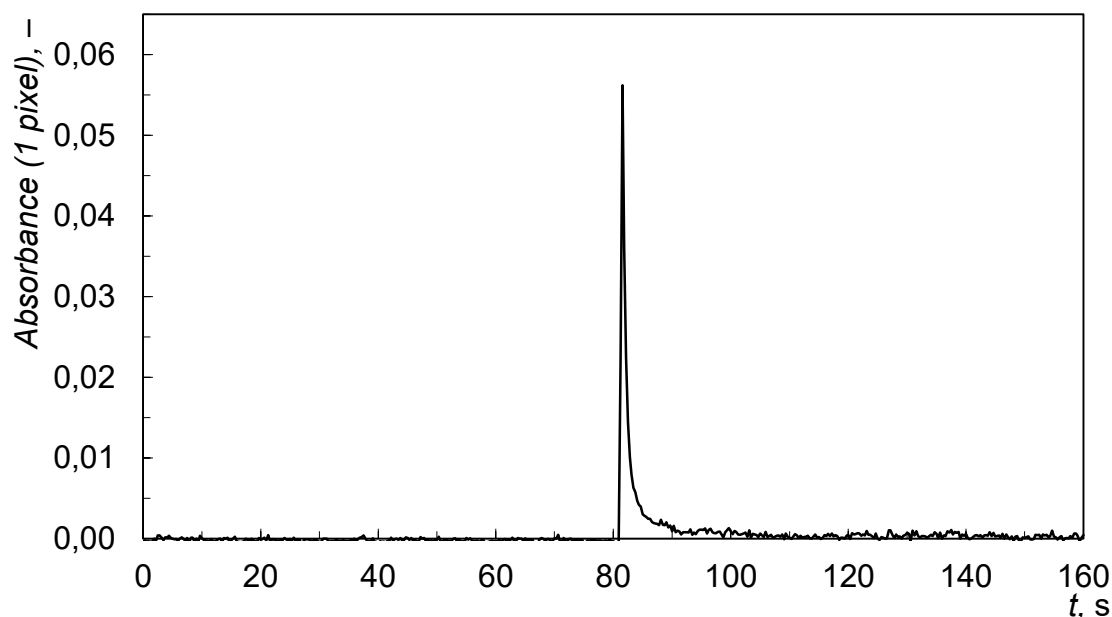
Obr. 38.: Záznam průnikového signálu během záchytu (0 – 80 s) a signálu po volatilizaci (80 – 250 s); záchyt proveden bez kapiláry pro kyslík. $c(\text{Te}) = 5 \mu\text{g dm}^{-3}$; $P = 10 \text{ W}$;
 $F(\text{nosný Ar}) = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; záchyt: $F(\text{O}_2) = 6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
 volatilizace: $F(\text{O}_2) = 0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Aby byl záchyt proveden na přesně definovaném místě v DBD atomizátoru, byla použita kapilára pro zavádění kyslíku. Kapilára byla umístěna v přívodním ramenu DBD atomizátoru tak, že její konec těsně nezasahoval do optického ramena, aby nedocházelo k odrazům záření ze zdroje. Na Obr. 39. je nejprve zobrazena závislost plochy píku měřeného v režimu přímého přenosu na průtokové rychlosti kyslíku kapilárou. Z grafu je patrné, že $2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ není opět dostatečné množství k účinnému záchytu Te v DBD. Při vyšších hodnotách průtokové rychlosti kyslíku již však byl Te zachycen dostatečně účinně.



Obr. 39.: Závislost plochy píku měřeného v režimu přímého přenosu na průtokové rychlosti kyslíku s použitím kapiláry zavádějící kyslík do DBD atomizátoru.
 $c(\text{Te}) = 1 \mu\text{g dm}^{-3}$; $P = 10 \text{ W}$; $F(\text{nosný Ar}) = 75 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$.

Výhodou tohoto zapojení je především to, že volatilizační píky nechvostují v takové míře, jako tomu bylo v případě zavádění kyslíku do aparatury bez kapiláry. Na Obr. 40. je zobrazen záznam průnikového signálu s použitím $6 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ kyslíku a následný volatilizační pík.



Obr. 40.: Záznam průnikového signálu během záchytu (0 – 80 s) a signálu po volatilizaci (80 – 160 s); záchyt pomocí kyslíku zaváděného kapilárou.
 $c(\text{Te}) = 1 \mu\text{g dm}^{-3}$; $P = 10 \text{ W}$; $F(\text{nosný Ar}) = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; záchyt:
 $F(\text{O}_2) = 6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; volatilizace: $F(\text{O}_2) = 0 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Pro podmínky záchytu $6 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ byla stanovena prekoncentrační účinnost. Toto stanovení bylo provedeno porovnáním plochy píku volatilizačního signálu (korigovaného na slepý pokus) a plochy signálu měřeného v režimu přímého přenosu bez zaváděného kyslíku. Účinnost prekoncentrace zjištěná měřením standardu $1 \mu\text{g dm}^{-3}$ činila $51 \pm 6 \%$. Nižší účinnost může být způsobena neúčinným uvolněním zachyceného telluru z křemenných stěn DBD atomizátoru, jelikož Obr. 39. naznačuje, že proces záchytu je dostatečně účinný. Podobně nízká účinnost byla nedávno dosažena i pro Se [66] a Bi [70], naopak pro As [69] a Sb [71] dosahovala účinnost prekoncentrace 100 %.

V souvislosti s ověřováním možnosti použití této prekoncentrační metody pro tellur je důležité zmínit velký problém v podobě vznikajících depositů v DBD atomizátoru. V obou případech zavádění kyslíku do aparatury vznikaly během prekoncentrace na stěnách DBD atomizátoru poměrně zřetelné skvrny. Pravděpodobně se jedná o deposity telluru a/nebo jiných látek pocházejících z generátoru, které po čase způsobily závažný pokles citlivosti a znemožňovaly další měření. DBD atomizátor tak musel být před dalším použitím vymyt směsí kyseliny dusičné s deionizovanou vodou připravené v poměru 1:2.

6. Závěr

Prvním cílem této diplomové práce bylo nalezení optimálních podmínek chemického generování hydridu telluru. Následně byly hledány optimální podmínky atomizace hydridu telluru ve třech typech atomizátorů, konkrétně v difúzním plamenu, vyhřívaném křemenném multiatomizátoru a plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou. Všechny experimenty byly provedeny s použitím atomového absorpčního spektrometru jako detektoru.

Podmínky generování byly optimalizovány se zřetelem na dosaženou citlivost a účinnost generování. Jako optimální podmínky pro použité průtokové rychlosti reagensů ($4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ pro kyselinu chlorovodíkovou a $1,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ pro roztok tetrahydridoboritanu) byly zvoleny: koncentrace kyseliny chlorovodíkové 3 mol dm^{-3} , koncentrace tetrahydridoboritanu 2% (m/v) a objem reakční cívky $0,08 \text{ cm}^3$. Dále bylo zjištěno, že průtok nosného plynu argonu v rozmezí $25 - 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ neovlivňuje uvolnění a transport těkavé specíe do atomizátoru. S výhledem na speciální analýzu telluru byla také ověřena procedura předredukce Te (+VI) na Te (+IV) pomocí zahřívání standardů Te v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 6 mol dm^{-3} na teplotu $95 \text{ }^\circ\text{C}$.

V dalších částech práce byla věnována pozornost optimalizaci podmínek atomizace pro jednotlivé druhy atomizátorů. Pro difúzní plamen se jednalo především o studium vlivu průtokové rychlosti vodíku a celkového průtoku plynů do plamene. Jednoznačně se ukázalo, že pro měření s atomovou absorpční spektrometrií jako detektorem je výhodné používat co nejnižší celkový průtok plynů s minimální pozorovací výškou. Dále byly optimalizovány podmínky atomizace ve vyhřívaném křemenném multiatomizátoru. Zde se jednalo o atomizační teplotu, průtokovou rychlost nosného plynu argonu a průtokové rychlosti kyslíku nebo vzduchu potřebných pro účinnou tvorbu vodíkových radikálů uvnitř optické trubice. Pro atomizaci v plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou byl nalezen optimální výkon DBD atomizátoru a také byl zkoumán vliv průtokové rychlosti nosného argonu na signál. Studována také byla atomizace Te v různých plazmových plynech. Jako poslední byla testována možnost použití plazmového atomizátoru pro in – situ prekoncentraci hydridu telluru. Zavedením nízkého průtoku kyslíku do atomizátoru lze účinně zachytit hydridu telluru stejným způsobem, jako tomu bylo v minulosti u jiných hydridotvorných prvků. Dosažena

účinnost prekoncentrace (50 %) je příslibem do budoucna a tato prekoncentrační procedura bude na základě výsledků v této práci dále detailně studována.

Pro všechny výše zmíněné atomizátory byla pro režim přímého přenosu proměřena kalibrační závislost, stanovena opakovatelnost, mez detekce a mez kvantifikace. Všechny tyto analytické charakteristiky jsou shrnuty v Tab. 6.

Tab. 6.: Souhrn základních analytických charakteristik všech typů testovaných atomizátorů pro vyhodnocení ze 3 pixelů.

Difúzní plamen			
Citlivost	RSD	LOD	LOQ
(s ng ⁻¹)	(%)	(ng dm ⁻³)	(ng dm ⁻³)
17	3,5	690	2300
Vyhříváný křemenný multiatomizátor MH018			
Citlivost	RSD	LOD	LOQ
(s ng ⁻¹)	(%)	(ng dm ⁻³)	(ng dm ⁻³)
616	3,5	34	113
Vyhříváný křemenný multiatomizátor MH008			
Citlivost	RSD	LOD	LOQ
(s ng ⁻¹)	(%)	(ng dm ⁻³)	(ng dm ⁻³)
483	2,3	17	55
Plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou			
Citlivost	RSD	LOD	LOQ
(s ng ⁻¹)	(%)	(ng dm ⁻³)	(ng dm ⁻³)
454	2,8	53	176

Porovnáním jednotlivých atomizátorů lze konstatovat, že všechny atomizátory poskytují velmi podobnou opakovatelnost. Difúzní plamen je přibližně 30x méně citlivý než ostatní atomizátory, což je nepochybně způsobeno krátkou dobou setrvání volných atomů analytu v optickém paprsku přístroje. Citlivosti multiatomizátoru a plazmového atomizátoru s dielektrickou membránou jsou na podobné úrovni. Mírně vyšší LOD pro DBD atomizátor může být přisouzen vyššímu šumu, což souvisí i s horší stabilitou plazmatu vlivem vysokého a pulzujícího průtoku vodíku z rozkladu

tetrahydridoboritanu. Nejvyšší citlivosti bylo dosaženo při použití MMQTA atomizátoru s označením MH018. Ovšem LOD i LOQ tohoto MMQTA jsou vyšší, než je tomu u MMQTA MH008. Opět tato situace musí být přisouzena vyššímu šumu, který může být dán konstrukčními vadami u daného kusu, z kterých plyne prostorově nerovnoměrné zavádění kyslíku (vzduchu) skrz různě velké otvory do optické trubice.

Co se týká porovnání provozu a náročnosti uživatelské obsluhy je dle mého soudu MMQTA nejpřívětivější. Během experimentů poskytuje velmi opakovatelný signál měřený při referenčních podmínkách. Uživatelská obsluha difúzního plamene je také poměrně nenáročná, ovšem jeho citlivost není v porovnání s ostatními typy atomizátorů dostačující. Práce s DBD atomizátorem byla rozhodně nejnáročnější a k udržení stabilního plazmatu bylo třeba často jemně ladit kmitočet budicího napětí vysokonapěťového transformátoru. Jednalo se o poměrně citlivý atomizátor k okolním jevům na pracovišti (přítomnost dalších pracovníků či provoz jiných přístrojů v blízkosti DBD).

Seznam použité literatury

- [1] M. E. Weeks, The discovery of tellurium, *J. Chem. Educ.* **12** (1935) 403.
- [2] R. L. O. R. Cunha, I. E. Gouvea, L. Juliano, A glimpse on biological activities of tellurium compounds, *An. Acad. Bras. Cienc.* **81** (2009) 393–407.
- [3] J. Meija, T. B. Coplen, M. Berglund, W. A. Brand, B. P. De, M. Gröning, N. E. Holden, J. Irrgeher, R. D. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska, Atomic weights of the elements 2013 (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **88** (2016) 265–291.
- [4] M. Chen, L. Wu, X. Yi, K. Yang, H. Xie, Tellurium speciation in a bioleaching solution by hydride generation atomic fluorescence spectrometry, *Anal. Methods* **9** (2017) 3061–3066.
- [5] B. M. Yoon, S. C. Shim, H. C. Pyun, D. S. Lee, Hydride Generation Atomic Absorption Determination of Tellurium Species in Environmental Samples with in Situ Concentration in a Graphite Furnace, *Anal. Sci.* **6** (1990) 561–566.
- [6] Y. W. Chen, A. Alzahrani, T. L. Deng, N. Belzile, Valence properties of tellurium in different chemical systems and its determination in refractory environmental samples using hydride generation – Atomic fluorescence spectroscopy, *Anal. Chim. Acta.* **905** (2016) 42–50.
- [7] H. J. Goldsmid, A. R. Sheard, D. A. Wright, The performance of bismuth telluride thermojunctions, *Br. J. Appl. Phys.* **9** (1958) 365–370.
- [8] R. Scheer, H. W. Schock, *Chalcogenide photovoltaics: physics, technologies, and thin film devices*, Wiley–VCH, Weinheim, 2011.
- [9] M. C. Veale, J. Kalliopuska, H. Pohjonen, H. Andersson, S. Nenonen, P. Seller, M. D. Wilson, Characterization of M– π –n CdTe pixel detectors coupled to HEXITEC readout chip, *J. Instrum.* **7** (2012) C01035–C01035.
- [10] E. Yildirim, P. Akay, Y. Arslan, S. Bakirdere, O. Y. Ataman, Tellurium speciation analysis using hydride generation in situ trapping electrothermal atomic absorption spectrometry and ruthenium or palladium modified graphite tubes, *Talanta* **102** (2012) 59–67.
- [11] M. Xi, R. Liu, P. Wu, K. Xu, X. Hou, Y. Lv, Atomic absorption spectrometric determination of trace tellurium after hydride trapping on platinum-coated tungsten coil, *Microchem. J.* **95** (2010) 320–325.
- [12] B. Welz, H. Becker–Ross, S. Florek, U. Heitmann, High-Resolution Continuum Source AAS: The Better Way to Do Atomic Absorption Spectrometry, John Wiley & Sons, 2006.
- [13] B. Welz, *Atomic absorption spectrometry*, 3rd, completely rev. ed ed., Wiley–VCH, Weinheim, 1999.
- [14] J. B. Willis, Some memories of the early days of atomic absorption spectroscopy, *Spectrochim. Acta, Part B* **35** (1980) 653–655.
- [15] A. Walsh, The application of atomic absorption spectra to chemical analysis, *Spectrochim. Acta* **7** (1955) 108–117.
- [16] P. Klouda, *Moderní analytické metody*, Pavel Klouda, Ostrava, 2003.
- [17] I. Němcová, L. Čermáková, P. Rychlovský, *Spektrometrické analytické metody I*, Karolinum, Praha, 2004.
- [18] B. Welz, H. Becker–Ross, S. Florek, U. Heitmann, M. G. R. Vale, High-resolution continuum-source atomic absorption spectrometry: what can we expect?, *J. Braz. Chem. Soc.* **14** (2003) 220–229.

- [19] T. Kuwana, *Physical Methods in Modern Chemical Analysis*, Elsevier, Amsterdam 2012.
- [20] V. Červený, P. Rychlovský, J. Netolická, J. Šíma, Electrochemical generation of mercury cold vapor and its in-situ trapping in gold-covered graphite tube atomizers, *Spectrochim. Acta, Part B* **62** (2007) 317–323.
- [21] The Perkin–Elmer Corporation, *Analytical Methods for Atomic Absorption Spectrometry*, přístrojový manuál, 1996.
- [22] J. Komárek, *Atomová absorpční spektrometrie*, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2000.
- [23] T. Černohorský, P. Jandera, *Atomová spektroskopie*, Univerzita Pardubice, 1997.
- [24] Pražské analytické centrum inovací (projekt), *Inovace v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii*, Vysoká škola chemicko–technologická v Praze, Česká společnost chemická, Praha, 2007.
- [25] AnalytikJenaAG, ChromSpec s.r.o., *Provozní příručka pro atomový absorpční spektrometr contraAA®300 a kontinuálním zdrojem*, 2015.
- [26] H. Becker–Ross, S. V. Florek, Echelle spectrometers and charge-coupled devices, *Spectrochim. Acta, Part B* **52** (1997) 1367–1375.
- [27] H. Becker–Ross, S. Florek, U. Heitmann, R. Weisse, Influence of the spectral bandwidth of the spectrometer on the sensitivity using continuum source AAS, *Anal. Bioanal. Chem.* **355** (1996) 300–303.
- [28] U. Heitmann, H. Becker–Ross, D. Katskov, Feasibility of filter atomization in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **61** (2006) 351–360.
- [29] J. Dědina, Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer, *Spectrochim. Acta, Part B* **62** (2007) 846–872.
- [30] J. Dědina, Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy, in: *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, R. A. Meyers (Ed.), John Wiley & Sons, Ltd, Chichester 2010.
- [31] P. Smichowski, Advantages and analytical applications of chloride generation. A review on vapor generation methods in atomic spectrometry, *Microchem. J.* **67** (2000) 147–155.
- [32] B. Dočekal, P. Marek, Optimization of nickel tetracarbonyl generation and nickel in situ trapping within a transversely heated graphite furnace for atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **55** (2000) 535–543.
- [33] R. E. Sturgeon, Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **32** (2017) 2319–2340.
- [34] J. Šoukal, R. E. Sturgeon, S. Musil, Efficient Photochemical Vapor Generation of Molybdenum for ICPMS Detection, *Anal. Chem.* **90** (2018) 11688–11695.
- [35] V. Červený, P. Rychlovský, J. Hraníček, J. Šíma, Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod, *Chem. Listy.* **103** (2009).
- [36] Z. Long, Y. Luo, C. Zheng, P. Deng, X. Hou, Recent Advance of Hydride Generation–Analytical Atomic Spectrometry: Part I—Technique Development, *Appl. Spectrosc. Rev.* **47** (2012) 382–413.
- [37] A. D’Ulivo, V. Loreti, M. Onor, E. Pitzalis, R. Zamboni, Chemical Vapor Generation Atomic Spectrometry Using Amineboranes and Cyanotrihydroborate(III) Reagents, *Anal. Chem.* **75** (2003) 2591–2600.

- [38] J. Dědina, D.L. Tsalev, *Hydride generation atomic absorption spectrometry*, Wiley, Chichester 1995.
- [39] J. Marsh, Account of a Method of separating Small Quantities of Arsenic from Substances with which it may be mixed, *Edinb. New Philos. J.* **21** (1836) 229–236 .
- [40] A. D’Ulivo, J. Dědina, Z. Mester, R. E. Sturgeon, Q. Wang, B. Welz, Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* **83** (2011) 1283–1340.
- [41] W. B. Robbins, J. A. Caruso, Development of Hydride Generation Methods for Atomic Spectroscopic Analysis, *Anal. Chem.* **51** (1979) 889A–899A.
- [42] J. Dědina, Flow methods in gas–liquid separations, in: *Flow Analysis Atomic Spectrometric Detection*, A. Sanz-Medel (Ed.), Elsevier, Amsterdam 1999, p. 237–273.
- [43] F. Laborda, E. Bolea, M.T. Baranguan, J. R. Castillo, Hydride generation in analytical chemistry and nascent hydrogen: when is it going to be over?, *Spectrochim. Acta, Part B* **57** (2002) 797–802.
- [44] K. Marschner, *Vývoj instrumentace a metodologie pro prvkovou a speciální analýzu arsenu založenou na generování hydridů a na detekci atomovou fluorescenční spektrometrií*, disertační práce, Univerzita Karlova, Praha 2017.
- [45] E. Denkhaus, F. Beck, P. Bueschler, R. Gerhard, A. Golloch, Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium, and tin—mechanistic aspects and figures of merit, *Fresenius J. Anal. Chem.* **370** (2001) 735–743.
- [46] X. Li, J. Jia, Z. Wang, Speciation of inorganic arsenic by electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry, *Anal. Chim. Acta.* **560** (2006) 153–158.
- [47] E. Bolea, F. Laborda, M. A. Belarra, J. R. Castillo, Interferences in electrochemical hydride generation of hydrogen selenide, *Spectrochim. Acta, Part B* **56** (2001) 2347–2360.
- [48] M. Rybínová, S. Musil, V. Červený, M. Vobecký, P. Rychlovský, UV–photochemical vapor generation of selenium for atomic absorption spectrometry: Optimization and ⁷⁵Se radiotracer efficiency study, *Spectrochim. Acta, Part B* **123** (2016) 134–142.
- [49] O. Linhart, J. Smolejová, V. Červený, J. Hraníček, E. Nováková, T. Resslerová, P. Rychlovský, Determination of As by UV–photochemical generation of its volatile species with AAS detection, *Monatsh. Chem.* **147** (2016) 1447–1454.
- [50] M. Rybínová, V. Červený, J. Hraníček, P. Rychlovský, UV–fotochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod, *Chem. Listy.* **2015**, 930–937.
- [51] G. S. Lopes, R. E. Sturgeon, P. Grinberg, E. Pagliano, Evaluation of approaches to the abatement of nitrate interference with photochemical vapor generation, *J. Anal. At. Spectrom.* **32** (2017) 2378–2390.
- [52] J. Dědina, Atomové absorpční a fluorescenční detektory pro speciální analýzu založenou na generování těkavých sloučenin, In: *Inovace v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii*, VŠCHT, 2007, p. 105–126.
- [53] P. Dvořák, M. Talába, J. Kratzer, J. Dědina, Radical theory of hydride atomization confirmed after four decades – determination of H radicals in a quartz hydride atomizer by two–photon absorption laser–induced fluorescence, *Chem. Sci.* **10** (2019) 3643–3648.

- [54] K. Marschner, S. Musil, J. Dědina, Flame-in-gas-shield and miniature diffusion flame hydride atomizers for atomic fluorescence spectrometry: optimization and comparison, *Spectrochim. Acta, Part B* **109** (2015) 16–23.
- [55] J. Dědina, A. D’Ulivo, L. Lampugnani, T. Matoušek, R. Zamboni, Selenium hydride atomization, fate of free atoms and spectroscopic temperature in miniature diffusion flame atomizer studied by atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **53** (1998) 1777–1790.
- [56] É. M. M. Flores, A. Medeiros Nunes, V. Luiz Dressler, J. Dědina, Multiple microflame quartz tube atomizer: Study and minimization of interferences in quartz tube atomizers in hydride generation atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **64** (2009) 173–178.
- [57] J. Dědina, T. Matoušek, Multiple microflame—a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000) 301–304.
- [58] T. Matoušek, J. Dědina, A. Selecká, Multiple microflame quartz tube atomizer — further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **57** (2002) 451–462.
- [59] S. Brandt, A. Schütz, F. D. Klute, J. Kratzer, J. Franzke, Dielectric barrier discharges applied for optical spectrometry, *Spectrochim. Acta, Part B* **123** (2016) 6–32.
- [60] F. D. Klute, A. Michels, A. Schütz, C. Vadla, V. Horvatic, J. Franzke, Capillary Dielectric Barrier Discharge: Transition from Soft Ionization to Dissociative Plasma, *Anal. Chem.* **88** (2016) 4701–4705.
- [61] J. Kratzer, O. Zelina, M. Svoboda, R. E. Sturgeon, Z. Mester, J. Dědina, Atomization of Bismuthane in a Dielectric Barrier Discharge: A Mechanistic Study, *Anal. Chem.* **88** (2016) 1804–1811.
- [62] J. Dědina, *Atomová absorpční spektrometrie II: kurz pro pokročilé*, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, 2000.
- [63] S. Musil, T. Matoušek, J. M. Currier, M. Stýblo, J. Dědina, 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** (2014) 10422–10428.
- [64] S. Musil, J. Kratzer, M. Vobecký, T. Matoušek, In situ collection of volatile silver species in a new modular quartz tube atomizer for atomic absorption spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* **27** (2012) 1382.
- [65] M. B. Dessuy, J. Kratzer, M. G. R. Vale, B. Welz, J. Dědina, Hydride generation in-atomizer collection atomic absorption spectrometry for the determination of antimony in acetic acid leachates from pewter cups, *Talanta* **87** (2011) 255–261.
- [66] J. Kratzer, S. Musil, J. Dědina, Feasibility of in situ trapping of selenium hydride in a DBD atomizer for ultrasensitive Se determination by atomic absorption spectrometry studied with a ⁷⁵Se radioactive indicator, *J. Anal. At. Spectrom.* **34** (2019) 193–202.
- [67] J. Kratzer, S. Musil, M. Vobecký, J. Dědina, Hydride generation – in atomizer collection of Pb in quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry – a ²¹²Pb radiotracer study, *J. Anal. At. Spectrom.* **28** (2013) 344–353.
- [68] Užitný vzor CZ 28416, J. Kratzer, J. Boušek, J. Dřimal, J. Dědina, *Atomizátor tekavých specií na bázi dielektrického bariérového výboje*, 15.7.2015.

- [69] P. Novák, J. Dědina, J. Kratzer, Preconcentration and Atomization of Arsane in a Dielectric Barrier Discharge with Detection by Atomic Absorption Spectrometry, *Anal. Chem.* **88** (2016) 6064–6070.
- [70] J. Kratzer, J. Boušek, R. E. Sturgeon, Z. Mester, J. Dědina, Determination of Bismuth by Dielectric Barrier Discharge Atomic Absorption Spectrometry Coupled with Hydride Generation: Method Optimization and Evaluation of Analytical Performance, *Anal. Chem.* **86** (2014) 9620–9625.
- [71] P. Zurynková, J. Dědina, J. Kratzer, Trace determination of antimony by hydride generation atomic absorption spectrometry with analyte preconcentration/atomization in a dielectric barrier discharge atomizer, *Anal. Chim. Acta.* **1010** (2018) 11–19.