

UNIVERZITA KARLOVA
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Helena Ruxová

STANOVENÍ Te(IV) POMOCÍ FOTOCHEMICKÉHO
GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN VE SPOJENÍ
S ATOMOVÝMI SPEKTRÁLNÍMI METODAMI

Determination of Te(IV) by photochemical generation of
volatile compounds with atomic spectrometric detection

Diplomová práce

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

Praha 2020

Tato diplomová práce vznikla na katedře analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy a byla finančně podpořena Grantovou agenturou Univerzity Karlovy (projekt č. 516119).

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 1. května 2020.

Poděkování

Ráda bych na tomto místě poděkovala svému školiteli RNDr. Jakubovi Hraníčkoví, Ph.D., konzultantkám RNDr. Elišce Novákové, Ph.D. a Mgr. Evě Jeníkové za odborné vedení, cenné rady, trpělivost a ochotu při zpracování této diplomové práce. Děkuji také celé své rodině za veškerou podporu při studiu.

Abstrakt

Tato diplomová práce je zaměřena na vývoj metody stanovení Te(IV) v kapalných vzorcích technikou UV-fotochemického generování těkavých sloučenin (UV-PVG). Jako detekční metody byly použity atomová absorpční spektrometrie (AAS) a atomová fluorescenční spektrometrie (AFS).

Základem aparatury pro UV-PVG byla rtuťová výbojka obtočená teflonovou kapilárou. Pro obě detekční metody byly nejprve optimalizovány experimentální podmínky. Jednalo se především o typ, koncentraci, pH a průtokovou rychlost fotochemického činidla, délku teflonové reakční cívky, průtokovou rychlost nosného (argon) a podpůrného (vodík) plynu a teplotu atomizace.

Za optimálních experimentálních podmínek byly pro obě metody zjištěny a porovnány základní charakteristiky stanovení Te(IV). Bylo dosaženo detekčního limitu $6,0 \mu\text{g dm}^{-3}$, resp. $1,50 \mu\text{g dm}^{-3}$ při použití AFS, resp. AAS jako detekční metody. Byla provedena interferenční studie, která potvrdila významný vliv řady kationtů přechodných a hydridotvorných prvků na stanovení telluru. Samostatně byla pozornost věnována vlivu kyseliny dusičné ve vzorku.

Analýzou certifikovaného referenčního materiálu, který byl vhodně modifikován (spikován), byla potvrzena vhodnost této metody pro stanovení telluru v kapalných vzorcích.

Klíčová slova

UV-fotochemické generování těkavých sloučenin, tellur, atomová absorpční spektrometrie, atomová fluorescenční spektrometrie, optimalizace, interference.

Abstract

This thesis deals with the development of a method suitable for determination Te(IV) by UV-photochemical generation of volatile compounds (UV-PVG) in liquid samples. Atomic absorption spectrometry (AAS) and atomic fluorescent spectrometry (AFS) were used as detection methods.

The basis of the apparatus for UV-PVG was a mercury lamp wrapped by PTFE capillary. Firstly, the experimental parameters were optimized for both methods. The optimized parameters were the type, concentration, pH and flow rate of the reaction medium, the length of the PTFE reaction coil, carrier gas flow rate (argon), supportive gas flow rate (hydrogen) and atomization temperature. The figures of merit with both detection methods were determined and compared after the method was optimized. Detection limits achieved for these two detection methods were $6,0 \mu\text{g dm}^{-3}$ for AFS and $1,50 \mu\text{g dm}^{-3}$ for AAS. Performed interference study confirmed a significant effect of many cations of transition metals and hydride forming elements on tellurium determination. The influence of nitric acid in the sample was studied separately. The suitability of the method for tellurium determination was confirmed by using a spiked certified reference material.

Keywords

UV-photochemical generation of volatile compounds, tellurium, atomic absorption spectrometry, atomic fluorescent spectrometry, optimization, interferences.

Obsah

1	ÚVOD	- 8 -
2	TEORETICKÁ ČÁST	- 9 -
2.1	Atomová absorpční a fluorescenční spektrometrie	- 9 -
2.2	Generování těkavých sloučenin	- 11 -
2.3	Interference při generování těkavých sloučenin	- 18 -
2.4	Tellur	- 19 -
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	- 21 -
3.1	Použité přístroje a zařízení	- 21 -
3.2	Použité chemikálie	- 22 -
3.3	Experimentální uspořádání s AAS	- 23 -
3.4	Experimentální uspořádání s AFS	- 23 -
3.5	Statistické zpracování výsledků	- 24 -
3.6	Postup prací	- 25 -
4	VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE	- 29 -
4.1	Detekce pomocí AAS	- 29 -
4.1.1	Optimalizace experimentálních podmínek	- 29 -
4.1.2	Kalibrace a základní charakteristiky stanovení Te(IV)	- 37 -
4.2	Detekce pomocí AFS	- 39 -
4.2.1	Optimalizace experimentálních podmínek stanovení	- 39 -
4.2.2	Kalibrace a základní charakteristiky stanovení Te(IV)	- 44 -
4.3	Interferenční studie	- 46 -
4.3.1	Interference vybraných anorganických iontů	- 46 -
4.3.2	Interference kyseliny dusičné	- 49 -
4.4	Analýza referenčního materiálu	- 51 -
5	ZÁVĚR	- 53 -
6	LITERATURA	- 55 -

Seznam uvedených zkratk a symbolů

AAS	atomová absorpční spektrometrie
F-AAS	atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
EcVG	elektrochemické generování těkavých sloučenin
ETA	elektrotermická atomizace vzorku
QFA	externě vyhřívaný křemenný atomizátor
HG	generování hydridů
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
CVG	chemické generování těkavých sloučenin
FIA	průtoková injekční analýza
UV-PVG	UV-fotochemické generování těkavých sloučenin
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
$A_{214,4}$	absorbance při 214,4 nm
l	délka reakční cívky
I_f	intenzita fluorescence
I_f/B	intenzita fluorescence korigovaná na výšku základní linie
c	molární koncentrace
$Q_{V(\text{Ar})}$	objemová průtoková rychlost argonu
$Q_{V(\text{Ar,p})}$	objemová průtoková rychlost argonu před fotoreaktorem
$Q_{V(\text{Ar,z})}$	objemová průtoková rychlost argonu za fotoreaktorem
$Q_{V(\text{H}_2)}$	objemová průtoková rychlost vodíku
$Q_{V(\text{vz})}$	objemová průtoková rychlost vzorku
T_{at}	teplota atomizace

1 ÚVOD

Tellur je chemický prvek, který se v posledních letech stal velice populární v celé řadě průmyslových odvětví a také ve zdravotnictví. Asi jeho nejvýznamnější současné použití je spojené s tenkovrstvými solárními panely vyrobenými z teluridu kadmia, dále je také využíván k výrobě polovodičů, v gumárenském a slévárenském průmyslu^[1]. S jeho zvýšeným využitím vzrostly ale i obavy o jeho vlivu na člověka a životní prostředí. Z biologického hlediska jsou tellur a jeho sloučeniny pro člověka toxické. Tellur poškozuje především ledviny, nervový systém, kůži a vyvíjející se plod v období těhotenství^[2]. Proto je na místě vyvinout spolehlivou analytickou metodu pro stanovení telluru a jeho sloučenin v biologických a environmentálních vzorcích.

Do budoucna by jednou z možných technik stanovení telluru mohlo být právě v této práci diskutované UV-fotochemické generování těkavých sloučenin (UV-PVG) ve spojení s atomovými spektrálními metodami, pomocí něhož lze stanovovaný prvek přeměnit na jeho těkavé sloučeniny díky působení UV záření za přítomnosti nízkomolekulárních organických kyselin. V této práci byla spojena metoda UV-PVG s detekcí atomovou absorpční spektrometrií (AAS) a atomovou fluorescenční spektrometrií (AFS). Součástí práce bylo porovnání základních charakteristik obou detekčních metod pro stanovení telluru, interferenční studie a analýza certifikovaného referenčního materiálu.

Cíl diplomové práce

Hlavním cílem této diplomové práce bylo vyvinout metodu stanovení Te(IV) pomocí UV-fotochemického generování těkavých sloučenin ve spojení s atomovou absorpční a atomovou fluorescenční spektrometrií. Cílem práce bylo obě detekční techniky porovnat z hlediska dosažených základních charakteristik (zejména citlivosti a mezí detekce) a interferenčních vlivů. Analýza reálných vzorků pak byla provedena s vhodnější detekční technikou. Pro splnění hlavního cíle bylo nejprve potřeba sestavit vhodné experimentální uspořádání, nalézt optimální podmínky a základní charakteristiky stanovení telluru, zjistit vliv interferencí na stanovení telluru a vhodně zvolit referenční materiál pro jeho analýzu.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Atomová absorpční a fluorescenční spektrometrie

Atomová absorpční a atomová fluorescenční spektrometrie jsou analytické metody, které se využívají pro kvantitativní stanovení jednotlivých prvků především v roztocích jejich sloučenin^[3]. Atomová absorpční spektrometrie (AAS) využívá měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků^[4]. Při absorpci elektromagnetického záření je atom daného prvku převeden do vyššího energetického stavu. Pokud je absorbovaná energie atomu zpětně vyzářena ve formě fotonu, jedná se o atomovou fluorescenční spektrometrii (AFS)^[5]. U AAS je deexcitace nezářivým přechodem atomu do základního energetického stavu, v případě AFS je absorbovaná energie částečně vyzářena ve formě fluorescenčního záření.

Historicky se tyto metody datují do poloviny 20. století, kdy Alan Walsh sestrojil první atomový absorpční spektrometr^[4,6]. Následně pak v roce 1955 publikoval dokument, kterým prokázal použití atomové absorpční spektrometrie jako analytického nástroje^[3,7]. Významný milník nastal pro atomovou fluorescenční spektrometrii v roce 1962, kdy Alkemade^[8] navrhl využití AFS v chemické analýze. Tuto myšlenku pak Winefordner podpořil tím, že pomocí AFS stanovil zinek, kadmium a rtuť^[9,10].

Přístroj pro AAS se skládá ze čtyř základních částí: zdroje primárního záření (nejčastěji jde o výbojku s dutou katodou, která emituje charakteristické spektrum prvku, který je stanovován), absorpčního prostředí (zde se nacházejí volné atomy analyzovaného vzorku, které absorbují dopadající záření o určité vlnové délce), monochromátoru (ten se využívá k izolaci spektrálního intervalu, ve kterém se nachází rezonanční absorpční čára stanovovaného prvku) a detekčního systému (díky němu jsou fotony záření převáděny na elektrický signál, který může být zesílen a dále zpracován)^[3]. Experimentální uspořádání atomového fluorescenčního spektrometru je podobné jako v případě spektrometru pro atomovou absorpci s tím rozdílem, že u AFS nemusejí všechny přístroje obsahovat monochromátor a jako zdroje primárního záření se častěji využívají bezelektrodové výbojky nebo výbojky s vysokou září (superlamps). Hlavním rozdílem je pak měření fluorescenčního záření v kolmém směru ke zdroji primárního záření^[5].

Obě metody (AAS, AFS) jsou díky své vysoké citlivosti a selektivitě často používané ve výzkumných laboratořích, potravinářském průmyslu, environmentálních

studiích a v mnoha dalších odvětvích^[11,12]. Obě tyto metody využívají k atomizaci vybraného prvku několik variant: atomizaci v plamenu, elektrotermickou atomizaci nebo techniku generování a atomizace těkavých sloučenin. Výběr optimální techniky závisí na povaze analytu, chemickém složení vzorku a předpokládané koncentraci analytu^[10,12]. Dále budou jednotlivé atomizační techniky popsány podrobněji.

Plamenová atomizace

Při atomizaci vzorku v plamenu je kapalný vzorek nasáván do mlžné komory, kde dochází ke vzniku aerosolu, který je dále unášen proudem plynů do hořáku. Po vstupu aerosolu do plamene hořáku dochází k odpaření rozpouštědla. Molekula obsahující stanovovaný prvek se dále působením vysoké teploty rozkládá a dochází k atomizaci.

Pro atomizaci vzorku lze využít několik typů plamene lišících se složením plynné směsi a dosahovanou maximální teplotou. Využívané jsou především plameny tvořené směsí acetylen-vzduch (asi 2300 °C) nebo acetylen-oxid dusný (asi 3000 °C)^[4]. S vyšší teplotou plamene dochází k účinnějšímu odpařování a atomizaci, zároveň ale může docházet k nežádoucí ionizaci (prvky s nízkými ionizačními potenciály jsou z větší části ionizovány a v tomto stavu nemohou absorbovat primární záření a jsou pro měření nevyužitelné). Pomocí nízkoteplotního plamene (acetylen-vzduch) lze analyzovat asi 30 prvků. V tomto plamenu jsou některé prvky, jako například molybden, cín, hliník, beryllium nebo titan, atomizovány neúplně nebo jen s velmi malou účinností. V tomto případě je výhodnější použít plamen obsahující acetylen-oxid dusný, který je díky své vyšší teplotě schopen atomizovat i stabilnější prvky^[13].

Při porovnání obou metod (AAS a AFS) má plamenová atomová fluorescenční spektrometrie několik výhod, mezi které patří např. vyšší intenzita zdroje primárního záření, která může zvýšit citlivost analýzy^[14]. Celkově je atomizace plamenem využívána při analýze vzorků s vyšším obsahem analytu, protože při experimentech dochází k naředění vzorku plynem a také proto, že k samotné analýze se v důsledku nízké účinnosti zmlžování využije jen malý zlomek analyzovaného vzorku.

Elektrotermická atomizace

Při elektrotermické atomizaci (ETA) se vzorek nadávkuje do odporově vyhřívané grafitové kyvety, kde je následně atomizován. Kyveta se vzorkem musí být umístěna do optické dráhy spektrometru a pro získání a udržení co možná nejvíce volných atomů prvku pro samotnou analýzu probíhá ohřev kyvety v atmosféře inertního plynu (argonu) v režimu zapnutého nebo vypnutého průtoku. Zmiňovaný ohřev kyvety je řízen teplotním programem, při kterém se postupně zvyšuje teplota. Nejprve dochází ve vzorku k odpaření rozpouštědla a následně k jeho pyrolýze (ta zajišťuje odstranění těkavých složek matrice). Předposledním krokem programu je pak samotná atomizace. Nakonec je teplota zvýšena tak, aby byly z kyvety odstraněny teplotně stabilní zbytky vzorku. Na rozdíl od plamenové atomizace se v tomto případě analyzuje veškerý nadávkovaný analyt ve vzorku a účinnost atomizace je tak významně vyšší [3].

Elektrotermická atomizace se využívá ve stopových a ultrastopových analýzách pro celou řadu vzorků. Mezi její výhody patří vysoká přesnost stanovení, dosažení velmi nízkých mezí detekce, možnost přímé analýzy pevných vzorků a relativně nízké náklady. Využití ETA má ale i určité nevýhody, jako je například úzký dynamický rozsah kalibrační závislosti nebo také nutnost kompenzace pozadí^[15,16].

Generování těkavých sloučenin

Další možnou technikou pro zavádění vzorku v atomové spektrometrii je generování těkavých sloučenin. Tato technika bude dále popsána v samostatné kapitole 2.2.

2.2 Generování těkavých sloučenin

Generování těkavých sloučenin je založeno na převodu stanovovaného prvku na jeho těkavé sloučeniny (u prvků 14. – 16. skupiny nejčastěji hydridy). Tato těkavá sloučenina je oddělena od kapalné matrice vzorku ještě před jeho zavedením do optické dráhy spektrometru, čímž se významně omezí vliv interferencí. K atomizaci těkavé sloučeniny analytu pak stačí mírné atomizační podmínky v křemenné trubici, použít lze samozřejmě i atomizaci v plamenu nebo elektrotermickou atomizaci.^[4]

Historicky sahá generování těkavých sloučenin do počátku 19. století, kdy v roce 1836 James Marsh^[17] popsal zkoušku na arsen (tzv. Marshova zkouška – dříve byla využívána především v kriminalistice pro určování otrav arsenem), která zahrnovala reakci sloučeniny arsenu se zinkem a kyselinou sírovou za vzniku arsanu. Za objevitele chemického generování těkavých sloučenin je však považován Walter Holak^[18], který v roce 1969 modifikoval Marshovu zkoušku a spojil ji s atomovou absorpční spektrometrií^[19].

Mezi prvky, které tvoří plynné hydridy (hydridotvorné prvky) řadíme: arsen, bismut, antimon, selen, cín, olovo, kadmium a tellur. Do tohoto základního seznamu bývá zahrnuta i rtuť, která je generována jako elementární Hg(0). Postupem času se generování těkavých sloučenin rozšířilo i na další prvky, poskytující i jiné „plynné“ formy (např. nanočástice), a to například přechodné kovy (nikl, kobalt, měď, železo, zinek, molybden) nebo vzácné kovy (stříbro, zlato, palladium, platina)^[20,21,22,23,24].

Asi doposud nejčastěji využívanou a také nejstarší technikou je chemické generování těkavých sloučenin, které využívá kyselé prostředí a redukční činidlo tetrahydridoboritan sodný. Tento typ generování je využíván především pro hydridotvorné prvky a také pro rtuť. Jeho problémem jsou časté interference přechodných kovů (především niklu, kobaltu a mědi), které snižují citlivost a reprodukovatelnost stanovení^[25]. Z toho důvodu jsou vyvíjeny další alternativy pro generování těkavých sloučenin, jako jsou například: elektrochemické generování, UV-fotochemické generování, ultrazvukem-asistované generování^[26] nebo generování těkavých sloučenin v doutnavém výboji v kapalině^[27,28].

Díky své vysoké citlivosti, selektivitě a účinnosti zavádění vzorku je generování těkavých sloučenin využíváno pro stopovou a ultrastopovou analýzu, navíc může být kombinováno téměř s každou metodou atomové spektrometrie. Svoje využití našlo ve speciálních analýzách a také při monitorování životního prostředí^[20,29].

Chemické generování

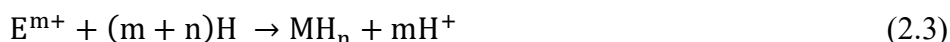
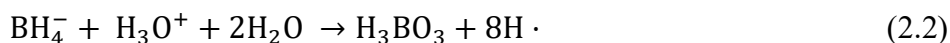
Chemické generování těkavých sloučenin (CVG) můžeme v současné době stále považovat za jeden z nejvyužívanějších derivatizačních postupů pro stopovou a ultrastopovou analýzu. Zejména se uplatňuje pro stanovení prvků 14. – 16. skupiny v kombinaci s různými atomovými spektrometrickými metodami. Populární je především

díky své jednoduchosti generovat těkavé sloučeniny s využitím sodné nebo draselné soli tetrahydridoboritanu^[30].

Nejprve se k chemickému generování těkavých sloučenin využívala oxidace zinku v kyselině chlorovodíkové. Při této reakci (rovnice 2.1, kde E je stanovovaný prvek) sice docházelo ke generování hydridů, ale zároveň měla určité nedostatky, jako dlouhou reakční dobu a nemožnost být automatizovaná^[31].



V případě využití sodné nebo draselné soli tetrahydridoboritanu byl dříve uznáván mechanismus vzniku hydridu popsáný v rovnicích 2.2 a 2.3 (tzv. teorie nascentního vodíku). Kdy při reakci v kyselém prostředí postupně docházelo k hydrolyze tetrahydridoboritanu na kyselinu boritou (rovnice 2.2) a vzniklý vodík se pak využíval pro tvorbu hydridů (rovnice 2.3). Tato hypotéza pro vznik hydridů však nebyla nikdy prokázána, a proto tento mechanismus chemického generování není uznáván^[30].



V současnosti se předpokládá mechanismus vzniku hydridů, při kterém dochází k přímému přenosu vodíku. Postupnou hydrolyzu tetrahydridoboritanu přes intermediáty na kyselinu boritou zobrazuje rovnice 2.4. V přítomnosti analytu postupně redukují intermediáty analyt za vzniku hydridu.^[32,33]



Dříve bylo CVG využíváno především pro již zmiňované prvky 14. – 16. skupiny. V posledních letech se však rozšířilo i na některé přechodné kovy (kadmium, měď), a také na indium, thallium, stříbro, zlato, nikl a zinek^[32]. Jeho výhodou je především schopnost separovat analyt od matrice vzorku, vysoká účinnost přenosu analytu až k detekčnímu systému a vysoká selektivita. Nevýhodou jsou pak interference přechodných kovů a použití vysoce čistého redukčního činidla^[34].

Elektrochemické generování

Jak už bylo řečeno, hlavní nevýhodou chemického generování těkavých sloučenin jsou interference způsobené přechodnými kovy, které kladou nároky na používání co

nejvyšší čistoty redukčního činidla. Proto byla navrhována celá řada experimentů, které měly snížit nebo odstranit vliv interferencí přechodných kovů. Jako například: separace matrice, zvýšení kyselosti fotochemického činidla nebo přidání různých chelatačních činidel. Žádný z těchto pokusů však neměl pozitivní výsledek, protože kontaminace použitých látek pro snížení vlivu interferencí byla příliš vysoká^[35].

Možnou alternativou k chemickému generování těkavých sloučenin se stalo generování elektrochemické (EcVG). Jeho počátky sahají až do roku 1924, kdy bylo poprvé popsáno generování hydridu arsenu pomocí elektrochemické redukce. V 70. letech 20. století pak bylo elektrochemické generování spojeno s atomovou spektrometrií^[35]. Dříve se EcVG provádělo v dávkovém uspořádání, dnes převažuje kontinuální průtoková a průtoková injekční analýza^[36].

Elektrochemické generování využívá pro tvorbu hydridu procházející elektrický proud v prostředí minerálních kyselin o vysoké čistotě. Základem experimentálního uspořádání je reakční cela. V tzv. tenkovrstvém uspořádání se skládá ze dvou částí (anodového a katodového prostoru), které jsou od sebe odděleny semipermeabilní membránou (ta zabraňuje difúzi reakčních produktů ke druhé elektrodě). Na katodě dochází k redukci vody na molekulární vodík a iontů kovů na redukovaný kov, na anodě je voda oxidována na kyslík. Reakční mechanismus EcVG lze popsat ve čtyřech bodech: nejprve analyt difunduje z roztoku na povrch katody, kde nastává jeho redukce (1), následně je na katodě generován vodík (2), poté dochází k tvorbě hydridu (3) a nakonec samotný hydrid difunduje do roztoku (4)^[37]. Další možností je zhotovení reakční cely v tzv. tubulárním uspořádání, kdy je katoda umístěna v keramické porézní trubici, na které je navinuta anoda a celý tento systém je pak uchycen v teflonové trubici^[38].

Elektrody používané v reakčních celách mohou být zhotoveny z různých materiálů. Anoda je ve většině případů vyrobena z platiny a u katody může být využito hned několik materiálů (např. platina, olovo, grafit, měď nebo wolfram)^[36]. Pro dosažení co možná nejvyšší citlivosti při stanovování určitého analytu je důležité mít zoptimalizovanou průtokovou rychlost nosného plynu a také koncentraci, složení a průtokovou rychlost elektrolytu. Nosným plynem bývá nejčastěji argon a jako elektrolyty se používají zředěné roztoky minerálních kyselin (kyselina sírová, kyselina chlorovodíková)^[38].

Využití elektrochemického generování má hned několik výhod. Na rozdíl od chemického generování zde odpadá použití tetrahydridoboritanu sodného nebo jiných

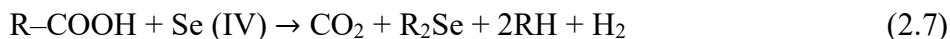
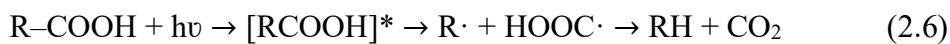
redukčních činidel, čímž se snižuje vliv interferencí. Dále je při analýze snížena spotřeba vzorku a činidla. Velkou výhodou je také možnost analýzy různých oxidačních stavů pouhou změnou elektrolytických podmínek^[36].

UV-fotochemické generování

Mezi nejnovější techniky sloužící ke generování těkavých sloučenin patří UV-fotochemické generování (UV-PVG) těkavých sloučenin. Tato technika využívá k tvorbě těkavých forem mnoha prvků UV záření v přítomnosti organických kyselin s nízkou molekulovou hmotností. Její počátek se datuje do roku 2003^[29], kdy byla poprvé použita fotochemická technika pro generování těkavých sloučenin selenu^[37]. V této průkopnické práci byly těkavé sloučeniny generovány pomocí UV záření v přítomnosti kyseliny mravenčí, octové, propionové nebo malonové. Pro atomizaci byla použita vyhřívaná křemenná trubice a pro detekci atomová absorpční spektrometrie^[29].

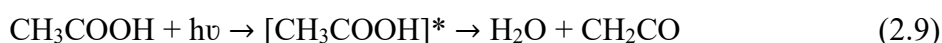
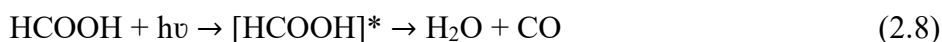
V současné době je UV-fotochemické generování aplikováno na celou řadu prvků. Kromě zmíněného selenu jsou stanoveny i další prvky tvořící hydridy (arsen, bismut, antimon, cín, olovo, tellur), přechodné kovy (nikl, kobalt, měď, železo, kadmium, rtuť), ušlechtilé kovy (stříbro, zlato, palladium, platina, rhodium) a také nekovy (jod, brom síra)^[20,39,40]. Jako fotochemická činidla se používají nízkomolekulární kyseliny (mravenčí, octová, propionová, malonová), někdy také za pomoci fotochemického katalyzátoru (TiO₂)^[41].

Při UV-fotochemickém generování dochází k fotolýze nízkomolekulárních organických kyselin na jejich radikálové produkty. Ty jsou pak schopné převádět stanovovaný prvek na jeho těkavé sloučeniny^[42]. Reakční mechanismus tvorby těkavých sloučenin pomocí UV-fotochemického generování je popsán především pro selen (rovnice 2.6 a 2.7).



Konkrétně při této reakci mohou v případě fotolýzy kyseliny octové nebo mravenčí vznikat stabilní produkty jako vodík, oxid uhelnatý, oxid uhličitý, methan, ethan a methanol. Vzniklé meziproducty reakce jsou pak reaktivní radikály (vodíkové, karboxylové, hydroxylové, methylové nebo karbonylové radikály). Reakce se mohou

kromě uvedených radikálů účastnit i solvatované elektrony.^[43] Druhým popsáním mechanismem pro tvorbu hydridu selenu (rovnice 2.8 a 2.9) je přímý atak oxidu uhelnatého nebo ketenu na sloučeninu selenu. Keten však není ve využívaných reakčních podmínkách dostatečně stabilní, a proto není tento mechanismus obecně přijímán. Odhalení mechanismu je otázkou spíše do budoucna.



Obecně kovové ionty v roztocích nízkomolekulárních kyselin poskytují odpovídající komplex. Jednou z teorií je, že vzniklý komplex vytváří meziprodukty, které reagují s radikály za vzniku těkavých sloučenin. Pokusy o detekci meziproduktů však byly zatím neúspěšné, a proto je toto tvrzení také pouhou spekulací^[44].

Aparatura pro UV-fotochemické generování může být konstruována v průtokovém nebo v dávkovém uspořádání. V průtokovém uspořádání, které bylo využito i v této práci, jsou části aparatury v následujícím pořadí: zdroj analyzovaného vzorku – peristaltická pumpa – fotoreaktor – separátor fází – atomizátor – detektor. V případě využití dávkového uspořádání je vzorek vložen přímo do fotochemického reaktoru^[45].

Jako fotoreaktor je nejčastěji používána nízkotlaká nebo vysokotlaká rtuťová výbojka, na které je navinuta reakční cívka. Ta může být zhotovena z křemenné nebo polytetrafluorethylenové hadičky. Jiným typem fotoreaktoru může být plochá mřížková výbojka nebo také tenkovrstevný fotoreaktor. Ten slouží jako separátor fází a zároveň je schopen účinně ozařovat tenký film analyzovaného roztoku, který protéká svisle umístěnou křemennou trubicí ve rtuťové výbojce. Do budoucna by se mohlo ke generování těkavých sloučenin využívat kromě UV také laserové nebo mikrovlnné záření^[46,47]. Jako atomizátor se nejčastěji používá křemenná trubice^[47], grafitová kyveta^[48], difúzní argon-vodíkový plamen^[39] nebo také indukčně vázané plazma^[49].

Pro atomizaci vzorku při generování těkavých sloučenin ve spojení s AAS je nejčastěji využíván externě vyhřívaný křemenný atomizátor (QFA). Jeho tvar připomíná písmeno T, a proto dostal pracovní název T-trubice. Při experimentech je v optické dráze spektrometru umístěno jeho horizontální rameno vyhřívané asi na 700 – 1100 °C a jako přívodní cesta těkavých sloučenin, unášených v proudu nosného plynu z generátoru, pak slouží rameno centrální. I přesto, že patří mezi jeden z nejvyužívanějších atomizátorů při generování těkavých sloučenin, má několik zásadních nevýhod. Jednou z nich je jeho

špatná odolnost vůči atomizačním interferencím a neuspokojivá linearita (nebo dokonce převrácení) kalibračních křivek. Dalším problémem je usazování analyzovaného vzorku na stěnách T-trubice, které vede ke snížení citlivosti a přesnosti měření. Tento problém by mohl být odstraněn zahřátím atomizátoru na vyšší teploty. Atomizátor vyrobený z křemene ale nemůže být zahříván nad teplotu vyšší než 1100 °C, kvůli jeho tepelné odolnosti. Proto nezbyvá nic jiného než častější čištění atomizátoru koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou, čímž se ale výrazně zkracuje jeho životnost. Do budoucna by řešením tohoto problému mohlo být využití jiného materiálu pro výrobu T-trubic. Jednou z možností je safír, který má vynikající fyzikálně-chemické vlastnosti, jako je vysoká tvrdost, pevnost a stabilita i při teplotách blízkých se 2000 °C^[50].

Před samotným experimentem, při kterém je stanovován určitý prvek pomocí UV-PVG, je nutné optimalizovat celou řadu pracovních podmínek. Prvním krokem bývá výběr nízkomolekulární organické kyseliny, protože účinnost a rychlost generování je vysoce závislá na typu kyseliny, její koncentraci a pH prostředí. Dalším optimalizovaným parametrem je ve většině případů místo zavádění a průtoková rychlost argonu jako nosného plynu. Ten má hlavní význam při separaci těkavých sloučenin od kapalného odpadu, a také zajišťuje transport vygenerovaných těkavých sloučenin do atomizátoru. Další plyn, jehož průtoková rychlost bývá optimalizována, je vodík. Jeho množství vznikající při UV-fotochemickém generování je u většiny stanovovaných prvků nedostačující pro atomizaci vzorku, a proto musí být externě zaváděn přímo do atomizátoru. Z toho vyplývá, že vodík nemá vliv na počáteční generování těkavých sloučenin, ale slouží ke zvýšení atomizace a desorpce analytu z povrchu atomizátoru. Optimalizována je také průtoková rychlost vzorku, která ovlivňuje množství ozařovaného vzorku a společně s dalšími parametry určuje čas vzorku strávený ve fotoreaktoru. V případě použití externě vyhřívané křemenné trubice je nutné optimalizovat teplotu atomizace tak, aby bylo detekováno co možná největší množství těkavých sloučenin. Pokud je jako atomizátor využita grafitová kyveta, pak je potřebná optimalizace jejího teplotního programu^[47,48,49,51].

Pro zvýšení redukce analytu nebo účinnosti fotochemického rozkladu nízkomolekulárních organických kyselin a následného generování radikálů je možné použít také heterogenní katalýzu např. přídavek TiO₂. Ten se využívá především pro zlepšení fotokatalytického rozkladu organických polutantů při úpravě vod. Výrazné zlepšení při jeho použití s UV-fotochemickým generováním bylo zaznamenáno například

u stanovení telluru(IV,VI) a selenu(IV,VI)^[39,52,53,54,55]. Mezi další využívané fotokatalyzátory patří také Ag-TiO₂ nebo ZrO₂.^[54]

Techniku generování těkavých sloučenin je možné spojit především s AAS, AFS, ICP-MS, ICP-AES a také se separačními metodami (HPLC). Díky svým jedinečným vlastnostem, jako jsou jednoduchost aparatury, využití ve speciálních analýzách, poměrně nízké finanční náklady, možnost stanovení více prvků, nižší vliv interferencí než v případě elektrochemického generování a využití méně toxických reakčních činidel, může být velkým přínosem do budoucna^[41].

2.3 Interference při generování těkavých sloučenin

Interference jsou rušivé vlivy matrice, které ovlivňují přesnost a správnost stanovení analytu. Interference se kategorizují dle několika kritérií. Mohou způsobovat buď přímý účinek (ten je pozorován jen v době, kdy je interferent přítomen v měřícím systému) nebo vykazovat paměťový efekt (vliv interferentu přetrvává i po ukončení jeho přítomnosti). Další možností je kategorizace dle výskytu interference v kapalně nebo plynné fázi. K jejich potlačení je velice důležitý správný výběr chemických a instrumentálních podmínek. Určitou možností pro snížení interferenčního vlivu je ředění vzorků, které ale nelze použít při nízkém obsahu analytu ve vzorku. Pro analýzu, kde není vliv interferencí příliš výrazný, lze pak pro jejich odstranění použít metodu standardního přídatku.

Prvním případem jsou interference způsobené při generování těkavých sloučenin, nebo jejich přenosu z roztoku, tzv. interference v kapalně fázi. Ty mohou být způsobeny změnami v kinetice nebo účinnosti uvolňování těkavých sloučenin z kapalně fáze. U chemického generování těkavých sloučenin mají zásadní vliv na analýzu interference způsobené přechodnými kovy, které kontaminují redukční činidlo. Druhým případem jsou interference v plynné fázi, které vznikají při transportu těkavých sloučenin z roztoku vzorku do atomizátoru^[37,56]. V případě atomizace/detekce jsou způsobené interference méně závažné, protože u této techniky dochází k separaci analytu od matrice vzorku, interferovat tedy mohou jen ostatní prvky tvořící těkavé sloučeniny.

V případě elektrochemického generování, kde těkavé sloučeniny vznikají v elektrochemické cele, může stejně jako u CVG docházet k interferencím v kapalně fázi kam se řadí také děje na povrchu katody. Proto je výběr materiálu pro katodu velice

důležitou součástí optimalizace metody. Mezi možné interferenty elektrochemického generování patří přechodné a ušlechtilé kovy nebo také oxidanty (NO_3 , Cl_2)^[56].

Při UV-fotochemickém generování těkavých sloučenin opět odpadá vliv redukčních činidel. V tomto případě se interferenční studie provádějí s celou řadou možných rušivých částic (Ni(II) , Co(II) , Ag(I) , As(III) , Au(III) , Ca(II) , Cu(II) , Hg(II) , Mg(II) , Pb(II) , Pt(IV) , Sb(III) , Sn(II) , $\text{NO}_3(-\text{I})$, Cl(-I) , $\text{PO}_4(-\text{III})$, $\text{SO}_4(-\text{II}), \dots$). Stanovované prvky však nevykazují určitý trend, který by vliv jejich interferentů spojoval. Problém pro UV-fotochemické generování představují také vysoké koncentrace anorganických kyselin (H_2SO_4 , HNO_3 , HCl), které se ovšem často ve vzorcích vyskytují, protože slouží uchovávání vzorků před analýzou^[39,48,51,53].

2.4 Tellur

Tellur je relativně vzácný chemický prvek s atomovým číslem 52, relativní molekulovou hmotností 127,60 a elektronovou konfigurací $[\text{Kr}]4d^{10}5s^25p^4$. V periodické tabulce ho najdeme v 5. periodě a 16. skupině. Patří mezi polokovy a společně s kyslíkem, sírou, selenem, poloniem a livermoriem se řadí do 16. skupiny. Známý je již od roku 1782, kdy ho objevil Franz Joseph Müller. Jeho název je odvozen od latinského slova pro zemi (tellus).

Tellur se vyskytuje především v oxidačních číslech -II, II, IV, VI a má celkem 8 přírodních nuklidů (hmotnostní číslo: 120,122,123,124,125,126,128 a 130). Jeho teplota varu je $989,9 \pm 3,8$ °C a teplota tání je $449 \pm 0,3$ °C. Vyskytuje se především ve formě telluridu (Te(-II)) a mezi jeho hlavní rudy patří: altait (PbTe), calaverit (AuTe_2), coloradit (HgTe), hessit (Ag_2Te), petzit ($(\text{Ag,Au})_2\text{Te}$), rickardit (Cu_4Te_3), sylvanit ($(\text{Ag,Au})\text{Te}_2$), tellurit (TeO_2) a tetradymit ($\text{Bi}_2\text{Te}_2\text{S}$)^[2,57].

Tellur se jako volný prvek v přírodě vyskytuje velice zřídka a jeho relativní zastoupení v zemské kůře je asi $1\text{-}5 \mu\text{g kg}^{-1}$. Častěji ho najdeme v kombinaci s jinými kovy. Významná naleziště jsou především v USA, Peru, Kanadě a Japonsku. Jeho hlavním průmyslovým zdrojem jsou anodové kaly, které vznikají po elektrolytické rafinaci mědi a lze ho také získat při rafinaci olova ve vysokých pecích^[58].

V průmyslu se tellur využívá společně s arsenem, antimonem a selenem pro výrobu polovodičů a různých elektronických součástek. Asi jeho nejvýznamnější současné

použití v elektronickém průmyslu je spojené s tenkovrstvými solárními panely vyrobenými z telluridu kadmia. Tento druh fotočlánků je totiž oproti ostatním velice účinný a má poměrně nízké výrobní energetické nároky^[1]. Tellurid kadmia je ale pro savčí buňky cytotoxická sloučenina, která může způsobovat záněty plic nebo fibrózu^[2]. Proto společně se zvýšeným využitím těchto solárních panelů vzrostly i obavy z jejich bezpečnosti. Evropská unie již zavedla určitá opatření pro nakládání s tímto elektronickým odpadem, ale mnoho zemí stále likviduje solární panely na skládkách komunálního odpadu a hrozí tak možná kontaminace životního prostředí a s tím spojené problémy do budoucna^[1]. Dále je tellur využíván také v gumárenském nebo slévárenském průmyslu, kde v případě gumárenského průmyslu zajišťuje účinnější vulkanizaci kaučuku a v případě speciálních slitin zvyšuje jejich tvrdost a odolnost vůči korozi. Ve zdravotnictví je tellur součástí některých protinádorových látek a také se diskutuje o využití radioaktivního telluru k léčbě rakoviny štítné žlázy^[1,2].

Pokud je člověk vystaven působení telluru, dochází u něj k jeho akumulaci, a to především v ledvinách, srdci, slezině, kostech a plicích. Metabolicky je tellur v těle přeměňován na dimethyltellurid, který způsobuje česnekový zápach dechu, potu, výkalů a vnějšností. Toxický je pak především pro ledviny, nervový systém, kůži a plod^[2]. Z biologického hlediska jsou tedy tellur a jeho sloučeniny pro člověka poměrně toxické látky a pro jejich stále se zvyšující aplikace v průmyslu je důležité vyvinout spolehlivou metodu, která bude schopna jejich stanovení v biologických a environmentálních vzorcích. Jednou z možností by mohlo být právě UV-fotochemické generování těkavých sloučenin ve spojení s atomovými spektrálními metodami, které je diskutováno v této diplomové práci.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité přístroje a zařízení

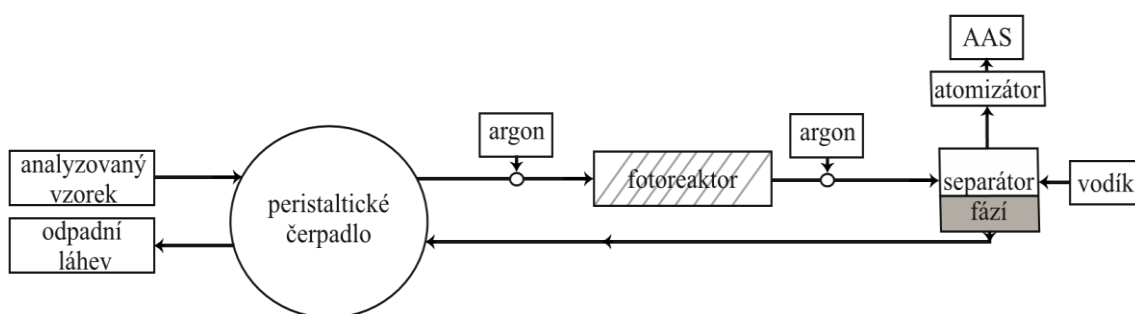
- atomový absorpční spektrometr UNICAM 939 AA (Unicam, UK)
- atomový fluorescenční spektrometr PSA Millennium Excalibur (PS Analytical, UK)
- Te výbojka s dutou katodou, napájecí proud výbojky 11,25 mA, vlnová délka pro stanovení telluru $\lambda_{Te} = 214,4$ nm, spektrální interval 0,5 nm (Heraeus, UK)
- Te superlampa, napájecí proud superlampy 15 mA, napájecí proud pomocného výboje 17 mA
- Milli Q_{PLUS} (Millipore, USA) použit pro přípravu deionizované vody
- ultrazvukový sonikátor Elmasonic E30H (Elma, Německo)
- osmikanálová peristaltická pumpa Masterflex L/S (Cole-Parmer, USA)
- nízkotlaká rtuťová UV-lampa (20 W, hlavní emisní vlnová délka 253,7 nm, Ushio, Japonsko) s napájecím zdrojem od Cole-Parmer (USA) a navinutou teflonovou kapilárou (1/16, VICI Jour, Švýcarsko) s vnitřním průměrem 0,75 mm
- průtokoměry (Cole-Parmer, USA) k měření přesného průtoku nosného plynu a vodíku (rozmezí 0-50, 0-100 a 0-1000 ml min⁻¹)
- křemenný atomizátor tvaru „T“ trubice (délka atomizačního ramene 120 mm s vnitřním průměrem 12 mm, uprostřed zúžená část délky 50 mm o vnitřním průměru 8 mm)
- elektrická pec (RMI, ČR) pro vyhřívání křemenného atomizátoru
- spojovací a čerpací materiál: polypropylenové t-spojky a tygonové hadičky s vnitřním průměrem 2,06, 1,52 (ISMATEC, Německo) a 1,42 (Cole-Parmer, USA) mm
- pH-metr (Adwa, Maďarsko)
- analytické váhy (Sartorius, Německo)

3.2 Použité chemikálie

- pro přípravu a ředění všech vzorů byla použita deionizovaná voda
- fotochemická činidla byla připravována z následujících kyselin: octová kyselina (PH.EUR., 100 %, Merck, Německo), propionová kyselina (p.a., 99,5 %, Fluka, Německo) a mravenčí kyselina (PH.EUR., 98-100 %, Merck, Německo)
- telluričitan sodný (99 %; Sigma Aldrich, USA), pevný standard
- hydroxid sodný (p.a., Lach-ner, ČR) pro úpravu pH kyseliny octové
- zásobní roztok arsenu ($c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g dm}^{-3}$, 99,99 %, ANALYTIKA, ČR)
- zásobní roztok selenu ($c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g dm}^{-3}$, 99,999 %, ANALYTIKA, ČR)
- zásobní roztok olova ($c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g dm}^{-3}$, 99,999 %, ANALYTIKA, ČR)
- zásobní roztok železa ($c = 1,000 \pm 0,005 \text{ g dm}^{-3}$, 99,995 %, ANALYTIKA, ČR)
- zásobní roztok mědi ($c = 1,000 \pm 0,005 \text{ g dm}^{-3}$, 99,999 %, ANALYTIKA, ČR)
- zásobní roztok niklu ($c = 1,000 \pm 0,005 \text{ g dm}^{-3}$, 99,99 %, ANALYTIKA, ČR)
- zásobní roztok kobaltu ($1,002 \pm 0,002 \text{ g dm}^{-3}$, Merck, Německo)
- zásobní roztok kadmia ($c = 1,000 \pm 0,002 \text{ g dm}^{-3}$, 99,999 %, ANALYTIKA, ČR)
- kyselina dusičná (p.a., 65 %, Lach-ner, ČR) pro zjištění interferenčního vlivu
- kyselina fluorovodíková (p.a., 38-40 %, ANALYTIKA, ČR) k čištění křemenného atomizátoru
- argon (4.8, Linde Gas, ČR) jako nosný plyn
- vodík (3.0, Linde Gas, ČR) pro atomizaci
- dusík (4.0, Linde Gas, ČR) jako sušící plyn u AFS
- certifikovaný referenční materiál NIST SRM 1643f

3.3 Experimentální uspořádání s AAS

V první části práce bylo experimentální uspořádání složeno z fotoreaktoru připojeného k atomovému absorpčnímu spektrometru UNICAM 939. Jako zdroj primárního elektromagnetického záření byla použita výbojka s dutou katodou pro tellur s napájecím proudem 11,25 mA a měření probíhala při vlnové délce 214,4 nm. Při experimentech byl vzorek kontinuálně čerpán peristaltickou pumpou v jednobanálním uspořádání do fotoreaktoru, kde byl vystaven UV záření. Vzniklé těkavé sloučeniny pak byly transportovány nosným plynem argonem (zapojeným před i za fotoreaktor) do separátoru fází s nuceným odtahem (vnitřní objem 7,8 ml), kde došlo k oddělení plynné fáze od kapalná fáze. Plynná fáze byla ještě v separátoru fází obohacena o vodík a pokračovala dále do externě vyhřívaného křemenného atomizátoru, kde došlo k atomizaci a detekci volných atomů telluru. Odpadní kapalná fáze byla odčerpávána pomocí stejného peristaltického čerpadla do odpadu. Schéma aparatury je na Obr. 3.1.

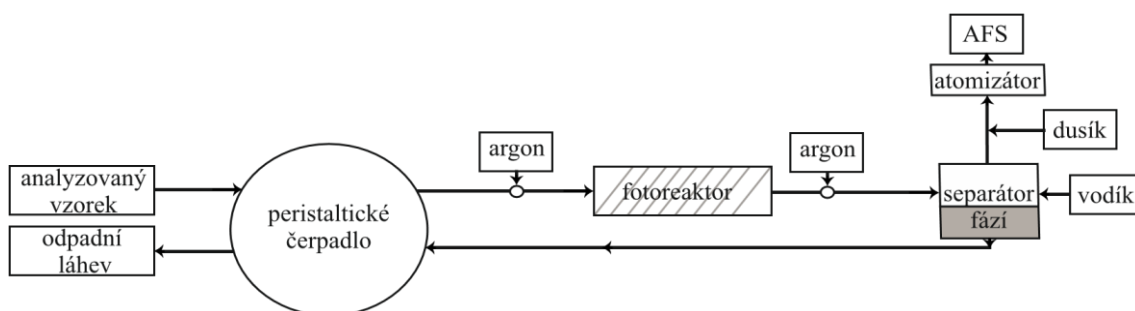


Obr. 3.1: Schéma aparatury pro UV-PVG-AAS

3.4 Experimentální uspořádání s AFS

V druhé části práce byl použit atomový fluorescenční spektrometr PSA Millennium Excalibur, který zároveň sloužil pro porovnání LOD a LOQ s atomovým absorpčním spektrometrem UNICAM 939 a díky dosažení vyšší citlivosti při stanovení Te(IV) byl použit i pro jeho stanovení v certifikovaném referenčním materiálu. Zdrojem záření byla u tohoto přístroje superlampa s napájecím proudem 15 mA. Vzorek byl čerpán peristaltickou pumpou do fotoreaktoru a nosný plyn byl přiváděn před i za fotoreaktor. Vzniklá plynná fáze byla od kapalná fáze oddělena v hydrostatickém separátoru fází (vnitřní objem 12,5 ml), do kterého byl opět externě přiváděn vodík. Kapalná fáze pak byla čerpána do odpadní láhve a vodíkem obohacená plynná fáze pokračovala přes sušící membránu z Nafionu do atomizátoru, kde byly volné atomy telluru detekovány. Jako

sušící plyn sloužil dusík a atomizace vzorku probíhala v miniaturním difúzním plamenovém atomizátoru v prostředí argonu a vodíku. Schéma aparatury je vidět na Obr. 3.2.



Obr. 3.2: Schéma aparatury pro UV-PVG-AFS

3.5 Statistické zpracování výsledků

Experimentálně získaná data se zpracovávají pomocí matematicko-statistických metod, které slouží k interpretaci naměřených výsledků a pro hodnocení analytických metod. Není-li uvedeno jinak, všechna měření v této práci byla provedena třikrát, výsledky měření jsou uvedeny jako mediány a směrodatné odchylky jednotlivých měření jsou vyjádřeny pomocí chybových úseček. Pro zpracování všech výsledků pak byly použity následující statistické výpočty:

Medián (Me): znamená hodnotu, která dělí řadu výsledků seřazených podle velikosti na dvě stejně početné poloviny. Jeho výhoda oproti aritmetickému průměru spočívá v malé citlivosti k odlehlým hodnotám. Jeho výpočet pak určuje počet prvků v populaci (n). Jestliže je n sudé číslo, tak

$$Me = 0,5 \cdot (x_{n/2} + x_{n/2+1})$$

Pokud je ale n liché číslo, pak

$$Me = x_{(n+1)/2}$$

Aritmetický průměr (\bar{x}): je definován jako součet všech naměřených údajů vydělený jejich počtem.

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

Výběrová směrodatná odchylka (s): je odmocnina z rozptylu, který je definován jako průměrná kvadratická odchylka měření od aritmetického průměru, přičemž při průměrování této odchylky dělíme čísla $(n - 1)$.

$$s = \sqrt{s^2} = \sqrt{\frac{\sum(x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

Relativní směrodatná odchylka (RSD): slouží k posouzení relativní velikosti rozptýlenosti dat vzhledem k průměru a jeho hodnota se uvádí v procentech^[59].

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

Limit detekce (LOD): je nejnižší koncentrace analytu, kterou lze ještě spolehlivě odlišit od analytického šumu a detekovat ji. Byl vypočítán jako trojnásobek směrodatné odchylky 15krát opakovaného měření stejného vzorku s nízkou koncentrací analytu.

Limit stanovitelnost (LOQ): je nejnižší koncentrace, při níž může být analyt s definovanou přesností ještě stanoven a číselně vyjádřen. Byl vypočítán jako desetinásobek směrodatné odchylky 15krát opakovaného měření stejného vzorku s vybranou koncentrací analytu.

3.6 Postup prací

Sestavení aparatury

Experimentální práce byla zahájena sestavením aparatury pro UV-fotochemické generování těkavých sloučenin telluru, se záměrem spojení s atomovým absorpčním i fluorescenčním spektrometrem. Nový fotoreaktor byl sestaven těsným namotáním teflonové kapiláry okolo UV lampy, která byla připojena k napájecímu zdroji. Kvůli ochraně zraku byl fotoreaktor důkladně uzavřen. Následně bylo před fotoreaktor zavedeno peristaltické čerpadlo, do kterého byly upevněny dvě tygonové hadičky (pro analyzovaný vzorek a odpad). Tygonová hadička pro odpadní složku byla připojena k separátoru fází a přes peristaltické čerpadlo vedla do odpadní láhve. Tygonová hadička, kterou procházel analyzovaný vzorek, pak byla pomocí propylenové T-spojky připojena k fotoreaktoru společně s argonem. Za fotoreaktor pak byl opět pomocí polypropylenové T-spojky zaveden argon a celý systém byl propojen se separátorem fází, do kterého byl

zaveden vodík. Po sestavení aparatury (Obr. 3.1 pro AAS a Obr. 3.2 pro AFS) a otestování těsnosti bylo možné zahájit optimalizaci experimentálních podmínek.

Spojení s AAS

Po sestrojení aparatury byla pozornost věnována optimalizaci experimentálních podmínek. Nejprve byly optimalizovány jednotlivé experimentální parametry u spektrometru UNICAM 939 AA. Pro tyto účely byl použit zásobní roztok telluru o koncentraci 1,0 případně 0,50 mg dm⁻³, který byl připraven z octové kyseliny a rozpuštěním pevného telluričitanu sodného v deionizované vodě za pomoci ultrazvukové lázně. Při jednotlivých měřeních byla zjištěna optimální koncentrace a typ fotochemického činidla, průtoková rychlost vzorku, průtoková rychlost vodíku, teplota atomizace, průtoková rychlost nosného plynu, délka reakční cívky a vliv pH reakční směsi na stanovení telluru.

Po zjištění všech optimálních podmínek byla připravena sada sedmi kalibračních roztoků. Všechny vzorky byly proměřeny za optimálních podmínek a ze získaných výsledků byla sestrojena kalibrační závislost. Na základě lineární části této závislosti pak byly vybrány dva kalibrační roztoky, které byly změřeny 15krát po sobě. Nakonec byla z výsledků tohoto experimentu vypočítána citlivost, opakovatelnost, limit detekce, limit stanovitelnosti a lineární dynamický rozsah.

Spojení s AFS

Druhým přístrojem, u kterého byly po sestrojení aparatury optimalizovány experimentální podmínky, byl spektrometr PSA Millennium Excalibur. Pro tyto experimenty byl zvolen roztok telluru o koncentraci 0,025 nebo 0,050 mg dm⁻³, připravený stejným způsobem jako v předchozím případě. Optimalizovanými parametry byly koncentrace a typ fotochemického činidla, průtoková rychlost vzorku, průtoková rychlost vodíku a průtoková rychlost nosného plynu. Optimalizace délky reakční cívky a vlivu pH reakční směsi byly z finančního důvodu a negativního vlivu na stanovení telluru u AFS vynechány a za jejich optimální hodnoty byly považovány ty, které byly zjištěné ve spojení s AAS.

Při kalibraci AFS bylo použito osm kalibračních roztoků. Opět byla z výsledků sestrojena kalibrační závislost a z její lineární části a 15krát opakovaného měření dvou roztoků byla zjištěna citlivost, opakovatelnost, limit detekce, limit stanovitelnosti a lineární dynamický rozsah.

Interferenční studie

Pomocí obou detekčních metod byly za optimálních podmínek proměřeny roztoky telluru obsahující vždy jednu interferující látku. Pro zjištění, zda stanovovaný prvek nezpůsobuje paměťový efekt, byl před i po každém interferentu měřen samotný roztok telluru. Pokud byl paměťový efekt prokázán musela být následně celá aparatura promyta 10 % kyselinou dusičnou. Vybranými prvky pro možnou interferenci byly v obou případech arsen, selen, olovo, železo, měď, nikl, kobalt a kadmium. Pro experiment byly připraveny sady tří roztoků, ve kterých byla koncentrace interferujícího prvku a telluru 1:1, 1:10 nebo 1:100. V případě AAS byla koncentrace telluru ve vzorku $0,50 \text{ mg dm}^{-3}$ a v případě AFS $0,050 \text{ mg dm}^{-3}$.

V této části byl také studován vliv kyseliny dusičné na stanovení telluru. Při experimentu měřeném na atomovém absorpčním spektrometru obsahovaly jednotlivé vzorky $0,50 \text{ mg dm}^{-3}$ telluru a různé procentuální zastoupení kyseliny dusičné. Podobné měření bylo provedeno i s atomovým fluorescenčním spektrometrem. Všechny experimentálně získané výsledky pak byly vyhodnoceny a zpracovány do tabulek.

Příprava a analýza referenčního materiálu

Pro ověření vhodnosti metody UV-PVG-AFS byl vybrán certifikovaný referenční materiál simulující základní složení povrchové vody, u kterého byla záměrně zvýšena koncentrace Te(IV) na $20,0 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$. Z důvodu přítomnosti 2 % kyseliny dusičné v referenčním materiálu musel být nejprve upravený vzorek odpařen do sucha a znovu rozpuštěn v $3,5 \text{ mol dm}^{-3}$ octové kyselině. Pro stanovení Te(IV) v referenčním materiálu pak byla použita metoda kalibrační přímky a metoda přídatku standardu.

U metody kalibrační přímky byla připravena sada pěti roztoků, kdy byly jednotlivé roztoky společně s referenčním materiálem analyzovány. Z výsledků měření

pak byla sestrojena kalibrační křivka a z její směrnice byla vypočítána stanovená koncentrace telluru v upraveném referenčním materiálu.

V případě metody přidavku standardu byla vytvořena a analyzována sada roztoků obsahující vždy stejné množství upraveného certifikovaného referenčního materiálu a různou koncentrací přidavku standardu telluru. Po zpracování všech experimentálně získaných výsledků byly stanovené koncentrace Te(IV) u obou metod porovnány a bylo zjištěno zda je UV-PVG-AFS vhodné pro stanovení Te(IV) v reálných vzorcích.

4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE

Experimentální část byla zahájena sestavením aparatury, která byla následně připojena nejprve k atomovému absorpčnímu spektrometru a následně k atomovému fluorescenčnímu spektrometru.

4.1 Detekce pomocí AAS

Při stanovení Te(IV) pomocí UV-fotochemického generování byla nejprve provedena optimalizace všech experimentálních podmínek a následně bylo přistoupeno ke kalibraci a základní charakteristice této metody.

4.1.1 Optimalizace experimentálních podmínek

Bude popsána optimalizace jednotlivých podmínek pro stanovení telluru pomocí UV-fotochemického generování těkavých sloučenin s využitím atomového absorpčního spektrometru. Není-li uvedeno jinak, všechna měření byla provedená s roztokem telluru o koncentraci $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$.

Typ a koncentrace fotochemického činidla

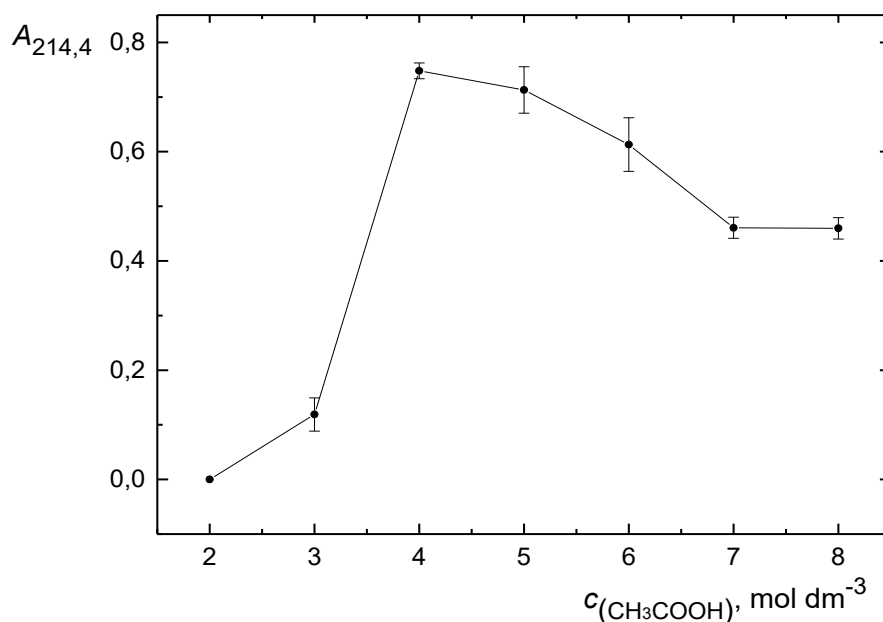
Prvními optimalizovanými parametry této práce byly typ a koncentrace fotochemického činidla. Při jeho výběru byly použity roztoky telluru o koncentraci $1,0 \text{ mg dm}^{-3}$ vždy s vyšší a nižší koncentrací octové, mravenčí a propionové kyseliny a také jejich kombinace. Výsledky analýz jsou uvedeny v Tab. 4.1 a vyplývá z nich, že nejvyšší signál byl naměřen při experimentu se samotnou octovou kyselinou. Při experimentu mohlo docházet při reakci analytu s různými kyselinami ke vzniku odlišných těkavých sloučenin o rozdílné stabilitě^[60], kdy nejstabilnější byly právě ty s octovou kyselinou. Následná optimalizace její koncentrace pak byla provedena v rozmezí $2,0 - 8,0 \text{ mol dm}^{-3}$ a výsledky tohoto experimentu jsou uvedeny na Obr. 4.1.

Z naměřených výsledků vyplývá, že optimální koncentrace kyseliny octové je $4,0 \text{ mol dm}^{-3}$ a tato koncentrace byla použita i v dalších experimentech. Při použití nižších koncentrací kyseliny s největší pravděpodobností nevznikalo dostatečné množství radikálů, které by zapříčinily konverzi analytu na těkavé sloučeniny, a z toho důvodu byl

naměřený signál nižší. Příliš vysoké koncentrace kyseliny pak mohou mít za následek možnost vzniku jiných organických sloučenin nebo může docházet k rekombinaci radikálů^[39] a tím se snižuje účinnosti generování těkavé sloučeniny telluru.

Tab. 4.1: Výsledky experimentu pro výběr optimálního fotochemického činidla

Fotochemické činidlo	c [mol dm ⁻³]	$A_{214,4}$
HCOOH	0,50	0,012
HCOOH	4,0	0,102
CH ₃ COOH	0,50	0,005
CH ₃ COOH	4,0	0,806
CH ₃ CH ₂ COOH	0,50	0,034
CH ₃ CH ₂ COOH	4,0	0,257
CH ₃ COOH + CH ₃ CH ₂ COOH	0,50 + 0,50	0,006
CH ₃ COOH + CH ₃ CH ₂ COOH	0,50 + 4,0	0,409
CH ₃ COOH + CH ₃ CH ₂ COOH	4,0 + 0,50	0,512
CH ₃ COOH + CH ₃ CH ₂ COOH	4,0 + 4,0	0,054

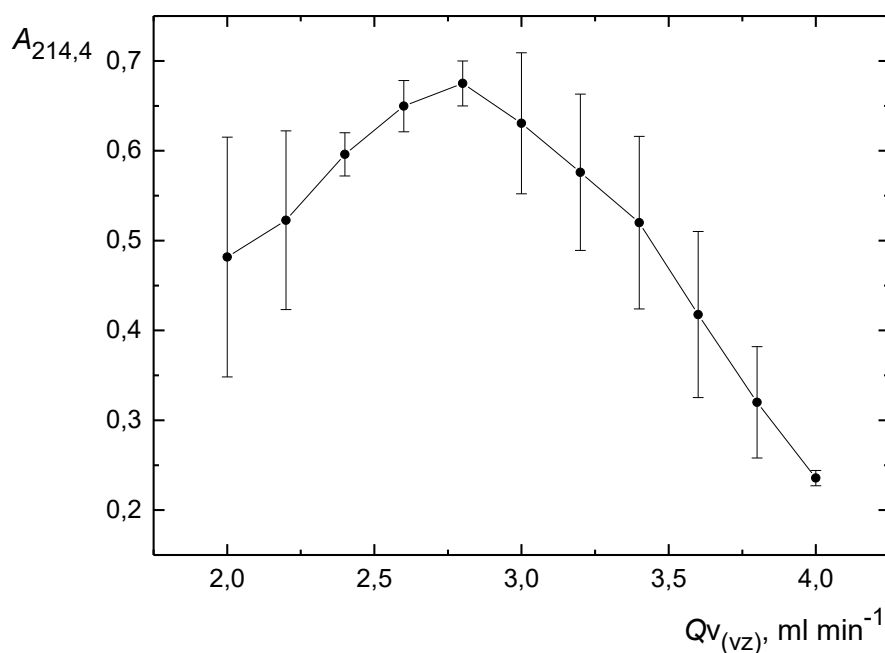


Obr. 4.1: Optimalizace koncentrace kyseliny octové

$$c_{\text{Te}} = 1,0 \text{ mg dm}^{-3}, Q_{\text{V}(\text{Ar,p})} = 200 \text{ ml min}^{-1}, Q_{\text{V}(\text{H}_2)} = 12 \text{ ml min}^{-1}, \\ Q_{\text{V}(\text{vz})} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, T_{\text{at}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$$

Průtoková rychlost vzorku

Druhým optimalizovaným parametrem byla průtoková rychlost vzorku řízená peristaltickým čerpadlem. Byly proměřeny průtokové rychlosti vzorku v intervalu od $2,0 \text{ ml min}^{-1}$ do $4,0 \text{ ml min}^{-1}$. Na Obr. 4.2 jsou vidět výsledky získané při tomto experimentu.



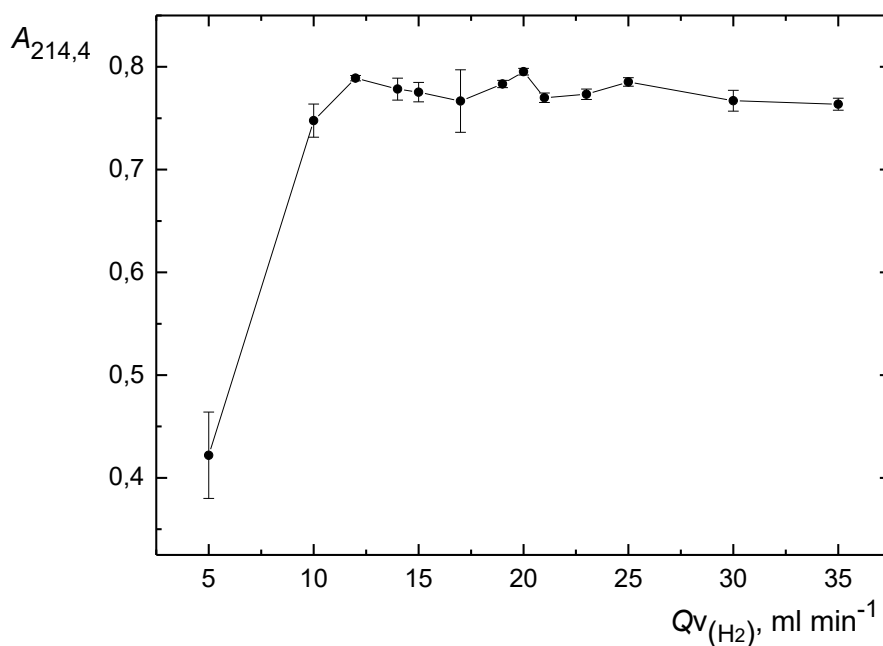
Obr. 4.2: Optimalizace průtokové rychlosti vzorku

$$c_{\text{Te}} = 1,0 \text{ mg dm}^{-3}, Q_{v(\text{Ar,p})} = 200 \text{ ml min}^{-1}, Q_{v(\text{H}_2)} = 12 \text{ ml min}^{-1}, \\ T_{\text{at}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}, c_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,0 \text{ mol dm}^{-3}$$

Již předem se předpokládalo, že vyšší průtokové rychlosti vzorku povedou k detekci většího počtu těkavých sloučenin, protože při velmi nízkém průtoku analyzovaného vzorku se do generátoru těkavých sloučenin dostává jen malé množství analytu za určitou jednotku času. Ve vzestupné části grafu (Obr. 4.2) je vidět, že tento předpoklad byl správný. V určitém okamžiku však došlo při dalším zvyšování průtokové rychlosti k poklesu signálu. Tento jev byl s největší pravděpodobností způsoben zkrácením doby ozařování nebo poklesem účinnosti generování v důsledku vyššího přísunu vzorku. Z naměřené závislosti je tedy zřejmé, že největší množství těkavých sloučenin v atomizátoru bylo při průtoku vzorku $2,8 \text{ ml min}^{-1}$ a tato hodnota je považována za optimální.

Průtoková rychlost vodíku

Pro kompletní atomizaci vzorku se do nosného plynu přidává malé množství vodíku. Vodík lze do aparatury zavádět dvěma způsoby. Jednou z možností je zavést vodík před fotochemický reaktor a druhou pak zavedení až do křemenného atomizátoru. V našem případě byl vodík zaveden do kombinovaného separátoru fází s atomizátorem a jeho průtoková rychlost byla optimalizována v rozmezí 5 – 35 ml min⁻¹. Výsledky měření jsou vidět na Obr. 4.3.



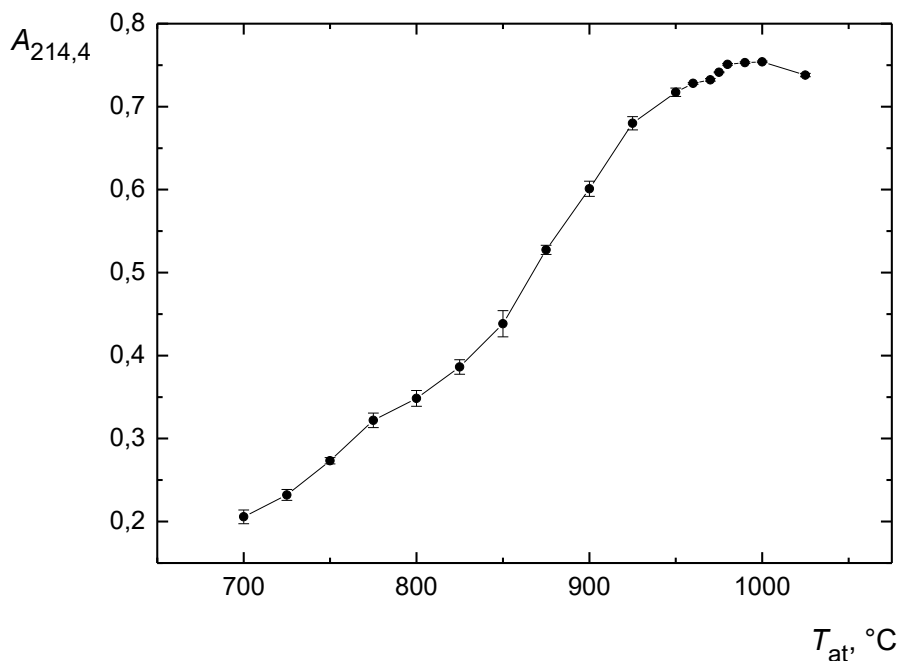
Obr. 4.3: Optimalizace průtokové rychlosti vodíku

$$c_{Te} = 1,0 \text{ mg dm}^{-3}, Q_{v(Ar,p)} = 225 \text{ ml min}^{-1}, Q_{v(vz)} = 2,8 \text{ ml min}^{-1}, \\ T_{at} = 950 \text{ }^\circ\text{C}, c_{(CH_3COOH)} = 4,0 \text{ mol dm}^{-3}$$

Z naměřených hodnot je vidět, že v intervalu mezi 10 – 35 ml min⁻¹ nemá přibývajícím množstvím vodíku na stanovení zásadní vliv. Nejmenší šum základní linie byl však naměřen při průtoku vodíku 20 ml min⁻¹ a tato hodnota je proto optimální.

Teplota atomizace

Při této optimalizaci bylo sledováno, jaký vliv má teplota atomizačního prostředí na účinnost atomizace těkavé sloučeniny telluru. Výsledky experimentu jsou znázorněny na Obr. 4.4.



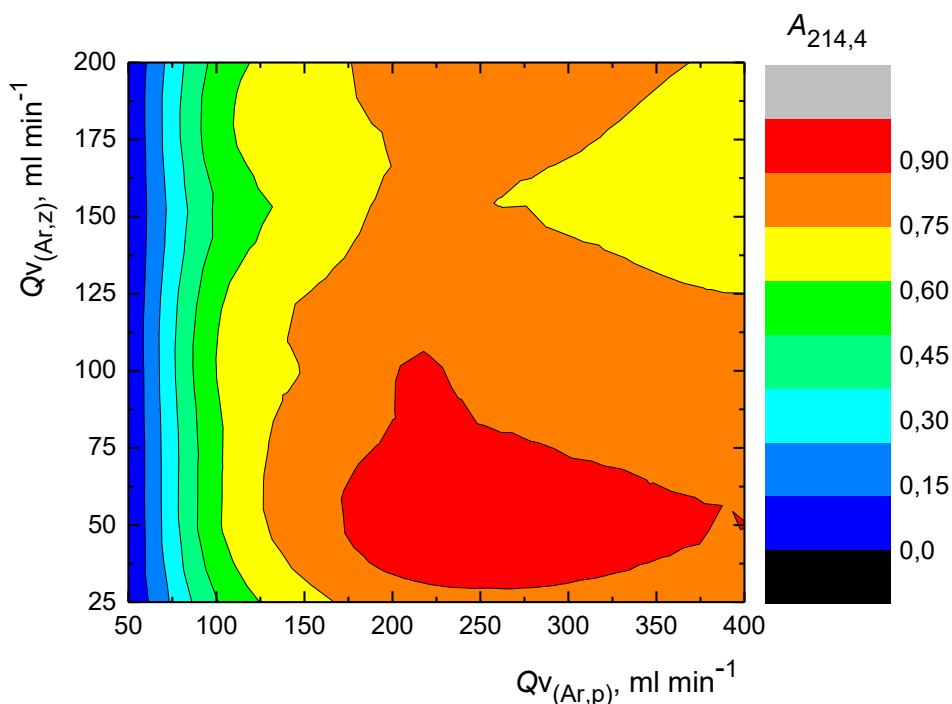
Obr. 4.4: Optimalizace teploty atomizátoru

$$c_{Te} = 1,0 \text{ mg dm}^{-3}, Q_{V(Ar,p)} = 225 \text{ ml min}^{-1}, Q_{V(H_2)} = 20 \text{ ml min}^{-1}, \\ Q_{V(vz)} = 2,8 \text{ ml min}^{-1}, c_{(CH_3COOH)} = 4,0 \text{ mol dm}^{-3}$$

V křemenném atomizátoru dochází díky vysoké teplotě k nastartování reakce mezi přítomným kyslíkem a vodíkem za vzniku vodíkových radikálů. Ty následně reagují s těkavými sloučeninami a dochází tak k přerušení vazeb v těkavých sloučeninách a ke vzniku volných atomů analytu. Volné atomy jsou pak transportovány v oblaku vodíkových radikálů do optické dráhy spektrometru^[37,61]. Optimalizace tohoto parametru byla provedena v rozmezí teplot 700 – 1025 °C. Je patrné, že se vzrůstající teplotou atomizace roste citlivost měření. V našem případě byla jako optimální hodnota vybrána teplota 950 °C, protože při vyšších teplotách by po čase docházelo k poškození vyhřívání i samotného atomizátoru.

Průtoková rychlost nosného plynu

Dalším optimalizovaným parametrem byla průtoková rychlost a místo zavádění argonu. Do této chvíle byl nosný plyn zaváděn pouze před fotoreaktor. Při jeho optimalizaci bylo testováno přivádění argonu jak před ($50 - 400 \text{ ml min}^{-1}$), tak za ($25 - 200 \text{ ml min}^{-1}$) fotoreaktor. Výsledky získané při tomto experimentu demonstruje Obr. 4.5.



Obr. 4.5: Optimalizace průtokové rychlosti argonu

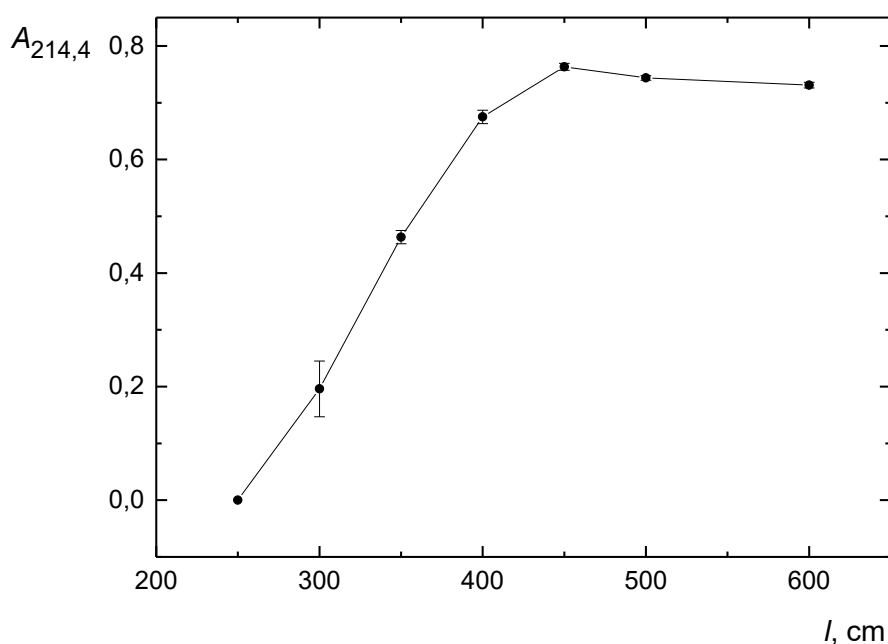
$$c_{Te} = 1,0 \text{ mg dm}^{-3}, Q_{V(H_2)} = 20 \text{ ml min}^{-1}, Q_{V(vz)} = 2,8 \text{ ml min}^{-1}, T_{at} = 950 \text{ }^\circ\text{C}, \\ c_{(CH_3COOH)} = 4,0 \text{ mol dm}^{-3}$$

Nosný plyn ovlivňuje rychlost, kterou je analyzovaný vzorek přenesen z fotoreaktoru do atomizátoru. Při příliš nízké průtokové rychlosti argonu může docházet k opětovnému rozpuštění těkavých sloučenin nebo také k jejich rozkladu vlivem UV záření^[62]. Příliš vysoká průtoková rychlost plynu pak může způsobit nedostatečný vznik těkavých sloučenin ve fotoreaktoru. Zavedení dalšího nosného plynu do experimentálního uspořádání mělo za následek vyšší šum základní linie v důsledku vzájemné interakce průtokoměrů, ale zároveň se tím zvýšily analytické signály. Zvýšení šumu sice obecně zhoršuje limit detekce, ale v našem případě se za optimálních podmínek jednalo pouze o zanedbatelnou změnu oproti nárůstu citlivosti. Z grafu vyplývá, že

nejvyšší analytický signál byl naměřen při průtoku argonu rychlostí 250 ml min^{-1} před a 50 ml min^{-1} za fotoreaktorem. Uvedené hodnoty jsou tedy považovány za optimální.

Optimální délka reakční cívky

Předposledním optimalizovaným parametrem byla délka reakční cívky. Na počátku optimalizace byla reakční cívka dlouhá 600 cm a postupně byla zkracována až na délku 250 cm. K experimentu byl použit roztok vzorku telluru o koncentraci $0,50 \text{ mg dm}^{-3}$ a jeho výsledky jsou na Obr. 4.6.



Obr. 4.6: Optimalizace délky reakční cívky

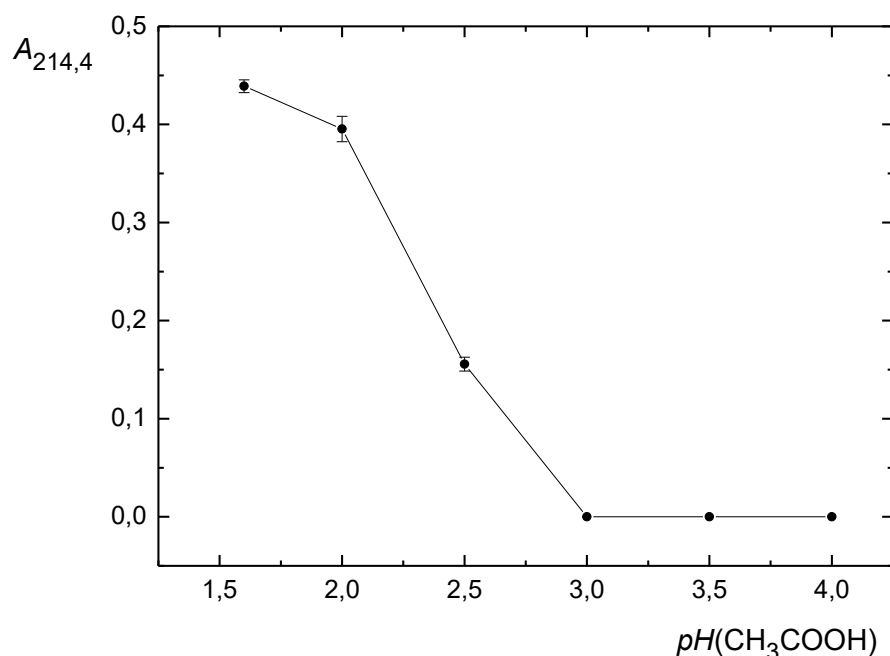
$$c_{\text{Te}} = 0,50 \text{ mg dm}^{-3}, Q_{\text{V}(\text{Ar,p})} = 250 \text{ ml min}^{-1}, Q_{\text{V}(\text{Ar,z})} = 50 \text{ ml min}^{-1}, \\ Q_{\text{V}(\text{H}_2)} = 20 \text{ ml min}^{-1}, Q_{\text{V}(\text{vz})} = 2,8 \text{ ml min}^{-1}, T_{\text{at}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}, \\ c_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4,0 \text{ mol dm}^{-3}$$

Délka reakční cívky určuje spolu s průtokovou rychlostí vzorku a nosného plynu dobu, po kterou je analyt vystaven UV záření. Má tedy vliv na vznikající množství těkavých sloučenin. Krátká reakční cívka má za následek nedostatečné generování těkavých sloučenin. Při příliš dlouhé reakční cívce se prodlužuje doba, kdy je analyt vystaven UV záření, a tím může docházet k rozkladu již vzniklých těkavých sloučenin. Z

Obr. 4.6 lze vyčíst, že optimální délka reaktoru je mezi 450 – 500 cm, a proto byla v dalších experimentech použita reakční cívka o délce 480 cm.

Vliv pH reakční směsi

Poslední optimalizací s využitím atomového absorpčního spektrometru byl vliv pH reakční směsi na stanovení telluru. Kovové ionty totiž vytvářejí s nízkomolekulárními organickými kyselinami komplexy, jejichž stabilita je závislá na pH. Tyto komplexy pak reagují s radikály za vzniku těkavých sloučenin^[44]. Samotný experiment byl proveden s roztokem telluru o koncentraci $0,50 \text{ mg dm}^{-3}$ a $4,0 \text{ mol dm}^{-3}$ kyselinou octovou, která byla titrována přidávkem roztoku NaOH na požadované pH. Změřením pH bylo zjištěno, že doposud používaná $4,0 \text{ mol dm}^{-3}$ kyselina octová poskytuje roztok o $\text{pH} = 1,6$. Při následné úpravě pH, kdy celková koncentrace kyseliny octové a octanového aniontu zůstala stejná, docházelo ke snížení disociace této kyseliny a tím i ke snížení odezvy. Výsledky experimentu jsou uvedené na Obr. 4.7 a vyplývá z nich, že optimální pH $4,0 \text{ mol dm}^{-3}$ kyseliny octové je 1,6 respektive, že přidavek roztoku alkalického hydroxidu snižuje účinnost generování.



Obr. 4.7: Optimalizace pH reakční směsi

$$c_{\text{Te}} = 0,50 \text{ mg dm}^{-3}, Q_{\text{V}(\text{Ar,p})} = 250 \text{ ml min}^{-1}, Q_{\text{V}(\text{Ar,z})} = 50 \text{ ml min}^{-1}, \\ Q_{\text{V}(\text{H}_2)} = 20 \text{ ml min}^{-1}, Q_{\text{V}(\text{vz})} = 2,8 \text{ ml min}^{-1}, T_{\text{at}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}, c_{(\text{CH}_3\text{COOH})} = 4 \text{ mol dm}^{-3}$$

Souhrn optimálních podmínek

Tab. 4.2: Optimální podmínky pro stanovení Te(IV) pomocí UV-PVG-AAS

Parametr	Optimální hodnota
$c_{(\text{CH}_3\text{COOH})}$ [mol dm ⁻³]	4,0
$Q_{V(\text{vz})}$ [ml min ⁻¹]	2,8
$Q_{V(\text{Ar,p})}$ [ml min ⁻¹]	250
$Q_{V(\text{Ar,z})}$ [ml min ⁻¹]	50
$Q_{V(\text{H}_2)}$ [ml min ⁻¹]	20
T_{at} [°C]	950
l [cm]	480

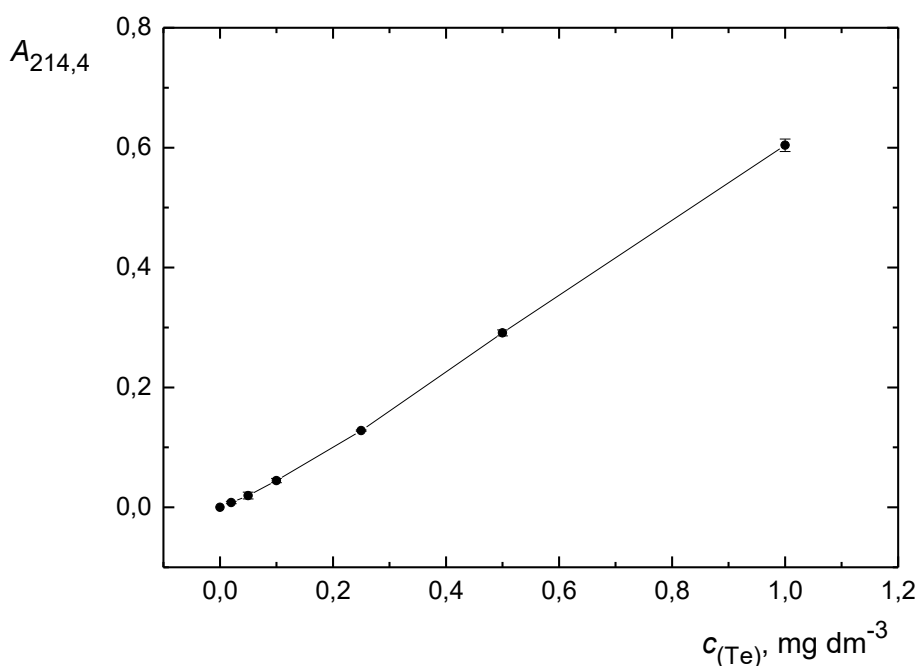
4.1.2 Kalibrace a základní charakteristiky stanovení Te(IV)

V dalším kroku byla za optimálních podmínek provedena kalibrace a následně byly zjištěny základní charakteristiky stanovení Te(IV) pomocí atomového absorpčního spektrometru.

Kalibrace AAS na spektrometru UNICAM 939 AA

Nejprve byla provedena kalibrace na atomovém absorpčním spektrometru UNICAM 939 s roztoky o koncentraci 0,020; 0,050; 0,10; 0,25; 0,50; 1,0 a 2,5 mg dm⁻³. Experimentálně zjištěná data jsou na Obr. 4.8.

U kalibračních vzorků, kde byla koncentrace telluru vyšší než 1,0 mg dm⁻³ začalo docházet k zakřivení závislosti, a proto není výsledná absorbance při koncentraci telluru 2,5 mg dm⁻³ součástí grafu (Obr. 4.8). Lineární část kalibrační závislosti pak byla použita pro výpočet základních charakteristik vyvinuté metody.



Obr. 4.8: Kalibrační závislost stanovení telluru pomocí AAS

$$Q_{V(Ar,p)} = 250 \text{ ml min}^{-1}, Q_{V(Ar,z)} = 50 \text{ ml min}^{-1}, Q_{V(H_2)} = 20 \text{ ml min}^{-1}, \\ Q_{V(vz)} = 2,8 \text{ ml min}^{-1}, T_{at} = 950 \text{ }^\circ\text{C}, c_{(CH_3COOH)} = 4,0 \text{ mol dm}^{-3}$$

Základní charakteristiky

Pro základní charakteristiky stanovení telluru na přístroji UNICAM 939 AAS byla použita lineární část z kalibrační křivky a také 15krát opakované měření roztoků o koncentracích 0,020 a 0,60 mol dm⁻³. Výsledkem bylo zjištění citlivosti, opakovatelnosti, limitu detekce, limitu stanovitelnosti a také lineárního dynamického rozsahu. Všechny údaje jsou zaznamenány v Tab. 4.3.

Tab. 4.3: Shrnutí základní charakteristiky metody UV-PVG-AAS (UNICAM 939 AAS)

Charakteristika UNICAM 939 AA	Hodnota
citlivost [dm ³ mg ⁻¹]	0,598
RSD [%]	1,1
LOD [μg dm ⁻³]	6,0
LOQ [μg dm ⁻³]	14,0
LDR [mg dm ⁻³]	14,0 · 10 ⁻³ – 1,0

4.2 Detekce pomocí AFS

Při UV-fotochemickém generování těkavé sloučeniny Te(IV) ve spojení s atomovou fluorescenční spektrometrií byla stejně jako v předchozí kapitole provedena nejprve optimalizace vybraných experimentálních podmínek a následně kalibrace, díky které byly zjištěny základní charakteristiky této metody.

4.2.1 Optimalizace experimentálních podmínek stanovení

V této části diplomové práce bude popsána optimalizace vybraných experimentálních podmínek pro stanovení telluru pomocí UV-fotochemického generování těkavých sloučenin s využitím atomového fluorescenčního spektrometru PSA Millennium Excalibur. Díky předchozí studii na atomovém absorpčním spektrometru a z důvodu vysokých finančních nákladů již nebyla znova optimalizována délka reakční cívky a z důvodu negativního efektu také ani vliv pH reakční směsi na stanovení. Všechna měření byla provedená s roztokem telluru o koncentraci 0,025 nebo 0,050 mg dm⁻³. Z důvodu proměnlivé výšky základní linie při jednotlivých optimalizacích byly vytvořeny grafy se dvěma osami, kdy je na levé straně v grafu uvedena intenzita fluorescence (I_f) a na pravé straně intenzita fluorescence korigovaná na výšku základní linie (I_f/B).

Výběr fotochemického činidla

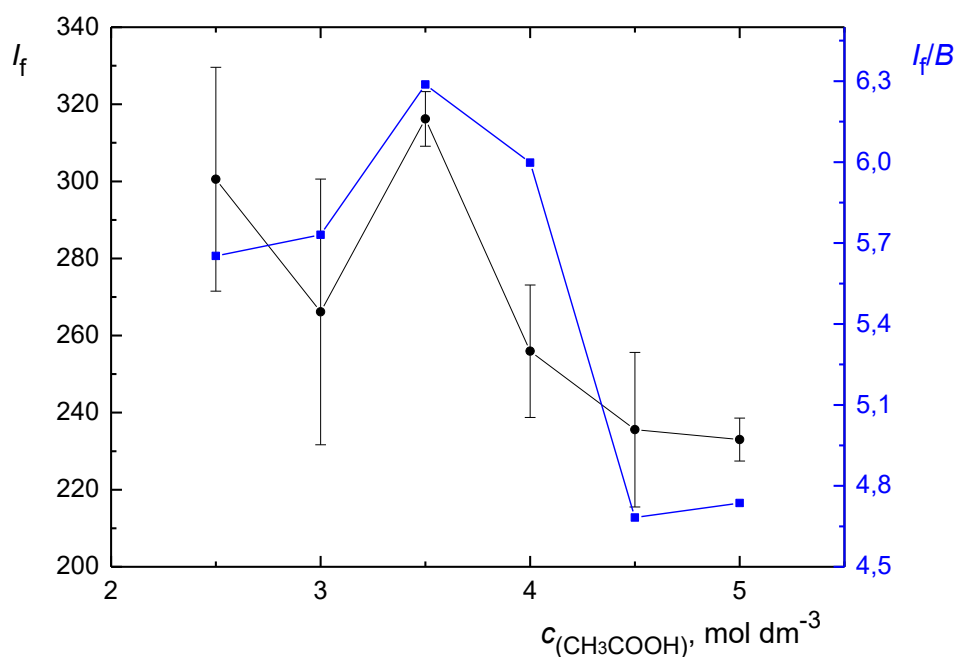
Při výběru fotochemického činidla byly analyzovány tři roztoky telluru o koncentraci 0,025 mg dm⁻³, a to v 3,0 mol dm⁻³ mravenčí, octové a propionové kyselině. Výsledky experimentu jsou uvedené Tab. 4.4, kde můžeme vidět, že nejnižší intenzity fluorescence i I_f/B byly naměřeny při použití kyseliny mravenčí. Naopak nejvyšší signál i I_f/B byl detekován pro kyselinu propionovou. V dalších experimentech však byla jako fotochemické činidlo použita kyselina octová, aby bylo možné porovnání citlivostí AAS a AFS při UV-PVG. Zároveň naměřené intenzity nebyly výrazně nižší než při experimentu s kyselinou propionovou, která je oproti kyselině octové výrazně finančně nákladnější. Lze tedy konstatovat, že použití kyseliny octové, jako fotochemického činidla, zásadně nesnižuje citlivost stanovení.

Tab. 4.4: Výsledky experimentu pro výběr optimálního fotochemického činidla

Fotochemické činidlo	c [mol dm ⁻³]	I_f	I_f/B
HCOOH	3,0	251	2,5
CH ₃ COOH	3,0	336	6,8
CH ₃ CH ₂ COOH	3,0	349	6,9

Koncentrace fotochemického činidla

V předchozím experimentu bylo zjištěno, že jako fotochemické činidlo je vhodné použít kyselinu octovou. Optimalizace její koncentrace byla provedena v rozmezí 2,5 – 5,0 mol dm⁻³ a to s roztokem telluru o koncentraci 0,025 mg dm⁻³. výsledky měření jsou vyneseny v grafu (Obr. 4.9).



Obr. 4.9: Optimalizace koncentrace kyseliny octové

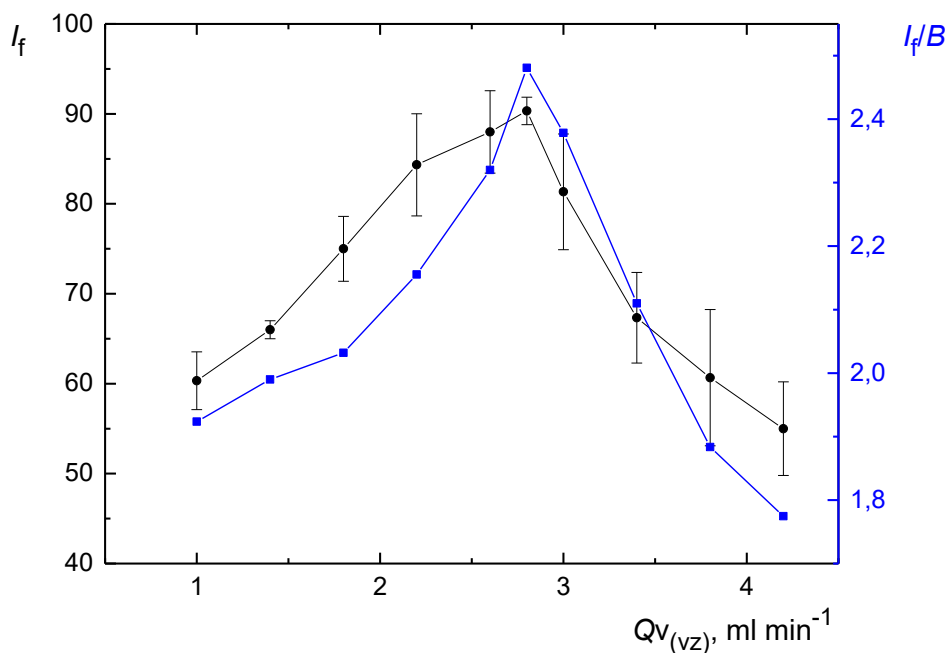
$$c_{\text{Te}} = 0,025 \text{ mg dm}^{-3}, Q_{\text{V(Ar,p)}} = 250 \text{ ml min}^{-1}, Q_{\text{V(Ar,z)}} = 50 \text{ ml min}^{-1}, \\ Q_{\text{V(H}_2)} = 60 \text{ ml min}^{-1}, Q_{\text{V(vz)}} = 2,8 \text{ ml min}^{-1}, c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

Optimalizace kyseliny octové nebyla provedena při nižších koncentracích, protože bylo již u UV-PVG-AAS ověřeno, že při její nižší koncentraci než 2,0 mol dm⁻³ nedochází

ke generování těkavých sloučenin. Naopak její koncentrace vyšší než $4,0 \text{ mol dm}^{-3}$ pak účinnost stanovení snižují, protože může docházet k rekombinaci radikálů vzniklých pomocí UV záření. Jako optimální hodnota byla tedy zvolena kyselina octová o koncentraci $3,5 \text{ mol dm}^{-3}$ (Obr. 4.9).

Průtoková rychlost vzorku

Již předem se předpokládalo, že optimální průtoková rychlost vzorku u UV-PVG-AFS by měla korelovat s průtokovou rychlostí u UV-PVG-AAS. Proto byl tento experiment proveden spíše pro ověření. Výsledky měření jsou znázorněny na Obr. 4.10.



Obr. 4.10: Optimalizace průtokové rychlosti vzorku

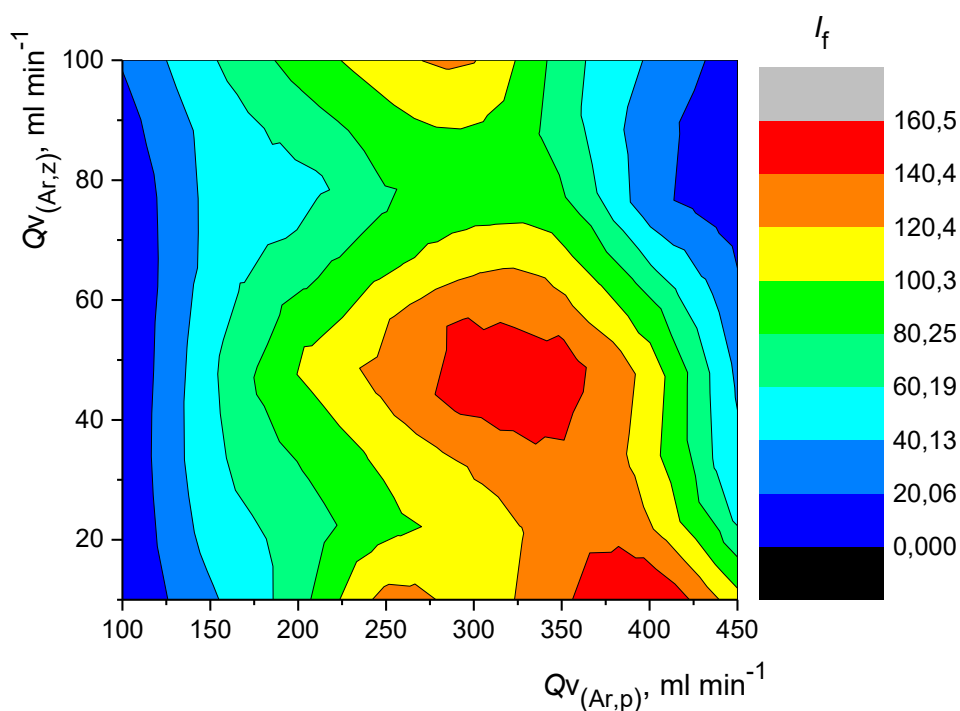
$$c_{\text{Te}} = 0,025 \text{ mg dm}^{-3}, Q_{V(\text{Ar,p})} = 250 \text{ ml min}^{-1}, Q_{V(\text{Ar,z})} = 50 \text{ ml min}^{-1}, \\ Q_{V(\text{H}_2)} = 60 \text{ ml min}^{-1}, Q_{V(\text{vz})} = 2,8 \text{ ml min}^{-1}, c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

Na Obr. 4.10 je vidět, že náš předpoklad byl správný, protože nejvyšší intenzity i I_f/B byly naměřeny, stejně jako v předchozím případě, při průtokové rychlosti vzorku $2,8 \text{ ml min}^{-1}$. Faktory ovlivňující průtokovou rychlost vzorku jsou stejné a popsány v kapitole 4.1.1 (odstavec Průtoková rychlost vzorku). Při porovnání grafu (Obr. 4.10) s grafem (Obr. 4.2) je zřejmé, že na stanovení telluru pomocí UV-fotochemického

generování těkavých sloučenin s využitím atomové fluorescenční spektrometrie mají změny vnějších podmínek menší vliv než v případě využití atomové absorpční spektrometrie. S tímto jevem se budeme setkávat u většiny optimalizovaných parametrů a lze tedy konstatovat, že využití atomové fluorescenční spektrometrie, pro stanovení telluru pomocí UV-fotochemického generování těkavých sloučenin, je robustnější než v případě atomové absorpční spektrometrie.

Průtoková rychlost nosného plynu

Pro optimalizaci průtokové rychlosti nosného plynu byl argon zaváděn v tomto případě rovnou jak před (100 – 450 ml min⁻¹), tak za fotoreaktor (10 – 100 ml min⁻¹). Výsledky intenzity fluorescence jsou stejně jako v předchozím případě uvedeny ve formě 3D grafu (Obr. 4.11).



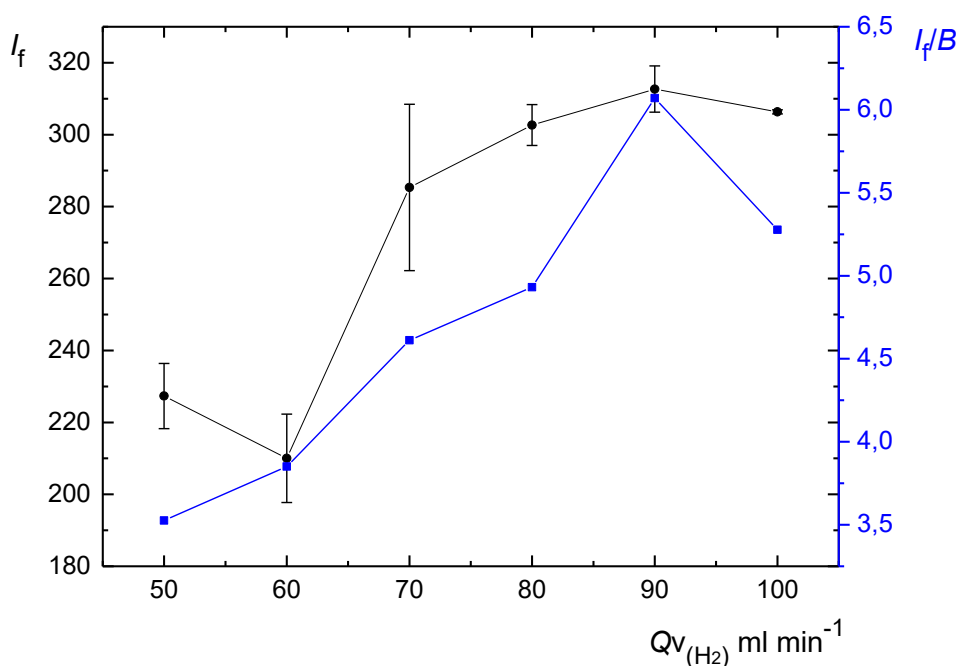
Obr. 4.11: Optimalizace průtokové rychlosti argonu
 $c_{Te} = 0,050 \text{ mg dm}^{-3}$, $Q_{V(H_2)} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $Q_{V(vz)} = 2,8 \text{ ml min}^{-1}$,
 $c_{CH_3COOH} = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$

Díky tomuto experimentu bylo znovu dokázáno, že příliš nízké průtokové rychlosti argonu způsobují snížení intenzity fluorescence a příliš vysoké průtokové rychlosti nosného plynu pak snižují dobu pobytu analytu v reakční cívce a jako důsledkem

je nedostatečný vznik těkavých sloučenin, a tedy opět pokles I_f . Nejvyšší I_f byl naměřen při průtokové rychlosti argonu 300 ml min^{-1} před reakční cívkou a 50 ml min^{-1} za reakční cívkou. Uvedené hodnoty jsou tedy považovány za optimální. Nutnost používat mírně vyšší průtokovou rychlost plynu ve srovnání s AAS může souviset s delší transportní cestou mezi separátorem fází a atomizátorem.

Průtoková rychlost vodíku

Posledním ověřovaným parametrem byla průtoková rychlost vodíku. Vodík byl stejně jako u AAS přiváděn do separátoru fází. Nejnižší možná průtoková rychlost, při které nedocházelo za daných podmínek ke zhasínání plamene, byla při 50 ml min^{-1} . Proto byla optimalizace provedena v rozmezí průtokových rychlostí $50 - 100 \text{ ml min}^{-1}$. Výsledky měření jsou znázorněné na Obr. 4.12.



Obr. 4.12: Optimalizace průtokové rychlosti vodíku

$$c_{Te} = 0,050 \text{ mg dm}^{-3}, Q_{V(Ar,p)} = 300 \text{ ml min}^{-1}, Q_{V(Ar,z)} = 50 \text{ ml min}^{-1}, \\ Q_{V(vz)} = 2,8 \text{ ml min}^{-1}, c_{CH_3COOH} = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

Přítomnost vodíku v aparatuře zajišťuje kompletní atomizaci vzorku. Při využití vyhřívaného křemenného atomizátoru v atomové absorpční spektrometrii (viz. Obr. 4.3) neměla přítomnost vodíku na stanovení výraznější vliv, protože teplota atomizace je

udržována nezávisle na přítomnosti vodíku externím ohřevem. Pro atomizaci tak postačovalo jen malé množství přítomného vodíku generující vodíkové radikály účastníci se atomizace těkavé sloučeniny. Pro atomizaci v atomové fluorescenční spektrometrii se využívá miniaturní argon-vodíkový difúzní plamen a jak je na Obr. 4.12 vidět, tak zde má průtoková rychlost vodíku důležitou roli a významně ovlivňuje stanovení. V našem případě byla jeho optimální průtoková rychlost stanovena na 90 ml min⁻¹.

Souhrn optimálních podmínek

Tab. 4.5: Optimální podmínky pro stanovení Te(IV) pomocí UV-PVG-AFS

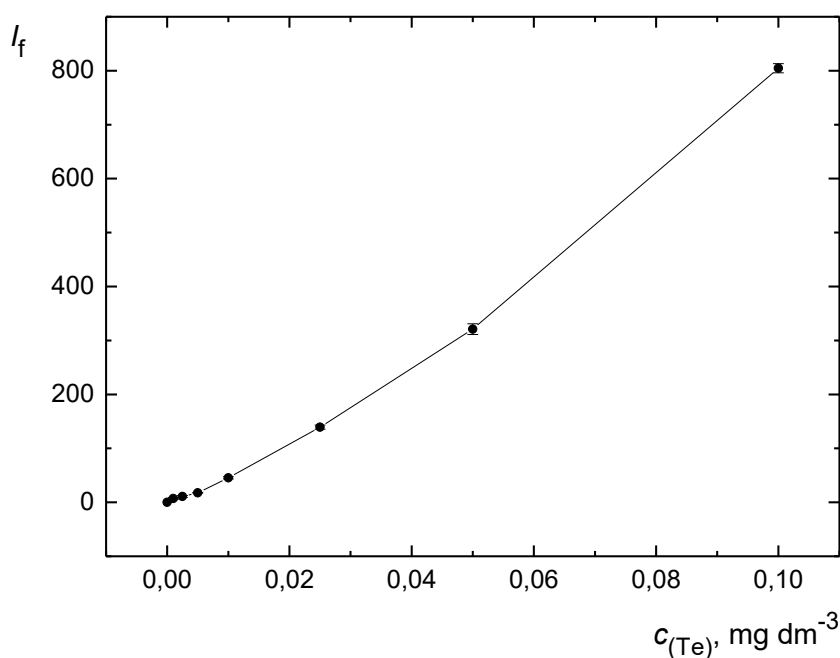
Parametr	Optimální hodnota
$c_{(\text{CH}_3\text{COOH})}$ [mol dm ⁻³]	3,5
$Q_{V(\text{vz})}$ [ml min ⁻¹]	2,8
$Q_{V(\text{Ar,p})}$ [ml min ⁻¹]	300
$Q_{V(\text{Ar,z})}$ [ml min ⁻¹]	50
$Q_{V(\text{H}_2)}$ [ml min ⁻¹]	90
l [cm]	480

4.2.2 Kalibrace a základní charakteristiky stanovení Te(IV)

Stejně jako u kalibrace a zjištění základní charakteristiky stanovení telluru s využitím atomového absorpčního spektrometru byly i u atomového fluorescenčního spektrometru všechna měření provedena za optimálních podmínek (Tab. 4.5).

Kalibrace AFS na spektrometru PSA Millennium Excalibur

Pro měření kalibrační závislosti na atomovém fluorescenčním spektrometru byla připravena série roztoků o koncentraci 0,0010; 0,0025; 0,0050; 0,010; 0,025; 0,050; 0,10 a 0,25 mg dm⁻³. Z naměřených výsledků byla sestrojena kalibrační závislost (Obr. 4.13), u které při koncentraci vyšší než 0,10 mg dm⁻³ opět docházelo k zakřivení závislosti, a proto nebyla intenzita fluorescence naměřená pro kalibrační roztok o koncentraci telluru 0,25 mg dm⁻³ do grafu zařazena. Z lineární části kalibrační závislosti byly nakonec zjištěny základní charakteristiky stanovení Te(IV) pomocí AFS.



Obr. 4.13: Kalibrační závislost stanovení telluru pomocí AFS

$$Q_{V(Ar,p)} = 300 \text{ ml min}^{-1}, Q_{V(Ar,z)} = 50 \text{ ml min}^{-1}, Q_{V(vz)} = 2,8 \text{ ml min}^{-1}, \\ Q_{V(H_2)} = 90 \text{ ml min}^{-1}, c_{CH_3COOH} = 3,5 \text{ mol dm}^{-3}$$

Základní charakteristiky

Lineární částí kalibrační závislosti byla proložena přímkou a z ní byly díky 15krát opakovanému měření roztoků o koncentraci 0,010 a 0,050 mg dm^{-3} vyhodnoceny základní charakteristiky pro stanovení Te(IV). Všechny získané údaje z tohoto experimentu jsou uvedeny v Tab. 4.6.

Tab. 4.6: Shrnutí základní charakteristiky spektrometru PSA Millennium Excalibur

Charakteristika PSA Millennium Excalibur	Hodnota
citlivost [$\text{dm}^3 \text{ mg}^{-1}$]	7587
RSD [%]	2,2
LOD [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	1,50
LOQ [$\mu\text{g dm}^{-3}$]	4,90
LDR [mg dm^{-3}]	$4,90 \cdot 10^{-3} - 0,10$

Již předem se předpokládalo, že UV-fotochemické generování těkavých sloučenin s využitím atomové fluorescenční spektrometrie bude citlivější metodou pro stanovení Te(IV) než s využitím atomové absorpční spektrometrie. Při porovnání Tab. 4.3 a 4.6 je zřejmé, že náš předpoklad byl správný, protože limit detekce je u atomového fluorescenčního spektrometru 4krát nižší a limit stanovitelnosti skoro 3krát nižší než v případě atomového absorpčního spektrometru. Širší lineární dynamický rozsah a lepší opakovatelnost měření na druhou stranu poskytuje atomový absorpční spektrometr.

4.3 Interferenční studie

V rámci interferenčních studií byly zkoumány rušivé vlivy celé řady anorganických iontů (převážně přechodných kovů nebo hydridotvorných prvků) a kyseliny dusičné na stanovení telluru pomocí UV-PVG. Nejprve bude popsán vliv anorganických iontů na stanovení telluru s využitím jak AAS, tak AFS a až následně vliv kyseliny dusičné. Výsledky experimentů s roztokem telluru a určitým interferentem jsou vyjádřeny v procentech a velikost interference je vztažena k samotnému roztoku telluru, který byl analyzován před každým testovaným interferentem a jeho signál je považován jako 100 %.

4.3.1 Interference vybraných anorganických iontů

Při této interferenční studii byl zjišťován vliv přítomného hydridotvorného prvku nebo přechodného kovu na citlivost a přesnost stanovení telluru pomocí UV-PVG ve spojení s atomovým absorpčním a fluorescenčním spektrometrem. Pro zjištění, zda testovaný interferent nezpůsobuje paměťový efekt, probíhaly všechny analýzy stejným způsobem, a to tak, že byl nejprve analyzován samotný roztok Te, následně roztoky Te s vybraným testovaným interferentem (As(III), Se(IV), Pb(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Co(II) a Cd(II)) o různé koncentraci a nakonec opět samotný roztok Te. Pokud byl paměťový efekt u některého z testovaných interferentů prokázán, musela být následně celá aparatura promyta 10 % kyselinou dusičnou. Při experimentech byl pro AAS vždy použit standardní roztok telluru o koncentraci $0,50 \text{ mg dm}^{-3}$ a pro AFS $0,050 \text{ mg dm}^{-3}$. V obou případech byl interferující prvek analyzován ve třech koncentračních hladinách, a to v poměru 1:1, 1:10 a 1:100 k telluru. Výsledky těchto dvou experimentů jsou pro AAS uvedeny v Tab. 4.7 a pro AFS v Tab. 4.8.

Tab. 4.7: Interferenční studie pro vybrané anorganické ionty s využitím AAS ($c_{\text{Te}} = 0,50 \text{ mg dm}^{-3}$)

Interferent	1:1 [%]	1:10 [%]	1:100 [%]
As	91	72	7
Se	51	4	0
Pb	0	0	0
Fe	98	26	0
Cu	15	0	0
Ni	94	67	12
Co	57	0	0
Cd	33	1	0

He et al.^[53] testovali vliv celé řady interferentů na stanovení telluru. Bylo zjištěno, že nikl, kobalt, selena a arsen nezpůsobují žádné nebo jen mírné interference, zatímco měď měla za následek výrazný pokles detekovaného signálu. Přítomnost iontů železa pak efektivně zlepšovala účinnost generování těkavých sloučenin Te(IV). Z našeho experimentu (Tab. 4.7) bylo zjištěno, že u roztoků, kde se nacházela stejná koncentrace selenu, olova, mědi, kobaltu nebo kadmia jako telluru docházelo k výraznému poklesu signálu a při následných analýzách roztoků s vyšším obsahem interferující látky signál nebyl detekován vůbec. V případě arsenu, železa a niklu je zřejmé, že vzorky s obsahem telluru a interferující látky v poměru 1:1 nepodléhaly rušivým vlivům a nedocházelo tak u nich k výraznému snížení či zvýšení detekovaného signálu. Jejich přítomnost v 10násobném množství oproti telluru už ale na analýzu negativní vliv měla a při dalším zvýšení koncentrace interferujícího prvku poklesl signál zpět k základní linii. Možný důvod poklesu detekovaného signálu způsobený jednotlivými interferujícími ionty je ten, že reagují s radikály vzniklými působením UV zářením na použité fotochemické činidlo a znemožňují tak vznik dostatečného množství detekovaných těkavých sloučenin telluru. Dalším důvodem k poklesu signálu může být to, že iont interferentu reaguje s těkavou sloučeninou telluru a způsobuje její rozklad^[63]. Z výše uvedené diskuze lze tedy konstatovat, že v případě stanovení telluru pomocí UV-fotochemického generování ve spojení s AAS jsou přítomné interferující prvky poměrně závažným problémem.

Paměťové efekty, které se u interferenčních studií při generování těkavých sloučenin vyskytují^[64], se v našem experimentu vyskytly pouze u roztoku telluru s olovem. Kdy při porovnání intenzit fluorescence samotného roztoku telluru naměřených před a po analýzách vzorků obsahující i olovo došlo k poklesu signálu. V případě absence těchto paměťových efektů by se naměřený signál samotného roztoku telluru před a po analýzách vzorku obsahující interferent rovnal a neklesl by jako v našem případě.

Tab. 4.8: Interferenční studie pro vybrané anorganické ionty s využitím AFS ($c_{Te} = 0,050 \text{ mg dm}^{-3}$)

Interferent	1:1 [%]	1:10 [%]	1:100 [%]
As	97	84	0
Se	48	16	0
Pb	0	0	0
Fe	100	110	111
Cu	32	0	0
Ni	105	92	25
Co	77	4	0
Cd	71	4	0

V Tab. 4.8 vidíme stejný vliv intereferentů jako v případě využití AAS. U selenu, olova, mědi, kobaltu a kadmia opět docházelo k výraznějšímu poklesu signálu již při nejnižší měřené koncentraci interferentu. Při dalším zvýšení jejich koncentrací pak byla odezva detektoru jen velmi malá nebo žádná. Arsen a nikl vykazovaly také stejný trend jako v předchozím případě a to takový, že ke snížení naměřeného signálu docházelo až při poměru koncentrace analytu ku interferentu 1:10. Z výsledku se tedy zdá, že velikost interference vybraných prvků je vázána na poměr koncentrace interferent:analyt nikoliv jen na koncentraci interferentu. Jedním z rozdílů oproti AAS je vliv železa, protože při zvyšování jeho koncentrace v roztoku telluru docházelo k nárůstu měřeného signálu. Tento jev mohl být způsoben generováním těkavé sloučeniny železa, která je při ozařování UV světlem schopna, stejně jako jiné přechodné kovy (např. nikl), produkovat volné solvatované elektrony, které fungují jako silně redukční částice a mohou tak napomáhat ke generování těkavých sloučenin^[43]. Dalším rozdílem oproti AAS je také to,

že v případě AFS nedošlo k výskytu paměťových efektů. Jinak jsou ale rušivé vlivy přechodných a hydridotvorných prvků opět velice významné a pro analýzu telluru pomocí UV-PVG představují značnou nevýhodu.

4.3.2 Interference kyseliny dusičné

Již v teoretickém úvodu bylo zmíněno, že poměrně výrazný rušivý vliv na UV-fotochemické generování těkavých sloučenin může vykazovat přítomnost minerálních kyselin, které se využívají k uchování a k úpravám vzorků. V této diplomové práci se s minerálními kyselinami pracovalo pouze v kapitole 4.3 a 4.4, kdy standardní roztoky vybraných anorganických iontů a certifikovaný referenční materiál obsahovaly 2 % kyselinu dusičnou. Bylo tedy důležité zjistit, zda zkoumané interference nezpůsobuje místo přítomných anorganických iontů právě kyselina dusičná. Pro samotný experiment byly v případě AAS za optimálních podmínek analyzovány roztoky o koncentraci telluru $0,50 \text{ mg dm}^{-3}$, které obsahovaly kyselinu dusičnou v koncentračním rozmezí 0,001 % - 0,1 %. Při AFS byl koncentrační rozsah kyseliny dusičné 0,0001 % - 0,05 % a $c_{\text{Te}} = 0,050 \text{ mg dm}^{-3}$. Výsledky obou experimentů jsou uvedeny v Tab. 4.9 pro AAS a Tab. 4.10 pro AFS. I v této kapitole je vliv interferencí vyjádřen v procentech vztažených na výslednou absorbanci/intenzitu fluorescence samotného roztoku telluru, měřeného před každou koncentrační hladinou kyseliny dusičné.

Tab. 4.9: Vliv kyseliny dusičné na stanovení Te(IV) metodou UV-PVG-AAS ($c_{\text{Te}}=0,50 \text{ mg dm}^{-3}$)

c_{HNO_3} [%]	$\text{HNO}_3 + \text{Te}$ [%]
0,001	86
0,005	77
0,01	31
0,05	20
0,1	0

Z Tab. 4.9 vyplývá, že vliv přítomnosti kyseliny dusičné na stanovení Te pomocí UV-PVG-AAS je výrazný. Už její nejnížší připravená koncentrace 0,001 % způsobovala

snížení analytického signálu, a při dalším zvyšování její koncentrace ve vzorku pak detekovaný signál klesal poměrně strmě k nule. Pokles signálu mohl být způsoben spotřebováním vzniklých elektronů a radikálů kyselinou dusičnou, což zapříčinilo jejich nedostatečné množství pro tvorbu těkavých sloučenin telluru^[42]. Z kyseliny dusičné mohou také vznikat velmi reaktivní radikály, které se vážou na stanovovaný analyt a vytváří s ním snadno rozpustné sloučeniny a snižuje tak účinnost generování těkavých sloučenin^[65]. V porovnání s interferencemi vybraných anorganických iontů, lze tedy konstatovat, že pouze vzorky obsahující koncentraci analytu ku interferentu 1:1 mohou nezkresleně ukázat vliv interferujícího iontu. U těchto vzorků byla totiž koncentrace kyseliny dusičné 0,001 % a ta, jak bylo v tomto experimentu dokázáno, ovlivňuje měřený signál jen velice nepatrně. Za výrazně interferující prvky můžeme tedy považovat pouze selen, olovo, měď, kobalt a kadmium. V ostatních případech, kdy signál poklesl jen mírně nemůžeme s určitou přesností říct, zda pokles signálu způsoboval rušivý vliv vybraného prvku nebo přítomnost kyseliny dusičné. Vliv interferujících prvků u vzorků s obsahem analytu ku interferujícímu prvku 1:10 nebo 1:100 nelze správně zhodnotit, protože samotná přítomnost kyseliny dusičné výrazně potlačí detekovaný signál.

Tab. 4.10: Vliv kyseliny dusičné na stanovení Te(IV) metodou UV-PVG-AFS
($c_{\text{Te}}=0,50 \text{ mg dm}^{-3}$)

$c(\text{HNO}_3)$ [%]	$\text{HNO}_3 + \text{Te}$ [%]
0,0001	92
0,0005	86
0,001	71
0,005	60
0,01	24
0,05	0

Z Tab. 4.10 snadno zjistíme, že přítomnost kyseliny dusičné v roztoku Te v koncentračním rozmezí 0,0001 – 0,0005 % způsobuje jen mírný pokles analytického signálu, ale její vyšší koncentrace už mají výrazně rušivý vliv. Z toho vyplývá, že stejně jako v předchozím případě můžeme u AFS hodnotit pouze vzorky obsahující koncentraci analytu ku interferujícího prvku 1:1, protože je zde přítomné množství kyseliny dusičné

tak malé (0,0001 %), že má na detekovaný signál jen nepatrný vliv. Výsledkem tedy je, že vliv kyseliny dusičné na UV-PVG-AFS je také velice významný a experimentálně zjištěné interferující prvky jsou stejně jako u AAS jen selen, olovo, měď, kobalt a kadmium, protože se u ostatních interferentů nedá určit, zda za pokles signálu může kyselina dusičná nebo jejich přítomnost.

4.4 Analýza referenčního materiálu

Za účelem ověření vhodnosti metody pro stanovení Te(IV) pomocí UV-PVG byl za optimálních experimentálních podmínek (Tab. 4.5) analyzován certifikovaný referenční materiál, u kterého byla před všemi operacemi se vzorkem záměrně zvýšena koncentrace Te(IV) na výslednou hodnotu **20,0 $\mu\text{g dm}^{-3}$** . Pro experiment byl vybrán atomový fluorescenční spektrometr z důvodu vyšší citlivosti, robustnosti a absenci paměťových efektů při stanovení Te(IV).

Pro stanovení Te(IV) v upraveném certifikovaném referenčním materiálu byla použita metoda kalibrační přímky a metoda přidavku standardu. Již předem se předpokládalo, že vhodnější bude použít metodu přidavku standardu, která umožňuje odstranit rušivý vliv matrice. To je v případě UV-PVG velice důležité, protože přítomnost matrice ve stanovovaném vzorku může způsobovat výrazné interference. Z experimentálně získaného výsledku **19,43 \pm 0,30 $\mu\text{g dm}^{-3}$** u metody přidavku standardu můžeme konstatovat, že je blízký očekávané hodnotě spikovaného referenčního materiálu.

U metody kalibrační přímky dosažený výsledek **13,20 \pm 0,29 $\mu\text{g dm}^{-3}$** nebyl ve shodě s očekávanou hodnotou spikovaného referenčního materiálu. Důvodem neshody bylo s největší pravděpodobností zbytkové množství kyseliny dusičné v analyzovaném vzorku, která je v případě UV-PVG významným interferentem. Další možností pak mohly být interference anorganických iontů (olovo, měď, kobalt), které v upraveném certifikovaném materiálu byly v podobné nebo vyšší koncentraci jako Te(IV).

Z výsledků analýzy referenčního materiálu tedy vyplývá, že UV-PVG má potenciál pro stanovení Te(IV) v jednoduchých maticích např. vzorků vod. Její nevýhodou je ale malá odolnost vůči interferenčním vlivům. Do budoucna by proto předmětem dalších studií u UV-PVG mohlo být právě zvyšování odolnosti vůči interferenčním vlivům nebo

zvýšení účinnosti generování a s ním spojené snížení limitu detekce tak, aby mohly být vzorky ředěny.

5 ZÁVĚR

Předkládaná diplomová práce měla za cíl vyvinout metodu pro stanovení Te(IV) pomocí UV-fotochemického generování těkavých sloučenin ve spojení s atomovou absorpční a atomovou fluorescenční spektrometrií. Bylo zkoumáno, zda bude mít jiná detekční technika vliv na dosažené meze detekce a velikost interferenčních vlivů. Součástí práce bylo také ověření praktické využitelnosti vybrané metody pomocí analýzy upraveného certifikovaného referenčního materiálu.

V první fázi byla sestavena aparatura pro UV-fotochemické generování, která byla přenosná mezi oběma použitými přístroji.

V druhé fázi pak byly zjištěny optimální experimentální podmínky a základní charakteristika pro stanovení Te(IV) na atomovém absorpčním spektrometru. Optimalizovanými parametry byly koncentrace a typ fotochemického činidla, průtoková rychlost vzorku, průtoková rychlost vodíku, teplota atomizace, průtoková rychlost nosného plynu, délka reakční cívky a vliv pH reakční směsi na stanovení telluru. Po zoptimalizování experimentálních podmínek byla z lineární části kalibrační závislosti a opakovaného měření dvou roztoků o různé koncentraci zjištěna citlivost, opakovatelnost, limit detekce, limit stanovitelnosti a také lineární dynamický rozsah.

V případě AFS byly optimalizovanými parametry typ a koncentrace fotochemického činidla, průtoková rychlost vzorku, průtoková rychlost vodíku a průtoková rychlost nosného plynu. Opět byla zjištěna základní charakteristika stanovení Te(IV) pomocí atomového fluorescenčního spektrometru, kdy výsledky měření ukázaly 4krát nižší mez detekce ($1,5 \mu\text{g dm}^{-3}$) než u přístroje pro AAS ($6,0 \mu\text{g dm}^{-3}$). Z toho vyplývá, že změna detekční techniky má vliv na dosažené meze detekce pro stanovení Te(IV) pomocí UV-PVG. Na optimální podmínky generování změna detekce významnější vliv neměla.

Předposlední fáze výzkumu byla zaměřena na interferenční studie. U AAS i AFS byly zjištěny závažné interference způsobené kyselinou dusičnou a některými anorganickými ionty (selenu, olova, mědi, kobaltu a kadmia). V případě AAS byly také prokázány paměťové efekty pro olovo, které se u interferenčních studií při generování těkavých sloučenin mohou vyskytovat. Celkově bylo tedy zjištěno, že UV-PVG ve spojení s AAS i AFS je poměrně náchylné k možným interferenčním vlivům. Významná část těchto vlivů byla ale zřejmě způsobena přítomností kyseliny dusičné, přesný vliv

iontů přechodných kovů by musel být zjištěn za pomoci roztoků připravených z octanů zkoumaných potenciálních interferentů.

V poslední části diplomové práce pak byl analyzován upravený certifikovaný referenční materiál. Spikování referenčního materiálu muselo být provedeno kvůli nízké koncentraci telluru, která byla mírně pod úrovní limitu detekce metody. I přes úpravu vzorku poskytla tato analýza představu o chování metody v reálných podmínkách. Úspěšné stanovení obsahu Te metodou přidavku standardu potvrdilo, že hlavním zdrojem interferencí je kyselina dusičná, protože tato složka matrice byla před analýzou CRM z větší části odpařena. Nelze samozřejmě vyloučit, že odpaření materiálu téměř do sucha mohlo vést i ke snížení obsahu dalších těkavých prvků (např. Se, As, Cd), nicméně nedošlo ke ztrátě analytu – Te. Pro experiment byl využit atomový fluorescenční spektrometr z důvodu vyšší citlivosti, robustnosti a absence paměťových efektů. Koncentrace Te(IV) byla stanovena pomocí metody kalibrační přímky a metody přidavku standardu. Pouze při využití metody přidavku standardu bylo stanovené množství Te(IV) blízké očekávané hodnotě spikovaného referenčního materiálu. Důvodem neshody v případě metody kalibrační přímky bylo s největší pravděpodobností zbytkové množství kyseliny dusičné v analyzovaném vzorku, která je v případě UV-PVG významným interferentem snižujícím citlivost stanovení Te. Napodobení matrice v kalibračních roztocích odpařením zředěného roztoku kyseliny dusičné by ovšem byl komplikovanější postup než analýza metodou přidavku standardu. Další zdrojem nesprávného výsledku analýzy při použití metody kalibrační přímky pak mohly být interference anorganických iontů (olovo, měď, kobalt), které v upraveném certifikovaném materiálu byly v podobné nebo vyšší koncentraci jako Te(IV).

Závěrem lze tedy konstatovat, že vytyčené cíle práce byly splněny.

6 LITERATURA

- 1) Ramos-Ruiz, A., Wilkening, J. V., Field, J. A., Sierra-Alvarez, R., *Leaching of cadmium and tellurium from cadmium telluride (CdTe) thin-film solar panels under simulated landfill conditions*. Journal of hazardous materials 336 (2017), 57-64.
- 2) Taylor, A., *Biochemistry of tellurium*. Biological Trace Element Research 55.3 (1996), 231-239.
- 3) Cantle, J. E., *Atomic absorption spectrometry*. Vol. 5. Elsevier (1986), 1-37.
- 4) Van Loon, J. A., *Analytical atomic absorption spectroscopy: selected methods*. Elsevier (2012), 1-25.
- 5) Gauglitz, G., Vo-Dinh, T., *Handbook of spectroscopy*. Vol. 1. Wiley-VCH (2003), 66-68, 135-139.
- 6) Walsh A., *Atomic absorption spectroscopy: Stagnant or pregnant*. Analytical Chemistry 46 (1974), 698-708.
- 7) Walsh, A., *The application of atomic absorption spectrochemical analysis*, Spectrochimica Acta 7 (1955), 108-117.
- 8) Koirtzohann, S. R., *A history of atomic absorption spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 35.11-12 (1980), 663-670.
- 9) Winefordner, J. D., Staab, R. A., *Determination of Zinc, Cadmium, and Mercury by Atomic Fluorescence Flame Spectrometry*. Analytical chemistry 36.1 (1964), 165-168.
- 10) Greenfield, S., *Atomic fluorescence spectrometry: progress and future prospects*. TrAC Trends in Analytical Chemistry 14.9 (1995), 435-442.
- 11) Sanchez-Rodas, D., Corns, W. T., Chen, B., Stockwell, P. B., *Atomic fluorescence spectrometry: a suitable detection technique in speciation studies for arsenic, selenium, antimony and mercury*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 25.7 (2010), 933-946.
- 12) Ferreira, S. L., Bezerra, M. A., Santos, A. S., dos Santos, W. N., Novaes, C. G., de Oliveira, O. M., Oliveira, M.L., Garcia, R. L., *Atomic absorption*

- spectrometry—A multi element technique*. TrAC Trends in Analytical Chemistry 100 (2018), 1-6.
- 13) Amos, M. D., Willis, J. B., *Use of high-temperature pre-mixed flames in atomic absorption spectroscopy*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular Spectroscopy 45 (1989), 313-332.
- 14) Winefordner, J. D., Vickers, T. J., *Atomic Fluorescence Spectrometry as a Means of Chemical Analysis*. Analytical Chemistry 36.4 (1964), 789-789.
- 15) Bendicho, C., de Loos-Vollebregt, M. T., *Solid sampling in electrothermal atomic absorption spectrometry using commercial atomizers. A review*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 6.5 (1991), 353-374.
- 16) Burylin, M. Y., Pupyshev, A. A., *Development of electrothermal atomic absorption spectrometry in 2005–2016*. Journal of Analytical Chemistry 72.9 (2017), 935-946.
- 17) Marsh J., *Account of a method of separating small quantities of arsenic from substances with which it may be mixed*. Edinburgh New Philosophical Journal 21 (1836), 229-236.
- 18) Holak, W., *Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry*. Analytical chemistry 41.12 (1969), 1712-1713.
- 19) Brindle, I. D., *Vapour-generation analytical chemistry: from Marsh to multimode sample-introduction system*. Analytical and bioanalytical chemistry 388.4 (2007), 735-741.
- 20) Guo, X., Sturgeon, R. E., Mester, Z., Gardner, G. J., *Vapor generation by UV irradiation for sample introduction with atomic spectrometry*. Analytical chemistry 76.8 (2004), 2401-2405.
- 21) Arslan, Y., Musil, S., Matoušek, T., Kratzer, J., Dědina, J., *Gold volatile species atomization and preconcentration in quartz devices for atomic absorption spectrometry*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy 103 (2015), 155-163.

- 22) Matoušek, T., Sturgeon, R. E., *Chemical vapour generation of silver: reduced palladium as permanent reaction modifier for enhanced performance*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 19.8 (2004), 1014-1016.
- 23) Wang, Z., Wang, X., Wang, Q., Xiong, X., Luo, H., Huang, K., *Recent developments in chemical vapor generation atomic spectrometry for zinc detection*. Microchemical Journal (2019), 104052.
- 24) Šoukal, J., Sturgeon, R. E., Musil, S., *Efficient photochemical vapor generation of molybdenum for ICPMS detection*. Analytical chemistry 90.19 (2018), 11688-11695.
- 25) Wu, P., He, L., Zheng, C., Hou, X., Sturgeon, R. E., *Applications of chemical vapor generation in non-tetrahydroborate media to analytical atomic spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 25.8 (2010), 1217-1246.
- 26) Gil, S., Lavilla, I., Bendicho, C., *Green method for ultrasensitive determination of Hg in natural waters by electrothermal-atomic absorption spectrometry following sono-induced cold vapor generation and 'in-atomizer trapping'*. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 62.1 (2007), 69-75.
- 27) Liu, X., Liu, Z., Zhu, Z., He, D., Yao, S., Zheng, H., Hu, S., *Generation of volatile cadmium and zinc species based on solution anode glow discharge induced plasma electrochemical processes*. Analytical chemistry, 89.6 (2017), 3739-3746.
- 28) Mo, J., Li, Q., Guo, X., Zhang, G., Wang, Z., *Flow injection photochemical vapor generation coupled with miniaturized solution-cathode glow discharge atomic emission spectrometry for determination and speciation analysis of mercury*. Analytical chemistry, 89.19 (2017), 10353-10360.
- 29) Guo, X., Sturgeon, R. E., Mester, Z., Gardner, G. J., *UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry*. Analytical chemistry 75.9 (2003), 2092-2099.
- 30) D'Ulivo, A., Baiocchi, C., Pitzalis, E., Onor, M., Zamboni, R., *Chemical vapor generation for atomic spectrometry. A contribution to the comprehension of*

- reaction mechanisms in the generation of volatile hydrides using borane complexes. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59.4 (2004), 471-486.
- 31) Bobbins, W. B., Caruso, J. A., *Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis. Analytical Chemistry* 51.8 (1979), 889A-899A.
- 32) D'Ulivo, A., *Chemical vapor generation by tetrahydroborate (III) and other borane complexes in aqueous media: a critical discussion of fundamental processes and mechanisms involved in reagent decomposition and hydride formation. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59.6 (2004), 793-825.
- 33) D'Ulivo, A., *Mechanisms of chemical vapor generation by aqueous tetrahydridoborate. Recent developments toward the definition of a more general reaction model. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 119 (2016), 91-107.
- 34) Sturgeon, R. E., Guo, X., Mester, Z., *Chemical vapor generation: are further advances yet possible?. Analytical and bioanalytical chemistry* 382.4 (2005), 881-883.
- 35) Brockmann, A., Nonn, C., Golloch, A., *New concept for hydride generation technique: electrochemical hydride generation. Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 8.3 (1993), 397-401.
- 36) Zhang, W. B., Yang, X. A., Chu, X. F., *Electrochemical hydride generation for the determination of hydride forming elements by atomic fluorescence spectrometry. Microchemical Journal* 93.2 (2009), 180-187.
- 37) Dědina, J., *Generation of volatile compounds for analytical atomic spectroscopy. Encyclopedia of Analytical Chemistry: Applications, Theory and Instrumentation* (2006).
- 38) Červený, V., Rychlovský, P., Hraníček, J., Šíma, J., *Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. Chem. Listy* 103 (2009), 652-660.

- 39) Zheng, C., Ma, Q., Wu, L., Hou, X., Sturgeon, R. E., *UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements*. *Microchemical Journal* 95.1 (2010), 32-37.
- 40) Gao, Y., Sturgeon, R. E., Mester, Z., Pagliano, E., Galea, R., Saull, P., Yang, L., *On-line UV photochemical generation of volatile copper species and its analytical application*. *Microchemical Journal*, 124 (2016), 344-349.
- 41) He, Y., Hou, X., Zheng, C., Sturgeon, R. E., *Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry*. *Analytical and bioanalytical chemistry* 388.4 (2007), 769-774.
- 42) Sturgeon, R. E., *Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 32.12 (2017), 2319-2340.
- 43) Leonori, D., Sturgeon, R. E., *A unified approach to mechanistic aspects of photochemical vapor generation*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34.4 (2019), 636-654.
- 44) Sturgeon, R. E., Grinberg, P., *Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 27.2 (2012), 222-231.
- 45) Rybínová, M., Červený, V., Hraníček, J., Rychlovský, P., *UV-fotochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod*. *Chemické listy* 109.12 (2015), 930-937.
- 46) de Quadros, D. P., Campanella, B., Onor, M., Bramanti, E., Borges, D. L., D'Ulivo, A., *Mercury speciation by high-performance liquid chromatography atomic fluorescence spectrometry using an integrated microwave/UV interface. Optimization of a single step procedure for the simultaneous photo-oxidation of mercury species and photo-generation of Hg⁰*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 101 (2014), 312-319.
- 47) Nóbrega, J. A., Sturgeon, R. E., Grinberg, P., Gardner, G. J., Brophy, C. S., Garcia, E. E., *UV photochemical generation of volatile cadmium species*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26.12 (2011), 2519-2523.

- 48) Zheng, C., Sturgeon, R. E., Hou, X., *UV photochemical vapor generation and in situ preconcentration for determination of ultra-trace nickel by flow injection graphite furnace atomic absorption spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 24.10 (2009), 1452-1458.
- 49) Gao, Y., Sturgeon, R. E., Mester, Z., Hou, X., Yang, L., *Multivariate optimization of photochemical vapor generation for direct determination of arsenic in seawater by inductively coupled plasma mass spectrometry*. Analytica chimica acta 901 (2015), 34-40.
- 50) Musil, S., Dědina, J., *A sapphire tube atomizer for on-line atomization and in situ collection of bismuthine for atomic absorption spectrometry*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 28.4 (2013), 593-600.
- 51) Guo, X., Sturgeon, R. E., Mester, Z., Gardner, G. J., *UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry*. Analytical chemistry 75.9 (2003), 2092-2099.
- 52) Zheng, C., Wu, L., Ma, Q., Lv, Y., Hou, X., *Temperature and nano-TiO₂ controlled photochemical vapor generation for inorganic selenium speciation analysis by AFS or ICP-MS without chromatographic separation*. Journal of Analytical Atomic Spectrometry 23.4 (2008), 514-520.
- 53) He, H., Peng, X., Yu, Y., Shi, Z., Xu, M., Ni, S., Gao, Y., *Photochemical vapor generation of tellurium: synergistic effect from ferric ion and nano-TiO₂*. Analytical chemistry 90.9 (2018), 5737-5743.
- 54) Li, H., Luo, Y., Li, Z., Yang, L., Wang, Q., *Nanosemiconductor-based photocatalytic vapor generation systems for subsequent selenium determination and speciation with atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry*. Analytical chemistry 84.6 (2012), 2974-2981.
- 55) Liu, Q., *On line pre-reduction of Se (VI) by nano-TiO₂ controlled volatilization for speciation analysis of inorganic selenium using HPLC-AFS*. Microchimica Acta, 167.1-2 (2009), 141.
- 56) Kumar, A. R., Riyazuddin, P., *Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry*. TrAC Trends in Analytical Chemistry 29.2 (2010), 166-176.

- 57) Vohlídal, J., Julák, A., Štulík, K., *Chemické a analytické tabulky*. Grada 1999, 74-75.
- 58) Rahman, A., *Studies In Natural Products Chemistry*. Vol. 35. Elsevier (2008), 905-906.
- 59) Hendl, J., *Přehled statistických metod zpracování dat*. Portál 2004, 1-97.
- 60) Guo, X., Sturgeon, R. E., Mester, Z., Gardner, G. J., *Photochemical alkylation of inorganic selenium in the presence of low molecular weight organic acids*. *Environmental science & technology*, 37.24 (2003), 5645-5650.
- 61) Dědina, J., *Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 62.9 (2007), 846-872.
- 62) Yuan, X., Yang, L., Liu, S., Yang, H., Tang, Y., Huang, K., Zhang, M., *An effective analytical system based on an ultraviolet atomizer for trace cadmium determination using atomic fluorescence spectrometry*. *Analytical methods*, 10.39 (2018), 4821-4826.
- 63) de Moraes Flores, É. M., Nunes, A. M., Dressler, V. L., Dědina, J., *Multiple microflame quartz tube atomizer: Study and minimization of interferences in quartz tube atomizers in hydride generation atomic absorption spectrometry*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 64.2 (2009), 173-178.
- 64) Novakova, E., Rybinova, M., Hraníček, J., Rychlovský, P., Červený, V., *Comparison of interference in chemical, electrochemical and UV-photochemical generation methods of volatile Se species*. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 33.1 (2018), 118-126.
- 65) de Quadros, D. P., Borges, D. L., *Direct analysis of alcoholic beverages for the determination of cobalt, nickel and tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation*. *Microchemical Journal*, 116 (2014), 244-248.