

UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Analytická chemie



Semen Gogulin

Elektroforetické stanovení tantalu v recyklátech chladicích kapalin

*Electrophoretic Determination of Tantalum in Recycled Coolants*

Diplomová práce

Vedoucí práce: RNDr. Tomáš Křížek, Ph.D.

Praha, 2021

## **Prohlášení**

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

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

V Praze dne 23. května 2021.

.....

Semen Gogulin

## **Poděkování**

V první řadě bych chtěl srdečně poděkovat svému školiteli panu RNDr. Tomáši Křížkovi, Ph.D. za odborné vedení, vstřícnost, trpělivost a ochotu, kterou mi v průběhu zpracování této práce věnoval.

Rád bych také poděkoval panu Ing. Janu Skolilovi, Ph.D. a paní Ing. Marii Kačírkové, Ph.D. ze společnosti CLASSIC Oil, s.r.o. za poskytnuté vzorky, konzultace a spolupráci v rámci grantového projektu Technologické agentury ČR číslo TJ04000540 „Analýza specifických složek odpadů a produktů z recyklace chladicích kapalin“. Moje poděkování patří také vedoucí tohoto projektu paní RNDr. Anně Kubíčkové, Ph.D. nejen za pomoc po formální stránce, ale také za cenné odborné rady.

## Abstrakt

Práce se věnuje vývoji elektroforetických metod stanovení tantalu v recyklátech chladicích kapalin používaných ve výrobě tantalových kondenzátorů, a zároveň separace tantalu od chemicky podobného niobu. Při vývoji metod bylo využito tvorby záporně nabitých komplexů tantalu a niobu s řadou ligandů přidávaných do separačního elektrolytu, zejména vinné a citronové kyseliny a 4-(2-pyridylazo)resorcinolu. Separace byly prováděny v křemenné kapiláře o vnitřním průměru 50  $\mu\text{m}$  a efektivní délce 36,5 cm, na kapiláru bylo vkládáno záporné separační napětí  $-25$  kV. Při použití separačního elektrolytu obsahujícího vinnou a citronovou kyselinu o koncentraci  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  při hodnotě  $\text{pH} = 2$  bylo dosaženo separace niobu a tantalu během méně než 3 min; absorpční spektrometrická detekce byla přitom prováděna v ultrafialové oblasti při vlnové délce 200 nm, stanovená mez detekce měla hodnotu 2,8 ppm tantalu, a mez stanovitelnosti 9,2 ppm tantalu. Přídavek 4-(2-pyridylazo)resorcinolu umožnil snížení meze detekce na 0,8 ppm tantalu a meze stanovitelnosti na 2,6 ppm tantalu, základní elektrolyt přitom obsahoval  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  4-(2-pyridylazo)resorcinolu,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné a  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny a  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  amoniaku pro ustavení hodnoty  $\text{pH}$  v rozmezí 6 až 7 jednotek; za těchto podmínek trvala separace niobu a tantalu 4 min, a absorpční spektrometrická detekce byla prováděna ve viditelné oblasti při vlnové délce 540 nm. Přídavky standardů niobu a tantalu umožnily detekci obou kovů v matricích reálných vzorků recyklátů chladicích kapalin oběma vyvinutými metodami, takže jsou tyto rychlé a jednoduché elektroforetické metody vhodné pro aplikaci v reálném provozu výroby a recyklace chladicích kapalin.

## Klíčová slova

Tantal, niob, chladicí kapaliny, kapilární elektroforéza, komplexy

## **Abstract**

This master thesis deals with the development of electrophoretic methods for determination of tantalum in recycled coolants used in the production of tantalum capacitors, as well as the separation of tantalum from chemically similar niobium. Developed methods are based on the formation of negatively charged complexes of tantalum and niobium with a number of ligands added to the separation electrolyte, especially tartaric and citric acid and 4-(2-pyridylazo)resorcinol. The separations were performed in a fused silica capillary of the inner diameter of 50  $\mu\text{m}$  and the effective length of 36.5 cm, a negative voltage of  $-25\text{ kV}$  was applied to the capillary. Using a separation electrolyte containing  $0.1\text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  of tartaric and citric acid at  $\text{pH} = 2$ , separation of niobium and tantalum was achieved in less than 3 minutes; the absorption spectrometric detection was carried out in the ultraviolet region at a wavelength of 200 nm, the detection limit was 2.8 ppm of tantalum, and the quantification limit was 9.2 ppm of tantalum. Addition of 4-(2-pyridylazo)resorcinol reduced the detection limit to 0.8 ppm of tantalum and the quantification limit to 2.6 ppm of tantalum; the electrolyte contained  $0.1\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  of 4-(2-pyridylazo)resorcinol,  $10\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  of tartaric acid,  $10\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  of citric acid, and  $25\text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  of ammonia to adjust the pH value between 6 and 7. Under these conditions, the separation of niobium and tantalum took 4 minutes, and the absorption spectrophotometric detection was performed in the visible region at a wavelength of 540 nm. The addition of niobium and tantalum standards has enabled the both metals detection in matrices of the real samples of recycled coolants by both developed methods, making these fast and simple electrophoretic methods convenient for application in real coolant production and recycling operations.

## **Key words**

Tantalum, niobium, coolants, capillary electrophoresis, complexes

## Obsah

|  |    |
|--|----|
| Použité zkratky a symboly.....   | 8  |
| Úvod a cíl práce.....  | 9  |
| 1 Teoretická část.....   | 10 |
| 1.1 Niob a tantal.....   | 10 |
| 1.2 Metody stanovení niobu a tantalu.....                                | 11 |
| 1.3 Principy kapilární elektroforézy.....                                | 13 |
| 1.4 Absorpční spektrometrická detekce v kapilární elektroforéze.....     | 16 |
| 1.5 Hodnocení získaných analytických výsledků.....                       | 17 |
| 2 Experimentální část.....   | 19 |
| 2.1 Použité chemikálie.....  | 19 |
| 2.2 Použité přístroje a další vybavení.....                              | 19 |
| 2.3 Analyzované vzorky.....  | 19 |
| 2.4 Příprava standardních roztoků analytů.....                           | 20 |
| 2.4.1 Příprava standardního roztoku niobu.....                           | 20 |
| 2.4.2 Příprava standardního roztoku tantalu.....                         | 20 |
| 2.5 Separace niobu a tantalu v alkalickém prostředí.....                 | 21 |
| 2.5.1 Přístrojové podmínky v alkalickém prostředí.....                   | 21 |
| 2.5.2 Příprava základního elektrolytu z hydroxidů alkalických kovů.....  | 22 |
| 2.5.3 Příprava základního elektrolytu z amoniaku.....                    | 22 |
| 2.5.4 Pokusy se standardy analytů v alkalických elektrolytech.....       | 22 |
| 2.6 Separace a stanovení niobu a tantalu v prostředí vinné kyseliny..... | 23 |
| 2.6.1 Přístrojové podmínky v prostředí vinné kyseliny.....               | 23 |
| 2.6.2 Příprava a modifikace základního elektrolytu z vinné kyseliny..... | 24 |
| 2.6.3 Pokusy se standardy v prostředí vinné a citronové kyseliny.....    | 25 |
| 2.6.4 Úprava reálných vzorků pro analýzu v kyselém prostředí.....        | 25 |
| 2.6.5 Kalibrace stanovení tantalu v kyselém prostředí.....               | 26 |
| 2.7 Separace a stanovení niobu a tantalu v prostředí PAR.....            | 26 |
| 2.7.1 Příprava zásobních roztoků PAR.....                                | 26 |
| 2.7.2 Přístrojové podmínky v prostředí PAR.....                          | 27 |
| 2.7.3 Složení a modifikace základního elektrolytu s PAR.....             | 28 |
| 2.7.4 Experimenty s modelovými a reálnými vzorky v prostředí PAR.....    | 28 |
| 2.7.5 Kalibrace stanovení tantalu v prostředí PAR.....                   | 29 |

|  |    |
|--|----|
| 3 Výsledky a diskuze.....  | 30 |
| 3.1 Příprava standardních roztoků niobu a tantalu.....                       | 30 |
| 3.2 Pokusy o vývoj metody v zásaditém prostředí.....                         | 31 |
| 3.3 Vývoj metody v prostředí vinné kyseliny .....                            | 34 |
| 3.3.1 Výchozí předpoklady.....   | 34 |
| 3.3.2 Experimenty s elektrolytem z vinné kyseliny.....                       | 34 |
| 3.3.3 Modifikace elektrolytu z vinné kyseliny .....                          | 36 |
| 3.3.4 Pokusy o zvýšení citlivosti metody ve vinné a citronové kyselině ..... | 38 |
| 3.3.5 Analýza reálných vzorků ve vinné a citronové kyselině .....            | 39 |
| 3.3.6 Kalibrace a validace metody ve vinné a citronové kyselině.....         | 41 |
| 3.4 Příprava zásobních roztoků PAR .....                                     | 42 |
| 3.5 Experimenty v prostředí PAR .....  | 42 |
| 3.5.1 Výchozí předpoklady.....   | 42 |
| 3.5.2 Experimenty v základním elektrolytu s PAR .....                        | 43 |
| 3.5.3 Modifikace základního elektrolytu s PAR.....                           | 46 |
| 3.5.4 Analýza reálných vzorků v prostředí PAR .....                          | 48 |
| 3.5.5 Kalibrace a validace metody s PAR .....                                | 50 |
| Závěr.....   | 53 |
| Použité zdroje .....   | 54 |

## Použité zkratky

% (*m/m*) – hmotnostní procento

AU – jednotka bezrozměrné veličiny

EOF – elektroosmotický tok (z angl. *electroosmotic flow*)

LOD – mez detekce (z angl. *limit of detection*)

LOQ – mez stanovitelnosti (z angl. *limit of quantification*)

PAR – 4-(2-pyridylazo)resorcinol

ppm – hmotnostní miliontina

UV – ultrafialová oblast elektromagnetického záření (z angl. *ultraviolet*)

Vis – viditelná oblast elektromagnetického záření (z angl. *visible*)

## Použité symboly

*A* – absorbance

*c* – koncentrace

*E* – intenzita elektrického pole

*k* – směrnice rovnice přímky

*l* – délka absorpční dráhy

*m* – úsečka rovnice přímky

*P* – výsledná energie paprsku záření

*P*<sub>0</sub> – původní energie paprsku záření

*q* – náboj částice

*r* – iontový poloměr

*s* – směrodatná odchylka

*s*<sub>A</sub> – opakovatelnost měření

*T* – transmitance

*v* – rychlost pohybu částice

$\varepsilon$  – absorpční koeficient

$\eta$  – viskozita separačního prostředí

$\lambda$  – vlnová délka záření

$\mu_{\text{eff}}$  – efektivní elektroforetická mobilita

$\mu_{\text{eof}}$  – elektroforetická mobilita elektroosmotického toku

$\mu_{\text{poz}}$  – pozorovaná elektroforetická mobilita



## Úvod

Sledování obsahu a stanovení kovových prvků je jedním z nejdůležitějších úkolů soudobé analytické chemie. Kovům se věnuje významný podíl komerčních a veřejných laboratoří a dalších analytických provozoven zaměřených na obory geologie, toxikologie, ochrany životního prostředí a průmyslových technologií výroby široké řady produktů, bez nichž není možné představit si dnešní svět. Moderní průmyslové provozy nakládají nejen s klasickými a široce známými kovy, jako je například železo, měď, zinek a hliník, ale také s řadou vzácných kovů, jejichž názvy se nevyskytují na veřejnosti často. Mezi takové vzácné, ale přesto každodenně nezbytné kovy patří i tantal, který je základním materiálem pro výrobu elektrických kondenzátorů používaných jako součástky téměř všech moderních počítačů.

Významnou roli v analytické chemii kovových prvků obecně a tantalu konkrétně hrají spektrometrické metody, například atomová nebo hmotnostní spektrometrie, které však nejsou jedinou možností provedení analýz tohoto zaměření. Hlavně v komerčním sektoru, v němž se odehrává většina průmyslového nakládání s kovy, existuje poptávka po spolehlivých, ale přesto méně náročných analytických metodách, a to především po finanční stránce. Vhodnou alternativou spektrometrickým metodám používajícím složité a drahé technické vybavení může být jednodušší a levnější absorpční spektrometrie s předcházejícím separačním krokem, který může být účinně zajištěn stejně jednoduchou a levnou kapilární elektroforézou. Navíc může zařazení separačního elektroforetického kroku umožnit simultánní stanovení několika kovů během jedné analýzy, a to i chemicky podobných kovů, jako jsou například tantal a niob patřící do stejné skupiny periodické soustavy prvků.

**Cílem této práce** je vývoj elektroforetické metody se spektrometrickou detekcí pro stanovení stopových množství tantalu v průmyslových chladicích kapalinách použitých ve výrobě tantalových kondenzátorů a následně prošlých recyklační linkou pro odstranění možné kontaminace tantalem. Důležitým úkolem práce je zajištění separace tantalu od chemicky podobného niobu, který může doprovázet čistý tantal používaný ve výrobcích. Dalšími úkoly jsou optimalizace separačních podmínek a následná validace vyvinuté analytické metody, a to jak během pokusů se standardy tantalu a niobu, tak v experimentech s reálnými matricemi recyklátů chladicích kapalin.

# 1 Teoretická část

## 1.1 Niob a tantal

Niob a tantal jsou kovy patřící k V. skupině periodické soustavy prvků společně s vanadem a radioaktivním dubniem. Niob má atomové číslo 41, tantal 73, a oba kovy jsou typickými přechodnými kovy s valenčními elektrony v d-orbitalu. Niob a tantal mají podobné fyzikální a chemické vlastnosti: vysoké teploty tání a velmi podobné atomové poloměry [1], a v přírodních nerostech se často vyskytují společně: na začátku 19. století byly dokonce považovány za jeden prvek [2]. Oba kovy mají značný význam v soudobém průmyslu, hlavně v metalurgii a elektronice [3,4].

Niob je lesklý, poměrně měkký a tvárný kov o stříbřitém zabarvení. Za pokojové teploty reaguje s čistým fluorem, za zvýšených teplot i s chlorem, vodíkem a dusíkem. Je odolný vůči korozi a nereaguje s kyselinami, kromě kyseliny fluorovodíkové a její směsi s kyselinou dusičnou [3]. Tantal má velmi podobné vlastnosti [4]. Niob se používá jako složka speciálních slitin [3], hlavně ocelí se zvýšenou pevností [5] a materiálů pro výrobu supravodivých magnetů [6]. Díky své nízké chemické reaktivitě se niob používá i ve výrobě speciálního medicinského vybavení [6], optických skel a čoček, a také v jaderných technologiích [3]. Další významnou oblastí aplikací niobu je také výroba elektrických kondenzátorů: v ní má také široké, možná i širší, uplatnění tantal [3, 5]. Podobnost fyzikálních a chemických vlastností obou kovů umožňuje aplikovat tantal ve stejných odvětvích produkce, kde se aplikuje niob [4, 5], přitom je tantal díky své vyšší chemické odolnosti a menšímu zastoupení v zemské kůře dražším analogem niobu [3, 4].

Niob a tantal ve sloučeninách mají přednostně oxidační stupeň +V. Významnou sloučeninou jak niobu, tak tantalu je oxid pětimocného kovu: právě oxidy niobičný a tantaličný jsou hlavními složkami elektrických kondenzátorů [7, 8]. Tyto oxidy, stejně jako jejich kovy, jsou chemicky velmi inertními látkami: oxid niobičný je možné rozpustit v kyselině fluorovodíkové, peroxidu vodíku [9, 10] a v silných zásadách [11, 12]; oxid tantaličný je ale rozpustný jen v kyselině fluorovodíkové [9, 13], nebo v peroxidu vodíku [10, 14]. V laboratorní praxi může být oxid tantaličný rozpuštěn i za speciálních podmínek, například vysokoteplotní fúzí za přítomnosti disíranu draselného [9, 15], nebo jiných draselných solí [16, 17], které se za vysoké teploty rozkládají za vzniku aktivního oxidu draselného [18], a následujícím rozpuštěním taveniny v sírové, dusičné, fosforečné, vinné nebo šťavelové kyselině [17, 18]. Je také popsána možnost rozpouštění oxidu tantaličného a niobičného ve vodě po tavení se směsí fosforečnanů sodných [19].

Rozpustné formy pětímocného niobu a tantalu mají povahu komplexních iontů, v nichž jsou kolem centrálních kladně nabitých kovů koordinovány záporně nabitě ligandy, a to anionty hydroxidové [11, 20], fluoridové [13, 21], šřavelanové [22, 23], citrátové [24, 25] nebo tartrátové [26, 27]. Rozpustné jsou i komplexy s dalšími složitějšími ligandy jako pyrogalol [28, 29], azosloučeniny [25, 30] nebo některé jiné látky [31, 32]. Existují i peroxidové komplexy niobu a tantalu [10, 33]. Jelikož velká část analytických metod stanovení niobu a tantalu předpokládá převedení kovů nebo jejich sloučenin do roztoku, právě tyto nejrůznější iontové formy mají často roli stanovovaných analytů.

## **1.2 Metody stanovení niobu a tantalu**

První analytické metody stanovení tantalu byly zavedeny ještě v devatenáctém století [9, 15]. Významnou skutečností ve stanovení tantalu již tehdy byla značná podobnost jeho chemických vlastností s vlastnostmi niobu, proto i starší metody, např. gravimetrické, zahrnují většinou separační kroky umožňující rozdělení těchto dvou kovů od sebe.

První pokusy stanovení nebo alespoň důkazu tantalu a niobu byly prováděny se vzorky minerálů a dalších nerostných materiálů, které obsahují tyto zájmové kovy téměř vždy spolu. Klasický analytický přístup k takovým vzorkům byl gravimetrický a spočíval v rozpouštění vzorkového minerálu za vytvoření rozpustných komplexů niobu a tantalu, především fluoridových, a v jejich následném vysrážení [34]. Toto vysrážení však nebylo často selektivní, niob a tantal se srážely spolu, a řada metod se proto časem ukázala jako vhodná jen ke stanovení celkového obsahu těchto dvou kovů. Navíc přitom nebylo jisté ani stechiometrické složení sražených sloučenin [9].

První prokázaná úspěšná metoda separace niobu a tantalu z jediného vzorku byla vyvinuta na konci 19. století a spočívala ve frakcionační krystalizaci komplexů niobu a tantalu z prostředí kyseliny fluorovodíkové [9, 34]. Použití této kyseliny bylo však dost náročné z důvodu nutnosti práce v jiném než skleněném nádobí, které nemělo v tomto období plastovou alternativu, což nutilo k použití nádobí zlatého nebo platinového [15]. Oddělené vysrážení jako způsob separace niobu a tantalu v gravimetrické analýze bylo proto dále rozvíjeno: v pozdější době byly vyvíjeny metody založené na vysrážení forem tantalu z jiného než fluorovodíkového prostředí pomocí řady dalších srážedel. Prvním takovým srážedlem byl tanin nebo jeho deriváty [9] umožňující vysrážení tantalu

z vodného prostředí obsahujícího rozpustné komplexy tantalu připravené fúzí s disíranem draselným s následným rozpouštěním taveniny ve vinné kyselině, tj. bez účasti fluoridů. Sražení tantalu taninem ze vzorkového roztoku může být použito, a bylo v řadě případů používáno i v jiné než gravimetrické analýze jako extrakční metoda [35, 36].

V gravimetrických metodách, stejně jako v srážecích metodách extrakce a separace tantalu a niobu, mohou být použita i další srážedla, například deriváty hydroxylaminu [37, 38], kyselina fosforová [9] nebo kyselina seleničitá [39], srážení se provádí z prostředí vinné anebo šťavelové kyseliny, kde se tvoří rozpustné komplexy obou zájmových kovů. Použití některých organických srážedel, např. derivátů flavonu umožňuje přitom nejen gravimetrické stanovení [40], ale také extrakci tantalu anebo niobu do organické fáze a následné fluorimetrické stanovení [41, 42].

Jelikož jsou tantal a niob přechodnými kovy se schopností vytvářet celou řadu komplexních sloučenin, spektrometrické techniky obecně mají velké uplatnění v jejich stanovení. Absorpční spektrometrie umožňuje stanovení niobu a tantalu v prostředí peroxidu vodíku [9], a také ve formě komplexů s některými organickými ligandy z řady vícesytných fenolů, například s katecholem [43, 44] nebo pyrogalolem [45, 46], a také s fluoronem a jeho deriváty [47, 48], avšak tyto metody samy o sobě nezajišťují separaci niobu a tantalu. Selektivita při analýze vzorků obsahujících oba kovy může být zajištěna pokročilejšími technikami jako fluorimetrie [49], a to i v oblasti rentgenového záření [50], a neutronová aktivační analýza [51, 52]. Modernějšími a dnes rozšířenějšími technikami stanovení niobu a tantalu jsou atomová [53] a hlavně hmotnostní spektrometrie [54, 55], především za použití indukčně vázaného plazmatu.

Selektivita stanovení niobu a tantalu vedle sebe může být samozřejmě zajištěna i aplikací instrumentální separační techniky před spektrometrickým detekčním krokem. Jelikož jsou rozpustné formy tantalu a niobu hlavně komplexními ionty, vhodným způsobem jejich separace jsou metody elektroforetické nebo chromatografické s použitím iontového párování. U chromatografických technik s iontovým párováním mají uplatnění komplexy niobu a tantalu s 4-(2-pyridyazo)resorcinolem [24] nebo s jemu podobnými azosloučeninami [30], které tvoří stabilní komplexy se značnými absorpčními vlastnostmi umožňujícími spektrometrickou detekci ve viditelné oblasti. Existují i metody stanovení podobných komplexů obou kovů chromatografií s obrácenými fázemi bez cíleného využití iontových interakcí [26, 56]. Iontově výměnné techniky mohou být použity

především pro extrakci komplexů niobu a tantalu ze vzorků a pro jejich následnou prekoncentraci [57, 58].

Kapilární elektroforéza má také významné uplatnění v analýze vzorků, které obsahují rozpustné komplexní iontové formy niobu a tantalu. I když obecně existuje značné množství takových forem, uplatnění v elektroforetickém stanovení získaly hlavně komplexy s azosloučeninami a s citronovou a vinnou kyselinou [25, 27]: tyto komplexy mohou být detegovány absorpčním spektrometrem ve viditelné oblasti. Separace se v experimentech s těmito ligandy provádí v separačním elektrolytu obsahujícím příslušné látky, vzorky se také upravují přidavkem před analýzou, hodnota pH separačního elektrolytu a prostředí tvorby komplexů se volí podle konkrétního používaného ligandu, jsou to slabě kyselá prostředí o pH od 6 do 7. Existují i metody separace a stanovení niobu a tantalu ve formě komplexů s hydroxidy, polyoxohexaniobátů a polyoxohexatantalátů, které mohou být detegovány v ultrafialové oblasti a existují v alkalických prostředích o pH cca 12 [59, 60].

Vzhledem k zadanému cíli této diplomové práce, která předpokládá vývoj metody stanovení tantalu v matici recyklátů chladicích kapalin, má kapilární elektroforéza ještě jednu značnou výhodu. Chladicí kapaliny obecně [61, 62], a ty analyzované konkrétně, jsou ve své podstatě vodnými roztoky glykolů, takže maticemi původně neobsahujícími téměř žádné iontové složky nesoucí elektrický náboj. Kontaminace tantalem naopak znamená pravděpodobně jeho rozpustnou iontovou formu, z čehož plyne předpoklad, že budou v separačním elektrickém poli migrovat především stanovované komplexy tantalu a nikoliv nenabitě majoritní složky matrice, čímž dojde ke snížení vlivu pozadí, k omezení možných interferencí při detekci a následně i ke zvýšení účinnosti separace a citlivosti vyvíjené metody. Navíc je kapilární elektroforéza technikou obecně nenáročnou na experimentální provedení, a to z hlediska jak spotřeby materiálů, tak času a práce operátora. Strategie řešení této diplomové práce byla proto dále nasměrována právě k aplikaci kapilární elektroforézy jako jednoduchého a rychlého nástroje vhodného k stanovení tantalu v maticích recyklátů chladicích kapalin.

### **1.3 Principy kapilární elektroforézy**

Elektroforéza jako jev ve své podstatě spočívá v pohybu nabitých částic vlivem elektrického pole. Jako analytická separační technika se elektroforéza využívá jako způsob rozdělení zájmových látek v závislosti na jejich chování vůči vloženému napětí,

kteře uvádí všechny částice stejného druhu do pohybu k detektoru, nebo i od něj, přičemž je charakter tohoto pohybu závislý na vlastnostech daného druhu částic. Experimenty z kapilární elektroforézy se provádějí v separační, téměř vždy křemenné kapiláře, která je naplněna separačním elektrolytem. Vzorek je do kapiláry dávkován na vstupní konec, detektor je umístěn u opačného výstupního konce, separace se v kapiláře odehrává během pohybu analytů vlivem vloženého separačního napětí v závislosti na jejich chování v elektrickém poli [63, 64].

Chování látky v elektrickém poli obecně může být popsáno jen pro látky v nabitě iontové formě: neiontové látky nemohou být ovlivněny napětím a v poli se nepohybují. Iontové látky napětím ovlivněny jsou, ale jejich pohyb je závislý na řadě parametrů příslušných částic. Hlavním parametrem je náboj: aniontové látky mající záporný náboj migrují v elektrickém poli ke kladně nabitě anodě, zatímco kladně nabitě kationtové látky naopak k záporné katodě. Druhým důležitým parametrem je velikost příslušné částice: větší částice se obecně pohybují méně aktivně než částice menší. Třetím faktorem je vliv prostředí, který může být vyjádřena jeho viskozitou: větší viskozita klade větší odpor pohybu částic a tím ten pohyb potlačuje [65, 66].

Chování částice v separačním elektrickém poli vyjadřuje veličina zvaná vlastní nebo efektivní elektroforetická mobilita  $\mu_{eff}$ , která je definována jako

$$\mu_{eff} = \frac{q}{6 \pi r \eta},$$

kde je  $q$  – náboj částice,  $r$  – iontový poloměr vyjadřující její velikost a  $\eta$  – viskozita prostředí. Experimentálně je možné mobilitu definovat jako podíl rychlosti částice  $v$  a intenzity elektrického pole  $E$ :

$$\mu_{poz} = \frac{v}{E},$$

i když tato pozorovaná mobilita  $\mu_{poz}$  nemusí být, a často ani nebývá matematicky totožná vlastní mobilitě částice. Pozorovaná mobilita  $\mu_{poz}$  se skládá ze dvou příspěvků, a to z vlastní mobility  $\mu_{eff}$  dané částice a mobility způsobené chováním celého separačního prostředí, takzvané mobility elektroosmotického toku  $\mu_{eof}$  [63, 66].

Elektroosmotický tok neboli EOF (z angl. *electroosmotic flow*) ve své podstatě je pohyb majoritně zastoupené složky separačního prostředí v elektrickém poli. Jelikož se experimenty z kapilární elektroforézy provádějí téměř vždy v křemenných kapilárách, elektroosmotický tok vzniká disociací silanolových skupin SiOH na vnitřním povrchu kapiláry při hodnotě pH elektrolytu větší než jejich  $pK_a$ . Tato hodnota může být zhodnocena různě [67, 68], ale obecně platí, že pro zajištění stálého elektroosmotického toku musí být pH separačního elektrolytu vysoké: to působí početnou disociací mnohých cílových silanolových skupin, a tím se v blízkosti záporně nabitě stěny kapiláry tvoří přebytek volných kladných nábojů, které hromadně migrují ke katodě a vlečou za sebou ostatní částice v kapiláře. Týká se to nejen kationtů, které by migrovaly ke katodě i samostatně, ale i částic neutrálních a záporně nabitých, které by se buď nepohybovaly vůbec, nebo by migrovaly opačným směrem, což by znemožnilo jejich detekci v případě, když je detektor umístěn u katody [64, 65].

Při nízkých hodnotách pH separačního elektrolytu je elektroosmotický tok v kapiláře potlačen z důvodu nevýznamné disociace silanolových skupin na povrchu, a pozorovaná mobilita částice je v tomto případě blízká její vlastní mobilitě. Za takových podmínek elektroosmotický tok nepřekáží samostatnému pohybu aniontů k anodě, a při umístění detektoru v její blízkosti je možné ty anionty analyticky separovat. K tomu se využívá takzvané uspořádání se záporným separačním napětím, když je na straně detektoru umístěna právě anoda, a hodnota vloženého napětí se uvádí jako záporné číslo [69, 70].

Velký význam pH prostředí v experimentech z kapilární elektroforézy má za následek to, že separačními elektrolyty jsou především roztoky pufrů. Jejich běžnými složkami jsou slabé kyseliny jako fosforečná, octová, mravenčí a citronová, nebo naopak slabé báze jako amoniak nebo aminy. Do pufrů mohou být přidány i další složky potřebné například pro zajištění detekce cílových analytů. Jelikož je na separační systém vkládáno při experimentu vysoké napětí, elektrolyt by neměl být příliš vodivý, aby nepřesahovala hodnota elektrického proudu stanovenou mez, běžně 100  $\mu A$  [63, 66].

Dávkování v kapilární elektroforéze se provádí do vstupního konce kapiláry buď aplikací tlaku, nebo elektrického napětí. Dávkování tlakem dávkovací pumpy se jmenuje hydrodynamické dávkování a umožňuje reprezentativní přenos malého objemu vzorku bez diskriminace jakékoli složky. Dávkování aplikací napětí se jmenuje elektrokinetické dávkování, to je založeno na vlastní migraci složek vzorku do kapiláry. Avšak jelikož

nemají všechny složky vzorku stejnou vlastní mobilitu, elektrokinetické dávkování vede k diskriminaci méně mobilních složek a ke zvýhodnění více mobilních, které mohou být použitím elektrokinetického dávkování zakoncentrovány [64, 65].

#### 1.4 Absorpční spektrometrická detekce v kapilární elektroforéze

Absorpční spektrometrie jako měřicí technika je založena na sledování interakce paprsku elektromagnetického záření a cílových molekul. Molekuly interagují se zářením tak, že absorbují část jeho energie a mění tím energii některých ze svých elektronů. Absorpční spektrometrie je výhodnou detekční technikou v případech potřeby detekce látek se složitými elektronovými systémy v molekulách, například organických molekul s cykly nebo komplexních sloučenin přechodných kovů s ligandy. Molekuly mající dostatečné absorpční schopnosti mají často navíc i zabarvení rozlišitelné lidským okem: toto zabarvení je také důsledkem interakce elektronového systému molekuly se slunečním zářením [71, 72].

V absorpční spektrometrii se běžně pracuje s elektromagnetickým zářením ve viditelné oblasti označované jako Vis (z angl. *visible*), a také v ultrafialové oblasti označované jako UV (z angl. *ultraviolet*). Základním předpokladem měření je to, že při průchodu paprsku záření o původním toku  $P_0$  prostředím obsahujícím absorbující látku dochází kvůli její přítomnosti ke snížení toku na novou nižší hodnotu  $P$ , což umožňuje definovat veličinu  $T$  zvanou transmitance jako

$$T = \frac{P}{P_0}.$$

V praxi je také zavedena další veličina zvaná absorbance  $A$ , která je definovaná jako záporný dekadický logaritmus transmitance. Absorbance je přímo úměrná koncentraci absorbující látky  $c$ :

$$A_\lambda = \varepsilon_\lambda l c,$$

ale přes délku optické dráhy záření  $l$  a molární absorpční koeficient  $\varepsilon$  charakteristický pro danou konkrétní absorbující látku. Tato závislost absorbance na koncentraci platí pro danou vlnovou délku záření  $\lambda$  a pouze v některém rozsahu koncentrace  $c$  [73, 74].



V kapilární elektroforéze jsou absorpční spektrometrické detektory používány běžně. Nejčastěji je detektor napojen přímo na křemennou kapiláru, a paprsek záření prochází přes její průhledné stěny v úseku očištěném od krycí vrstvy polyimidu. Zóny separovaných složek vzorku procházejí paprskem a působí tím nárůst absorbance, která se zaznamenává jako signál měření. Obecně platí, že je detekce v ultrafialové oblasti univerzálnější a umožňuje detekci více různých analytů, ale proto postrádá selektivitu a nemá vždy vysokou citlivost. Detekce ve viditelné oblasti je naopak často velmi selektivní a citlivá, ale je vhodná jen pro některé konkrétní látky nebo skupiny látek. Pro látky nevykazující samostatnou absorpci záření existuje také přístup nepřímé detekce, když je do separačního elektrolytu přidána intenzivně absorbující složka podobné povahy a mobility jako cílový analyt, například aniont pro detekci aniontů nebo naopak kationt pro detekci kationtů. Zóna analytu přitom během migrace vytlačí ze svého okolí ionty přidané absorbující složky elektrolytu, a při průchodu zóny analytu detektorem bude proto zaznamenán pokles absorbance [75, 76].

Absorbance jako logaritmická veličina je bezrozměrná, avšak se často uvádí s jednotkou AU (z angl. *arbitrary unit*), nebo s jejími díly jako mAU.

### **1.5 Hodnocení získaných analytických výsledků**

Signál detektorů je během analýzy v kapilární elektroforéze zaznamenáván proti času analýzy. Takový záznam se jmenuje elektroferogram, a v případě úspěšné separace obsahuje takzvané píky – oblasti nárůstu signálu odpovídajícího separovaným látkám. Ideální pík má tvar Gaussovy křivky, jejíž základna je na nulové hodnotě signálu. Signál se z píku odečítá buď jako jeho výška od základny do vrcholu, nebo jako integrovaná plocha celého píku. Ve skutečnosti ale píky nemívají vždy ideální tvar ani základnu na nule, a mezi sebou nemusejí být zcela rozlišený: přivést je k akceptovatelné formě je však jedním z hlavních úkolů vývoje analytické metody. Po dokončení vývoje podmínek se z hodnot signálu vyneseno proti koncentraci modelových roztoků analytu sestrojí kalibrační závislost a vypočte se příslušná lineární regresní rovnice, která umožní stanovit neznámou koncentraci analytu ve vzorku přepočtem naměřeného signálu [77, 78].

Ani signál detektoru není pořád ideálně stálý, je zatížen šumem – náhodným kmitáním kolem střední hodnoty, a často i driftem – stálým samovolným zvětšováním nebo zmenšováním střední hodnoty v průběhu času analýzy. Šum a drift nemohou být

jednoduše ovlivněny úpravou experimentálních podmínek měření, proto jsou hlavními příčinami omezení použitelnosti analytické metody v praxi [79, 80].

Mez detekce neboli LOD (z angl. *limit of detection*) je takovou koncentrací analytu, při které je ještě možné potvrdit jeho přítomnost ve vzorku, ale není možné stanovit jeho obsah kvantitativně. Mez detekce je definována jako

$$\text{LOD} = \frac{3s}{k},$$

kde je  $s$  – směrodatná odchylka měření šumu základní linie signálu detektoru za daných podmínek, a  $k$  – směrnice kalibrační závislosti umožňující převod signálu na koncentraci analytu. Koncentrace nižší než mez detekce nemohou být statisticky odlišeny od šumu signálu. Mez stanovitelnosti neboli LOQ (z angl. *limit of quantification*) je koncentrací analytu, kterou je možné přesně kvantifikovat. Je definována jako

$$\text{LOQ} = \frac{10s}{k},$$

kde je  $s$  – opět směrodatná odchylka šumu základní linie, a  $k$  – směrnice kalibrační závislosti. Mez stanovitelnosti je také často nejnižším bodem použitelného dynamického rozsahu detektoru obecně a jeho lineárního úseku konkrétně, tj. kalibrační závislost není platná pro hodnoty nižší než LOQ [81, 82].

Měření stejného vzorku prováděná několikrát poskytují pokaždé mírně odlišné výsledky. Jejich podobnost může být vyjádřena pomocí veličiny zvané opakovatelnost, která je definována jako směrodatná odchylka několika výsledků měření stejného vzorku po vydělení jejich mediánem, což se pak často uvádí v procentech. Opakovatelnost, meze detekce a stanovitelnosti, a také lineární dynamický rozsah analytické metody se zhodnocují během validace, posledního kroku vývoje před její aplikací v praxi [83, 84].

## 2 Experimentální část

### 2.1 Použité chemikálie

- Chlorid tantaličný 99,99%, chlorid niobičný 99% (Sigma Aldrich, USA);
- hydroxid lithný 99% (Sigma Aldrich, USA);
- hydroxid draselný p.a., hydroxid sodný p.a. (Penta, ČR);
- octová kyselina 99%, peroxid vodíku nestabilizovaný 30% (Lach-Ner, ČR);
- citronová kyselina p.a. (Lach-Ner, ČR);
- vinná kyselina p.a., dihydrát šťavelové kyseliny p.a. (Lachema, ČR);
- kyselina chlorovodíková 37% (VWR Chemicals, USA);
- chroman draselný p.a., benzoan sodný p.a. (Lachema, ČR);
- jodid draselný p.a., amoniak 28% (Lach-Ner, ČR);
- benzensulfonát sodný 97% (Sigma Aldrich, USA);
- pyrogalol p.a., 4-(2-pyridylazo)resorcinol p.a. (Roth, SRN);
- deionizovaná voda vyrobená systémem Premier MFG'D Systems (USA).

### 2.2 Použité přístroje a další vybavení

- Kapilární elektroforéza CE 1600 se spektrometrickým detektorem s diodovým polem (Agilent Technologies, SRN);
- kapilára křemenná o vnitřním průměru 50  $\mu\text{m}$  (Polymicro Technologies, USA);
- váhy laboratorní analytické ENTRIS224I-1S (Sartorius, SRN);
- ultrazvuková lázeň Elmasonic S15H (Elma, SRN);
- varná deska SLK 2 (Schott, SRN);
- pH-metr 3540 pH & Conductivity Meter (Jenway, Velká Británie);
- kalibrační pufry pro pH-metr (Honeywell Fluka, USA);
- univerzální pH-papírky (Lachema, ČR);
- pipety automatické o různých objemech (Socorex, USA);
- plastové nádobky pro elektroforézu (Agilent Technologies, SRN).

### 2.3 Analyzované vzorky

V rámci této práce byly analyzovány dva vzorky recyklátů chladicích kapalin původně vyráběných a následně zpracovávaných recyklační linkou společnosti CLASSIC Oil, s.r.o. Vzorky měly firemní názvy AVX 188 a AVX 209.

Oba vzorky byly vodnými roztoky glykolů s některými dalšími minoritními technologickými přísadami. Měly podobu bezbarvých průhledných mírně olejovitých kapalin o větší viskozitě. Oba vzorky byly poskytnuty výrobní společností v průhledných plastových nádobkách o objemu cca 50 ml, a uchovávány byly přímo v nich za laboratorní teploty.

## **2.4 Příprava standardních roztoků analytů**

### **2.4.1 Příprava standardního roztoku niobu**

Standardní roztok pětimocného niobu o koncentraci  $2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  v hydroxidu draselném o koncentraci  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  byl připraven z krystalického chloridu niobičného na základě postupů popsaných ve zdrojích [11, 12]. Potřebné množství chloridu o vypočtené hmotnosti bylo naváženo na analytických vahách přesně až na desetinu miligramu na dokonale suché porcelánové navažovací lodičce a kvantitativně převedeno do odměrné baňky pomocí malého množství deionizované vody. Poté byl do odměrné baňky pomocí odměrného válce přidán vodný roztok hydroxidu draselného o koncentraci  $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  o objemu rovném polovině objemu použité baňky, a ta byla následně doplněna po rysku deionizovanou vodou, uzavřena a promíchána.

Po promíchání byla baňka otevřena a zahřívána k varu, a roztok byl vařen po dobu cca 10 až 15 min do úplného rozpuštění všech pevných částic. Po ukončení zahřívání byl připravený roztok doplněn deionizovanou vodou na původní objem odměrné baňky pro kompenzaci ztráty varem. Výsledný standardní roztok niobu měl podobu bezbarvé průhledné kapaliny a byl uchováván za laboratorní teploty v tmavé krabici.

### **2.4.2 Příprava standardního roztoku tantalu**

Standardní roztok pětimocného tantalu byl také připraven o koncentraci  $2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  v hydroxidu draselném o koncentraci  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a 6% (*m/m*) peroxidu vodíku z krystalického chloridu na základě informací uvedených ve zdrojích [10, 14, 85]. Jeho vypočtené množství bylo naváženo na analytických vahách s přesností na desetinu miligramu opět na dokonale suché porcelánové navažovací lodičce a kvantitativně převedeno do odměrné baňky pomocí malého množství deionizované vody. Následně byl do baňky pomocí odměrného válce přidán zásobní vodný roztok peroxidu vodíku o koncentraci 30% (*m/m*) o objemu rovném pětině objemu použité baňky, a pak pomocí dalšího válce vodný roztok hydroxidu draselného o koncentraci  $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  o objemu

rovném polovině objemu použité baňky. Následně byla baňka doplněna deionizovanou vodou po rysku, uzavřena a promíchána.

Po promíchání byla otevřená baňka zahřívána k varu, a roztok byl opět vařen po dobu 10 až 15 min do úplného rozpuštění všech pevných částic. Po ukončení zahřívání byl připravený roztok opět doplněn deionizovanou vodou na původní objem odměrné baňky pro kompenzaci ztráty varem. Výsledný standardní roztok tantalu měl podobu bezbarvé průhledné kapaliny uvolňující bubliny plynu během prvních dní po čerstvé přípravě, a byl uchováván za laboratorní teploty v tmavé krabici.

## **2.5 Separace niobu a tantalu v alkalickém prostředí**

### **2.5.1 Přístrojové podmínky v alkalickém prostředí**

Měření v alkalickém prostředí byla prováděna v nepokryté křemenné kapiláře o vnitřním průměru 50  $\mu\text{m}$ . Celková délka použité kapiláry činila 45,0 cm, detektor byl od vstupního konce kapiláry vzdálen 36,5 cm. Všechna měření byla prováděna za konstantně udržované teploty kapiláry 30  $^{\circ}\text{C}$ .

Na začátku každého laboratorního dne přístrojových měření byla kapilára promývána po dobu 4 min vodným roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 1  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , pak dalších 6 min deionizovanou vodou. Bezprostředně před každým analytickým měřením byla kapilára promývána po dobu 1 min základním elektrolytem ze vstupní nádoby do nádoby s odpadem, hned poté další 1 min základním elektrolytem ze vstupní nádoby do výstupní nádoby se základním elektrolytem.

Testované vzorky byly dávkovány hydrodynamicky. Aplikovaný tlak měl hodnotu 1 kPa, doba dávkování byla nastavena na 3 s [60]. Separční napětí mělo hodnotu 16 kV [60] a nebylo na kapiláru vkládáno skokově hned po nadávkování vzorku, ale jeho hodnota byla lineárně zvyšována během 0,1 min. Polarita napětí byla kladná, tj. katoda byla umístěna u výstupního konce kapiláry blízko detektoru, a vzorky byly dávkovány do konce na straně anody. Detekce byla prováděna pomocí absorpčního spektrometrického detektoru v ultrafialové oblasti při vlnových délkách v rozsahu od 200 do 224 nm, konkrétně byly signály zaznamenávány při 200, 211, 214, 218 a 224 nm. Podle [59, 60] by měla být detekce prováděna přednostně při 211 a 214 nm, avšak většinou byl průběh analýzy sledován při 200 nm.

Na konci laboratorního dne byla kapilára opět promývána po dobu 4 min hydroxidem sodným o koncentraci 1  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , pak deionizovanou vodou dalších 6 min, a

následně uchovávána s konci ponořenými ve dvou nádobkách s deionizovanou vodou až do dalšího dne.

### 2.5.2 Příprava základního elektrolytu z hydroxidů alkalických kovů

Jako základní elektrolyt pro separaci tantalu a niobu v alkalickém prostředí byl primárně použit vodný roztok hydroxidu lithného s přidavkem chloridu lithného [59]. Tento elektrolyt byl připravován z hydroxidu lithného o koncentraci  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a následně okyselován přidavky kyseliny chlorovodíkové tak, aby byla její výsledná koncentrace rovná  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , čemuž odpovídá vypočtená hodnota  $\text{pH} = 12,3$

V dalších experimentech byla hodnota  $\text{pH}$  základního elektrolytu z hydroxidu lithného a kyseliny chlorovodíkové měněna od 11,0 do 12,5. Kromě hydroxidu lithného byly použity hydroxidy sodný a draselný, koncentrace hydroxidu byla měněna od 20 do  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Jako kyselé složky elektrolytu byly kromě kyseliny chlorovodíkové vyzkoušeny i další kyseliny: octová kyselina podle původní publikace [60], a také šťavelová kyselina [9, 15, 22], vinná [9, 26, 27] a pyrogalol [28, 45, 46] jako další možné ligandy pro zájmové kovy. Koncentrace kyselé složky byla ve vybraných experimentech měněna v rozmezí od 3 do  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

### 2.5.3 Příprava základního elektrolytu z amoniaku

Pilotní alkalický základní elektrolyt z amoniaku byl jeho roztokem o koncentraci  $0,6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a  $\text{pH} = 11,5$  v deionizované vodě bez dalších přísad. Jelikož koncentrace amoniaku  $0,6 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  téměř přesně odpovídá koncentraci 1 % (*m/m*), dále se takový elektrolyt připravoval naředěním zásobního 28% (*m/m*) roztoku amoniaku deionizovanou vodou v poměru objemů 1 ku 27. Kromě této koncentrace amoniaku byly vyzkoušeny také koncentrace od 0,5 do 3 % (*m/m*). V dalších experimentech byl do amoniaku dodatečně přidáván pyrogalol tak, aby jeho výsledná koncentrace v elektrolytu byla od 2,5 do  $4 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Experimentálně byly vyzkoušeny některé vybrané poměry výsledných koncentrací amoniaku a pyrogalolu v základním elektrolytu.

### 2.5.4 Pokusy se standardy analytů v alkalických elektrolytech

Roztoky standardů byly připravovány naředěním zásobních roztoků tantalu a niobu o koncentraci  $2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  deionizovanou vodou tak, aby výsledná koncentrace tantalu anebo niobu dosahovala požadované hodnoty od 0,01 do  $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Byly

připravovány a testovány jak roztoky obsahující oba zájmové ionty spolu, tak roztoky každého iontu zvlášť. Byly vyzkoušeny i roztoky, v nichž byl hydroxid draselný přítomný v zásobních roztocích tantalu a niobu zneutralizován přidavkem kyseliny, a to kyseliny chlorovodíkové, octové, šťavelové, vinné nebo citronové, a to tak, že byl výsledný poměr látkového množství hydroxidu draselného a přidané kyseliny 1 ku 1,2; tím bylo vždy dosaženo až přebytkového okyselování testovaného roztoku původně alkalického standardu.

Jako slepý vzorek neobsahující analyty byla testována deionizovaná voda. Dalšími slepými vzorky byly roztoky hydroxidu draselného v deionizované vodě, a také vodný roztok peroxidu vodíku o koncentracích podobných těm, které měly tyto látky v použitých modelových směsích standardů niobu a tantalu. Měření všech připravených roztoků standardů analytů a slepých vzorků trvala od 1,5 do 3 min.

## **2.6 Separace a stanovení niobu a tantalu v prostředí vinné kyseliny**

### **2.6.1 Přístrojové podmínky v prostředí vinné kyseliny**

Měření v kyselém prostředí byla opět prováděna v nepokryté křemenné kapiláře o vnitřním průměru 50  $\mu\text{m}$ , celkové délce 45 cm a vzdálenosti detektoru 36,5 cm od vstupního konce. Pořád byla udržována konstantní teplota kapiláry 30  $^{\circ}\text{C}$ .

Na začátku každého laboratorního dne byla kapilára promývána stejným způsobem jako v předcházejících experimentech, 4 min roztokem hydroxidu sodného o koncentraci 1  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a poté 6 min deionizovanou vodou, před každým vlastním měřením 1 min trvalo promývání základním elektrolytem ze vstupní nádoby do odpadu a další 1 min základním elektrolytem ze vstupní nádoby do výstupní nádoby se základním elektrolytem.

Vzorky byly dávkovány opět hlavně hydrodynamicky, jen několik málo neúspěšných pokusů bylo provedeno za použití elektrokinetického způsobu dávkování. Primárně měl tlak hydrodynamického dávkování hodnotu 1 kPa, a doba dávkování trvala 5 s, v pozdějších fázích vývoje metody byla hodnota tlaku dávkování zvýšena na 2 kPa, a doba dávkování byla prodloužena až na 10 s.

Za předpokladu aniontové povahy stanovovaných analytů bylo na systém vkládáno záporné separační napětí, takže u výstupního konce kapiláry blízko detektoru byla umístěna anoda, a dávkování bylo prováděno do konce na straně katody. Primárně nastavené separační napětí mělo hodnotu  $-20\text{ kV}$ , ta byla následně snížena až na  $-25\text{ kV}$ .

Napětí nebylo na kapiláru vkládáno skokově hned po nadávkování vzorku, ale opět lineárně v průběhu 0,1 min.

Detekce byla prováděna opět pomocí absorpčního spektrometrického detektoru v ultrafialové oblasti při vlnových délkách 200, 211, 214, 218 a 224 nm, přednostně byl průběh analýzy sledován při 200 nm.

Na konci laboratorního dne byla kapilára opět promývána po dobu 4 min hydroxidem sodným o koncentraci  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , pak 6 min deionizovanou vodou, a následně uchovávána s konci ponořenými do dvou nádobek s deionizovanou vodou do dalšího dne.

### 2.6.2 Příprava a modifikace základního elektrolytu z vinné kyseliny

Kyselý základní elektrolyt byl primárně připraven z vinné kyseliny, která by měla podle předpokladu být ligandem pro niob a tantal [9, 26, 27]. U elektrolytů z čisté vinné kyseliny byly vyzkoušeny její koncentrace od  $0,05$  do  $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , pH od 1,8 do 2,2. Zkoumané elektrolyty byly připravovány ředěním zásobního roztoku vinné kyseliny deionizovanou vodou.

Do elektrolytů z čisté vinné kyseliny byly následně přidávány další složky. Pro zkoumání vlivu kyselosti prostředí na separaci byla do elektrolytu z vinné kyseliny přidávána octová kyselina, hydroxid draselný a amoniak. Žádná z těchto látek nebyla popsána jako ligand pro niob ani tantal, proto se předpokládalo, že jejich přítomnost neovlivní tvorbu analytických komplexů, ale jenom sníží nebo zvýší hodnotu pH základního elektrolytu. Koncentrace přidané kyseliny octové byla v řadě experimentů měněna od  $0,05$  do  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , koncentrace hydroxidu draselného a amoniaku od  $0,03$  do  $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , hodnota pH byla tak upravována v rozsahu od 1,7 do 2,6.

Další vyzkoušenou složkou přidanou do elektrolytu z vinné kyseliny byla citronová kyselina, která by také měla být ligandem pro niob a tantal [23–25]. Byly vyzkoušeny koncentrace citronové kyseliny od  $0,05$  do  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , výsledné pH směsi dvou kyselin tak mělo hodnotu od 1,8 do 2,0; a také různé poměry koncentrací vinné a citronové kyseliny ve výsledném elektrolytu. Byla vyzkoušena i čistá citronová kyselina jako základ elektrolytu bez vinné kyseliny. Elektrolyty s citronovou kyselinou byly opět připravovány ředěním jejího zásobního roztoku deionizovanou vodou na požadovanou výslednou koncentraci.

Také byly vyzkoušeny kyselé elektrolyty z vinné a citronové kyseliny s přísadkou peroxidu vodíku, šťavelové kyseliny nebo pyrogalolu jako dalších možných ligandů pro



niob a tantal [9, 10, 15, 22, 28, 33, 45, 46]. Koncentrace peroxidu vodíku byla v těchto experimentech 1 až 3 % (*m/m*), koncentrace šťavelové kyseliny v rozsahu od 2 do 100 mmol·l<sup>-1</sup> a pyrogalolu od 2 do 10 mmol·l<sup>-1</sup>. Pilotně byly také vyzkoušeny i některé vybrané způsoby nepřímé spektrometrické detekce pro dosažení vyšší odezvy analytů v kyselých elektrolytech pomocí přidavku chromanu draselného, benzoanu sodného, jodidu draselného a benzensulfonátu sodného [75] o koncentracích od 5 do 10 mmol·l<sup>-1</sup>.

### 2.6.3 Pokusy se standardy v prostředí vinné a citronové kyseliny

V prvních experimentech byl primárně používán modelový vzorkový roztok standardů obou analytů o poměru jejich koncentrací 11 ku 1, tj. 1,83 mmol·l<sup>-1</sup> niobu a 0,17 mmol·l<sup>-1</sup> tantalu. Vyzkoušeny byly i jiné koncentrační poměry niobu a tantalu, například 1 ku 1, 5 ku 1 a další, konečně až neřaděné alkalické standardy o koncentraci 2 mmol·l<sup>-1</sup>. V dalších experimentech byly používány roztoky standardů niobu a tantalu o nižších koncentracích po naředění zásobních roztoků deionizovanou vodou. Tak byly připraveny roztoky o koncentraci niobu anebo tantalu od 0,01 do 1 mmol·l<sup>-1</sup>, přičemž tyto roztoky obsahovaly jak jednotlivé analyty zvlášť, tak oba dohromady. Testovány byly také roztoky, v nichž byl hydroxid draselný ze zásobních alkalických standardů analytů zneutralizován přidavkem vinné nebo citronové kyseliny: do těchto roztoků byl při přípravě vždy přidán zásobní roztok vybrané kyseliny tak, aby bylo dosaženo poměru látkových množství hydroxidu a kyseliny 1 ku 1,2; takže až k přebytečné neutralizaci hydroxidu.

Slepým vzorkem bez analytů byla v těchto experimentech deionizovaná voda, pak zásobní roztok hydroxidu draselného o koncentraci 1 mol·l<sup>-1</sup>, a také 3% (*m/m*) vodný roztok peroxidu vodíku v experimentech s roztoky standardu tantalu. Měření všech připravených modelových vzorkových roztoků standardů niobu a tantalu, a také slepých vzorků trvala do cca 4 min.

### 2.6.4 Úprava reálných vzorků pro analýzu v kyselém prostředí

Oba vzorky recyklátů chladicích kapalin byly primárně analyzovány bez jakékoliv úpravy, dále bylo vyzkoušeno ředění deionizovanou vodou v objemových poměrech 1 ku 1, 1 ku 2 a dalších. Vzorky byly také smíchávány s vinnou a citronovou kyselinou v poměru odpovídajícím složení základního elektrolytu.

Pro zkoumání vlivu matrice vzorků na průběh detekce analytů byly do ředěných i neředěných vzorků přidávány zásobní alkalické roztoky standardů niobu anebo tantalu, jejich výsledné přidané koncentrace nabývaly hodnoty od 0,01 do 1 mmol·l<sup>-1</sup>. Přidaný alkalický standard byl buď necháván ve vzorku bez neutralizace, nebo byl zneutralizován přidavkem zásobního roztoku vinné nebo citronové kyseliny, aby byl poměr látkových množství hydroxidu draselného z alkalického standardu a kyseliny z přidavku 1 ku 1,2.

### **2.6.5 Kalibrace stanovení tantalu v kyselém prostředí**

Kalibrační měření v kyselém prostředí byla prováděna v základním elektrolytu z vinné a citronové kyseliny o koncentracích 0,1 mol·l<sup>-1</sup>, při separačním napětí -25 kV, teplotě 30 °C a dávkování kalibračních roztoků tlakem 2 kPa po dobu 10 s. Signál absorpčního spektrometrického detektoru byl odečítán při vlnové délce 200 nm. Pro sestrojení kalibrační závislosti plochy elektroforetického píku na koncentraci tantalu jako hlavního zájmového analytu byly připraveny kalibrační roztoky z alkalického standardu tantalu o koncentraci 2 mmol·l<sup>-1</sup> ředěním deionizovanou vodou. Roztoky byly připravovány bez neutralizace přítomného hydroxidu draselného, rozsah sledovaných koncentrací tantalu byl od 0,1 do 1,0 mmol·l<sup>-1</sup> (18 až 181 ppm Ta).

Každý kalibrační roztok byl nastříkovan a měřen třikrát, jako výsledná hodnota signálu pro danou koncentraci byl uváděn medián. Výsledkem sestrojení kalibrační závislosti byla rovnice regresní přímky proložené naměřenými body metodou nejmenších čtverců a příslušný koeficient determinace  $R^2$ . Opakovatelnost měření byla hodnocena jako relativní směrodatná odchylka měření ploch píků tantalu, také byly určeny meze detekce a stanovitelnosti LOD a LOQ jako násobky směrodatné odchylky šumu základní linie.

## **2.7 Separace a stanovení niobu a tantalu v prostředí PAR**

### **2.7.1 Příprava zásobních roztoků PAR**

Roztok PAR byl připraven o koncentraci 6 mmol·l<sup>-1</sup> v zředěném amoniaku o koncentraci 48 mmol·l<sup>-1</sup> ze zásobní krystalické látky. Její vypočtené množství bylo naváženo na analytických vahách s přesností na desetinu miligramu a kvantitativně převedeno do odměrné baňky pomocí malého množství deionizované vody. Poté byl do baňky přidán vodný roztok amoniaku o koncentraci 0,6 mol·l<sup>-1</sup> o objemu rovném dvěma dvacetipětinám objemu použité odměrné baňky, a baňka byla doplněna deionizovanou

vodou po rysku, uzavřena a promíchána. Pro zrychlení rozpouštění krystalů PAR byla uzavřená baňka pak umístěna na dobu cca 5 min do ultrazvukové lázně. Po úplném rozpouštění všech pevných částic byl čerstvě připravený roztok hned používán a nebyl uchovávan dlouhodobě. V čerstvém stavu měl výsledný roztok PAR podobu průhledné kapaliny o intenzivní oranžové barvě.

Připraven byl i roztok PAR o koncentraci  $6 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  v zředěném hydroxidu draselném o koncentraci  $40 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Vypočtené množství krystalického PAR bylo proto v odměrné baňce smícháváno s objemem zásobního roztoku hydroxidu draselného o koncentraci  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  o objemu rovném dvacetipětině objemu použité baňky, a ta pak byla doplňována deionizovanou vodou a po promíchání umístována do ultrazvukové lázně na cca 5 min. Výsledný roztok PAR v hydroxidu draselném měl výrazné červené oranžové zabarvení a byl uchovávan za laboratorní teploty v tmavé krabici.

### 2.7.2 Přístrojové podmínky v prostředí PAR

Experimenty v kyselém prostředí za přítomnosti PAR byly rovněž prováděny v nepokryté křemenné kapiláře o vnitřním průměru  $50 \mu\text{m}$  a celkové délce 45 cm. Spektrometrický detektor byl vzdálen od vstupního konce kapiláry na 36,5 cm, polarita separačního napětí byla opět záporná, takže byl detektor umístěn u konce na straně anody, a dávkování vzorků bylo prováděno do konce blízkého katodě. Hodnota separačního napětí byla  $-25 \text{ kV}$ , vzorky byly dávkovány hydrodynamicky tlakem 2 kPa po dobu 10 s. Napětí bylo vkládáno na kapiláru lineárně v průběhu 0,1 min po nadávkování vzorku a začátku analýzy. Všechna měření byla prováděna za konstantní teploty kapiláry  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  podle [25].

Na začátku dne měření byla kapilára opět promývána 4 min roztokem hydroxidu sodného o koncentraci  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a následně 6 min deionizovanou vodou, před každým jednotlivým měřením pak 1 min základním elektrolytem ze vstupní nádoby do nádoby s odpadem a ještě 1 min základním elektrolytem ze vstupní nádoby do výstupní nádoby se základním elektrolytem. Po ukončení měření byla kapilára opět promývána 4 min hydroxidem sodným o koncentraci  $1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , 6 min deionizovanou vodou a pak uchovávana v deionizované vodě do dalších měření.

Absorpční spektrometrická detekce byla prováděna přednostně ve viditelné oblasti spektra, sledován byl signál při vlnových délkách záření 540 nm [24, 26, 27],

550 nm [23] a 568 nm [25]. Zaznamenáván byl i signál v ultrafialové oblasti při vlnové délce 200 nm.

### 2.7.3 Složení a modifikace základního elektrolytu s PAR

Základní elektrolyt s PAR byl vytvořen modifikací kyselého elektrolytu z vinné a citronové kyseliny s ohledem na složení elektrolytu z [27]. Pilotní elektrolyt obsahoval  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné kyseliny,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny,  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR rozpuštěného v hydroxidu draselném o koncentraci  $40 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , a také dodatečný hydroxid draselný přidaný tak, aby byla jeho celková výsledná koncentrace v elektrolytu  $60 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Kyselost výsledné směsi se nacházela v rozmezí od 6 do 7 jednotek pH, protože se předpokládala existence stabilních analyzovatelných komplexů niobu a tantalu s PAR v prostředí vinné a citronové kyseliny v širším rozsahu, a to jak při  $\text{pH} = 5,0$  [23], tak při  $\text{pH} = 6,0$  [25] a  $\text{pH} = 6,5$  [24, 26, 27].

V dalších experimentech byly vyzkoušeny i jiné elektrolyty obdobného složení. Především byla provedena změna alkalické složky elektrolytu z hydroxidu draselného na amoniak, jehož celková výsledná koncentrace v elektrolytu byla pak  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  při zachování hodnoty pH v rozmezí 6 až 7 jednotek. Zásobní roztok PAR byl používán také rozpuštěný v amoniaku. Koncentrace vinné a citronové kyseliny byly měněny v rozsahu od 7 do  $13 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , byly vyzkoušeny jejich různé poměry, kromě poměru 1 ku 1 také poměry 1 ku 3 a 3 ku 1. Vyzkoušeny byly i elektrolyty obsahující jen jednu z těchto dvou kyselin zvlášť, a to o koncentraci  $20 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Hodnota pH elektrolytu byla snižována pod 6 a zvyšována nad 7 jednotek přidávkem různě velkých koncentrací amoniaku, od 20 do  $30 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Koncentrace PAR byla v elektrolytech měněna v rozsahu od  $0,05$  do  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

### 2.7.4 Experimenty s modelovými a reálnými vzorky v prostředí PAR

Pro experimenty s elektrolyty obsahujícími PAR byla připravena modelová vzorková směs obsahující  $17 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  niobu,  $17 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  tantalu,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné kyseliny,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny a  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR rozpuštěného v amoniaku. Koncentrace PAR v této směsi byla následně zvýšena až na  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Testované koncentrace niobu a tantalu nabývaly hodnot od 6 do  $33 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , připraveny byly modelové vzorky obsahující každý stanovovaný kov zvlášť nebo oba dohromady.

Reálné vzorky obou analyzovaných recyklátů chladicích kapalin byly přidávány do elektroforetických nádobek o celkovém objemu 600  $\mu\text{l}$  až poté, co tam byly pipetovány odpovídající objemy pomocných roztoků pro dosažení výsledné koncentrace vinné kyseliny 10  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , citronové kyseliny 10  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a PAR 0,5  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Surovým vzorkem byl pak doplňován zbývající objem nádoby, celkem bylo přidáváno od 500 do 550  $\mu\text{l}$  surového vzorku v závislosti na objemech přidávaných pomocných složek. K takto upraveným vzorkům byly navíc přidávány standardy niobu a tantalu o výsledných koncentracích od 17 do 33  $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ . V dalších experimentech byl surový vzorek dodatečně ředěn deionizovanou vodou dvakrát až třikrát. Vyzkoušeno bylo i nastříkávání k analýze neupraveného surového vzorku.

### **2.7.5 Kalibrace stanovení tantalu v prostředí PAR**

Kalibrace měření v kyselém prostředí za přítomnosti PAR byla prováděna za podmínek popsanych v kapitole 2.7.2. Základní elektrolyt obsahoval 10  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné kyseliny, 10  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny, 0,1  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR a 25  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  amoniaku, hodnota pH se nacházela v rozmezí 6 až 7 jednotek. Měřenou veličinou byla absorbance přednostně při vlnové délce 540 nm, pak také při 200 nm. K proměření závislosti plochy píku na koncentraci tantalu byly připraveny kalibrační roztoky z 2  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  alkalického standardu tantalu o výsledných koncentracích od 6 do 100  $\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  (1 až 18 ppm Ta). Kalibrační roztoky byly připravovány tak, aby měly výslednou koncentraci vinné kyseliny 10  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , citronové kyseliny 10  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a PAR 0,5  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Každý kalibrační roztok byl měřen třikrát, výsledná hodnota signálu pro danou koncentraci byla uváděna jako medián. Výsledkem sestrojení kalibrační závislosti byla regresní rovnice přímky proložené určenými body metodou nejmenších čtverců, a také koeficientu determinace  $R^2$ . Opakovatelnost měření byla opět hodnocena jako relativní směrodatná odchylka měření ploch píků tantalu, také byly určeny meze detekce a stanovitelnosti LOD a LOQ jako násobky směrodatné odchylky šumu základní linie.

### 3 Výsledky a diskuze

#### 3.1 Příprava standardních roztoků niobu a tantalu

Prvním úkolem, který vznikl hned na začátku práce, byla příprava standardních roztoků niobu a tantalu pro použití v počátečních experimentech. Předpokládalo se, že budou tyto roztoky připraveny ze zásobních krystalických chloridů niobičného a tantaličného rozpouštěním ve vodě, avšak brzy se zjistilo, že tyto chloridy nejsou ve vodě rozpustné, ale reagují s ní za vzniku odpovídajících oxidů. Tyto oxidy, hlavně oxid tantaličný, jsou přitom chemicky velmi inertními látkami odolnými vůči rozpouštění ve vodném prostředí i za drastičtějších podmínek, jako je přítomnost kyselin, dlouhodobé zahřívání a ultrazvuk.

Během pokusů o rozpouštění byly vyzkoušeny jak silné kyseliny jako kyselina chlorovodíková a sírová o koncentracích  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  a více, tak slabší kyseliny jako octová, vinná, citronová a šťavelová, přičemž byly tři poslední považovány za možné ligandy tvořící s niobem a tantalem komplexy a umožňující rozpouštění [9, 15, 22–27]. Zahřívání pokusných směsí bylo prováděno na varné desce přímo v laboratorním skle, nastavená teplota zahřívání přesahovala  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  a byla zvyšována až do ustavení stabilního varu. Do ultrazvukové lázně byly pak pokusné směsi umísťovány na dobu až 10 min, ale žádný z těchto postupů nevedl k úspěšnému rozpouštění.

Roztok niobu se konečně podařilo připravit s ohledem na postup z [11], kde se navrhuje rozpouštění oxidu niobičného v alkalickém prostředí. Při aplikaci tohoto způsobu byl krystalický chlorid niobičný rozpuštěn v prostředí  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$  hydroxidu draselného za varu za teploty cca  $150 \text{ }^\circ\text{C}$ , a jeho přeměna na oxid ve vodném prostředí rozpouštění nerušila. Oxid tantaličný se ale nerozpustil ani za těchto podmínek. V literatuře byla vyhledána metoda jeho rozpouštění v kyselině po tavení v peci s disíranem nebo s jinými draselnými solemi [9, 15–19] za teploty až  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ , avšak tento způsob byl odmítnut jako zjevně velmi náročný. Stejně byly odmítnuty způsoby rozpouštění oxidu tantaličného v prostředí kyseliny fluorovodíkové [9, 13, 15, 21], jelikož nejsou fluoridy obecně vhodné k aplikaci do křemenné elektroforetické kapiláry.

Konečně bylo zjištěno, že by mohlo dojít k rozpouštění oxidu tantaličného i ve vodném prostředí za přítomnosti peroxidu vodíku [10, 14, 85]. Tento předpoklad byl úspěšně prokázán experimentálně, oxid tantaličný byl i bez zahřívání rozpuštěn v cca 15% (*m/m*) vodném roztoku peroxidu vodíku, což však nebyla vhodná směs pro další experimenty z důvodu jak značné chemické reaktivity samotného peroxidu vodíku

o tak vysoké koncentraci, tak intenzivního vyvíjení bublin kyslíku v roztoku v důsledku jeho samovolného rozkladu. Snižít potřebnou koncentraci peroxidu pro rozpuštění oxidu tantaličného se podařilo jen tehdy, když byl k 6% (*m/m*) peroxidu vodíku přidán hydroxid draselný o koncentraci  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , a výsledná směs s krystaly oxidu tantaličného byla uvedena k varu a pak zahřívána cca 10 až 15 minut.

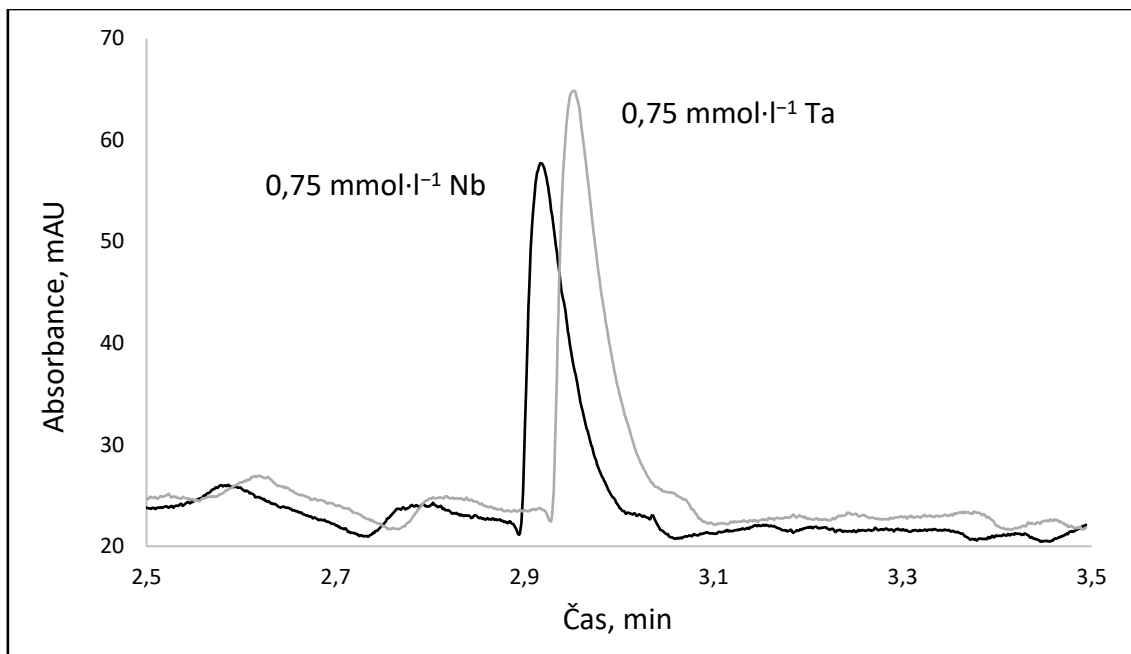
Takto připravený standardní roztok tantalu o koncentraci  $2 \text{ mmol} \cdot \text{l}^{-1}$  byl dále používán ve všech experimentech. Uvolnění bublin kyslíku z roztoku bylo pozorováno několik hodin po čerstvé přípravě a téměř zcela mizelo za dva až tři dny, roztok byl však pořád stejně dobře použitelný pro experimentální práci. Stabilitu po přípravě zachovával roztok až několik týdnů, poté však v něm docházelo ke vzniku jehlicovitých krystalků, a stejný čerstvý roztok byl připravován znovu podle vyvinutého postupu.

### 3.2 Pokusy o vývoj metody v zásaditém prostředí

Tyto experimenty vycházely z předpokladu, že dochází v alkalických vodných roztocích k vytvoření komplexních aniontů tantalu a niobu, např. polyoxohexatantalátů  $\text{H}_x[\text{Ta}_6\text{O}_{19}]^{(8-x)-}$  a polyoxohexaniobátů  $\text{H}_x[\text{Nb}_6\text{O}_{19}]^{(8-x)-}$ , jak to bylo popsáno v [59, 60]. Takové komplexní anionty, i přestože by migrovaly v separační kapiláře směrem k anodě, vzhledem k předpokládanému většímu iontovému poloměru by však neměly mít velkou zápornou mobilitu a mohly by být snadno uneseny ke katodě a k detektoru vlivem elektroosmotického toku. Z tohoto důvodu se předpokládala možnost elektroforetického stanovení tantalu a niobu v těchto formách za podmínek vyšších hodnot pH základního elektrolytu, když je elektroosmotický tok v křemenné kapiláře intenzivní. Dle tohoto předpokladu byla s ohledem na metody popsané v [59, 60] provedena řada experimentů s alkalickými standardy tantalu a niobu.

V původních metodách popsaných v literatuře se však nepředpokládalo použití standardů tantalu a niobu připravených rozpouštěním, jak je to popsáno v kapitole 2.4, ale použití roztoků předem syntetizovaných a přesně charakterizovaných tantalátů a niobátů. Tato změna způsobu přípravy standardů analytů byla pravděpodobně příčinou následného neúspěchu vývoje metody v alkalickém prostředí: v experimentech se brzy zjistilo, že analyzované formy tantalu i niobu migrují za daných podmínek ve stejném čase, a zaznamenané píky mají podezřele podobný tvar (viz *Obr. 1, str. 32*). Následně, při porovnání výsledku analýzy standardu tantalu s výsledkem analýzy slepého vzorku deionizované vody (viz *Obr. 2, str. 33*) bylo odhaleno, že migruje pík tantalu v oblasti

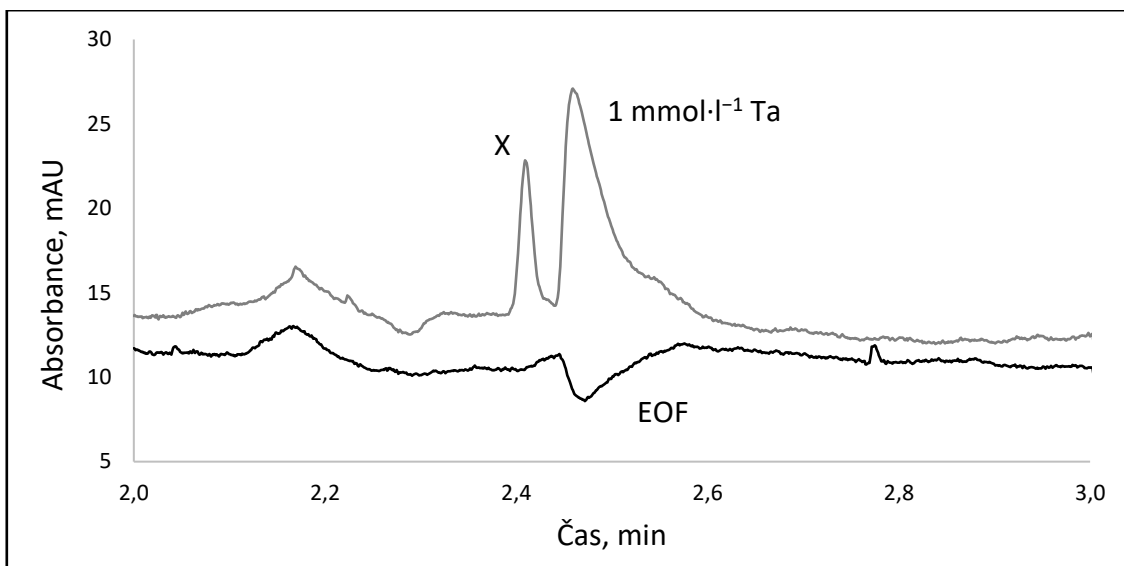
deionizované vody a dalších neutrálních látek poháněných pouze elektroosmotickým tokem v kapiláře, takže nemá vlastní mobilitu a následně nemůže být účinně separován za daných podmínek.



**Obr. 1.** Chování standardů tantalu a niobu v alkalickém elektrolytu z hydroxidu lithného. Základní elektrolyt:  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  LiOH a  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  HCl,  $\text{pH} = 12,3$ . Separační napětí 16 kV, teplota  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , detekce při 200 nm, dávkování tlakem 1 kPa po dobu 5 s. Analyty:  $0,75 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Nb (tmavá čára) a  $0,75 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Ta (světlá čára). Migrační časy obou kovů jsou téměř neodlišitelné, což ukazuje na zjevnou neúspěšnost experimentu. Elektroferogram je pro přehlednost zkrácen na časový úsek 2,5 až 3,5 min.

Píku  $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Ta na Obr. 2, str. 33 předchází neznámý pík X, který v řadě experimentů prováděných v alkalickém prostředí náhodně vznikl v čase těsně před zónou elektroosmotického toku. V některých případech však tento pík naopak mizel nebo splýval s píkem neutrálních látek, což bylo pozorováno na Obr. 1, str. 32. Původ píku X není jistě znám: je například možné, že vznikl náhodnou disperzi píku neutrálních látek nebo byl způsoben přítomností dalších látek obsažených v testovaných modelových vzorcích, například hydroxidu draselného nebo peroxidu vodíku ze standardů niobu a tantalu. Intenzita píku X však nebyla závislá na koncentraci analyzovaných kovů ani na množství přidávaných standardů, proto nebylo možné použít tento pík k vyhodnocení provedených experimentů.





**Obr. 2. Porovnání analýzy standardu tantalu a slepého vzorku deionizované vody.** Základní elektrolyt:  $45 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ LiOH}$  a  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ HCl}$ ,  $\text{pH} = 12,3$ . Separáční napětí  $16 \text{ kV}$ , teplota  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , detekce při  $200 \text{ nm}$ , dávkování tlakem  $1 \text{ kPa}$  po dobu  $5 \text{ s}$ . Analyty:  $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Ta}$  (světá čara) a deionizovaná voda (tmavá čara). Označení EOF odpovídá snížení signálu při průchodu detektorem zóny deionizované vody pohybující se pouze vlivem elektroosmotického toku v kapiláře. Pík  $1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1} \text{ Ta}$  je zaznamenán ve zjevně stejnm čase. Pík X zaznamenný při analýze standardu tantalu neodpovídá koncentraci Ta, ale vzniká náhodně, pravděpodobně kvůli disperzi píku neutrálních látek nebo kvůli přítomnosti pomocných látek, například hydroxidu draselného a peroxidu vodíku, v testovaných modelových vzorcích. Elektroferogram je pro přehlednost zkrácen na časový úsek  $2,0$  až  $3,0 \text{ min}$ .

Tím pádem nebyly výsledky experimentů v alkalickém prostředí ve všech případech uspokojivé a tuto situaci se nepodařilo opravit ani po mnohých pokusech. Především byly vyzkoušeny jiné složky základního elektrolytu: místo hydroxidu lithného byl použit hydroxid sodný, hydroxid draselný, a také vodný roztok amoniaku; místo kyseliny chlorovodíkové octov, vinn a šavelov kyselina, přičemž dvě poslední kyseliny byly v literatuře popsány jako možné ligandy tvořící komplexy s tantalem a niobem [9, 15, 22, 26, 27]. Vyzkoušen byl také přídavek pyrogalolu jako dalšího možného ligandu [28, 45, 46].

Experimenty s různými kombinacemi složek základního elektrolytu byly prováděny při hodnotě  $\text{pH}$  od  $11,0$  do  $12,5$ ; nikdy však nedošlo k jakkoli použitelnému

výsledku: pokaždé bylo pozorováno jen podobné chování standardů, jeden velký pík v migračním čase blízkém elektroosmotickému toku. Nepřinesla užitek ani neutralizace hydroxidu draselného přítomného v původním standardu tantalu přidavkem nadbytku výše vyjmenovaných kyselin před nástřikem modelového vzorku. V roztoku amoniaku, a také ve směsi amoniaku s pyrogalolem se podařilo detegovat pík zdánlivě odpovídající standardu tantalu mimo čas elektroosmotického toku, ale v dalších experimentech se slepým vzorkem obsahujícím peroxid vodíku se ukázalo, že zaznamenaný pík odpovídá peroxidu a nikoliv tantalu. Poté byla experimentální práce ve směru alkalického prostředí ukončena jako neúspěšná.

### **3.3 Vývoj metody v prostředí vinné kyseliny**

#### **3.3.1 Výchozí předpoklady**

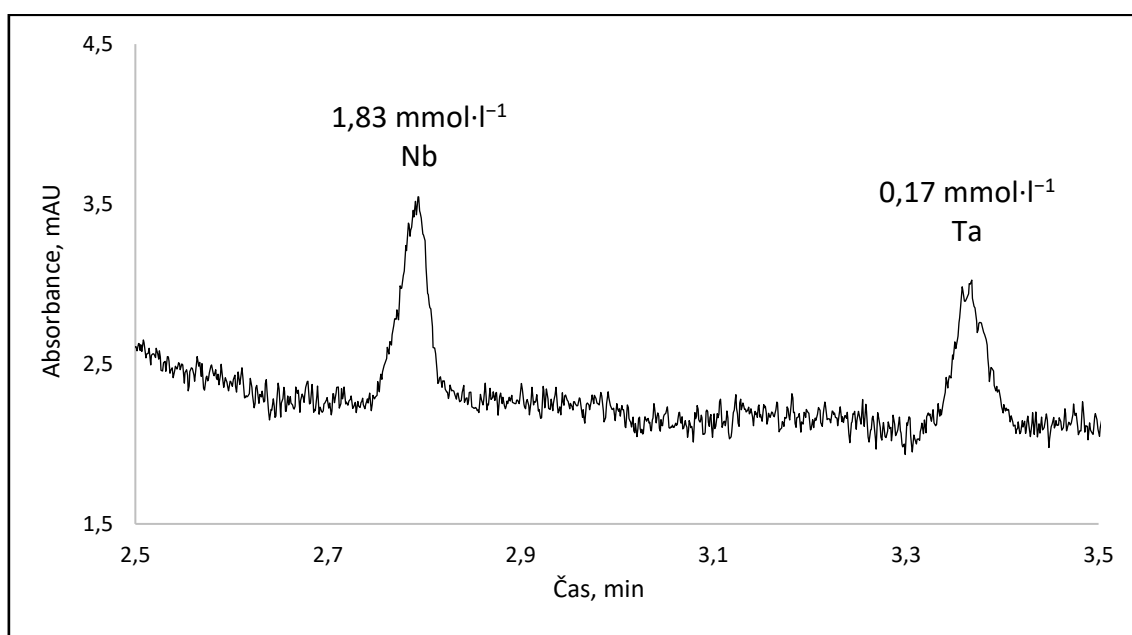
Experimenty v tomto směru byly naopak úspěšné hned od začátku. Základním předpokladem byla existence komplexů tantalu a niobu s vinnou kyselinou [9, 26, 27], přičemž by měly tyto komplexy existovat i za nižších hodnot pH, dokonce i v prostředí čisté vinné kyseliny bez přidavku dalších složek. I tyto komplexy by měly být záporně nabitě a migrovat k anodě, což v případě nízkého pH základního elektrolytu a tím potlačeného elektroosmotického toku v separační kapiláře umožňuje aplikaci záporného napětí, když je detektor umístěn u anody, a aniontové analyty migrují k němu pouze díky vlastní mobilitě. Použití záporného separačního napětí by mělo být výhodné i vzhledem k matici vzorků recyklátů chladicích kapalin obsahujících hlavně neutrální složky jako vodu a glykoly, které by bez elektroosmotického toku v kapiláře nemigrovaly a nevadily by detekci zájmových aniontových analytů.

I když jsou komplexy tantalu a niobu s vinnou kyselinou využívány v chemii dávno [9], v kontextu analytické kapilární elektroforézy se zatím vyskytují málo, a to jen jako součást analytických metod založených na stanovení jiných komplexů tantalu a niobu, například komplexů s PAR [26, 27], proto má níže popsáný postup z velké části originální původ.

#### **3.3.2 Experimenty s elektrolytem z vinné kyseliny**

Jako pilotní základní elektrolyt byla použita vinná kyselina o koncentraci  $0,2 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ , pH tohoto roztoku bylo cca 2. Za těchto podmínek byl elektroosmotický tok v křemenné kapiláře potlačen. Při použití záporného separačního napětí, jehož hodnota

činila  $-20$  kV, a později až  $-22$  kV, se hned na začátku podařilo provést separaci standardů niobu a tantalu a jejich detekci v ultrafialové oblasti (viz Obr. 3, str. 35).



**Obr. 3. Separace standardů niobu a tantalu v elektrolytu z vinné kyseliny. Základní elektrolyt:  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinná kyselina. Separáčnı́ napětı́  $-22$  kV, teplota kapiláry  $30$  °C, detekce při  $200 \text{ nm}$ , dávkování tlakem  $1 \text{ kPa}$  po dobu  $5 \text{ s}$ . Analyty:  $1,83 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Nb a  $0,17 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Ta v alkalické matici obsahující zbytkový KOH ze zásobního standardu. Elektroferogram je pro přehlednost zkrácen na úsek migrace analytů od  $2,5$  do  $3,5$  min.**

I když testovaná koncentrace niobu  $1,83 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  byla jedenáctkrát větší než koncentrace tantalu  $0,17 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , intenzity zaznamenaných píků byly téměř stejné. Testovaná směs ani nebyla žádným způsobem upravena, neutralizace hydroxidu draselného přítomného v zásobních standardech se uskutečnila přímo v kyselém elektrolytu až po nástřiku. Celá analýza trvala méně než  $4 \text{ min}$ , píky obou analytů byly rozlišeny až na základní linii, ta byla v oblasti zájmových migračnı́ch časů téměř stabilní a vykazovala relativně nı́zký šum. Intenzity obou signálů nebyly však moc velké, citlivost metody byla v tomto uspořádanı́ zjevně nedostatečná pro stanovenı́ nı́žších koncentracı́ niobu i tantalu, a v tomto směru pokračoval vývoj dále.

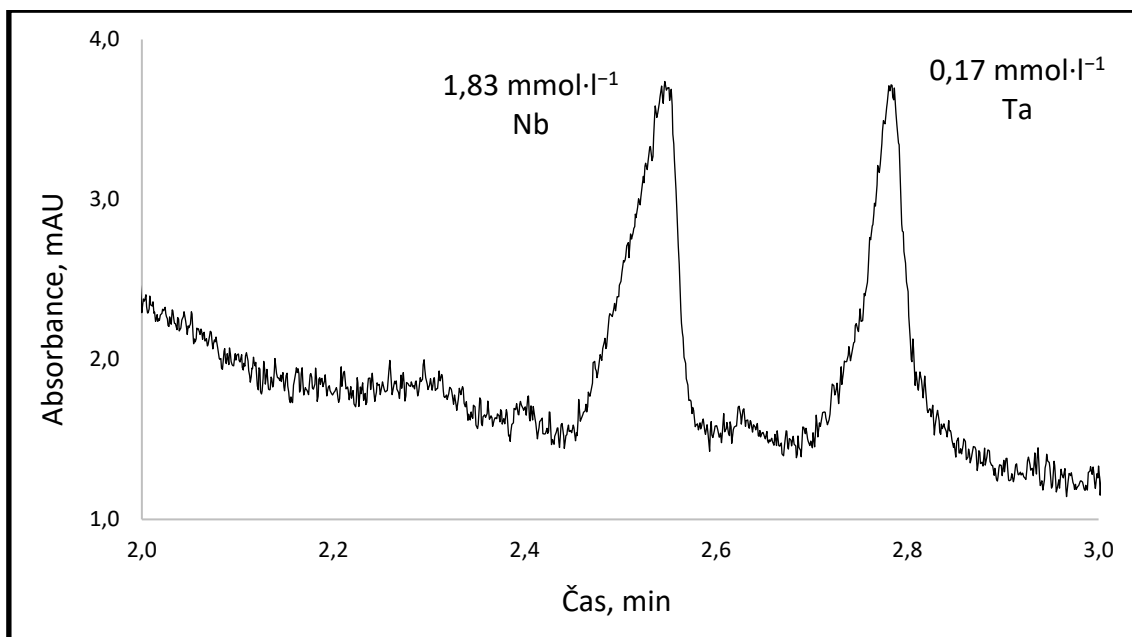
V následujících experimentech byla koncentrace vinné kyseliny v základním elektrolytu zvyšována až na  $0,3 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  a snı́žována na  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , ale pilotní koncentrace  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  se ukázala jako nejvhodnější. V případě zvýšení koncentrace nad

tuto hodnotu docházelo hlavně ke zvětšení signálu pozadí a ke snížení výšek píků, v případě snížení koncentrace docházelo ke zhoršení tvarů píků jejich rozšířením. Po dodatečném okyselení základního elektrolytu přidavkem kyseliny octové, která by neměla vytvářet komplexy s niobem ani s tantalem a ovlivnila by jenom kyselost elektrolytu, nebyly pozorovány žádné významné změny průběhu analýzy, naopak zmenšení kyselosti přidavkem hydroxidu draselného anebo amoniaku vedlo hlavně ke zvýšení vodivosti elektrolytu a k následnému nárůstu proudu v systému až na nevhodně vysoké hodnoty, proto hodnota pH nebyla dále nijak upravována, ale byla vždy dána jenom koncentrací vinné kyseliny.

V dalších pokusech se standardy niobu a tantalu bylo vyzkoušeno okyselení dávkovaných směsí přidavkem vinné kyseliny před nástřikem tak, aby byl veškerý hydroxid draselný přítomný ve standardech zneutralizován ještě před analýzou. Ve výsledku však nedošlo k žádné významné změně v průběhu separace, což znamená, že je primární postup bez neutralizačního kroku vhodný jak pro původně alkalické, tak kyselé vzorky, a úprava jejich kyselosti před nástřikem není nutná. Byly vyzkoušeny i slepé vzorky neobsahující analyty, a to deionizovaná voda a vodné roztoky hydroxidu draselného a peroxidu vodíku. Ve všech případech nedošlo k zaznamenání jakýchkoli jimi způsobených signálů, čímž bylo prokázáno, že píky niobu a tantalu patří výhradně těmto dvěma zájmovým analytům, a složky roztoků standardů výsledky analýzy nijak nezkreslují.

### 3.3.3 Modifikace elektrolytu z vinné kyseliny

Dalším předpokládaným ligandem pro tantal a niob byla citronová kyselina, která by také měla vytvářet komplexy s těmito kovy v kyselém prostředí. Za stejných podmínek jako v předcházejících experimentech byla vyzkoušena  $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  čistá citronová kyselina jako základní elektrolyt. K separaci analytů došlo, avšak tvary jejich píků byly značně horší než při separaci ve vinné kyselině: pík tantalu byl širší a nižší, a pík niobu dispergován do několika částí. Ve směsi z  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné kyseliny a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny však došlo ke zlepšení výsledků separace (viz *Obr. 4, str. 37*). Intenzita obou píků byla mírně zvýšena, také byly zkráceny migrační časy obou analytů, celá analýza v tomto novém elektrolytu trvala méně než 3 min na rozdíl od separace v čisté vinné kyselině, v níž trvala separace téměř 3,5 min.



**Obr. 4. Separace standardů niobu a tantalu ve směsi vinné a citronové kyseliny.** Základní elektrolyt:  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinná kyselina a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronová kyselina, hodnota separačního napětí  $-22 \text{ kV}$ , teplota  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , detekce při  $200 \text{ nm}$ , dávkování tlakem  $1 \text{ kPa}$  po dobu  $5 \text{ s}$ , analyty:  $1,83 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Nb a  $0,17 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Ta v alkalické matrici z KOH. Migrační časy obou analytů jsou kratší ve srovnání s časy separace v čisté vinné kyselině, intenzity obou píků jsou mírně vyšší. Elektroferogram je pro přehlednost zkrácen na úsek od  $2,0$  do  $3,0 \text{ min}$ .

Následně byly vyzkoušeny různé koncentrace a poměry koncentrací vinné a citronové kyseliny v elektrolytu. Zvýšení obou koncentrací, např. na  $0,15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné a  $0,15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny, vedlo hlavně ke zvětšení signálu pozadí a následně ke zmenšení intenzit obou píků, stejně tak docházelo ke snížení odezvy analytů při zmenšení koncentrací obou kyselin v elektrolytu, např. na  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné a  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny, avšak v tomto případě hlavně kvůli rozšiřování píků. Podobná souvislost již byla pozorována ve výše popsáných experimentech v čisté vinné kyselině. Změny koncentračního poměru, např.  $0,15 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné kyseliny a  $0,05 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny, neměly významný vliv na průběh separace, proto byla konečně zvolena směs z  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné kyseliny a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny jako optimální základní elektrolyt.

Citlivost metody však nebyla zjevně zvýšena dostatečně, koncentrace tantalu  $0,17 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  je mnohem větší než ta očekávaná v chladicích kapalinách prošlých

recyklační linkou, koncentrace niobu  $1,83 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  je ještě vyšší. Z toho důvodu byly dále vyzkoušeny další přístupy k vyřešení tohoto zásadního problému. Přídavek šťavelové kyseliny jako dalšího možného ligandu pro niob a tantal do základního elektrolytu nevedl k získání užitečných výsledků, jen vyvolal dramatické fluktuace signálu detektoru v ultrafialové oblasti a tím zcela znemožnil detekci. Přídavek šťavelové kyseliny o relativně nízké koncentraci  $2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  do testovaného modelového vzorku standardu tantalu před jeho analýzou v  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné a citronové kyselině také nezvýšil citlivost, pík šťavelové kyseliny byl dokonce detegován zvlášť od píku tantalu, takže k vytvoření žádných komplexů zjevně nedošlo. Přidávky 1% (*m/m*) peroxidu vodíku a 2 až  $5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  pyrogalolu do elektrolytu také nebyly užitečné. V přítomnosti peroxidu vodíku docházelo hlavně k zvýšení signálu pozadí, ale také k obrácení migračního pořadí niobu a tantalu, v přítomnosti pyrogalolu bylo zvětšení signálu pozadí ještě výraznější, a docházelo nejen k obrácení migračního pořadí niobu a tantalu, ale také ke značnému zmenšení rozlišení jejich píků, dokonce až k jejich společné migraci v podobném čase.

### 3.3.4 Pokusy o zvýšení citlivosti metody ve vinné a citronové kyselině

Pro zvýšení citlivosti byla pak vyzkoušena také nepřímá spektrometrická detekce. Jelikož stanovované komplexy tantalu a niobu mají aniontovou povahu, jako intenzivně absorbující pomocné ionty byly do základního elektrolytu přidány anionty chromanové, benzensulfonátové, benzoanové a jodidové o koncentraci 5 až  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  v základním elektrolytu z  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné a citronové kyseliny. Ani jeden případ však neumožnil úspěšnou aplikaci nepřímé detekce, nikdy nedošlo k zaznamenání dvou očekávaných záporných píků. Za přítomnosti chromanů, benzensulfonátů a jodidů byl pokaždé získán jen jeden neurčený pík nevhodného tvaru i při analýze směsi obou zájmových analytů, chromany byly přitom redukovány v prostředí vinné kyseliny přítomné v základním elektrolytu, čímž docházelo k odbarvení elektrolytu a k nemožnosti použít vlastní princip nepřímé detekce. Analýza v přítomnosti benzoanů neposkytla ani jeden pík, zřejmě kvůli příliš vysoké hodnotě  $\text{pK}_a$  benzoové kyseliny (cca 4) ve srovnání s pH použitého elektrolytu z vinné a citronové kyseliny (cca 2). Z toho je možné vyvodit, že přidávky těchto pomocných látek brání normální tvorbě analytických komplexů niobu a tantalu s vinnou a citronovou kyselinou, proto by se neměly v této metodě používat.

Vyzkoušeno bylo také elektrokinetické dávkování směsi standardů analytů aplikací záporného napětí, které by mělo vést ke zvýšení koncentrace aniontů na rozhraní základního elektrolytu a zóny vzorku. Avšak jelikož byly standardy niobu a tantalu rozpuštěny za přítomnosti hydroxidu draselného o větší koncentraci, tímto způsobený velký nadbytek mobilních aniontů hydroxidových a jejich hromadná migrace při dávkování testovaných směsí standardů napětím by zcela znemožnily zakoncentrování jakýchkoli jiných méně mobilních a méně zastoupených aniontů: proto byly testované směsi standardů před nástřikem zneutralizovány přidavkem vinné anebo citronové kyseliny. Avšak ani toto opatření neumožnilo úspěšné elektrokinetické dávkování: to může být vysvětleno tím, že jsou stanovované komplexy niobu a tantalu zjevně příliš málo mobilní, aby mohly být účinně dávkovány elektrokineticky z prostředí jakýchkoli menších aniontů, i kdyby to byly anionty kyselin základního elektrolytu.

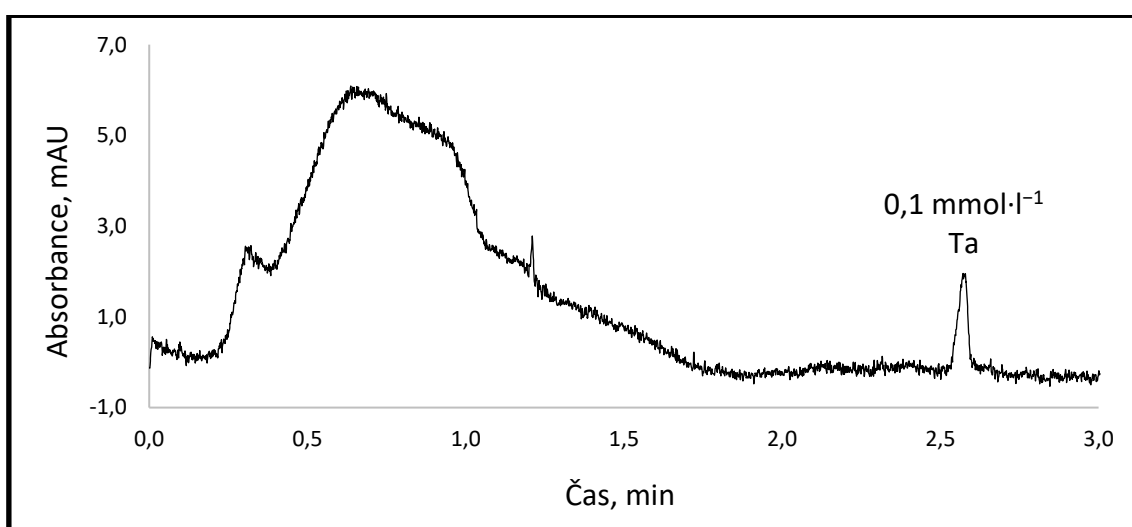
Jediným úspěšným dalším krokem bylo zvýšení tlaku hydrodynamického dávkování na 2 kPa a prodloužení doby na 10 s, čímž došlo k mírnému zvýšení zaznamenávaných odezev niobu a tantalu z důvodu nadávkování většího množství analyzovaného vzorku. Separační napětí bylo naopak sníženo na -25 kV pro zrychlení jak vlastní migrace analytů, tak následnému zkrácení celkové doby analýzy. Také bylo pozorováno, že se při nižším separačním napětí rychleji ustavuje stabilita základní linie na začátku analýzy. Co se týká detekce, i nadále byla použita vlnová délka 200 nm jako ta zajišťující největší signál obou analytů, i když byly další vlnové délky v ultrafialové oblasti, např. 211 nebo 214 nm, také vhodné pro detekci, ale poskytovaly nižší signál. Jelikož nebyly analýzy zatíženy žádnými interferencemi, a zkrácení vlnové délky nevedlo ke snížení selektivity, nebyl důvod používat vlnovou délku větší než 200 nm, kde byl zaznamenáván největší odstup signálu od šumu.

Konečně byly přijaty následné optimální podmínky separace niobu a tantalu ve vinné a citronové kyselině: základní elektrolyt z 0,1 mol·l<sup>-1</sup> vinné a 0,1 mol·l<sup>-1</sup> citronové kyseliny, hodnota pH cca 2, napětí 25 kV, teplota 30 °C, detekce při 200 nm, dávkování hydrodynamické tlakem 2 kPa po dobu 10 s, dávkovány mohou být standardy niobu a tantalu připravené v alkalické matrici bez nutné úpravy hodnoty pH.

### 3.3.5 Analýza reálných vzorků ve vinné a citronové kyselině

Za optimálních podmínek bylo vyzkoušeno měření dvou vzorků recyklátů chladicích kapalin podezřelých z kontaminace tantalem, avšak v žádném z nich nebyl

tantal detegován, ani po naředění matrice vzorků deionizovanou vodou či základním elektrolytem. Po přidavku standardu tantalu o koncentraci  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  (18 ppm Ta) do matrice obou vzorků přítom tantal detegován byl. Tantal migroval v očekávaném čase, zaznamenaný pík měl odpovídající tvar a velikost (viz *Obr. 5, str. 40*). Přítomnost matrice obsahující hlavně nenabitě složky jako vodu a glykoly neovlivnila významně průběh separace, tím byl potvrzen předpoklad vhodnosti použití záporného separačního napětí za nižších hodnot pH, když docházelo pouze k vlastní migraci aniontů přítomných ve vzorku, zatímco neutrální majoritní složky matrice se prakticky nepohybovaly z důvodu potlačeného elektroosmotického toku v separační kapiláře.



**Obr. 5.** Vzorek recyklátu chladicí kapaliny po přidavku  $0,1 \text{ mM Ta}$ . Základní elektrolyt:  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinná kyselina a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronová kyselina, hodnota separačního napětí  $-25 \text{ kV}$ , teplota  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ , detekce při  $200 \text{ nm}$ , dávkování tlakem  $2 \text{ kPa}$  po dobu  $10 \text{ s}$ . Analyt:  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  Ta (18 ppm Ta) v reálném recyklátu chladicí kapaliny AVX 188 bez předcházející úpravy.

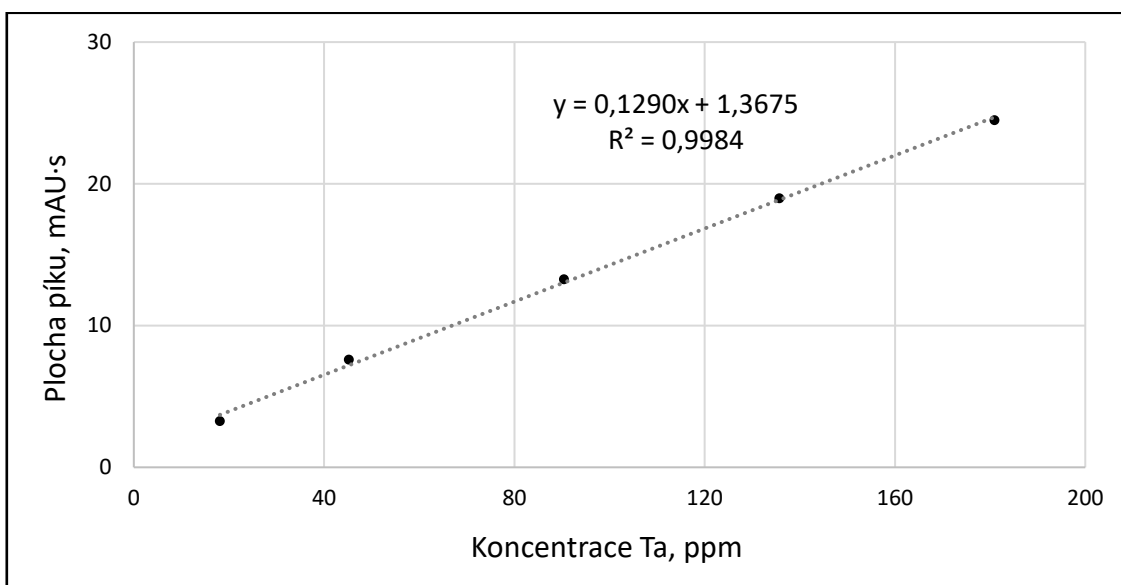
Úpravy kontaminovaného vzorku, např. ředění vodou nebo přidavky složek základního elektrolytu do vzorku před nástřikem, neměly významný vliv na výsledek měření, takže speciální úprava tantalem kontaminované matrice není nutná. Přídavek  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  niobu do vzorku však neumožnil jeho detekci, protože metoda neměla v této fázi vývoje dostatečnou citlivost na tento kov: pro zaznamenání píku niobu subjektivně odlišitelného od základní linie byla potřebná jeho koncentrace alespoň cca  $2 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Naopak pro tantal byla metoda vhodná již v tomto stadiu, přítomnost matrice recyklátu



chladičí kapaliny nezměnila průběh separace. Tantal byl stanoven během cca 3 min, nebo 5 min když se připočte doba přípravy kapiláry před nástřikem vzorku, navíc má tato metoda poměrně nízké náklady tykající se ceny použitých chemikálií.

### 3.3.6 Kalibrace a validace metody ve vinné a citronové kyselině

Metoda pro tantal byla kalibrována v rozsahu jeho koncentrací od 0,1 do 1,0 mmol·l<sup>-1</sup> (18 až 181 ppm Ta, viz *Obr. 6, str. 41*). Určeny byly následující validační parametry: směrnice kalibrační závislosti  $k$ , úsek na svislé ose  $m$ , koeficient determinace regrese  $R^2$ , mez detekce LOD, mez stanovitelnosti LOQ a opakovatelnost vyjádřená jako relativní směrodatná odchylka měření plochy píku  $s_A$  (viz *Tab. 1, str. 42*). Závislost plochy píku na koncentraci tantalu byla lineární v celém koncentračním rozsahu.



**Obr. 6. Kalibrační závislost stanovení tantalu metodou ve vinné a citronové kyselině.** Základní elektrolyt: 0,1 mol·l<sup>-1</sup> vinná kyselina a 0,1 mol·l<sup>-1</sup> citronová kyselina, hodnota separačního napětí -25 kV, detekce při 200 nm, teplota 30 °C, dávkování tlakem 2 kPa po dobu 10 s. Rozsah kalibrace 18 až 181 ppm Ta odpovídá 0,1 až 1,0 mmol·l<sup>-1</sup> Ta. Hodnoty plochy píků jsou vyneseny jako mediány, chybové úsečky nejsou znázorněny pro malou hodnotu směrodatné odchylky nepřekračující 0,1 mAU·s.

Vyvinutá metoda má dostatečně široký lineární rozsah a vysokou hodnotu opakovatelnosti, ale omezenou citlivost. Může být aplikována pro stanovení větších než stopových množství tantalu, ale pro účely dané práce by měla být dále modifikována.

**Tab. 1. Parametry vyvinuté metody stanovení tantalu ve vinné a citronové kyselině**

| <i>Parametr</i> | <b>k, mAU·s·ppm<sup>-1</sup></b> | <b>m, mAU·s</b> | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>LOD, ppm</b> | <b>LOQ, ppm</b> | <b>s<sub>A</sub>, %</b> |
|-----------------|----------------------------------|-----------------|----------------------|-----------------|-----------------|-------------------------|
| <i>Hodnota</i>  | 0,1290                           | 1,3675          | 0,9984               | 2,8             | 9,2             | 0,7                     |

### **3.4 Příprava zásobních roztoků PAR**

Jako rozpouštědlo zásobního krystalického PAR byla především vyzkoušena deionizovaná voda, která však nebyla pro tento účel vhodná: krystaly byly rozpuštěny jen částečně, a většinu z nich se nepodařilo rozpustit ani po zahřívání nebo ponechání směsi v ultrazvukové lázni. Vhodnými rozpouštědly nebyly ani acetonitril s methanolem, i když se dalo předpokládat, že by k rozpouštění organické molekuly PAR mohly přispět. Následně bylo však podle [25] zjištěno, že rozpouštění PAR probíhá prioritně v zásaditém prostředí, a proto byla vyzkoušena příprava zásobních roztoků ve zředěném amoniaku a hydroxidu draselném.

Roztok 6 mmol·l<sup>-1</sup> PAR v 48 mmol·l<sup>-1</sup> amoniaku byl připravován s nutným dlouhodobým, až 10 min, ponecháním směsi v ultrazvukové lázni, krystaly se rozpouštěly relativně pomalu. V 40 mmol·l<sup>-1</sup> hydroxidu draselném se stejné množství PAR rozpustilo mnohem rychleji i bez ultrazvuku. Roztoky měly odlišné zabarvení: ten v amoniaku byl intenzivně žlutě oranžový, zatímco roztok v hydroxidu draselném byl obarven spíše do červena. Dále se také zjistilo, že se zabarvení roztoku v amoniaku mění během několika hodin po přípravě, stává se z oranžového tmavě hnědý. Roztok v hydroxidu draselném měl zabarvení stále stejné. V dalších experimentech byly následně vyzkoušeny všechny tři roztoky pro zjištění toho nejvhodnějšího pro praktické využití.

### **3.5 Experimenty v prostředí PAR**

#### **3.5.1 Výchozí předpoklady**

Metoda v prostředí PAR byla ve své podstatě pokračováním vývoje metody ve vinné a citronové kyselině s ohledem na literární metody aplikující PAR v nejenom elektroforetickém stanovení niobu a tantalu. PAR sám o sobě je organickým ligandem tvořícím komplexy s niobem a tantalem v slabě kyselém prostředí při hodnotě pH v rozmezí od 5 do 7 jednotek [23–27]. Tím se zajišťuje poměrně vysoká citlivost i selektivita metody, jelikož analytické komplexy s PAR mají absorpční schopnosti ve

viditelné oblasti spektra při vlnových délkách vyšších než 500 nm, např. 540, 550 nebo 568 nm [23–27]. Komplexy niobu a tantalu s PAR existují navíc v prostředí konkrétně citronové a vinné kyseliny, tyto dvě kyseliny jsou přitom popsány jako doplňující ligandy tvořící komplexy s tantalem a niobem společně s PAR. Tyto dvojité komplexy mají opět záporný náboj, takže je možné aplikovat pro jejich elektroforetickou separaci záporné napětí stejně jako v případě metody ve vinné a citronové kyselině, což je opět vhodné pro analýzu recyklátů chladicích kapalin obsahujících hlavně nenabitě složky jako vodu a glykoly, které se za potlačeného elektroosmotického toku v kapiláře nepohybují.

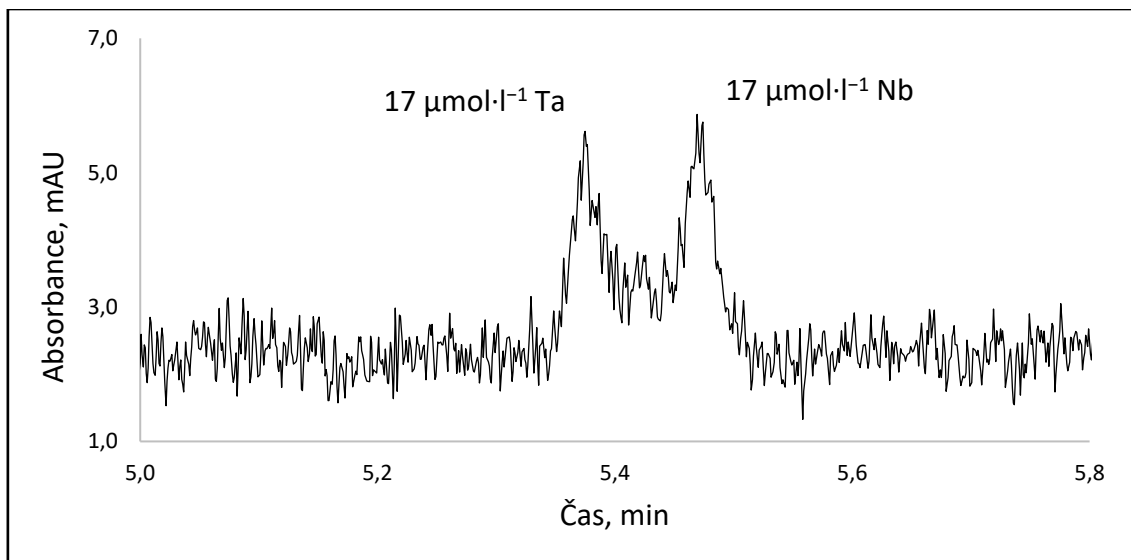
Již vyvinuté a publikované metody stanovení tantalu v prostředí PAR mají často velmi nízké meze detekce a stanovitelnosti, jednotky až setiny ppm [25, 27], součástí takových metod jsou přitom extrakční techniky umožňující zakoncentrování tantalu ze vzorku [25]. V rámci této práce byla vyvíjena metoda bez extrakčního kroku pro zajištění co nejrychlejšího provedení analýzy vhodné pro praktické aplikace v průmyslu.

### 3.5.2 Experimenty v základním elektrolytu s PAR

Pilotní elektrolyt s PAR obsahoval  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné kyseliny,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny,  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR a  $60 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  hydroxidu draselného. Hodnota pH tohoto elektrolytu byla v rozmezí 6 až 7 jednotek, PAR byl přidáván jako zásobní roztok rozpuštěný v zředěném hydroxidu draselném. Experimenty se prováděly s modelovými vzorkovými směsmi standardů niobu a tantalu, tyto směsi obsahovaly buď oba analyty dohromady, nebo každý zvlášť, a to vždy o koncentraci  $17 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  niobu anebo tantalu, a také  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné kyseliny,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny a  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR rozpuštěného opět v zředěném hydroxidu draselném.

Za těchto primárních podmínek byla úspěšná jen detekce niobu v testovací směsi obsahující niob bez přídavku tantalu, přičemž niob ve směsi se standardem tantalu detegován nebyl. Pozorován byl i subjektivní rozdíl ve vzorkových směsích: ta obsahující pouze standard niobu a PAR měla narůžověle oranžové zabarvení odlišné od žlutého zabarvení elektrolytu neobsahujícího komplexy tvořící kovy, zatímco vzorkové směsi s PAR a se standardem tantalu, bez niobu i s ním, byly zabarveny úplně stejně jako elektrolyt. Z toho bylo možné usoudit, že standard tantalu ruší tvorbu analytických komplexů, a to pravděpodobně kvůli přítomnosti peroxidu vodíku v něm. Pro vyřešení tohoto problému bylo složení testovaných modelových vzorkových směsí upraveno tak, že koncentrace PAR v nich byla zvýšena na  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  za předpokladu, že se tím podaří

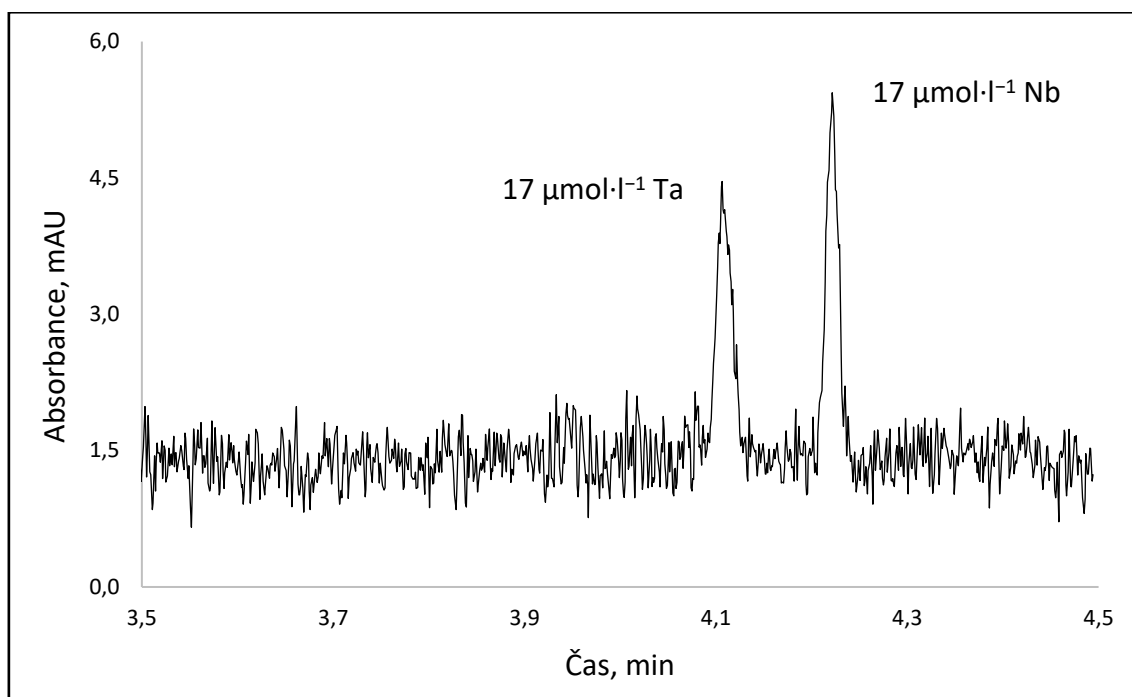
překonat vliv peroxidu vodíku na tvorbu komplexů. Tento krok se osvědčil jako správný, a v takto upravených vzorkových směsích byly úspěšně detegovány oba analyty jak zvlášť, tak dohromady (viz Obr. 7, str. 44).



**Obr. 7. Separace niobu a tantalu v základním elektrolytu s PAR v prostředí hydroxidu draselného.** Složení základního elektrolytu:  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinná kyselina,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronová kyselina,  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR,  $60 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  KOH, pH v rozmezí 6 až 7. Separační napětí  $-25 \text{ kV}$ , teplota  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , detekce při  $540 \text{ nm}$ , dávkování tlakem  $2 \text{ kPa}$  po dobu  $10 \text{ s}$ . Analyty:  $17 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Ta a  $17 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Nb v matrici obsahující  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné kyseliny,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny a  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR rozpuštěného ve zředěném hydroxidu draselném. Detegovány jsou oba analyty, i když nejsou jejich píky rozlišeny až na základní linii. Elektroferogram je pro přehlednost zkrácen na časový úsek 5,0 až 5,8 min.

V prostředí PAR a hydroxidu draselného došlo k obrácení migračního pořadí analytů ve srovnání se separací ve vinné a citronové kyselině. Nedošlo však k úplné separaci niobu a tantalu ani k rozlišení jejich píků až na základní linii, také bylo měření zatíženo jejím větším šumem. Pro zlepšení výsledku bylo v dalším kroku vyzkoušeno částečně změněné složení základního elektrolytu: jako zásaditá složka byl místo hydroxidu draselného použit amoniak o koncentraci  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , hodnota pH elektrolytu se přitom nacházela stejně v rozmezí 6 až 7 jednotek. Zásobní roztok PAR byl také připraven v amoniaku, a takovýto roztok byl přidán jak do elektrolytu, tak do vzorkové směsi standardů niobu a tantalu.

V prostředí amoniaku došlo ke kladné změně průběhu separace niobu a tantalu (viz Obr. 8, str. 45). Dosaženo bylo rozlišení píků obou analytů až na základní linii, píky přitom byly vyšší a užší než v předcházejícím experimentu. Navíc došlo ke zkrácení migračních časů analytů z 5,4 na cca 4,2 min, tj. zhruba o čtvrtinu.



**Obr. 8. Separace niobu a tantalu v základním elektrolytu s PAR v prostředí amoniaku.** Složení základního elektrolytu:  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinná kyselina,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronová kyselina,  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR,  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  amoniak, pH v rozmezí 6 až 7. Separální napětí  $-25 \text{ kV}$ , teplota  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , detekce při  $540 \text{ nm}$ , dávkování tlakem  $2 \text{ kPa}$  po dobu  $10 \text{ s}$ . Analyty:  $17 \text{ } \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Ta a  $17 \text{ } \mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Nb v matrici obsahující  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné kyseliny,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny a  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR rozpuštěného ve zředěném amoniaku. Detegovány jsou oba analyty, píky jsou rozlišeny až na základní linii, došlo i ke zkrácení migračních časů oproti separaci v prostředí hydroxidu draselného. Elektroferogram je pro přehlednost zkrácen na úsek od 3,5 do 4,5 min.

Avšak ani toto složení elektrolytu neumožnilo snížit větší šum základní linie. Jeho příčinou je nejpravděpodobněji použití deuteriové výbojky jako zdroje záření pro absorpční spektrometrický detektor: takové výbojky jsou obecně vhodné především pro emisi záření v ultrafialové oblasti a nikoliv v té viditelné při vlnových délkách nad  $500 \text{ nm}$ , kde byla prováděna měření analytických komplexů niobu a tantalu s PAR. V tomto

případě by byla vhodnějším zdrojem záření wolframová žárovka, která bohužel nebyla součástí použitého přístroje.

Absorpční spektrometrická detekce zájmových komplexů byla však možná i v ultrafialové oblasti, např. při vlnové délce 200 nm. Šum základní linie byl v tomto případě významně nižší, avšak základní linie sama o sobě nebyla úplně stabilní: docházelo jak k systematické detekci několika neznámých píků nepatřících analytům, tak k výrazným nesystematickým fluktuacím základní linie v průběhu celé analýzy. Píky niobu a tantalu byly při 200 nm v některých případech detegovány na vzestupu základní linie, nebo naopak na sestupu, a nebylo možné tuto skutečnost nijak ovlivnit. Navíc nebyly výšky píků analytů v ultrafialové oblasti vyšší než ve viditelné, proto byly analýzy i nadále sledovány při 540 nm, kde byly zaznamenávány píky o největší intenzitě.

### 3.5.3 Modifikace základního elektrolytu s PAR

V dalších krocích bylo provedeno ještě několik změn složení základního elektrolytu s PAR rozpuštěným ve zředěném amoniaku. Zprv bylo vyzkoušeno použití nečerstvého hnědě zbarveného roztoku PAR v amoniaku místo toho oranžového čerstvě připraveného. I když výsledný elektrolyt obsahující nečerstvý PAR byl zbarven stejně do žluta a vypadal subjektivně úplně stejně jako ten obsahující čerstvý roztok, průběh separace v něm se výrazně zhoršil: docházelo ke snížení výšky píků niobu a tantalu, jejich rozšiřování a ztrátě rozlišení, navíc se prodlužovaly migrační časy. V některých opakováních experimentů s nečerstvým roztokem PAR v amoniaku docházelo i k úplné ztrátě píků, proto byl dále ve všech případech používán jen ten čerstvý.

Změna kyselosti základního elektrolytu byla sledována prostřednictvím změny koncentrace přidaného amoniaku, místo původních  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  byly vyzkoušeny koncentrace 20 a  $30 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  při zachování stejných koncentrací ostatních složek. Zvýšení hodnoty pH odpovídající zvýšení koncentrace amoniaku vedlo k úplné ztrátě píků niobu a tantalu, snížení pH tak velký vliv nemělo, ale docházelo přitom ke snížení výšky píků, jejich rozšiřování a zmenšení rozlišení, proto byla v dalších krocích ponechána koncentrace amoniaku  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , což bylo zřejmě nejbližší hodnotou pro dosažení pH potřebného k tvorbě zájmových analytických komplexů analytů s PAR.

Co se týče koncentrace PAR v elektrolytu, byla původní hodnota  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  zvyšována až na  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a snižována na  $0,05 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Snížení vedlo ke ztrátě píků, tato koncentrace zřejmě nebyla dostatečná pro účinnou tvorbu komplexů. Zvýšení

koncentrace PAR detekci píků umožnilo, ale docházelo přitom ke vzniku systematického driftu základní linie směrem nahoru s časem analýzy, což mělo za následek snížení výšky píků niobu a tantalu. Takovýto drift však téměř nebyl pozorován při koncentraci PAR  $0,3 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , proto bylo následně vyzkoušeno přidání stejné koncentrace PAR do modelového vzorku, který předtím obsahoval  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR. Tento experiment byl motivován především snahou o vyrovnání koncentrací PAR v elektrolytu a ve vzorku,  $0,3$  a  $0,3 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  místo  $0,1$  a  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , jak tomu bylo předtím. Tento pokus však nebyl úspěšný, při analýze modelového vzorku obsahujícího  $0,3 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR byly výšky zaznamenávaných píků výrazně menší, než při analýze vzorku s  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR. Ve výsledku byla proto ponechána v základním elektrolytu původní koncentrace PAR  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  jako ta nevyvolávající zbytečný drift základní linie, a ve vzorku koncentrace PAR  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  jako ta zajišťující účinnou tvorbu analytických komplexů před nástřikem.

Dále byl zkoumán vliv koncentrace a poměrů koncentrací vinné a citronové kyseliny v elektrolytu. Tyto kyseliny by měly vykonávat funkci sekundárních ligandů v komplexech kovů a PAR, a to jak obě spolu, vinná i citronová [27], tak zvlášť, jenom vinná [26] nebo jenom citronová kyselina [23, 25]. V prvním pokusu byla do elektrolytu přidána jenom vinná kyselina o koncentraci  $20 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  bez citronové kyseliny, a ve výsledku překvapivě nebyl zaznamenán žádný pík, niobu ani tantalu. V  $20 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyselině bez vinné kyseliny však oba píky zaznamenány byly, i když byly širší a následně i méně rozlišené, a byly nižší než při separaci v obou kyselinách o koncentraci  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Poměry koncentrací vinné a citronové kyseliny 5 ku 15  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a 15 ku 5  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  v dalších elektrolytech měly očekávaný vliv na separaci: přebytek vinné kyseliny neumožnil detekci žádného píku, jak to bylo v čisté vinné kyselině, přebytek citronové kyseliny separaci umožnil, ale tvary píků byly zhoršeny jako v případě použití čisté citronové kyseliny. Je možné z toho usoudit, že stejný poměr koncentrací obou kyselin vyhovuje té nejúčinnější tvorbě analytických komplexů niobu a tantalu s PAR, proto byly v dalších krocích ponechány koncentrace obou kyselin  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

Při zachování stejného poměru koncentrací vinné a citronové kyseliny byly dále jejich absolutní hodnoty zvyšovány z 10 a 10  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  na 13 a 13  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a snižovány na 7 a 7  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ . Pro zachování stejné kyselosti elektrolytu byla koncentrace přidaného amoniaku také úměrně zvyšovaná a snižována, z 25  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  na 33 a 18  $\text{mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  v odpovídajících případech. Oba nové elektrolyty se však neukázaly jako vhodnější

separační prostředí pro niob a tantal: v elektrolytu o zvýšených koncentracích uvedených složek byly píky zaznamenány nižší, širší a méně rozlišené, v elektrolytu o snížených koncentracích také, ale přitom se prodloužily i migrační časy obou analytů cca o jednu minutu. Jelikož v těchto experimentech nebyla úměrně měněna koncentrace PAR, která byla vždy  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , jak se to osvědčilo v předcházejících krocích, je možné předpokládat, že změna hodnot koncentrací kyselin a amoniaku záporně ovlivňuje tvorbu analytických komplexů s kovy: koncentrace složek by neměla být zbytečně vysoká ani příliš nízká, proto bylo nadále ponecháno nejhodnější složení základního elektrolytu o koncentraci vinné a citronové kyseliny  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  a amoniaku  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

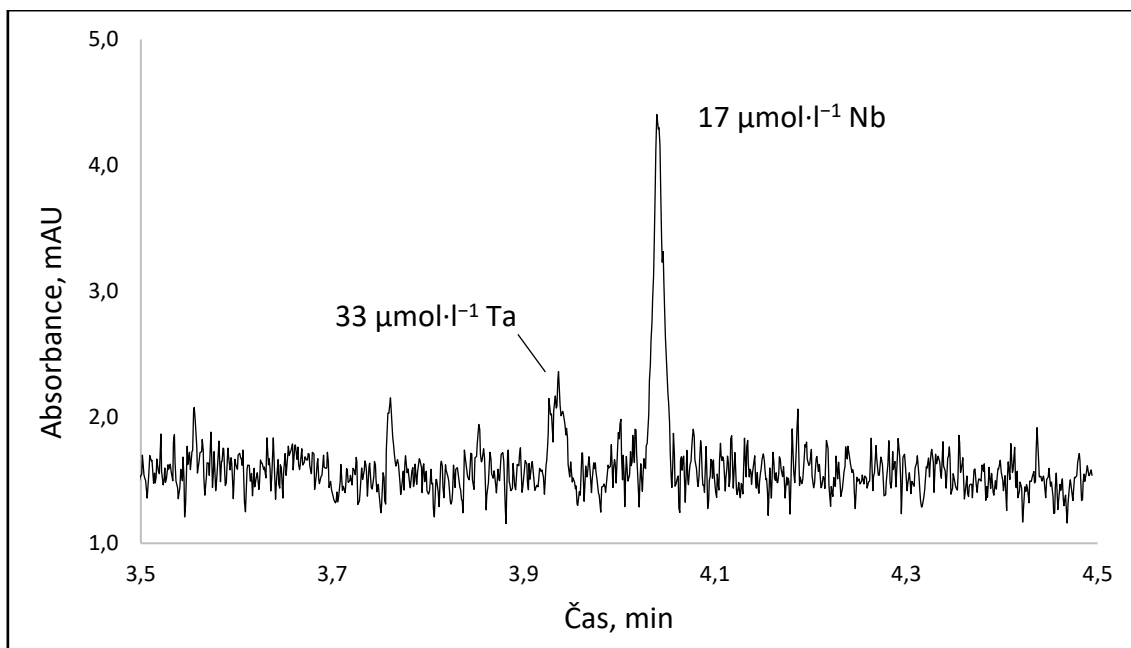
Tím pádem se pilotní základní elektrolyt experimentálně osvědčil jako optimální, a proto byl používán v následujících krocích. Obsahoval  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR čerstvě rozpuštěného ve zředěném amoniaku,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné a  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny ve stejném poměru, a také  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  amoniaku pro dosažení výsledné hodnoty pH elektrolytu v rozmezí 6 až 7 jednotek.

#### **3.5.4 Analýza reálných vzorků v prostředí PAR**

Oba vzorky recyklátů chladicích kapalin podezřelých z kontaminace tantalem byly následně analyzovány za vyvinutých podmínek, v optimálním základním elektrolytu a s přídavkem  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny a  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR do matrice před nástřikem. V obou případech nebyl zaznamenán žádný signál odpovídající tantalu, což znamená, že citlivost metody i s PAR nebyla pro tento účel dostatečná. Po dodatečném přídavku  $17 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  niobu a tantalu do matrice byl zaznamenán jenom pík niobu, pík tantalu se objevil v matrici až po přídavku  $33 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  standardu (viz *Obr. 9, str. 49*).

Matrice vzorku zřejmě potlačila intenzitu signálu tantalu: i větší přídavek standardu poskytl pík subjektivně téměř neodlišitelný od šumu základní linie, zatímco při analýze modelových vzorků připravených v deionizované vodě poskytovala i dvakrát nižší koncentrace tantalu mnohem intenzivnější signál. Výška píku niobu v matrici vzorku není přesto subjektivně příliš odlišná od odpovídajícího píku zaznamenaného v modelovém vodném vzorku, což může ukazovat na rozlišné chemické vlastnosti komplexů PAR s tantalem a s niobem ve vztahu ke složkám chladicích kapalin, např. ke glykolům.



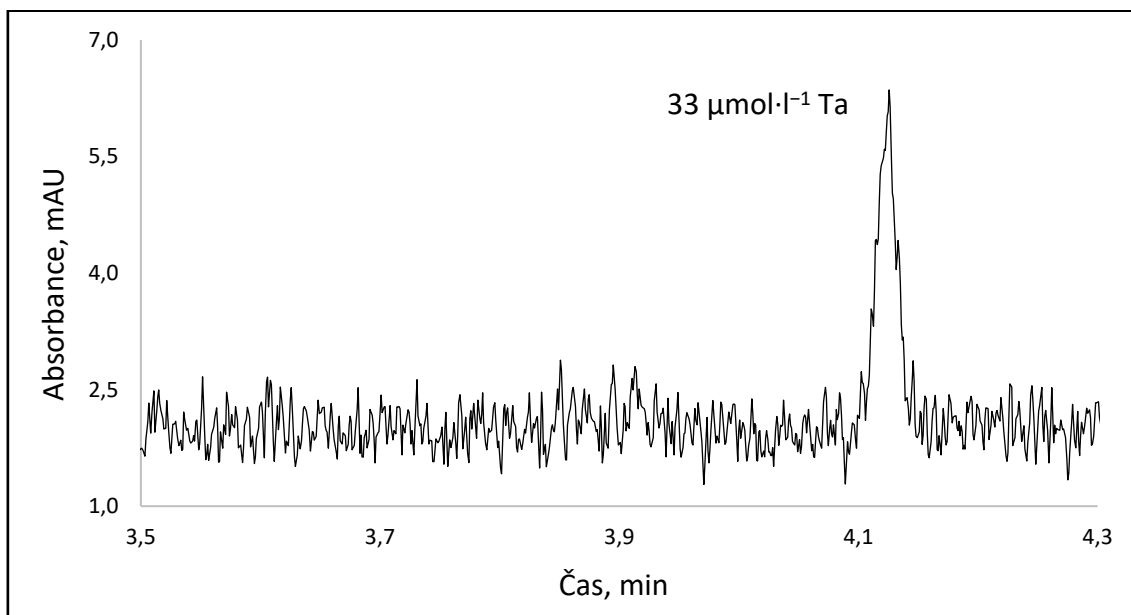


**Obr. 9.** *Analýza vzorku recyklátu chladicí kapaliny po přidavku standardů niobu a tantalu. Základní elektrolyt: 10 mmol·l<sup>-1</sup> vinná kyselina, 10 mmol·l<sup>-1</sup> citronová kyselina, 0,1 mmol·l<sup>-1</sup> PAR, 25 mmol·l<sup>-1</sup> amoniak, pH v rozmezí 6 až 7. Separační napětí -25 kV, teplota 20 °C, detekce při 540 nm, dávkování tlakem 2 kPa po dobu 10 s. Analyty: 33 μmol·l<sup>-1</sup> Ta a 17 μmol·l<sup>-1</sup> Nb v matrici reálného vzorku s přidavkem 10 mmol·l<sup>-1</sup> vinné kyseliny, 10 mmol·l<sup>-1</sup> citronové kyseliny a 0,5 mmol·l<sup>-1</sup> PAR. Detegovány jsou oba analyty, avšak intenzita píku tantalu je zřejmě potlačena přítomností matrice vzorku: i když je koncentrace přidaného tantalu dvakrát vyšší než v předcházejících experimentech se standardem tantalu v prostředí deionizované vody, intenzita jeho píku je výrazně nižší, a pík je téměř neodlišitelný od šumu základní linie. Elektroferogram je pro přehlednost zkrácen na úsek od 3,5 do 4,5 min.*

Pro odstranění vlivu matrice na analytické komplexy tantalu bylo vyzkoušeno ředění vzorku deionizovanou vodou v poměru 1 ku 5, 1 ku 3 a 1 ku 2. Do matrice byl přitom přidáván také standard tantalu o koncentraci 33 μmol·l<sup>-1</sup> a opět 10 mmol·l<sup>-1</sup> vinné, 10 mmol·l<sup>-1</sup> citronové kyseliny a 0,5 mmol·l<sup>-1</sup> PAR. Ve výsledku těchto analýz bylo zjištěno, že matrice recyklátu nemá velký vliv na intenzitu signálu tantalu, již když je naředěna dvakrát, signál stejné koncentrace tantalu je téměř stejný při všech poměrech ředění (viz Obr. 10, str. 50).

Analýza naředěné matrice bez přidavku standardu tantalu však opět neumožnila detekci žádného signálu odpovídajícího tantalu, což ukazuje na nedostatečnou citlivost

vyvinuté metody pro účel analýzy vzorku recyklátů chladicích kapalin. Dalším možným krokem pro vyřešení tohoto problému by mohlo být použití prekoncentračních technik, např. extrakce na pevné fázi, například ve formě jednoduchého iontoměniče pro zakoncentrování aniontových komplexu tantalů s PAR, nebo za použití metod iontového párování analytických komplexů s opačně nabitými ionty a následného zakoncentrování na vhodném typu sorbentu.

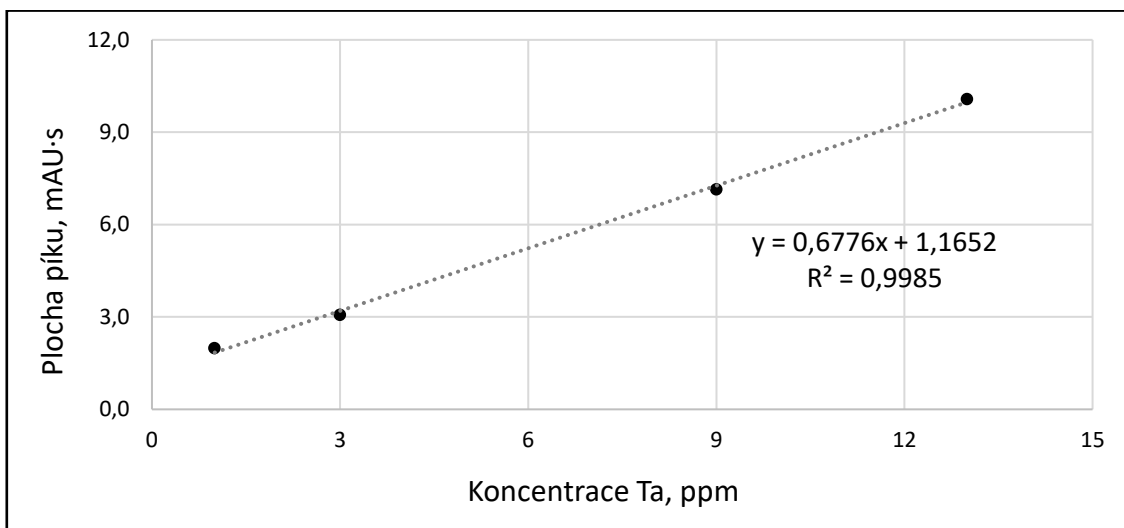


**Obr. 10. Analýza dvakrát zředěného vzorku recyklátu chladicí kapaliny po přidavku standardu tantalů.** Složení elektrolytu: 10 mmol·l<sup>-1</sup> vinná kyselina, 10 mmol·l<sup>-1</sup> citronová kyselina, 0,1 mmol·l<sup>-1</sup> PAR, 25 mmol·l<sup>-1</sup> amoniak, pH v rozmezí 6 až 7. Separční napětí -25 kV, teplota 20 °C, detekce při 540 nm, dávkování tlakem 2 kPa po dobu 10 s. Analyt: 33 μmol·l<sup>-1</sup> Ta v matrici dvakrát zředěného reálného vzorku s přidavkem 10 mmol·l<sup>-1</sup> vinné kyseliny, 10 mmol·l<sup>-1</sup> citronové kyseliny a 0,5 mmol·l<sup>-1</sup> PAR. Intenzita signálu tantalů je značně větší než v případě neředěné matrice. Podobné experimenty v prostředí více zředěné matrice, třikrát a pětkrát, poskytly pík o téměř totožné intenzitě, což znamená, že ředění dvakrát je dostatečné pro odstranění potlačujícího vlivu matrice na analytický komplex tantalů. Elektroferogram je pro přehlednost zkrácen na úsek od 3,5 do 4,3 min.

### 3.5.5 Kalibrace a validace metody s PAR

Metoda stanovení tantalů v prostředí PAR byla následně kalibrována v rozsahu koncentrací od 6 do 72 μmol·l<sup>-1</sup> (1 až 13 ppm Ta, viz Obr. 11, str. 51). Určeny byly opět

následující validační parametry: směrnice kalibrační závislosti  $k$ , úsek na svislé ose  $m$ , koeficient determinace regrese  $R^2$ , mez detekce LOD, mez stanovitelnosti LOQ a opakovatelnost vyjádřená jako relativní směrodatná odchylka měření plochy píku  $s_A$  (viz Tab. 2, str. 52). Závislost signálu detektoru na koncentraci tantalu byla lineární na celém kalibrovaném úseku, avšak po překročení hladiny 15 ppm Ta linearitu ztrácela: píky byly výrazně nižší a úplně mizely při koncentraci tantalu nad 24 ppm. To mohlo být způsobeno přítomností peroxidu vodíku ve standardu tantalu: koncentrace peroxidu rostla spolu s koncentrací tantalu, a, jelikož již bylo experimentálně prokázáno, že peroxid může potlačovat tvorbu analytických komplexů tantalu s PAR (viz kapitolu 3.5.2), je možné předpokládat, že i v tomto případě docházelo ke stejnému jevu.



**Obr. 11. Kalibrační závislost stanovení tantalu v prostředí PAR.** Složení základního elektrolytu:  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinná kyselina,  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronová kyselina,  $0,1 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  PAR,  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  amoniak, pH v rozmezí 6 až 7. Separační napětí  $-25 \text{ kV}$ , teplota  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ , detekce při  $540 \text{ nm}$ , dávkování tlakem  $2 \text{ kPa}$  po dobu  $10 \text{ s}$ . Rozsah kalibrace 1 až 13 ppm tantalu odpovídá 6 až  $72 \text{ }\mu\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$  Ta. Hodnoty plochy piků jsou vyneseny jako mediány, chybové úsečky nejsou znázorněny pro malou hodnotu směrodatné odchylky nepřekračující  $0,1 \text{ mAU}\cdot\text{s}$ .

Pro vyřešení problému peroxidu vodíku by bylo možné vyzkoušet buď úpravu postupu přípravy standardu tantalu tak, aby do něj byl zařazen krok odstranění peroxidu vodíku, nebo uvést obsah PAR v základním elektrolytu, do souvislosti s koncentrací tantalu v kalibračních roztocích. Avšak obě tyto možnosti poměrně komplikované, a

jelikož je horní mez lineárního dynamického rozsahu metody s PAR i v této formě rovna 13 ppm Ta, což je koncentrace vyšší než mez stanovitelnosti tantalu metodou ve vinné a citronové kyselině (viz kapitolu 3.3.6), není důvod rozšiřovat lineární rozsah nahoru, kde je možné použít funkční, jednodušší a méně nákladnou metodu bez PAR.

**Tab. 2. Parametry vyvinuté metody stanovení tantalu v prostředí PAR**

| <i>Parametr</i> | <b>k</b> , mAU·s·ppm <sup>-1</sup> | <b>m</b> , mAU·s | <b>R<sup>2</sup></b> | <b>LOD</b> , ppm | <b>LOQ</b> , ppm | <b>s<sub>A</sub></b> , % |
|-----------------|------------------------------------|------------------|----------------------|------------------|------------------|--------------------------|
| <i>Hodnota</i>  | 0,6776                             | 1,1652           | 0,9985               | 0,8              | 2,6              | 1,8                      |

## Závěr

Vyvinuty byly dvě kapilární elektroforetické metody pro stanovení tantalu po separaci od chemicky podobného niobu, obě metody byly optimalizovány a vyzkoušeny v prostředí reálných vzorků recyklátů chladicích kapalin podezřelých z kontaminace tantalem.

Obě separace byly založeny na využití analytických iontových komplexů niobu a tantalu s ligandy přidanými do separačního elektrolytu. Obě separace byly prováděny v kyselém prostředí vinné a citronové kyseliny za potlačeného elektroosmotického toku v křemenné kapiláře. Separační elektrolyt obsahující  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  vinné a  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  citronové kyseliny o výsledné hodnotě pH cca 2 za použití záporného separačního napětí byl sám o sobě dostačující pro separaci niobu a tantalu během méně než 3 min, i když vyžadoval absorpční spektrometrickou detekci v ultrafialové oblasti při vlnové délce 200 nm a neměl vysokou citlivost: stanovená mez detekce této metody měla hodnotu 2,8 ppm Ta a mez stanovitelnosti 9,2 ppm Ta. Metoda neumožnila detekci přítomného tantalu v reálných vzorcích recyklátů chladicích kapalin, přesto byl tantal úspěšně detegován po přidavku standardu do matrice vzorku.

Pro zvýšení citlivosti byla metoda dále modifikována, do elektrolytu byl přidán další ligand 4-(2-pyridylazo)resorcinol o koncentraci  $0,5 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , koncentrace vinné a citronové kyseliny byly sníženy na  $10 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$ , pH elektrolytu bylo zvýšeno na 6 až 7 jednotek přidavkem  $25 \text{ mmol}\cdot\text{l}^{-1}$  amoniaku. Použití nového ligandu umožnilo tvorbu analytických komplexů účinně absorbujících ve viditelné oblasti při vlnové délce 540 nm, separace niobu a tantalu bylo v tomto prostředí dosaženo během cca 4 min, mez detekce byla snížena na 0,8 ppm Ta a mez stanovitelnosti na 2,6 ppm Ta, avšak i v tomto případě byl tantal v reálných vzorcích detegován až po přidavku standardu do matrice.

V každém případě jsou obě metody separace a stanovení tantalu použitelné jak ve vodném prostředí, tak v prostředí matrice chladicích kapalin. Výhodami vyvinutých metod jsou také rychlost a jednoduchost provedení, vysoká opakovatelnost výsledků a dostupnost a nízká spotřeba používaných chemikálií.

## Použité zdroje

- [1] J. C. Slater, „Atomic Radii in Crystals", *J. Chem. Phys.*, roč. 41, č. 10, s. 3199–3204, lis. 1964, doi: 10.1063/1.1725697.
- [2] W. H. Wollaston, „XV. On the identity of Columbium and Tantalum", *Philos. Trans. R. Soc. Lond.*, roč. 99, s. 246–252, led. 1809, doi: 10.1098/rstl.1809.0017.
- [3] I. Nowak a M. Ziolk, „Niobium Compounds: Preparation, Characterization, and Application in Heterogeneous Catalysis", *Chem. Rev.*, roč. 99, č. 12, s. 3603–3624, pro. 1999, doi: 10.1021/cr9800208.
- [4] S. M. Cardonne, P. Kumar, C. A. Michaluk, a H. D. Schwartz, „Tantalum and its alloys", *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, roč. 13, č. 4, s. 187–194, led. 1995, doi: 10.1016/0263-4368(95)94023-R.
- [5] D. A. R. Mackay a G. J. Simandl, „Geology, market and supply chain of niobium and tantalum—a review", *Miner. Deposita*, roč. 49, č. 8, s. 1025–1047, pro. 2014, doi: 10.1007/s00126-014-0551-2.
- [6] O. S. Ayanda a F. A. Adekola, „A Review of Niobium-Tantalum Separation in Hydrometallurgy", *J. Miner. Mater. Charact. Eng.*, roč. 10, č. 03, Art. č. 03, bře. 2011.
- [7] C. Chaneliere, J. L. Autran, R. A. B. Devine, a B. Balland, „Tantalum pentoxide (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) thin films for advanced dielectric applications", *Mater. Sci. Eng. R Rep.*, roč. 22, č. 6, s. 269–322, kvě. 1998, doi: 10.1016/S0927-796X(97)00023-5.
- [8] S. Ezhilvalavan a T. Y. Tseng, „Preparation and properties of tantalum pentoxide (Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) thin films for ultra large scale integrated circuits (ULSIs) application – A review", *J. Mater. Sci. Mater. Electron.*, roč. 10, č. 1, s. 9–31, bře. 1999, doi: 10.1023/A:1008970922635.
- [9] M. H. Cockbill, „THE DETERMINATION OF TANTALUM AND NIOBIUM", *Analyst*, roč. Vol: 87, srp. 1962, doi: <https://doi.org/10.1039/an9628700611>.
- [10] D. Bayot a M. Devillers, „Peroxo complexes of niobium(V) and tantalum(V)", *Coord. Chem. Rev.*, roč. 250, č. 19, s. 2610–2626, říj. 2006, doi: 10.1016/j.ccr.2006.04.011.
- [11] M. Nyman, T. M. Alam, F. Bonhomme, M. A. Rodriguez, C. S. Frazer, a M. E. Welk, „Solid-state Structures and Solution Behavior of Alkali Salts of the Lindqvist Ion", *J. Clust. Sci.*, roč. 17, č. 2, s. 197–219, čer. 2006, doi: 10.1007/s10876-006-0049-x.

- [12] Y. Wang, Z. Yi, Y. Li, Q. Yang, a D. Wang, „Hydrothermal synthesis of potassium niobate powders", *Ceram. Int.*, roč. 33, č. 8, s. 1611–1615, pro. 2007, doi: 10.1016/j.ceramint.2006.07.013.
- [13] R. Caletka, R. Hausbeck, a V. Krivan, „Trace characterization of tantalum by NAA involving pre- and post-irradiation separations", *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, roč. 120, č. 2, s. 319–333, srp. 2005, doi: 10.1007/bf02037346.
- [14] Y. H. Chen, T. H. Tsai, a S. C. Yen, „Acetic acid and phosphoric acid adding to improve tantalum chemical mechanical polishing in hydrogen peroxide-based slurry", *Microelectron. Eng.*, roč. 87, č. 2, s. 174–179, úno. 2010, doi: 10.1016/j.mee.2009.07.009.
- [15] A. R. Powell a W. R. Schoeller, „Investigations into the analytical chemistry of tantalum, niobium, and their mineral associates. IV. A new method for the separation of tantalum from niobium. V. The detection and determination of tantalum in niobium compounds", *The Analyst*, roč. 50, s. 485, 1925, doi: 10.1039/an9255000485.
- [16] G. T. Stranford a R. A. Condrate, „A vibrational spectral study of hydrated tantalum phosphate( $\text{TaPO}_5$ ) phases", *J. Solid State Chem.*, roč. 85, č. 2, s. 326–331, dub. 1990, doi: 10.1016/S0022-4596(05)80091-X.
- [17] T. A. Theron, M. Nete, J. A. Venter, W. Purcell, a J. T. Nel, „Dissolution and Quantification of Tantalum-Containing Compounds: Comparison with Niobium", *South Afr. J. Chem.*, roč. 64, s. 173–178, 2011.
- [18] C. P. Souza, C. Favotto, P. Satre, A. L' Honoré, a M. Roubin, „PREPARATION OF TANTALUM CARBIDE FROM AN ORGANOMETALLIC PRECURSOR", *Braz. J. Chem. Eng.*, roč. 16, č. 1, s. 1–6, bře. 1999, doi: 10.1590/S0104-66321999000100001.
- [19] M. Nete, W. Purcell, a J. T. Nel, „Non-fluoride dissolution of tantalum and niobium oxides and their separation using ion exchange", *Hydrometallurgy*, roč. 173, s. 192–198, lis. 2017, doi: 10.1016/j.hydromet.2017.08.018.
- [20] B. De Cock *et al.*, „Kinetic study of niobium and tantalum hexameric forms and their substituted ions by capillary electrophoresis in alkaline medium", *Talanta*, roč. 175, s. 127–134, pro. 2017, doi: 10.1016/j.talanta.2017.07.025.
- [21] X. Zhaochun, P. Zhengying, a S. Lingfang, „Determination of traces of tantalum in geological materials after preconcentration on a polyurethane foam sorbent", *J.*

- Radioanal. Nucl. Chem.*, roč. 139, č. 1, s. 153–162, bře. 1990, doi: 10.1007/BF02060463.
- [22] N. Brnicevic a C. Djordjevic, „Coordination complexes of niobium and tantalum. VI. Seven-coordinated oxalatonioabates(V) and -tantalates(V)", *Inorg. Chem.*, roč. 7, č. 9, s. 1936–1938, 1968, doi: 10.1021/ic50067a054.
- [23] S. Yamada, H. Anma, a A. Murata, „Kinetic Determination of Tantalum in the Presence of Niobium", *Anal. Sci.*, roč. 4, č. 1, s. 49–52, 1988, doi: 10.2116/analsci.4.49.
- [24] N. Vachirapatama, M. Macka, B. Paull, C. Munker, a P. R. Haddad, „Determination of niobium(V) and tantalum(V) as 4-(2-pyridylazo)resorcinol–citrate ternary complexes in geological materials by ion-interaction reversed-phase high-performance liquid chromatography", *J. Chromatogr. A*, roč. 850, č. 1, s. 257–268, čvc. 1999, doi: 10.1016/S0021-9673(99)00143-0.
- [25] N. Vachirapatama, P. Doble, Z. Yu, M. Macka, a P. R. Haddad, „Separation of niobium(V) and tantalum(V) as ternary complexes with citrate and metallochromic ligands by capillary electrophoresis", *Anal. Chim. Acta*, roč. 434, č. 2, s. 301–307, kvě. 2001, doi: 10.1016/S0003-2670(01)00833-9.
- [26] S. J. Tsai a Y. Lee, „Reversed-phase high-performance liquid chromatographic separation of niobium(V) and tantalum(V) by pre-column chelation with 4-(2-pyridylazo)resorcinol", *Analyst*, roč. 116, č. 6, s. 615–619, led. 1991, doi: 10.1039/AN9911600615.
- [27] B.-F. Liu, L.-B. Liu, H. Chen, a J.-K. Cheng, „Separation of vanadium, niobium and tantalum as ternary mixed-ligand complexes by capillary electrophoresis using chelation with 4-(2-pyridylazo)resorcinol and tartaric acid", *Fresenius J. Anal. Chem.*, roč. 369, č. 2, s. 195–197, led. 2001, doi: 10.1007/s002160000604.
- [28] E. C. Hunt a R. A. Wells, „The absorptiometric determination of niobium and tantalum with pyrogallol", *The Analyst*, roč. 79, s. 345, 1954, doi: 10.1039/an9547900345.
- [29] A. K. Babko, „Triple (mixed) complexes in photometric analysis", *Pure Appl. Chem.*, roč. 10, č. 4, s. 557–566, led. 1965, doi: 10.1351/pac196510040557.
- [30] N. VACHIRAPATAMA, P. DOBLE, Z. S. YU, a P. R. HADDAD, „Determination of niobium(V) and tantalum(V) as 2-(5-bromo-2-pyridylazo)-5-diethylaminophenol (Br-PADAP)-citrate ternary complexes in geological materials



- using ion-interaction reversed-phase high-performance liquid chromatography", *Determ. Niobium V Tantalum V 2-5-Bromo-2-Pyridylazo-5-Diethylaminophenol Br-PADAP-Citrate Ternary Complexes Geol. Mater. Using Ion-Interact. Reversed-Phase High-Perform. Liq. Chromatogr.*, roč. 50, č. 9–10, s. 601–606, 1999.
- [31] A. R. Timerbaev, O. P. Semenova, G. K. Bonn, a J. S. Fritz, „Determination of metal ions complexed with 2,6-diacetylpyridine bis(N-methylenepyridiniohydrazone) by capillary electrophoresis", *Anal. Chim. Acta*, roč. 296, č. 2, s. 119–128, říj. 1994, doi: 10.1016/0003-2670(94)80256-4.
- [32] A. R. Timerbaev, O. P. Semenova, P. Jandik, a G. K. Bonn, „Metal ion capillary electrophoresis with direct UV detection effect of a charged surfactant on the migration behaviour of metal chelates", *J. Chromatogr. A*, roč. 671, č. 1, s. 419–427, čer. 1994, doi: 10.1016/0021-9673(94)80269-6.
- [33] A. C. Dengel a W. P. Griffith, „Studies on Transition metal peroxo complexes—IX. Carboxylato peroxo complexes of niobium(V), Tantalum(V), Zirconium(IV) and Hafnium(IV)", *Polyhedron*, roč. 8, č. 11, s. 1371–1377, led. 1989, doi: 10.1016/S0277-5387(00)86248-8.
- [34] R. W. Moshier, *Analytical Chemistry of Niobium and Tantalum: International Series of Monographs on Analytical Chemistry*. Elsevier, 2013.
- [35] G. Norwitz, M. Codell, a J. J. Mikula, „Colorimetric determination of tantalum in titanium alloys", *Anal. Chim. Acta*, roč. 11, s. 173–182, led. 1954, doi: 10.1016/S0003-2670(00)87713-2.
- [36] M. S. Das, C. Venkateswarlu, a V. T. Athavale, „A MODIFIED ETHYLENEDIAMINETETRA-ACETIC ACID-TANNIC ACID PROCEDURE FOR THE DETERMINATION OF NIOBIUM, TANTALUM, AND TITANIUM TOGETHER IN MINERALS", *Analyst*, roč. Vol: 81, dub. 1956, doi: <https://doi.org/10.1039/an9568100239>.
- [37] F. J. Langmyhr a T. Hongslo, „Separation and gravimetric determination of niobium, tantalum and titanium by precipitation with n-benzoyl-n-phenylhydroxylamine", *Anal. Chim. Acta*, roč. 22, s. 301–305, led. 1960, doi: 10.1016/S0003-2670(00)88290-2.
- [38] C. P. Savariar a J. Joseph, „N-acetylsalicyloyl-N-phenylhydroxylamine as an analytical reagent: Determination of niobium and tantalum in the presence of each

- other", *Talanta*, roč. 17, č. 1, s. 45–50, led. 1970, doi: 10.1016/0039-9140(70)80048-0.
- [39] F. S. Grimaldi a M. M. Schnepfe, „Semimicrodetermination of Tantalum with Selenous Acid", *Anal. Chem.*, roč. 30, č. 12, s. 2046–2049, 1958, doi: 10.1021/ac60144a056.
- [40] F. L. Chan, „Precipitation and determination of tantalum and niobium from homogeneous solution with 3:3':4':5:7-pentahydroxyflavanone", *Talanta*, roč. 7, č. 3, s. 253–263, úno. 1961, doi: 10.1016/0039-9140(61)80016-7.
- [41] A. Sanz-Medel a J. I. Garcia Alonso, „Spectrofluorimetric determination of niobium with morin enhanced by cetyltrimethylammonium bromide micelles", *Anal. Chim. Acta*, roč. 165, s. 159–169, led. 1984, doi: 10.1016/S0003-2670(00)85196-X.
- [42] T. NAGATA, S. NISHIMORI, H. KIMURA, T. ITO, a A. MURATA, „Dosage fluorimétrique du niobium avec le réactif de Morin et du tantale avec l'hydroxy-3 méthoxy-7 flavone", *Dos. Fluorimétrique Niobium Avec Réact. Morin Tantale Avec Hydroxy-3 Méthoxy-7 Flavone*, roč. 38, č. 10, s. 473–478, 1989.
- [43] A. M. Nardillo a J. A. Catoggio, „Spectrophotometric study and extraction of niobium(V) complexes with catechol and its derivatives as ion-pairs with quaternary ammonium ions: Application to the separation of niobium from other refractory metal ions", *Anal. Chim. Acta*, roč. 66, č. 3, s. 359–376, říj. 1973, doi: 10.1016/S0003-2670(01)82556-3.
- [44] V. Lekova, P. Racheva, K. Stojnova, A. Dimitrov, a K. Gavazov, „Ternary complexes of niobium (V) with nitroderivatives of catechol and tetrazolium salts. Extraction-spectro photometric investigations", *Chemija*, roč. 21, č. 2–4, s. 106–111, 2010.
- [45] J. I. Dinnin, „Ultraviolet Spectrophotometric Determination of Tantalum with Pyrogallol", *Anal. Chem.*, roč. 25, č. 12, s. 1803–1807, 1953, doi: 10.1021/ac60084a004.
- [46] K. S. Lee, E. O. Price, a J. E. Land, „A Spectrophotometric Investigation of the Niobium Pyrogallol Complex<sup>1</sup>", *J. Am. Chem. Soc.*, roč. 78, č. 7, s. 1325–1327, 1956, doi: 10.1021/ja01588a017.
- [47] J. H. Hill, „The spectrophotometric determination of trace amounts of tantalum", *Analyst*, roč. 91, č. 1087, s. 659–662, 1966.

- [48] C. D. Bingham, M. S. Maseda, a B. G. Johnson, „Phenylfluorone method for the determination of tantalum", *Anal. Chem.*, roč. 41, č. 8, s. 1144–1147, 1969, doi: 10.1021/ac60277a041.
- [49] A. T. Pilipenko, T. A. Vasil'chuk, a A. I. Volkova, „Direct fluorimetric determination of niobium in metallic tantalum, titanium and tantalum(5) oxide", *Zavod. Lab.*, roč. 50, č. 3, s. 7–8, 1984.
- [50] J. Etoubleau, P. Cambon, H. Bougault, a J.-L. Joron, „Precise Quantitative Determination of Niobium at Low Level Concentrations in Geological Samples by WD-XRF", *Geostand. Newsl.*, roč. 23, č. 2, s. 187–195, 1999, doi: <https://doi.org/10.1111/j.1751-908X.1999.tb00573.x>.
- [51] J. Long, „The estimation of tantalum in mixtures by neutron activation analysis", *Analyst*, roč. 76, č. 908, s. 644–646, 1951.
- [52] G. Eichholz, „ACTIVATION ASSAYING FOR TANTALUM IN ORES", Department of Mines and Technical Surveys (Canada), 1951.
- [53] J. Kubová, J. Polakovičová, V. Streško, a J. Medved', „Determination of Niobium and Tantalum in geological materials by atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma", *Chem. Pap.*, roč. 47, č. 4, s. 225–229, 1993.
- [54] A. Makishima, E. Nakamura, a T. Nakano, „Determination of zirconium, niobium, hafnium and tantalum at ng g-1 levels in geological materials by direct nebulisation of sample HF solution into FI-ICP-MS", *Geostand. Newsl.*, roč. 23, č. 1, s. 7–20, 1999.
- [55] K. Nagaishi a T. Ishikawa, „A simple method for the precise determination of boron, zirconium, niobium, hafnium and tantalum using ICP-MS and new results for rock reference samples", *Geochem. J.*, roč. 43, č. 2, s. 133–141, 2009.
- [56] L. Dongling, H. Xiaoyan, a W. Haizhou, „Separation and simultaneous determination of niobium and tantalum in steel by reversed-phase high-performance liquid chromatography using 2-(2-pyridylazo)-5-diethylamino phenol as a pre-column derivatizing reagent", *Talanta*, roč. 63, č. 2, s. 233–237, kvě. 2004, doi: 10.1016/j.talanta.2003.09.028.
- [57] A. G. Coedo, T. D. López, a F. Alguacil, „On-line ion-exchange separation and determination of niobium, tantalum, tungsten, zirconium and hafnium in high-purity iron by flow injection inductively coupled plasma mass spectrometry", *Anal.*

*Chim. Acta*, roč. 315, č. 3, s. 331–338, lis. 1995, doi: 10.1016/0003-2670(95)00335-W.

- [58] M. S. Snow, M. R. Finck, K. P. Carney, a S. S. Morrison, „Extraction chromatographic separations of tantalum and tungsten from hafnium and complex matrix constituents“, *J. Chromatogr. A*, roč. 1484, s. 1–6, úno. 2017, doi: 10.1016/j.chroma.2017.01.019.
- [59] G. J.-P. Deblonde, N. Delaunay, D. Lee, A. Chagnes, G. Cote, a P. Gareil, „First investigation of polyoxoniobate and polyoxotantalate aqueous speciation by capillary zone electrophoresis“, *RSC Adv.*, roč. 5, č. 79, s. 64119–64124, čvc. 2015, doi: 10.1039/C5RA11521C.
- [60] G. J.-P. Deblonde, A. Chagnes, G. Cote, J. Vial, I. Rivals, a N. Delaunay, „Development of a capillary electrophoresis method for the analysis in alkaline media as polyoxoanions of two strategic metals: Niobium and tantalum“, *J. Chromatogr. A*, roč. 1437, s. 210–218, bře. 2016, doi: 10.1016/j.chroma.2016.01.075.
- [61] S. Z. Heris, M. Shokrgozar, S. Poorpharhang, M. Shanbedi, a S. H. Noie, „Experimental Study of Heat Transfer of a Car Radiator with CuO/Ethylene Glycol-Water as a Coolant“, *J. Dispers. Sci. Technol.*, roč. 35, č. 5, s. 677–684, kvě. 2014, doi: 10.1080/01932691.2013.805301.
- [62] A. Amiri, M. Shanbedi, B. T. Chew, S. N. Kazi, a K. H. Solangi, „Toward improved engine performance with crumpled nitrogen-doped graphene based water–ethylene glycol coolant“, *Chem. Eng. J.*, roč. 289, s. 583–595, dub. 2016, doi: 10.1016/j.cej.2015.12.083.
- [63] M. L. Marina, A. Ríos, a M. Valcárcel, *Analysis and Detection by Capillary Electrophoresis*. Elsevier, 2005.
- [64] R. Kuhn a S. Hoffstetter-Kuhn, *Capillary Electrophoresis: Principles and Practice*. Springer Science & Business Media, 2013.
- [65] K. D. Altria, *Capillary Electrophoresis Guidebook: Principles, Operation, and Applications*. Springer Science & Business Media, 1996.
- [66] R. Weinberger, *Practical Capillary Electrophoresis*. Elsevier, 2000.
- [67] M. Sulpizi, M.-P. Gaigeot, a M. Sprik, „The Silica-Water Interface: How the Silanols Determine the Surface Acidity and Modulate the Water Properties“, *J.*

- Chem. Theory Comput.*, roč. 8, č. 3, s. 1037–1047, bře. 2012, doi: 10.1021/ct2007154.
- [68] X. Liu, J. Cheng, X. Lu, a R. Wang, „Surface acidity of quartz: understanding the crystallographic control", *Phys. Chem. Chem. Phys.*, roč. 16, č. 48, s. 26909–26916, 2014, doi: 10.1039/C4CP02955K.
- [69] J. P. Quirino a S. Terabe, „Sample stacking of fast-moving anions in capillary zone electrophoresis with pH-suppressed electroosmotic flow", *J. Chromatogr. A*, roč. 850, č. 1, s. 339–344, čvc. 1999, doi: 10.1016/S0021-9673(99)00204-6.
- [70] J. Zhu, S. Qi, H. Zhang, X. Chen, a Z. Hu, „Sample stacking and sweeping in microemulsion electrokinetic chromatography under pH-suppressed electroosmotic flow", *J. Chromatogr. A*, roč. 1192, č. 2, s. 319–322, kvě. 2008, doi: 10.1016/j.chroma.2008.04.005.
- [71] R. J. Anderson, D. J. Bendell, a P. W. Groundwater, *Organic Spectroscopic Analysis*. Royal Society of Chemistry, 2004.
- [72] V. Balzani, G. Bergamini, P. Ceroni, a F. Vögtle, „Electronic spectroscopy of metal complexes with dendritic ligands", *Coord. Chem. Rev.*, roč. 251, č. 3, s. 525–535, úno. 2007, doi: 10.1016/j.ccr.2006.04.007.
- [73] L. Sommer, *Analytical Absorption Spectrophotometry in the Visible and Ultraviolet: The Principles*. Elsevier, 2012.
- [74] M. L.C. Passos a M. L. M.F.S. Saraiva, „Detection in UV-visible spectrophotometry: Detectors, detection systems, and detection strategies", *Measurement*, roč. 135, s. 896–904, bře. 2019, doi: 10.1016/j.measurement.2018.12.045.
- [75] P. Doble a P. R. Haddad, „Indirect photometric detection of anions in capillary electrophoresis", *J. Chromatogr. A*, roč. 834, č. 1, s. 189–212, úno. 1999, doi: 10.1016/S0021-9673(98)00787-0.
- [76] K. Swinney a D. J. Bornhop, „Detection in capillary electrophoresis", *Electrophor. Int. J.*, roč. 21, č. 7, s. 1239–1250, 2000.
- [77] M. Otto, *Chemometrics: Statistics and Computer Application in Analytical Chemistry*. John Wiley & Sons, 2016.
- [78] R. G. Brereton *et al.*, „Chemometrics in analytical chemistry—part II: modeling, validation, and applications", *Anal. Bioanal. Chem.*, roč. 410, č. 26, s. 6691–6704, říj. 2018, doi: 10.1007/s00216-018-1283-4.

- [79] L. Sooväli, E.-I. Rõõm, A. Kütt, I. Kaljurand, a I. Leito, „Uncertainty sources in UV-Vis spectrophotometric measurement", *Accreditation Qual. Assur.*, roč. 11, č. 5, s. 246–255, čer. 2006, doi: 10.1007/s00769-006-0124-x.
- [80] C. Peest, C. Schinke, R. Brendel, J. Schmidt, a K. Bothe, „Instrumentation-related uncertainty of reflectance and transmittance measurements with a two-channel spectrophotometer", *Rev. Sci. Instrum.*, roč. 88, č. 1, s. 015105, led. 2017, doi: 10.1063/1.4973633.
- [81] D. A. Armbruster a T. Pry, „Limit of Blank, Limit of Detection and Limit of Quantitation", *Clin. Biochem. Rev.*, roč. 29, č. Suppl 1, s. S49–S52, srp. 2008.
- [82] J. Uhrovčík, „Strategy for determination of LOD and LOQ values – Some basic aspects", *Talanta*, roč. 119, s. 178–180, úno. 2014, doi: 10.1016/j.talanta.2013.10.061.
- [83] A. Gustavo González a M. Ángeles Herrador, „A practical guide to analytical method validation, including measurement uncertainty and accuracy profiles", *TrAC Trends Anal. Chem.*, roč. 26, č. 3, s. 227–238, bře. 2007, doi: 10.1016/j.trac.2007.01.009.
- [84] P. Araujo, „Key aspects of analytical method validation and linearity evaluation", *J. Chromatogr. B*, roč. 877, č. 23, s. 2224–2234, srp. 2009, doi: 10.1016/j.jchromb.2008.09.030.
- [85] G. Xu, X. Shen, Y. Hu, P. Ma, a K. Cai, „Fabrication of tantalum oxide layers onto titanium substrates for improved corrosion resistance and cytocompatibility", *Surf. Coat. Technol.*, roč. 272, s. 58–65, čer. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.04.024.