

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Klinická a toxikologická analýza



Petr Novák

KONSTRUKCE MODULÁRNÍHO ATOMIZÁTORU PRO PREKONCENTRACI HYDRIDOTVORNÝCH PRVKŮ S AAS DETEKČÍ

Modular design for in-atomizer preconcentration of hydride forming
elements with AAS detection

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce:

RNDr. Jan Kratzer, Ph.D..

Praha, 2013

Tato bakalářská práce vznikla na Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., na detašovaném pracovišti Oddělení stopové prvkové analýzy v Praze.

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Tato práce byla finančně podporována výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i. (projekt RVO:68081715) a programem interní podpory projektů mezinárodní spolupráce AV ČR (projekt č. M200311202). Konzultanty této práce byli RNDr. Václav Červený, Ph.D. a doc. RNDr. Jiří Dědina, DSc.

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 v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze 23.8.2013

Podpis

Poděkování

Na úvod této práce bych rád poděkoval všem členům Oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., především pak školiteli RNDr. Janu Kratzerovi, Ph.D. a svým konzultantům doc. RNDr. Jiřímu Dědinovi, DSc. a RNDr. Václavu Červenému, Ph.D. za odborné vedení, rady a připomínky k bakalářské práci.

Dále děkuji své rodině a blízkým za podporu při vypracování práce a během průběhu celého dosavadního studia.

Abstrakt

Práce se zabývá konstrukcí a ověřením funkčnosti modulárního prekoncentračního zařízení a atomizátoru pro hydridotvorné prvky s AAS detekcí. Účelem této konstrukce je umožnit snadné testování různých prekoncentračních povrchů v rámci optimalizace podmínek stanovení ultrastopových koncentrací hydridotvorných prvků. Bismut a arsen byly vybrány jako modelové analyty, přičemž byla studována prekoncentrační účinnost na křemenném a safírovém povrchu v modulární konstrukci prekoncentračního zařízení. Dosažené výsledky byly porovnány s dříve používanou kompaktní konstrukcí křemenného prekoncentračního a atomizačního zařízení. Funkčnost modulární konstrukce je stejná jako kompaktního uspořádání. Modulární uspořádání je proto vhodným uspořádáním pro testování nových prekoncentračních povrchů.

Klíčová slova:

Prekoncentrace, atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů, bismut, arsen, modulární konstrukce atomizátoru, safír

Abstract

Modular design of hydride trap-and-atomizer device for AAS is constructed and tested. Modular design enables to test different preconcentration surfaces easily. Efficient in-atomizer preconcentration allows to reach detection limits of hydride forming elements at ultratrace levels. Bismuth and arsenic were chosen as model analytes and their preconcentration efficiencies were quantified employing quartz and sapphire as preconcentration surfaces. The results reached in the modular design were compared to those found previously in the compact quartz trap-and-atomizer device. The performance of the modular design is fully comparable with that of compact trap-and-atomizer design. Modular design can thus be employed for testing of novel preconcentration surfaces.

Key words:

In-atomizer trapping, hydride generation atomic absorption spectrometry, bismuth, arsenic, modular atomizer design, sapphire

Seznam zkratek:

AAS – atomová absorpční spektrometrie

FIA – průtoková injekční analýza

HG-AAS - atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů

HG - generování hydridů

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

QTA - konvenční křemenný atomizátor

i.d. – vnitřní průměr

o.d. – vnější průměr

HCL - výbojka s dutou katodou

FWHM –šířka píku v polovině výšky

Obsah

1. Úvod a cíle	- 8 -
2. Teoretická část	- 9 -
2.1 Bismut	- 9 -
2.2 Arsen	- 9 -
2.3 Ultrastopová stanovení	- 10 -
2.4 Generování a atomizace hydridů	- 10 -
2.5 Přístupy ke generování hydridů	- 12 -
2.6 Prekoncentrace hydridotvorných prvků v atomizátorech	- 13 -
3. Experimentální část	- 15 -
3.1 Chemikálie	- 15 -
3.2 Přístroje	- 16 -
3.3 Aparatura	- 17 -
3.3.1 Generátor hydridů	- 17 -
3.3.2 Prekoncentrační a atomizační zařízení	- 18 -
3.4 Pracovní procedury	- 21 -
3.4.1 Režim on-line atomizace	- 21 -
3.4.2 Prekoncentrační režim	- 22 -
4. Výsledková část	- 24 -
4.1 Teplotní profily a teplotní kalibrace	- 24 -
4.2 Bismut	- 29 -
4.2.1 Režim on-line atomizace	- 29 -
4.2.2 Prekoncentrační režim	- 29 -
4.3 Arsen	- 31 -
4.3.1 Režim on-line atomizace	- 31 -
4.3.2 Prekoncentrační režim	- 31 -
5. Závěr	- 34 -
Seznam použité literatury:	- 37 -

1. Úvod a cíle

Stopové stanovení hydridotvorných prvků je důležité kvůli toxicitě jejich sloučenin. V nedávné době bylo zkonstruováno kompaktní křemenné prekoncentrační a atomizační zařízení pro hydridotvorné prvky s detekcí atomovou absorpční spektrometrií. Pro některé hydridotvorné prvky (Bi, Sb, Pb a Sn) bylo v tomto uspořádání dosaženo 100% prekoncentrační účinnosti, pro jiné (As, Se) však nebyla prekoncentrační účinnost uspokojivá. Nevýhodou kompaktního uspořádání je jeho malá flexibilita spočívající v obtížné modifikaci prekoncentračního povrchu za účelem dosažení lepší účinnosti prekoncentrace. Cílem této bakalářské práce bylo vyvinout modulární prekoncentrační a atomizační zařízení pro stanovení stopových koncentrací hydridotvorných prvků a vyzkoušet jeho funkčnost. Výhodou modulárního uspořádání je fakt, že v něm lze snadno testovat různé prekoncentrační povrchy, jelikož přívodní rameno zařízení, v němž dochází k prekoncentraci, lze snadno vyměnit. Prvním dílčím cílem práce bylo navržení vhodné modulární konstrukce prekoncentračního zařízení. Druhým cílem bylo provést srovnání funkčnosti nové modulární konstrukce a dříve použitého kompaktního uspořádání aparatury. V obou případech byl prekoncentrační povrch křemenný. Za třetí byl testován safírový povrch jako nový materiál a kvantifikována účinnost prekoncentrace bismutu a arsenu na tomto materiálu.

2. Teoretická část

2.1 Bismut

Bismut je kov objevený již v roce 1480 [1], jenž patří mezi těžké kovy a v přírodě se vyskytuje převážně ve formách minerálů bismutit (Bi_2O_3), bismutin (Bi_2S_3) a bismutit $[(\text{BiO})_2\text{CO}_3]$.

Sloučeniny bismutu jsou v případě inhalace nebo orálního podání špatně vstřebatelné, vstřebaný bismut je v těle soustředěn nejvíce v ledvinách a játrech, přičemž k exkreci z těla dochází výhradně močí v rámci biologického poločasu 5 dní, avšak v buňkách ledvin se ukládá až po dobu několika let [2]. Při vystavení vysokým dávkám způsobuje selhání ledvin a dočasnou dysfunkci nervového systému. U chronicky exponovaných jedinců se na dásni tvoří šedý povlak, tzv. bismutový lem.

Podstatným zdrojem expozice v minulosti i dnes stále zůstává používání sloučenin bismutu jako léčiva nebo v kosmetice. Subnitrát bismutu byl používán k vpravování metallothioneinu do srdeční a ledvinové tkáně a také na zmírnění toxicity Adriamycinu a cis-platinových sloučenin [2].

2.2 Arsen

Arsen je jedním z nejstarších objevených prvků (kolem 1492 [1]) a v přírodě se vyskytuje vázaný v minerálních formách jako například auripigment (As_2S_3), realgar (As_4S_4) nebo arsenolit (As_2O_3) [1]. Po staletí byly sloučeniny As známy pro svou jedovatost, díky čemuž byly hojně využívány traviči [1] až do moderních dob.

Arsen je běžným přírodním kontaminantem, kterému je člověk vystaven především díky kontaminované vodě, půdě nebo potravě bohaté na deriváty arsenu, mezi kterou patří především mořské plody a česnek [3]. Zdroje pitné vody jsou především kontaminovány přirozeně se vyskytujícím anorganickým arsenem. Závažnost těchto kontaminací je nejvíce citelná například v oblasti Bangladeše, kde pitná voda obsahuje průměrnou koncentraci arsenu $500 \mu\text{g l}^{-1}$, následkem čehož 1z 10 obyvatel do věku 60 let onemocní nějakou formou rakoviny [4]. Další možnosti intoxikace představují riziková zaměstnání (sklářství, výroba polovodičů a papíru) a použití chemických

přípravků bohatých na arsen jako jsou pesticidy, mořidla na dřevo a léčiva, kde se využívá právě jeho vysoké toxicity pro léčbu nemocí jako je spavá nemoc nebo chronická myeloidní leukémie [3].

Při dlouhodobé expozici působí karcinogenně, genotoxicky a způsobuje oxidativní stres v organismu, což vede k poškození kůže a vnitřních orgánů, zejména jater. Bylo zjištěno, že arsen prochází transplacentální bariérou z matky i na plod [3]. Lidský organismus metabolizuje arsen methylací na mono-, di- a tri-methylované deriváty, jež jsou v těle distribuovány do orgánů dle rozdílné afinity ke tkáni. Trivalentní formy arsenu byly stanoveny v několika buněčných systémech jako spouštěče apoptosy [3].

2.3 Ultrastopová stanovení

Z uvedených skutečností o toxicitě bismutu a arsenu je patrné, že je žádoucí oba prvky rutinně stanovovat v ultrastopových koncentracích. Pro dosažení tohoto účelu lze použít různé analytické metody založené na odlišných fyzikálně-chemických principech. Nicméně pro rutinní použití by všechny tyto analytické metody měly splňovat několik základních požadavků. Těmi jsou nízké pořizovací a provozní náklady analytické instrumentace, jednoduchost metody a její dobrá opakovatelnost a samozřejmě dostatečně nízké detekční limity. Častým kompromisním řešením pro dosažení dostatečně nízkého detekčního limitu a zachování nízké ceny analýzy je spojení méně citlivé, avšak levné detekční techniky s jednoduchým prekoncentračním krokem. Příkladem takového přístupu může být stanovení hydridotvorných prvků, mezi něž patří právě i bismut a arsen, pomocí atomové absorpční spektrometrie s generováním hydridů (HG-AAS). Jelikož citlivost této rutinní a jednoduché analytické metody není dostatečná ke stanovení na ultrastopových úrovních, je nutné předřadit prekoncentrační krok. Prekoncentraci lze provést například přímo v upraveném křemenném atomizátoru, jak bude diskutováno v kapitole 2.5.

2.4 Generování a atomizace hydridů

Generování hydridů (HG) je metoda, kdy je analyt převeden do plynné fáze. Tento způsob derivatizace analytu je velmi často spojován s detekcí pomocí atomové

absorpční spektrometrie (AAS). Metoda atomové absorpční spektrometrie s generováním hydridů (HG-AAS) je pro svou jednoduchost, selektivitu a citlivost často využívána pro detekci stopových množství prvků jako jsou As, Pb, Bi, Sn, Se, Sb, Ge, Te [5], [6]. Účinnost generování dosahuje za optimálních podmínek až 100% [5]. HG-AAS i bez jakékoli prekoncentrace dosahuje řádově nižších detekčních limitů než klasická AAS se zmlžováním kapalných vzorků do plamene, protože účinnost zmlžování dosahuje typicky pouze jednotek procent.

Kromě binárních hydridů lze generovat i další těkavé sloučeniny jako např. alkyl-substituované formy hydridů, alkyly, cheláty nebo karbonyly analytu [5], [7]. Těkavé sloučeniny, nejspíše nanočástice, se v poslední době podařilo generovat dokonce z přechodných [8] a vzácných kovů [9], [10], [11], [12] jako je zlato [10], [11], stříbro [11], [12] a kadmium [8]. Generování hydridů však zůstává nejběžnější metodou generování těkavých sloučenin.

Přeměna analytu na plynnou formu má dvě zásadní výhody. Tou první je oddělení analytu od rušivých složek matrice. Druhou výhodou je možnost analyt prekoncentrovat v plynné fázi.

Vznikající plynný hydrid analytu je transportován proudem nosného plynu do atomizátoru, kde je atomizován a následně detekován. Jako atomizátor může sloužit difúzní plamen, ale nejběžnějšími atomizátory hydridů jsou křemenné atomizátory (QTA) vyhřívané na teplotu kolem 900 °C [13]. Modifikací křemenného atomizátoru je tzv. multiatomizátor [14], [15], který byl použit i v této práci. Multiatomizátor je dvouplášťový externě vyhřívaný atomizátor skládající se ze dvou soustředných trubic. Vnitřní trubice slouží jako optická trubice a na rozdíl od QTA je děrovaná, těmito otvory je do optického ramene přiváděn kyslík. U těchto vstupů dochází díky reakci kyslíku s vodíkem ke vzniku vodíkových radikálů, které tak vyplňují větší část optického ramene a zabraňují tak odumírání volných atomů. Multiatomizátor si zachovává vynikající citlivost QTA a díky vyplnění větší části optického ramene vodíkovými radikály má multiatomizátor oproti QTA větší linearitu kalibračních závislostí i větší odolnost vůči atomizačním interferencím.

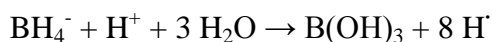
V poslední době se objevily práce zkoumající možnosti dalšího zlepšení funkce multiatomizátoru, zejména snaha o homogennější vyplnění optické trubice vodíkovými radikály. Proto byl navržen a zkonstruován modulární design multiatomizátoru, který by

umožňoval snadnou výměnu vnitřní děrované trubice optického ramene [16]. Testovány byly trubice z křemenného skla s různým počtem a průměrem děr i trubice pórovité [16]. Jiný typ modulárního multiatomizátoru umožnil použít se safírovou optickou trubicí [17]. Výraznějšího zlepšení funkce multiatomizátoru však zatím nebylo dosaženo.

2.5 Přístupy ke generování hydridů

Ke generování hydridů lze přistupovat různými způsoby. Podle principu je lze rozdělit na chemické [5], elektrochemické [8], [18], [19] a fotochemické generování [20], [21].

Chemické generování hydridů je v dnešní době nejrozšířenějším přístupem zejména kvůli své jednoduchosti a účinnosti [5], [6]. Využívá reakce tetrahydridoboritanu sodného [5], jako redukčního činidla, s analytem v kyselém prostředí. Tato reakce je rychlá a účinnost převedení na hydrid se blíží 100% [5], [7]. Existuje několik teorií o jejím mechanismu. Jednou z teorií je, že hydrid analytu se formuje reakcí s atomárním vodíkem vznikajícím při předcházejícím rozkladu NaBH_4 v kyselém [22], [23] prostředí podle rovnic a) a b), kde A reprezentuje daný analyt.



Tato teorie byla všeobecně uznávána, ačkoliv nebyla prokázána její pravdivost. Toto vedlo k dalšímu výzkumu a formulaci nové teorie D'Ulivem et al. [22], [23]. Tato nová teorie předpokládá, že tetrahydridoboritan je postupně v kyselém prostředí hydrolyzován za vzniku kyseliny borité a jakýkoliv meziprodukt této reakce je schopen reagovat s přítomným analytem za tvorby hydridu. Rozkladem tetrahydridoboritanu vzniká podstatné množství vodíku, což vede k uvolnění hydridu z reakční směsi [5].

Generování hydridů se nejčastěji provádí v kontinuálních, dávkových a průtokově injekčních (FIA) aparaturách.

V dávkovém uspořádání je použita nádoba, která plní funkci jak generátoru hydridu, tak funkci separátoru fází. Zásadní nevýhodou tohoto uspořádání je nutnost čištění a opětovného naplnění nádoby reagenciemi po každém měření [7]. Kvůli své pracnosti není dávková metoda příliš rozšířená. V kontinuálním uspořádání generování je měřen

signál ustáleného stavu. Jelikož kontinuální uspořádání má velkou spotřebu vzorku, bylo zavedeno průtokově injekční uspořádání (FIA), které využívá obdobné konstrukce aparatury s přidaným injekčním ventilem. Díky injekčnímu ventilu lze dočasně zaměnit kontinuální průtok vzorku za průtok nosného činidla [24], čímž je obvykle slepý vzorek ve formě kyseliny [24].

2.6 Prekoncentrace hydridotvorných prvků v atomizátorech

Nejjednodušší uspořádání HG-AAS využívá on-line atomizace, t.j. generovaný hydrid je veden přímo ze separátoru fází do atomizátoru. Pro dosažení nižších detekčních limitů je výhodné použít prekoncentrace analytu založené na záchytu hydridu v atomizátoru. Pro tento účel bylo v posledním desetiletí vytvořeno četné množství prekoncentračních zařízení (pastí) z kovu, grafitu a křemenného skla [13], [25], [26], [27]. Nejběžnějším přístupem k prekoncentraci hydridotvorných prvků je in-situ záchyt hydridů v grafitových atomizátorech, v tomto případě je dostupná i komerčně vyráběná analytická instrumentace [5], [13]. Jiné přístupy k prekoncentraci jsou dostupné pouze jako laboratorní prototypy. V této práci je dále diskutována jen prekoncentrace na křemenném povrchu, případně safíru. Problematice prekoncentračních zařízení z kovu či grafitu není věnována pozornost.

Jednou možností záchytu analytu na křemenném povrchu je využití kompaktního prekoncentračního a atomizačního zařízení na bázi křemenného multiatomizátoru (tzv. *trap and atomizer device*). Jako místo prekoncentrace slouží modifikované přívodní rameno multiatomizátoru. Multiatomizátor je blíže popsán v kapitole 2.4.

Přívodní rameno multiatomizátoru je modifikováno kapilárou umožňující přívod kyslíku. Dále je z vnějšku kryto odporově vyhřívanou spirálou, pomocí které lze kontrolovat teplotu v přívodním rameni nezávisle na teplotě atomizace. Pro záchyt je přívodní rameno multiatomizátoru vyhřáto na teplotu záchytu a kapilárou je do místa záchytu přiváděn stechiometrický nadbytek kyslíku oproti vodíku. Směs kyslíku a vodíku, který vzniká při generování rozkladem tetrahydridoboritanu, vzplane a dojde k vytvoření plamínku lokalizovaného na konci kapiláry přivádějící kyslík. Veškerý vodík z hydridového generátoru je spálen ve vzniklém plamínku, čímž je zamezeno ztrátám analytu při záchytu, které by v přítomnosti vodíku byly nevyhnutelné.

Pro uvolnění analytu je past vyhřáta na teplotu uvolnění, po jejím dosažení je uzavřen přívod kyslíku a je otevřen přívod vodíku. Tato metoda byla využita pro stanovení Sb a Bi [28], As a Se [29], Pb [6] i Sn [30]

Kompaktní křemenné prekoncentrační a atomizační zařízení výborně funguje pro Sb, Bi, Sn a Pb - celková účinnost zachytu, uvolnění a atomizace je 100% [6], [28], [30]. Avšak pro analyticky nejdůležitější a toxikologicky nejvýznamnější hydridotvorné prvky As a Se je účinnost podstatně horší - kolem 50 % pro As a 70 % pro Se [29].

Nevýhodou kompaktního uspořádání je, v případě neuspokojivě nízké prekoncentrační účinnosti analytu, jeho malá flexibilita spočívající v obtížné modifikaci prekoncentračního povrchu. Proto je cílem této práce vyvinout modulární prekoncentrační a atomizační zařízení, kde by bylo možné přívodní rameno jako místo prekoncentrace snadno vyměňovat a modifikovat. Prvním testovaným prekoncentračním povrchem byl křemen, aby bylo možné provést jasné srovnání funkčnosti modulárního a kompaktního uspořádání aparatury. Druhým testovaným povrchem byl safír. Zvoleny byly dva analyty na základě již dříve provedených studií. Bismut je příkladem snadno prekoncentrovatelného analytu, jehož zachycená forma na křemenném povrchu je velice stabilní v širokém rozsahu experimentálních podmínek. Druhým analytem byl arsen, jehož prekoncentrace na křemenném povrchu se jeví jako problematická, protože stabilita zachycené formy je nízká a dochází tak ke ztrátám analytu během prekoncentračního kroku.

3. Experimentální část

3.1 Chemikálie

Pro přípravu roztoků byla používána deionizovaná voda z přístroje Watrex Ultrapur (Watrex, USA) a kyselina chlorovodíková o koncentraci $1,0 \text{ mol l}^{-1}$, která byla připravena naředěním 37% HCl čistoty p. a. (Merck, Německo). Roztok 1 mol l^{-1} HCl zároveň sloužil jako slepý vzorek.

Jako redukční činidlo byl používán 0,5% NaBH_4 (Sigma Aldrich, Německo, 98%) v 0,5% KOH čistoty p. a. (Lach – Ner, ČR). Roztok NaBH_4 byl po přípravě zfiltrován přes nylonový membránový filtr (Whatman, Velká Británie) o porositě $0,45 \mu\text{m}$ a poté skladován ve zmrazeném stavu.

Pracovní roztok standardu bismutu o koncentraci 1 ng ml^{-1} Bi byl připravován denně čerstvým ředěním standardu o koncentraci 1 g l^{-1} Bi^{III} (Sigma Aldrich, Německo) pomocí 1 mol l^{-1} HCl.

Pracovní roztok standardu arsenu o koncentraci 1 ng ml^{-1} As byl připravován denně čerstvým ředěním ze standardního roztoku o koncentraci 1 g l^{-1} As^{III} . Tento standard byl připraven přímo v laboratoři rozpuštěním oxidu arsenitého čistoty p.a. (Lach-ner, Česká republika) v 2,5 ml 10% NaOH a poté doplněním 1 mol l^{-1} HNO_3 do 25 ml.

Použity byly následující plyny (SIAD, ČR) o čistotě: Ar (99,996%), H_2 (99,95%), O_2 (99,5%). Zdrojem vzduchu byl kompresor v laboratoři.

Pro čištění kompaktního i modulárních prekoncentračních a atomizačních zařízení byla používána směs 40% HF čistoty p.a. (Spolchemie, ČR) a 65% HNO_3 čistoty p.a. (Lach – Ner, ČR) v poměru 7:3.

3.2 Přístroje

Pro měření analytu Bi^{III} byl použit atomový absorbční spektrometr Varian SpectrAA 30 (Varian, Austrálie) s těmito parametry měření:

Software: SpectrAA 300/400, verze 01.30.203 (Varian, Austrálie)

Korekce pozadí: vypnutá

Zdroj záření: As výbojka s dutou katodou (HCL) (Varian, Austrálie)

Napájecí proud: 10,0 mA

Režim měření: plocha píku/výška píku

Šířka šterbiny: 0,2 nm

Vlnová délka: 223,1 nm

Pro měření analytu As^{III} byl použit atomový absorbční spektrometr GBC SavantAA (GBC Scientific Equipment, Austrálie) s těmito parametry měření:

Software: SavantAA verze 3.02b1 (GBC Scientific Equipment, Austrálie)

Korekce pozadí: vypnutá

Zdroj záření: As superlampa (Photron Ltd., Austrálie)

Napájecí proud: 20,0 mA

Pomocný proud: 7-15 mA

Režim měření: plocha píku/ výška píku

Šířka šterbiny: 2,0 nm

Vlnová délka: 193,7 nm

Optické rameno prekoncentračních a atomizačních zařízení bylo vyhříváno na atomizační teplotu elektrickou pískou se zpětnou vazbou AEHT-01 (RMI Lázně Bohdaneč, ČR). Přívodní rameno prekoncentračního a atomizačního zařízení bylo vyhříváno na požadovanou teplotu odporově pomocí spirály o délce cca 6 cm z odporového drátu kanthal (Ni-Cr) o měrném odporu $4,17 \Omega \text{ m}^{-1}$ a průměru 0,65 mm. Délka použitého drátu činila cca 80 cm. Jako elektrický zdroj pro vyhřívání topné

spirály sloužil laboratorní napájecí zdroj PS 3065-10B (Elektro Automatik, GmbH, Viersen, Německo).

Byla použita programovatelná multikanálová peristaltická pumpa Ismatec MCP (Ismatec, Švýcarsko) s hadičkami z TYGONu o vnitřním průměru (i.d.) 0,51 mm pro čerpání redukčního činidla, 1,02 mm pro čerpání roztoku standardu/slepého pokusu a 1,85 mm pro odtah kapalně fáze ze separátoru do odpadu. Transport kapalin a plynů byl realizován pomocí teflonových hadiček o vnitřním průměru 1,0 mm. Mísení redukčního činidla a roztoku vzorku stejně jako přívod nosného plynu do aparatury bylo realizováno pomocí T spojů z materiálu PEEK (polyether ether keton).

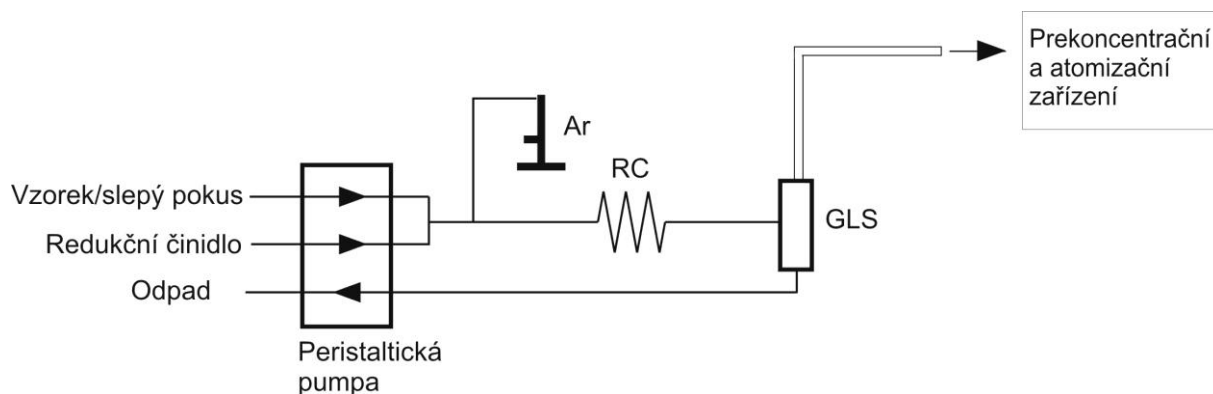
Pro regulaci průtoku plynů byly použity regulátory hmotnostního průtoku typů FMA-2402A, FMA-2404A a FMA-2618A (Omega Engineering, USA), které byly kalibrovány pomocí digitálního průtokoměru Humonics (Agilent Technologies, USA).

Pro účely teplotních měření byl použit digitální teploměr (Digi Sense Thermocouple Thermometer model 8528-20, Cole Parmer, USA) s termočlánekem typu K (Jakar electronics, CZ).

3.3 Aparatura

3.3.1 Generátor hydridů

Stejný kontinuální hydridový generátor se separátorem fází s nuceným odtahem byl použit jak při měření v režimu s on-line atomizací, tak i pro měření v prekoncentračním režimu. Schéma použitého generátoru hydridů je zobrazeno na Obr. 1.



Obr. 1. Schéma hydridového generátoru v kontinuálním zapojení, upraveno z [28]

3.3.2 Prekoncentrační a atomizační zařízení

Prekoncentrační a atomizační zařízení byla použita v různých úpravách, avšak jejich základem byl vždy multiatomizátor a to buď v kompaktní, nebo modulární úpravě. V kompaktním uspořádání byl celý multiatomizátor z křemenného skla, v modulární úpravě bylo použito optické rameno z křemenného skla, přičemž přívodní rameno bylo buď také křemenné, nebo safírové. Dodavatelem safírových přívodních ramen byla firma Crytur spol. s r.o. (Turnov). Schematicky je rozdíl mezi kompaktním a modulárním designem naznačen na Obr. 2.

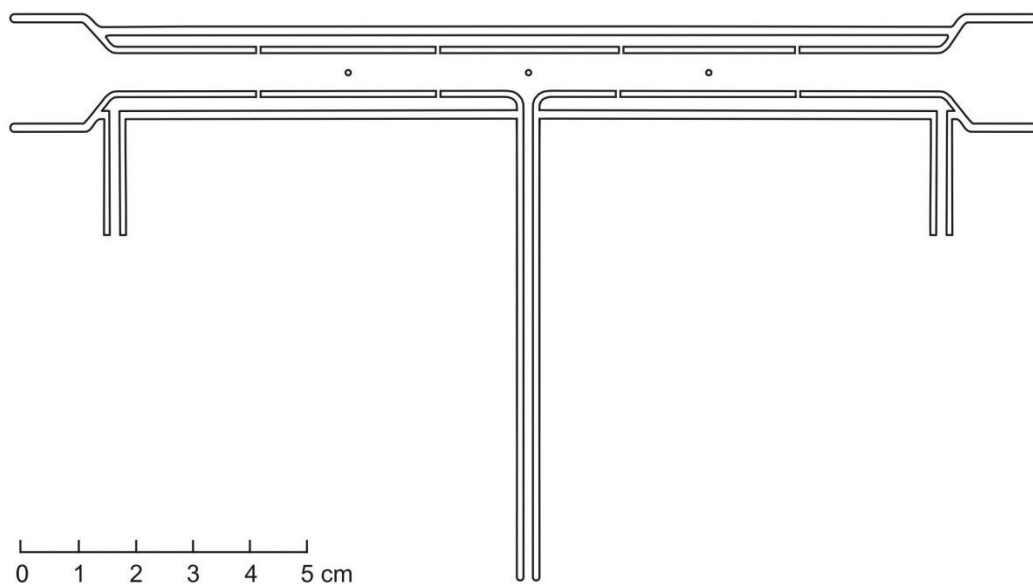
Kompaktní i modulární uspořádání prekoncentračního a atomizačního zařízení mají shodné konstrukční parametry až na délku přívodního ramene, neboť modulární uspořádání vzniklo úpravou kompaktního uspořádání v oblasti T-spojení přívodního a optického ramene. Přívodní ramena z křemenného skla i ze safíru mají stejné rozměry. Konstrukční parametry pro obě uspořádání jsou uvedeny v Tab. 1.

Detailní náčrt uspořádání prekoncentračního a atomizačního zařízení pro experimenty s bismutem jako analytem je uveden na Obr. 3. V experimentech s arsenem bylo využito stejných prekoncentračních a atomizačních zařízení, avšak s mírně pozměněným vedením plynů do aparatury. Schéma zapojení pro arsen je uvedeno na Obr. 4. Detailní popis použitých pracovních procedur je uveden v kapitole 3.4.

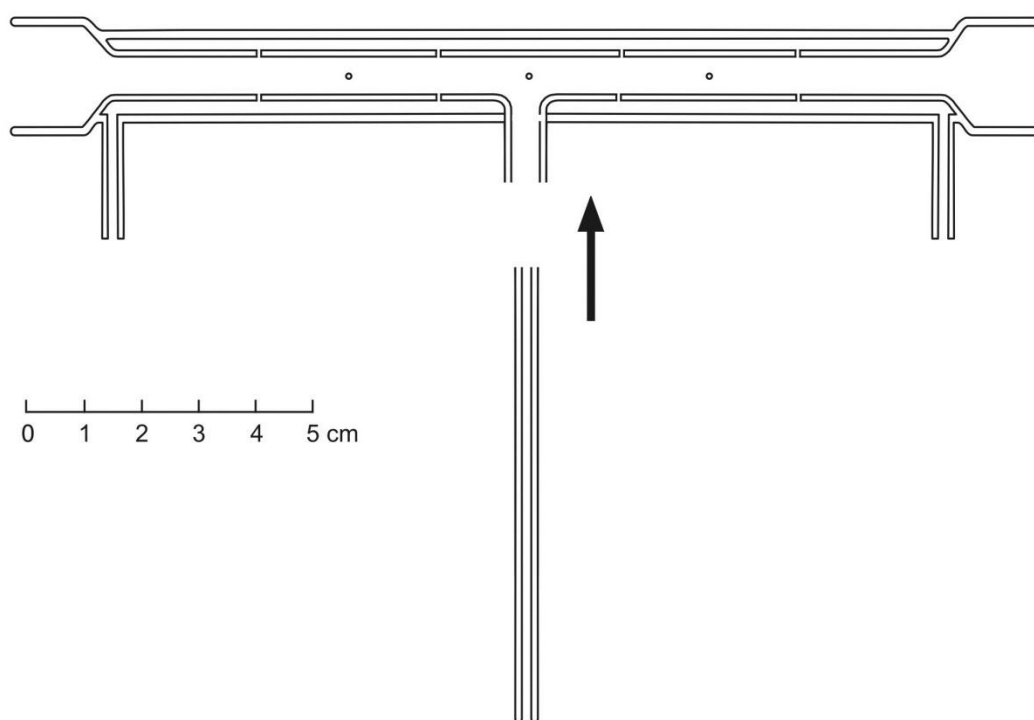
Tab. 1 Parametry jednotlivých uspořádání prekoncentračních a atomizačních zařízení

Parametr	Uspořádání	
	Kompaktní	Modulární
délka optické dráhy (mm)	150	150
o.d. atomizátoru (mm)	14	14
i.d. optické trubice (mm)	6	6
délka přívodního ramene (mm)	95	105
o.d. přívodního ramene (mm)	4	4
i.d. přívodního ramene (mm)	2	2
počet otvorů v optické ose	14	14

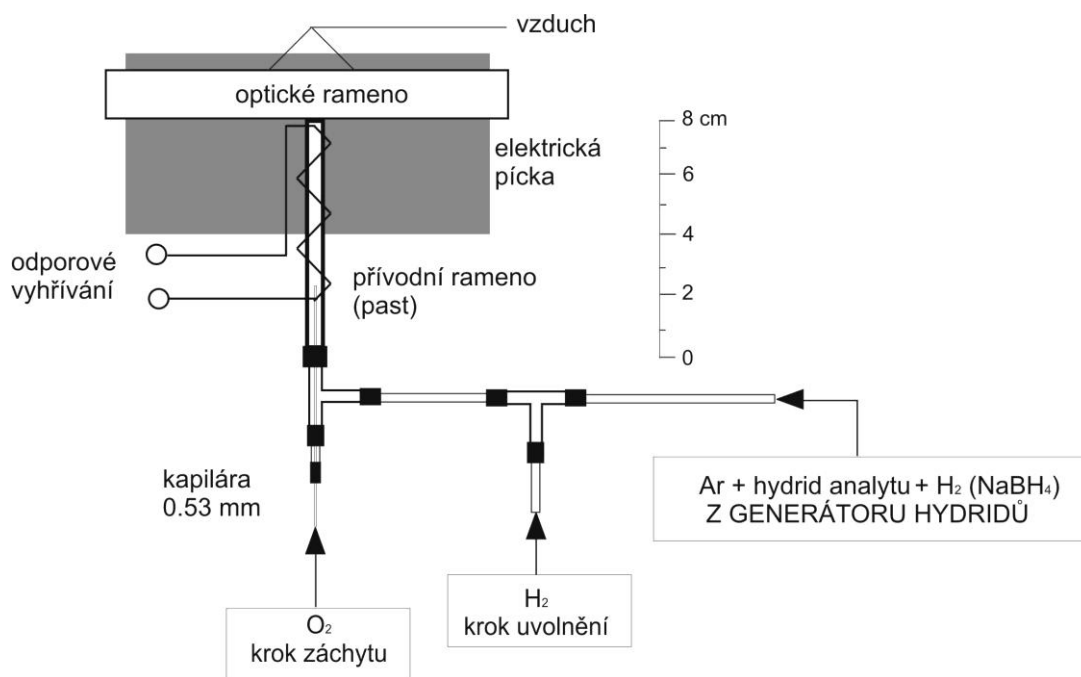
A



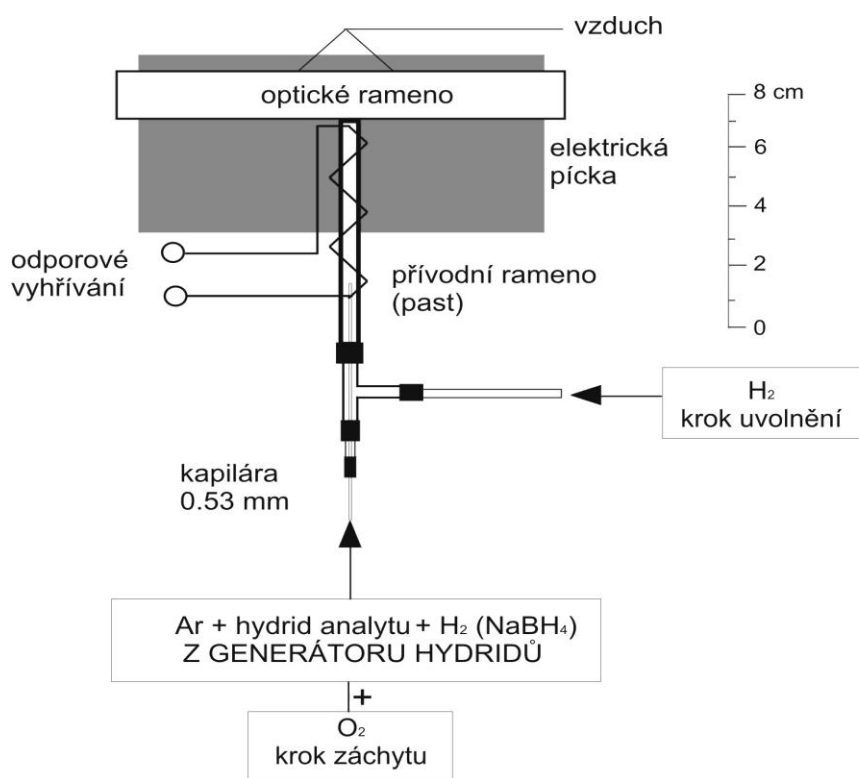
B



Obr. 2 Zjednodušené schéma prekoncentračních a atomizačních zařízení
A) Kompaktní uspořádání, B) Modulární uspořádání



Obr. 3: Prekoncentrační a atomizační zařízení pro stanovení bismutu. Převzato z [6] a upraveno



Obr. 4.: Prekoncentrační a atomizační zařízení pro stanovení arsenu. Převzato z [6] a upraveno

3.4 Pracovní procedury

Měření byla prováděna jak v režimu on-line atomizace, tj. bez prekoncentrace, tak s prekoncentrací v přívodním rameni. Měření v režimu on-line atomizace sloužila jako srovnávací, aby bylo možné kvantifikovat prekoncentrační účinnost. Byly použity standardy bismutu a arsenu jako modelové analyty.

Veškerá měření vzorků byla prováděna ve 3 opakováních. Nejistota výsledků je vždy uvedena ve výsledkové části ve formě směrodatné odchylky. Byla vyhodnocována plocha i výška píku. Z těchto hodnot byla také odhadována tzv. pološířka píku tj. šířka píku v polovině výšky (FWHM) jako podíl plochy píku a jeho výšky. Tento odhad je použitelný pro píky zapisované v průběhu této práce.

3.4.1 Režim on-line atomizace

V tomto režimu aparaturou protéká nosný plyn rychlostí 75 ml min^{-1} Ar a do optického ramene multiatomizátoru je vedeno 25 ml min^{-1} vzduchu jako vnějšího plynu. Optické rameno multiatomizátoru je vyhříváno na požadovanou atomizační teplotu, přívodní rameno je nevyhříváno.

Pomocným kanálem se při experimentech s bismutem přidává 50 ml min^{-1} vodíku, aby složení atmosféry bylo shodné s krokem uvolnění prekoncentrační procedury. Schéma aparatury včetně zapojení vedení plynů je detailně uvedeno na Obr. 3.

Pro měření arsenu bylo zapojení vedení plynů mírně odlišné, jak je patrné z Obr. 4. V režimu on-line atomizace byl zaváděn tok veškerých plynných složek kapilárou až do vzdálenosti 3 cm od optické osy (toto není zobrazeno na Obr. 4), neboť jinak docházelo ve všech použitých prekoncentračních a atomizačních zařízeních k významným transportním ztrátám a opakovatelnost měření nebyla akceptovatelná (viz kapitola 4.3).

Pomocným kanálem se při experimentech s arsenem přidává 100 ml min^{-1} vodíku, aby složení atmosféry bylo shodné s krokem uvolnění prekoncentrační procedury.

V režimu on-line atomizace je zapnuta peristaltická pumpa a současně i čtení signálu spektrometrem s integrací plochy po dobu 90 s. Hydrid analytu se nechá generovat po dobu 30 sekund. Poté se přepne na 30 sekund generování slepého vzorku za účelem propláchnutí systému. Jelikož byly při měření v režimu přímého přenosu použity stejné průtoky plynů a složení plynné fáze jako v kroku uvolnění prekoncentrační procedury

(viz kapitola 3.4.2), lze z porovnání ploch signálů v prekoncentračním režimu a režimu přímého přenosu vypočítat prekoncentrační účinnost, čehož bylo v této práci využito.

3.4.2 Prekoncentrační režim

Prekoncentrační režim lze rozdělit do dvou kroků. V prvním je analyt zachycen v přívodním rameni prekoncentračního a atomizačního zařízení v atmosféře se stechiometrickým nadbytkem kyslíku vůči vodíku vznikajícímu v hydridovém generátoru. Ve druhém kroku je zachycený analyt uvolněn z přívodního ramene změnou teploty i složení plynné fáze (nadbytek vodíku). V obou krocích aparaturou protéká nosný plyn rychlostí 75 ml min^{-1} Ar a do optického ramene multiatomizátoru je vedeno 25 ml min^{-1} vzduchu jako vnějšího plynu. Optické rameno multiatomizátoru je po celou dobu vyhříváno na požadovanou atomizační teplotu.

Krok záchytu

Vyhřívání přívodního ramene se nastaví tak, aby skutečná teplota přívodního ramene odpovídala teplotě záchytu. Pro vyhřátí z laboratorní teploty na teplotu záchytu je třeba čekat až 60 sekund [29]. Do kapiláry sloužící pro přívod kyslíku se přivádí 20 ml min^{-1} O_2 . Za účelem optimálního měření arsenu bylo třeba plynou fází z generování vést společně s kyslíkem do kapiláry jak je znázorněno na Obr.4. Je zapnuta peristaltická pumpa a hydrid analytu se nechá generovat po dobu 30 sekund. Poté se přepne na 30 sekund generování slepého vzorku za účelem propláchnutí systému. Na konci kapiláry hoří kyslíko-vodíkový mikroplamínek. Na konci kroku záchytu je peristaltická pumpa vypnuta.

Krok uvolnění

Vyhřívání přívodního ramene se nastaví na požadovanou teplotu uvolnění. K dosažení rovnovážné hodnoty teploty uvolnění je třeba čekat 60 sekund. Pro uvolnění bismutu se poté ihned zapne čtení signálu spektrometrem (integrace po dobu 15 s) a současně se vypne přívod kyslíku do kapiláry a zapne se přívod 50 ml min^{-1} vodíku pomocným kanálem. Schéma aparatury včetně zapojení vedení plynů během prekoncentrace bismutu je detailně uvedeno na Obr. 3.

Pro uvolnění arsenu se nejprve vypne přívod kyslíku do kapiláry, poté se vyčká 10 sekund. Až poté se zapne čtení signálu spektrometrem (integrace po dobu 15 s) a následně se zapne přívod 100 ml min^{-1} vodíku pomocným kanálem. Doba čekání 10 s je použita z toho důvodu, aby byl z optického ramene vypuzen nosným plynem veškerý kyslík. Jinak by zbytkový kyslík způsobil interferenci kvůli své nespecifické absorpci v oblasti pod 200 nm, jak je podrobně studováno a vysvětleno v práci [31]. Schéma aparatury včetně zapojení vedení plynů během prekoncentrace arsenu je detailně uvedeno na Obr. 4.

4. Výsledková část

4.1 Teplotní profily a teplotní kalibrace

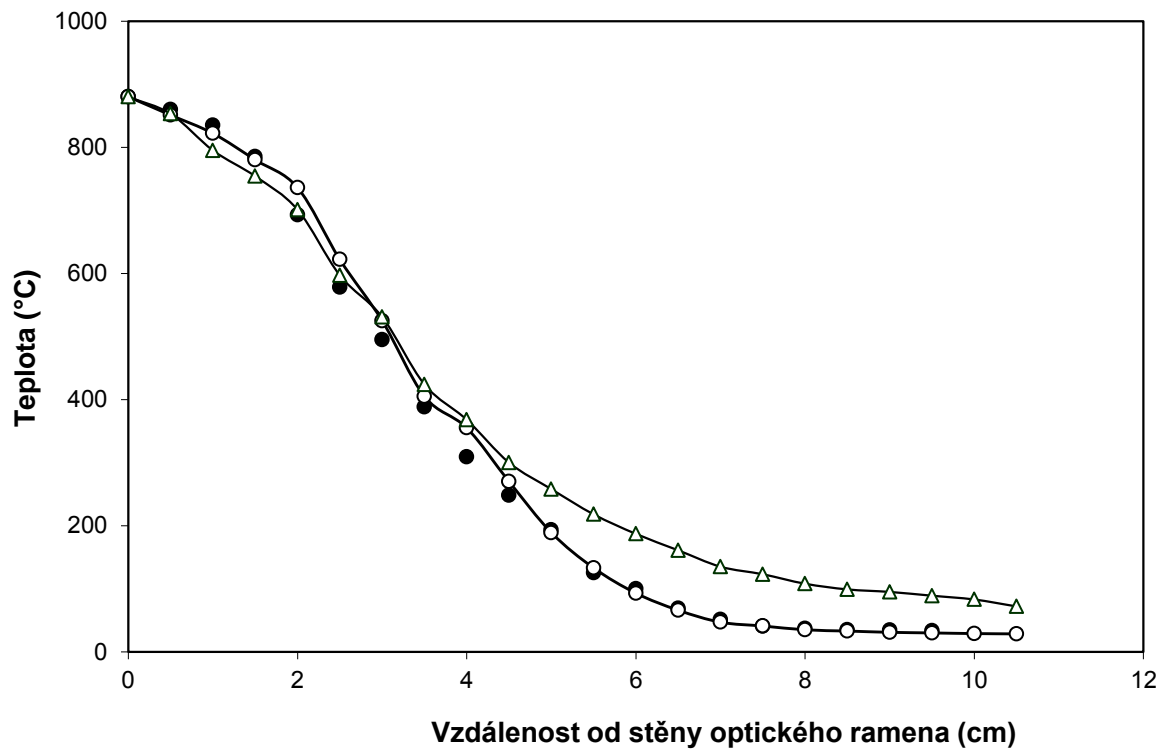
Teplotní profily v přívodních ramenech jednotlivých uspořádání atomizačního a prekoncentračního zařízení byly měřeny digitálním teploměrem s termočlánkem. Termočlánek procházel v ose přívodního ramene zařízení až do optického ramene vyhřívaného na atomizační teplotu. Měření teploty bylo započato u stěny optického ramene (vzdálenost 0 cm). Po ustálení teploty byl termočlánek posouván přívodním ramenem směrem od optické osy a byly zaznamenávány hodnoty teploty s krokem vzdálenosti 0,5 cm. Měřen byl jak stav bez vyhřívání přívodního ramene, tak stav s jeho vyhříváním topnou spirálou.

Ze získaných hodnot byly sestaveny teplotní profily. Průběh teploty v nevyhříváných přívodních ramenech v kompaktním a modulárním uspořádání křemenného prekoncentračního i atomizačního zařízení, stejně jako modulárním zařízení se safírovým přívodním ramenem je zobrazen na Obr. 5. Z něj je patrné, že modulární a kompaktní design křemenného přívodního ramene mají naprosto totožnou teplotní distribuci. V případě safírového přívodního ramene v modulárním uspořádání je zřejmé, že teplota v polovině přívodního ramene vzdálenější od vyhřívaného optického ramene (koordináta 4,5 cm – 10,5 cm) je významně vyšší, cca o 50-70 °C, než je tomu u křemenného přívodního ramene. To je způsobeno vyšší tepelnou vodivostí safíru ve srovnání s křemenným sklem. Výrobce uvádí při těchto teplotách pro safír tepelnou vodivost $42 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [32] a pro křemenné sklo vodivost mezi 1,8 až $2 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [33].

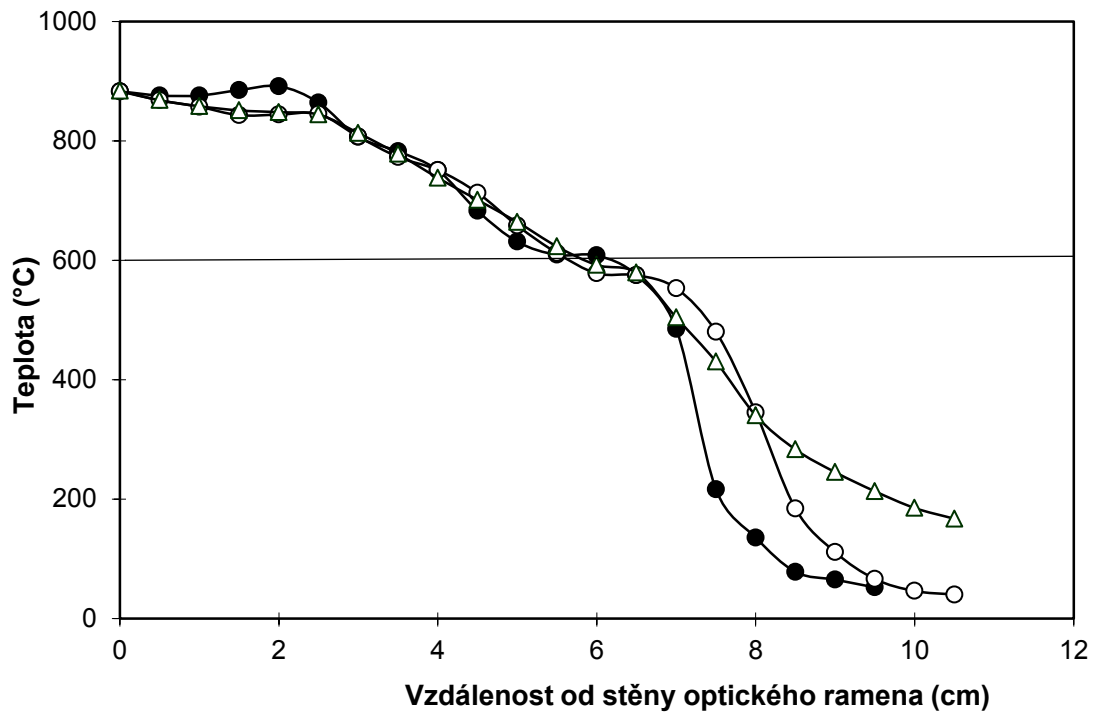
Průběh teploty v přívodních ramenech vyhříváných na teplotu kolem 600 °C v kompaktním a modulárním uspořádání křemenného prekoncentračního a atomizačního zařízení, stejně jako v modulárním zařízení se safírovým přívodním ramenem je zobrazen na Obr. 6. Porovnáním Obr. 5 a 6 je patrné, že použití topné spirály mění distribuci teploty v přívodním rameni. Vzniká tak krátká zóna, po jejíž délce se teplota mění jen nevýrazně (teplotní plato), kde lze provádět prekoncentraci. Proměření teplotního profilu umožňuje nalézt tuto zónu. Z Obr. 6 lze vidět, že teplotní plato v případě kompaktního uspořádání leží zhruba mezi koordinátami 5-6,5 cm, zatímco v modulárním uspořádání s křemenným přívodním ramenem leží ve

vzdálenosti 5,5-7 cm od optické osy. Tento posun o 0,5 cm je způsoben rozdílnou konstrukcí aparatury diskutovanou v kapitole 3.3.2. Tyto dvě teplotní křivky jsou vůči sobě posunuté o 0,5 cm, avšak průběh teplotního gradientu je totožný (viz graf na Obr. 6) a zóna s optimálními podmínkami prekoncentrace má velikost cca 1,5 cm. V případě safírového přívodního ramene v modulárním uspořádání leží teplotní plato mezi koordinátami 5,5-6,5 cm. Je zřejmé, že teplotní plato má v případě křemenného přívodního ramene shodně délku 1,5 cm nezávisle na tom, zda je uspořádání prekoncentračního a atomizačního zařízení kompaktní či modulární. V případě safírového přívodního ramene je toto plato kratší a činí pouze 1 cm. Toto pozorování je v souladu s faktem, že safír má větší tepelnou vodivost, jak je diskutováno výše.

Z grafického znázornění teplotních průběhů v grafu na Obr. 6 byly určeny oblasti s uvnitř teplotního plata, jež byly zvoleny jako ideální pro účely prekoncentrace. Pro kompaktní multiatomizátor byla zvolena oblast ve vzdálenosti 6 cm, pro modulární multiatomizátor 6,5 cm a při použití safírového přívodního ramena oblast ve vzdálenosti 6 cm od stěny optického ramene. V těchto vzdálenostech byla naměřena závislost teploty vnitřního křemenného povrchu na proudu protékajícím spirálou z odporového drátu – viz teplotní kalibrace v Tab. 2.



Obr. 5 Teplotní profily jednotlivých uspořádání prekoncentračních a atomizačních zařízení bez vyhřívání přívodního ramene ●-Kompaktní křemenné prekoncentrační a atomizační zařízení ○-Modulární křemenné prekoncentrační a atomizační zařízení Δ-Modulární křemenné prekoncentrační a atomizační zařízení se safírovým přívodním ramenem



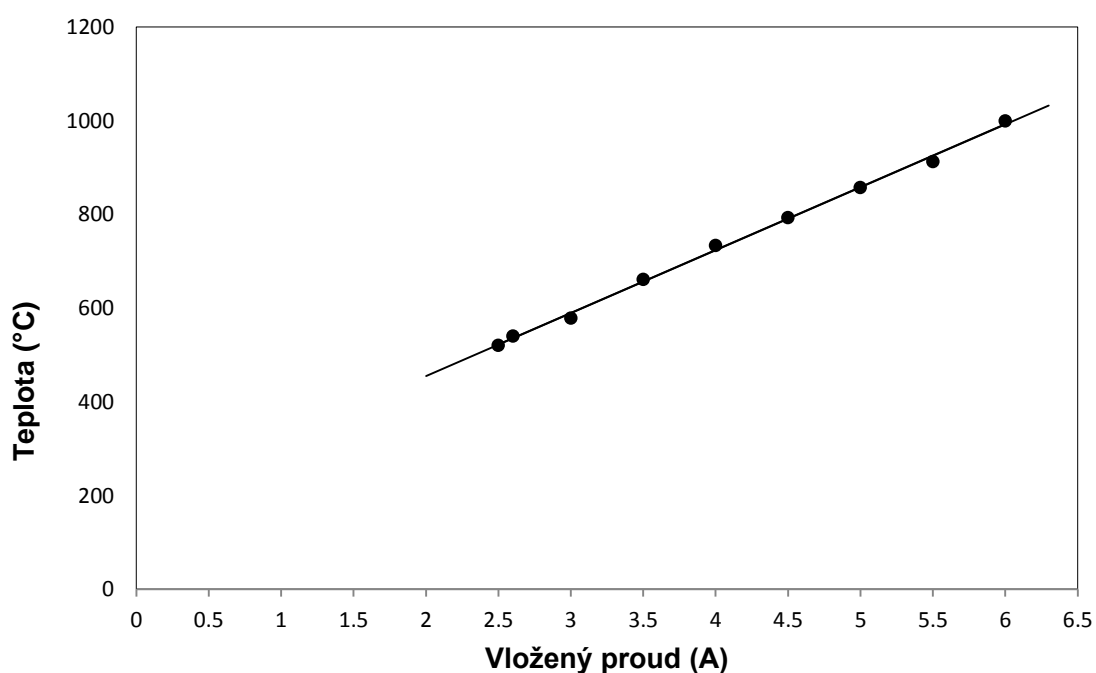
Obr. 6 Teplotní profily jednotlivých uspořádání prekoncentračních a atomizačních zařízení s vyhříváním přívodního ramene na teplotu kolem 600 °C (6 cm) ●-Kompaktní křemenné prekoncentrační a atomizační zařízení (608 °C) ○-Modulární křemenné prekoncentrační a atomizační zařízení (592 °C) Δ-Modulární křemenné prekoncentrační a atomizační zařízení se safírovým přívodním ramenem (578 °C)

Pro ilustraci je na Obr 7. znázorněna kalibrace pro modulární prekoncentrační a atomizační zařízení s křemenným přívodním ramenem, jež vykazuje lineární průběh. Kalibrace pro ostatní uspořádání mají velmi podobné lineární průběhy jak je patrné z Tab. 2.

Tab. 2. Kalibrace závislosti vkládaného proudu na teplotě v místě záchytu analytu: T_{komp} -teplota kompaktního uspořádání, T_{mod} -teplota modulárního upořádání, T_{saf} -teplota modulárního uspořádání se safírovým přívodním ramenem

I	T_{komp}	T_{mod}	T_{saf}
A	°C	°C	°C
2,5	520	520	511
2,6	540	540	530
3	608	578	592
3,5	686	661	655
4	763	734	733
4,5	835	793	808
5	902	857	878
5,5	953	912	937
6	1001	999	998

Veškeré teplotní hodnoty v tabulce jsou měřeny za ustáleného stavu, kdy teplotní hodnoty kolísají o maximálně $\pm 1,5$ °C.



Obr. 7 Graf teplotní kalibrace pro modulární uspořádání s křemenným přívodním ramenem (ve vzdálenosti 6cm od stěny optického ramene).

4.2 Bismut

4.2.1 Režim on-line atomizace

Nejprve byla funkčnost modulárního uspořádání s křemenným a safírovým přívodním ramenem testována s použitím bismutu jako modelového analytu. Byla provedena měření v režimu on-line atomizace a data porovnána s kompaktním uspořádáním křemenného prekoncentračního a atomizačního zařízení. Byl použit standard o koncentraci 1 ng ml^{-1} Bi, experimentální podmínky byly stejné pro všechna tři experimentální uspořádání. Byly nalezeny tyto hodnoty ploch píků:

- 1) kompaktní křemenné prekoncentrační a atomizační zařízení: $0,306 \pm 0,006 \text{ s}$
- 2) modulární zařízení s křemenným přívodním ramenem: $0,283 \pm 0,006 \text{ s}$
- 3) modulární zařízení se safírovým přívodním ramenem: $0,281 \pm 0,005 \text{ s}$

Z výsledků je patrné, že mezi jednotlivými uspořádáními aparatury nejsou výrazné rozdíly. Při interpretaci výsledků je třeba brát v úvahu fakt, že při experimentech v uspořádání aparatury (1) a (2) bylo sice použito přívodní rameno ze stejného materiálu (křemenné sklo), avšak byl použit jiný kus optického ramene. Z literatury je známo, že jednotlivé kusy optických ramen se mohou lišit v citlivosti až o 30 % [5]. Při experimentech v uspořádání (2) a (3) se jednalo o identický kus optického ramene.

Vzhledem k tomu, že signály naměřené v uspořádání (1) a (2) se od sebe významně neliší, lze výsledky interpretovat tak, že modulární uspořádání prekoncentračního a atomizačního zařízení je stejně dobře funkční jako modulární uspořádání. Zejména lze vyloučit jakékoli ztráty analytu v modulárním uspořádání způsobené netěsnostmi. Z porovnání výsledku v experimentálním uspořádání (2) a (3) lze zase usuzovat, že účinnost transportu analytu v safírovém a křemenném přívodním rameni se od sebe neliší.

4.2.2 Prekoncentrační režim

Optimální podmínky pro prekoncentraci bismutu v kompaktním křemenném uspořádání byly převzaty z předchozích prací prováděných v laboratoři [28]. Pro

modulární uspořádání s křemenným i safírovým přívodním ramenem byly prekoncentrační podmínky optimalizovány v rámci této práce, i když se vycházelo z předpokladu, že optimální prekoncentrační podmínky budou pravděpodobně podobné těm nalezeným dříve v kompaktním uspořádání [28]. Optimalizovanými parametry byly: teplota záchytu, teplota uvolnění a množství vodíku potřebné pro účinné uvolnění prekoncentrované formy bismutu. Optimální nalezené prekoncentrační podmínky i účinnost prekoncentrace bismutu v jednotlivých uspořádáních jsou shrnuty v tabulce 3. Účinnost prekoncentrace byla určena jako poměr signálů naměřených za jinak stejných experimentálních podmínek v prekoncentračním režimu a režimu přímého přenosu.

Tabulka 3. Porovnání dosažených výsledků prekoncentrace bismutu v různých experimentálních uspořádáních

Uspořádání	Kompaktní	Modulární	
Materiál přívodního ramene	Křemenné sklo	Křemenné sklo	Safír
Teplota záchytu (°C)	540	520	511
Teplota uvolnění (°C)	1001	948	945
FWHM (s)	0,40	0,50	0,48
Prekoncentrační účinnost (%)	94 ± 4	90 ± 3	88 ± 2

Z této tabulky je patrné, že optimální podmínky prekoncentrace jsou pro všechna tři studovaná uspořádání aparatury téměř totožná. Ani prekoncentrační účinnosti se od sebe významně neliší. Také opakovatelnost měření i profily signálů v prekoncentračním režimu charakterizované parametrem FWHM jsou srovnatelné pro všechna tři uspořádání aparatury. Bylo prokázáno, že v modulárním uspořádání s křemenným přívodním ramenem je dosaženo stejně dobrých výsledků jako v kompaktním uspořádání. Safírový povrch může být dobrou alternativou ke křemennému prekoncentračnímu povrchu. Tyto výsledky ukazují potenciál modulárního uspořádání aparatury, které umožňuje za cenu mírně komplikovanějšího uspořádání aparatury testovat prekoncentrační povrchy z různých materiálů. Výsledné účinnosti pro povrch z křemenného skla byly srovnatelné s dříve zjištěnou 100 % účinností prekoncentrace v kompaktním křemenném prekoncentračním a atomizačním zařízení [28], přičemž

účinnost prekoncentrace stanovená v této práci pro jednotlivá uspořádání se v průměru neliší o více než 10% od hodnoty nalezené v dříve publikované práci [28].

4.3 Arsen

4.3.1 Režim on-line atomizace

Během měření arsenu on-line atomizací bylo zjištěno, že v porovnání s kompaktním uspořádáním prokoncentračního a atomizačního zařízení poskytuje modulární uspořádání s křemenným i safírovým přívodním ramenem signály se srovnatelnými velikostmi ploch. Analyt byl transportován do blízkosti optické osy kapilárou, a tudíž byl minimalizován jeho styk s vnitřním povrchem přívodního ramene. Tento přístup byl zvolen z důvodu výrazných transportních ztrát analytu (viz kapitola 3.4.1) pozorovaných ve všech uspořádáních prokoncentračního a atomizačního zařízení včetně kompaktního křemenného designu. Bez zavedení této modifikace byly odchylky měření až 50% a nebylo možno docílit 3 shodných po sobě měřených replikátů. Získané výsledky slouží jako základ pro výpočet prekoncentračních účinností a jejich konkrétní hodnoty jsou uvedeny níže:

- 1) kompaktní křemenné prekoncentrační a atomizační zařízení: $0,216 \pm 87$ s
- 2) modulární zařízení s křemenným přívodním ramenem: $0,221 \pm 0,009$ s
- 3) modulární zařízení se safírovým přívodním ramenem: $0,223 \pm 0,009$ s

Pro režim přímého přenosu arsenu nelze vyvodit obdobné závěry o závažnosti transportních ztrát jako pro stanovení bismutu v bodě 4.2.1., jelikož použitím kapiláry jsou transportní ztráty eliminovány.

4.3.2 Prekoncentrační režim

Pro modulární uspořádání s křemenným i safírovým přívodním ramenem byly prekoncentrační podmínky optimalizovány v rámci této práce, i když se vycházelo z předpokladu, že optimální prekoncentrační podmínky budou pravděpodobně podobné těm nalezeným dříve v kompaktním uspořádání [29]. Během optimalizace nebylo možné docílit u žádného z uspořádání 50% nebo lepší prekoncentrační účinnost, jež byla dříve zjištěna v kompaktním křemenném prekoncentračním a atomizačním designu [29]. U kompaktního i modulárního designu prekoncentračního a atomizačního zařízení

s křemenným přívodním ramenem se maximální dosažená prekoncentrační účinnost pohybovala kolem 22%, avšak při použití safírového přívodního ramene bylo dosaženo účinnosti 40% jak je patrné z Tab. 4. Opakovatelnost měření i profily signálů z prekoncentračního režimu charakterizované parametrem FWHM jsou srovnatelné pro všechna tři uspořádání prekoncentračního a atomizačního zařízení (viz Tab. 4).

Tab. 4 Porovnání dosažených výsledků prekoncentrace arsenu v různých experimentálních uspořádáních

Uspořádání Materiál přívodního ramene	Kompaktní		Modulární
	Křemenné sklo	Křemenné sklo	Safir
Teplota záchytu (°C)	608	520	530
Teplota uvolnění (°C)	686	948	655
FWHM (s)	0,21	0,22	0,19
Prekoncentrační účinnost (%)	21 ± 3	22 ± 2	40 ± 2

Neočekávaně nízká prekoncentrační účinnost v kompaktním křemenném prekoncentračním a atomizačním zařízení oproti té dříve pozorované [29] je pravděpodobně zapříčiněna delší 10-ti sekundovou dobou čekání před vpuštěním vodíku pomocným kanálem v kroku uvolnění (viz kapitola 3.4.2). V předchozí práci [29] doba čekání činila jen 5 s. Interval 10 s byl v této práci zvolen, jelikož při kratších dobách byl výsledek vždy zkreslen (chvostující pík a posun základní linie) kvůli nespecifické absorpci zbytkového kyslíku [31]. Popsané problémy jasně ukazují nedostatky prekoncentrace na křemenném povrchu. Záchyt arsenu je nedokonalý, použití doby čekání a odstranění kyslíku sice řeší odstranění jeho interference, avšak na druhou stranu během této doby dochází k nekontrolovaným a špatně reprodukovatelným ztrátám arsenu jako analytu. Metoda prekoncentrace arsenu na křemenném povrchu není robustní vůči experimentálnímu parametru doba čekání. Proto byl testován safír jako alternativní prekoncentrační povrch.

Účinnost prekoncentrace arsenu při použití safírového přívodního ramene je podstatně vyšší než při použití křemenného prekoncentračního povrchu, což svědčí o větší afinitě arsenu k safírovému povrchu. Byť není ani se safírem zdaleka dosaženo kýžené 100% prekoncentrační účinnosti, tyto experimenty dokazují potenciál

modulárního uspořádání aparatury pro rychlé a jednoduché testování nových prekoncentračních povrchů. Ani safírový povrch však není tím ideálním pro prekoncentraci arsenu, neboť materiál neposkytující 100 % prekoncentrační účinnost analytu v sobě vždy nese riziko horší opakovatelnosti měření, výskytu paměťových efektů, apod. Navíc je při nižší prekoncentrační účinnosti samozřejmě dosahováno horších detekčních limitů při prekoncentraci než jakých by bylo možné dosáhnout, pokud by účinnost činila 100 %.

5. Závěr

Cílem této práce bylo testování nového modulárního typu multiatomizátoru, jehož konstrukce je vhodnější pro použití při výzkumu nových povrchů a přístupů k prekoncentraci. Funkčnost modulárního multiatomizátoru byla prověřena měřeními bismutu a arsenu jak v režimu s on-line atomizací, tak v režimu prekoncentrace. Také bylo otestováno nové přívodní rameno vyrobené ze safíru.

Měření teplotních profilů ukázala, že průběh teplotního gradientu je při použití stejného materiálu přívodního ramene totožný v kompaktním i modulárním uspořádání aparatury. Průběh teplotního gradientu může hrát při prekoncentraci významnou roli. Zejména je třeba se vyvarovat chladnějších míst mezi místem prekoncentrace a atomizace, neboť zde by na chladnějším povrchu mohlo docházet k nekontrolovaným ztrátám analytu. V safírovém přívodním rameni je průběh teplotního gradientu odlišný, což je způsobeno jeho vyšší tepelnou vodivostí než u křemenného skla. Proto dochází ke zkrácení zóny teplotního plata, jež je ideální pro prekoncentraci, z 1,5 cm na cca 1 cm. Tato měření ukazují nutnost pečlivé charakterizace průběhu teplotních gradientů v každém nově testovaném materiálu. Délka zóny s podmínkami ideálními pro prekoncentraci není jediným parametrem ovlivňujícím prekoncentrační účinnost. Dalším je například i afinita povrchu prekoncentračního materiálu k analytu. Ačkoli je tedy oblast s optimálními podmínkami zachytu v safírovém přívodním rameni kratší než v tom z křemenného skla, lepší prekoncentrační účinnost pro arsen byla pozorována na safírovém povrchu, což je pravděpodobně způsobeno právě větší afinitou safírového povrchu. Problémovou vlastností safírového ramena je především jeho vyšší teplotní roztažnost [32] oproti křemennému sklu, což klade vyšší nároky na přesnost konstrukce aparatury. Pokud je napojení modulárního přívodního ramene k optickému rameni příliš těsné, může dojít při zahřátí aparatury k tomu, že objemová změna safírového přívodního ramene způsobí prasknutí křemenného skla v místě napojení, což se během experimentální práce v jednom případě stalo. Oproti tomu, pokud by bylo napojení přívodního a optického ramene příliš volné, hrozí riziko ztrát analytu v místě netěsnosti. Výhodou safírového povrchu oproti křemennému sklu je větší chemická odolnost safíru i jeho odolnost do vyšších teplot.

Při porovnání účinnosti prekoncentrace bismutu nebyly zjištěny žádné signifikantní rozdíly mezi jednotlivými uspořádáními aparatury. Účinnosti prekoncentrace pro jednotlivá uspořádání byly: 94 ± 4 % pro kompaktní design z křemenného skla, 90 ± 3 % pro modulární design s přívodním ramenem z křemenného skla a 88 ± 2 % při použití safírového přívodního ramene v modulárním uspořádání. Zjištěná účinnost prekoncentrace bismutu je v dobré shodě s předchozími výsledky dosaženými v kompaktním křemenném uspořádání aparatury [28]. Zároveň nové výsledky pro modulární design získané v rámci této práce potvrzují, že modulární design lze úspěšně použít pro prekoncentraci v přívodním rameni. I další charakteristiky prekoncentračního režimu, jako je např. profil píku charakterizovaný parametrem FWHM, jsou shodné pro všechna testovaná uspořádání aparatury.

Při porovnání účinnosti prekoncentrace arsenu byla nalezena stejná účinnost v kompaktním a modulárním křemenném uspořádání a to 21 ± 3 % v kompaktním, resp. 22 ± 2 % v modulárním uspořádání. Tato účinnost je výrazně nižší, asi poloviční v porovnání s dříve popsanou prekoncentrační účinností v kompaktním křemenném zařízení [29]. Možnou příčinou nižší prekoncentrační účinnosti může být delší doba prodlevy použitá pro důkladné odstranění kyslíku z optické osy mezi krokem záchytu a uvolnění za účelem eliminace jeho nespecifické absorpce, jak je podrobně diskutováno v kapitole 4.3.2. Uvedená pozorování i špatná opakovatelnost měření svědčí o tom, že prekoncentrace arsenu na křemenném povrchu je málo robustní, což je diskutováno i v práci [29]. Drobné změny v experimentálních podmínkách či konstrukci aparatury vedou k výrazné změně prekoncentrační účinnosti, což není pro rutinní použití metody žádoucí. Tyto komplikace potvrzené i v rámci této práce byly hlavním podnětem pro hledání jiného prekoncentračního povrchu pro arsen a konstrukci modulárního uspořádání prekoncentračního a atomizačního zařízení.

S použitím přívodního ramene ze safíru bylo dosaženo prekoncentrační účinnosti pro arsen až 40 ± 2 %. Účinnost prekoncentrace arsenu při použití safírového přívodního ramene je podstatně vyšší než při použití křemenného prekoncentračního povrchu, což svědčí o větší afinitě arsenu k safírovému povrchu. Ani safírový povrch však není tím ideálním pro prekoncentraci arsenu, neboť materiál neposkytující 100 % prekoncentrační účinnost analytu v sobě vždy nese riziko horší opakovatelnosti měření, výskytu paměťových efektů, apod. Navíc je při nižší prekoncentrační účinnosti

samozřejmě dosahováno horších detekčních limitů při prekoncentraci než jakých by bylo možné dosáhnout, pokud by účinnost činila 100 %.

Modulární uspořádání prekoncentračního a atomizačního zařízení se prokázalo jako plnohodnotně použitelná náhrada kompaktního uspořádání, jak pro režim přímého přenosu, tak i za účelem prekoncentrace. Navíc výhodou modulárního uspořádání je snadnější testování nových materiálů pro prekoncentraci v přírodním rameni. Testovaný safírový povrch při prekoncentraci arsenu vykazoval větší afinitu k analytu, avšak prekoncentrace beze ztrát analytu nebylo možné dosáhnout. V budoucnu lze však modulární prekoncentrační a atomizační zařízení využít k testování dalších prekoncentračních materiálů vhodných pro záchyt a uvolnění arsenu pro jeho stanovení na ultrastopových úrovních.

Seznam použité literatury:

1. **Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.** *Chemistry of the Elements*. Second Edition. Boston : Butterworth-Heinemann, 1997.
2. **Fowler, B. A.; Sexton, M. J.** *Handbook on toxicology of metals*. 3rd Edition. 2007. p. 433-443.
3. **Florea, A. M.; Büsselberg, D.** Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds. *BioMetals* 19. 2006, p. 419-427.
4. **Smith H. A.; Lingas O. E.; Rahman M.** Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization* 78. 2000, p. 1093-1103.
5. **Dědina, J.; Tsalev, Dimiter L.** *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Chichester : Wiley, 1995.
6. **Kratzer, J.** Ultratrace determination of lead by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry: Optimization of plumbane generation and analyte preconcentration in a quartz trap-and-atomizer device. *Spectrochimica Acta Part B* 71-72. 2012, p. 40-47.
7. **Dědina, J.** Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy. [ed.] R. A. Meyers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester : John Wiley & Sons, 2010, p. 1-39.
8. **Arbab-Zavar M.H.; Chamsaz M.; Youssefi A.; Aliakbari M.** Electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry for determination of cadmium. *Analytica Chimica Acta* 127. 2005, p. 126-132.
9. **Pohl P.; Prusisz B.** Chemical vapor generation of noble metals for analytical spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 388. 2007, p. 753–762.
10. **Arslan, Y.; Matousek, T.; Kratzer, J.; Musil, S.; Benada, O.; Vobecky, M.; Ataman, O. Y.; Dedina, J.;** Gold volatile compound generation: optimization, efficiency and characterization of the generated form. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26. 2011, p. 828-837.
11. **Feng, Y. L.; Sturgeon, R. E.; Lam, J. W.; D'Ulivo, A.** Insights into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20. 2005, p. 255-265.

12. **Musil, S.; Kratzer, J.; Vobecky, M.; Hovorka, J.; Benada, O.; Matousek, T. .** Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64. 2009, p. 1240-1247.
13. **Dědina, J.** Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B* 62. 2007, p. 846-872.
14. **Dědina, J.; Matoušek, T.** Multiple microflame - a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15. 2000, p. 301-304.
15. **Matoušek, T.; Dědina, J.; Selecká, A.** Multiple microflame quartz tube atomizer- further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 57. 2002, p. 451-462.
16. **Řezáčová, O.; Dědina, J.** Modular L-design of hydride atomizers for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 64. 2009, p. 717-720.
17. **Musil, S.; Dědina J.** A sapphire tube atomizer for on-line atomization and in-situ collection of bismutine for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28. 2013, p. 593-600.
18. **Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo, J. R.** Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388. 2007, p. 743-751.
19. **Hraníček, J.; Červený, V.; Rychlovský, P.** Miniaturizace elektrolytických průtokových cel pro elektrochemické generování těkavých sloučenin v metodě AAS. *Chemické Listy* 102. 2008, p. 200-204.
20. **Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.** Photochemical alkylation of inorganic arsenic : Part 1. Identification of volatile arsenic species. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20. 2005, p. 702-708.
21. **He, Y.; Hou X.; Zheng, C.; Sturgeon, R. E.** Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388. 2007, p. 769-774.
22. **D'Ulivo, A.** Chemical vapor generation by tetrahydroborate(III) and other borane complexes in aqueous media A critical discussion of fundamental processes and

mechanisms involved in reagent decomposition and hydride formation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59. 2004, p. 793-825.

23. **D'Ulivo, A.; Onor, M.; Pitzalis, E.** Role of Hydroboron Intermediates in the Mechanism of Chemical Vapor Generation in Strongly Acidic Media. *Analytical Chemistry* 76. 2004, p. 6342-6352.

24. **Anthemidis, A. N. ; Kalogiouri, N.P.** Advances in On-Line Hydride Generation Atomic Spectrometric Determination of Arsenic. *Analytical Letters* 46. 2013, p. 1672–1704.

25. **Ataman O.Y.** Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at ng/L level. *Spectrochimica Acta Part B* 63 . 2008, p. 825-834.

26. **Dočekal, B.; Gücer, S.; Selecká, A.** Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices: part1. Investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a molybdenum foil strip. *Spectrochimica Acta Part B* 59. 2004, p. 487-495.

27. **Dočekal, B.** Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices: Part2 Investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a surface and in a cavity of a graphite rod. *Spectrochimica Acta Part B* 59 . 2004, p. 497-503.

28. **Kratzer, J.; Dědina J.** Stibine and bismutine trapping in quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 63. 2008, p. 843-849.

29. **Kratzer, J.; Dědina, J.** Arsine and selenium hydride trapping in a novel quartz device for atomic-absorption spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388. 2007, p. 793-800.

30. **Pruša L.** Stopové stanovení cínu metodou HG-AAS s prekoncentrací v křemenném atomizátoru: Optimalizace a analytická aplikace. *Diplomová práce.* Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, 2013.

31. **Kratzer J.; Dočekal B.; Heitmann U.; Dědina J.** Spectral interferences of oxygen and water molecules in hydride generation atomic absorption spectrometry with quartz atomizers: Comparison of preconcentration and on-line atomization modes for As and Se determination. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26. 2011, p. 2230–2237.

32. *Crytur.* [Online] CRYTUR, spol. s r.o.Turnov. [Citace: 29. 8 2013.]

http://www.crytur.cz/pages/44/___Material.

33. *Heraeus Quartzglas*. [Online] Heraeus Holding GmbH. [Citace: 29. 8 2013.]
http://heraeus-quartzglas.com/en/quartzglas/thermalproperties/Thermal_properties.aspx.