

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Jana Smolejová

STUDIUM INTERFERENCÍ PŘI STANOVENÍ ARSENU POMOCÍ  
UV-FOTOCHEMICKÉHO GENEROVÁNÍ JEHO TĚKAVÝCH SPECIÍ  
S AAS DETEKCÍ

Interference Study by Arsenic Determination Using UV-photochemical  
Generation of Its Volatile Species with AAS Detection

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Václav Červený, Ph.D.

Praha 2015

## Prohlášení

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

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

V Praze dne 27. května 2015.

## Poděkování

Tímto bych chtěla poděkovat svému školiteli RNDr. Václavu Červenému, Ph.D. za vedení práce po odborné stránce, za jeho čas, cenné rady a připomínky.

Dále děkuji své rodině a všem, kteří usnadnili vznik této práce.

## Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá vlivy interferentů na UV-fotochemické generování těkavých sloučenin arsenu s AAS detekcí a hledáním vhodného reakčního modifikátoru, který by zvýšil citlivost stanovení arsenu. Zkoumané interferenty lze rozdělit do 3 skupin. Mezi negativní interferenty se řadí nikelnaté ionty, měďnaté ionty, chloridové ionty a merkaptoethanol. Mezi minimálně interferující látky patří kyselina dusičná, železité ionty, ethanol, síranové ionty, oxid titaničitý a L-cystein. Signál zvyšovaly přítomné kobaltnaté ionty, acetonitril, triethanolamin, seleničitanové ionty a bismutité ionty; tuto skupinu lze za určitých okolností nazvat pozitivními interferenty. Bismutité ionty o koncentraci  $10 \text{ mg l}^{-1}$  zvýšily hodnotu absorbance velmi výrazným způsobem. Tohoto vlivu bylo využito při měření kalibrační závislosti s  $\text{Bi}^{3+}$  jako reakčním modifikátorem. Byly zjištěny základní charakteristiky této metody s reakčním modifikátorem, a to mez detekce  $18 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ , mez stanovitelnosti  $60 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ , citlivost  $1,144 \cdot 10^{-3} \text{ l } \mu\text{g}^{-1}$ , opakovatelnost 4,5 % (relativní směrodatná odchylka) a lineární rozsah  $60 - 500 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ . Při použití vybraného reakčního modifikátoru bylo dosaženo zvýšení citlivosti téměř jedenáctkrát.

## Klíčová slova

Arsen, UV-fotochemické generování těkavých sloučenin, atomová absorpční spektrometrie, průtoková injekční analýza, interferenční studie

## Abstract

This thesis deals with the interference study of the UV-photochemical generation of arsenic volatile species with AAS detection and it searches for a suitable reaction modifier, which would improve sensitivity of the As determination. Interferences were classified into 3 groups according to their influence on the As UV-photochemical volatile species generation.  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  and merkaptoethanol belong among the negative interferences.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , ethanol,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{TiO}_2$  and L-cysteine belong among the low-level interferences.  $\text{Co}^{2+}$ , acetonitrile, triethanolamine, selenite and  $\text{Bi}^{3+}$  belong to a group, which increases the absorbance of arsenic and could, therefore, be called positive interferences. Concentration of  $10 \text{ mg l}^{-1}$  of  $\text{Bi}^{3+}$  significantly increases the level of absorbance of arsenic. This effect was utilized during measurement of calibration dependence and  $\text{Bi}^{3+}$  ions were used as the reaction modifier. The figures of merit of this method with reaction modifier were obtained. Limit of detection was  $18 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ , limit of quantification was  $60 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ , sensitivity was  $1.144 \cdot 10^{-3} \text{ l } \mu\text{g}^{-1}$ , repeatability was 4.5 % (relative standard deviation) a linear range was  $60 - 500 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ . We achieved eleven times better absorbance by using this reaction modifier compared to UV-photochemical volatile species generation of As without using any reaction modifier.

## Key words

Arsenic, UV-photochemical generation of volatile species, atomic absorption spectrometry, flow injection analysis, interference study

# Obsah

Seznam zkratk a symbolů.....	7
1. Úvod.....	8
1.1. Cíl bakalářské práce.....	8
2. Teoretická část.....	9
2.1. Arsen, jeho vlastnosti a sloučeniny významné pro UV-fotochemické generování.....	9
2.2. Výskyt arsenu.....	9
2.3. Metabolismus arsenu.....	11
2.4. Toxicita arsenu.....	11
2.5. Atomová absorpční spektrometrie.....	12
2.6. UV-fotochemické generování těkavých sloučenin arsenu.....	13
3. Experimentální část.....	15
3.1. Použité chemikálie.....	15
3.2. Instrumentace.....	15
3.2.1. Spektrometr a jeho příslušenství.....	15
3.2.2. Součásti aparatury.....	16
4. Výsledky a diskuze.....	17
4.1. Ověření optimalizace pracovních podmínek.....	17
4.1.1. Optimalizace průtoku nosného plynu zavedeného před šesticestný ventil.....	17
4.1.2. Optimalizace celkového průtoku nosného plynu Argonu.....	19
4.1.3. Optimalizace průtokové rychlosti vodíku.....	20
4.1.4. Optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí v nosném roztoku.....	21
4.1.5. Souhrn optimálních podmínek.....	22
4.2. Kalibrace.....	22
4.3. Interferenty.....	23
4.3.1. Kyselina dusičná.....	24
4.3.2. Železité ionty.....	25
4.3.3. Nikelnaté ionty.....	26
4.3.4. Kobaltnaté ionty.....	26
4.3.5. Měďnaté ionty.....	27
4.3.6. Chloridové ionty.....	28
4.3.7. Síranové ionty.....	30
4.3.8. Ethanol.....	31
4.3.9. Merkaptoethanol.....	32
4.3.10. Triethanolamin.....	34
4.3.11. Acetonitril.....	34
4.3.12. Oxid titaničitý.....	35
4.3.13. L-cystein.....	36
4.3.14. Seleničitanové ionty.....	37
4.3.15. Bismutité ionty.....	38
4.4. Kalibrační závislost měřená po modifikaci aparatury bismutitými ionty.....	40
4.5. Porovnání UV-fotochemického generování těkavých sloučenin arsenu s a bez modifikace aparatury bismutitými ionty.....	41
5. Závěr.....	43
6. Literatura.....	46

## Seznam zkratek a symbolů

$A$	Absorbance
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
$c$	Koncentrace
$c_{HCOOH}$	Koncentrace kyseliny mravenčí v nosném roztoku
DMA	Dimethylarsenitá/-ičná kyselina
$h$	Planckova konstanta
$iAs^{III}$	Anorganický trojmocný arsen
$iAs^V$	Anorganický pětímocný arsen
$ID$	Vnitřní průměr
$l$	Tloušťka absorbujícího prostředí
$L$	Délka reakční cívky
LDR	Lineární dynamický rozsah
LOD	Mez detekce
LOQ	Mez stanovitelnosti
MMA	Monomethylarsenitá/-ičná kyselina
$N$	Počet částic
PTFE	Polytetrafluorethylen (Teflon®)
RSD	Relativní směrodatná odchylka
$t$	Teplota
UV	Ultrafialové záření
$v_{Ar}$	Průtoková rychlost argonu
$V_{DS}$	Objem dávkovací smyčky
$v_{H_2}$	Průtoková rychlost vodíku
$v_{HCOOH}$	Průtoková rychlost roztoku kyseliny mravenčí
$\Phi$	Zářivý tok po absorpci
$\Phi_0$	Nezeslabený zářivý tok vystupující z výbojky
$\chi$	Monochromatický absorpční koeficient
$\lambda$	Vlnová délka
$\nu$	Frekvence
$\odot$	Roztok

## 1. ÚVOD

Tato bakalářská práce navazuje na předchozí práci Anny Vlčkové zabývající se optimalizací podmínek UV-fotochemického generování těkavých sloučenin arsenu. Doplnjuje tak mozaiku závěrečných prací věnovaných UV-fotochemickému generování těkavých sloučenin pro analytické účely.

### 1.1 Cíl bakalářské práce

Cílem této bakalářské práce bylo zmapovat účinky různých látek (interferentů) přidávaných do modelového vzorku na citlivost stanovení arsenu pomocí UV-fotochemického generování jeho těkavých sloučenin s detekcí atomovým absorpčním spektrometrem. V rámci tohoto úkolu bylo cílem najít vhodný reakční modifikátor, který by výrazným způsobem zvýšil citlivost stanovení arsenu touto metodou v režimu průtokové injekční analýzy.



## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1 Arsen, jeho vlastnosti a sloučeniny významné pro UV-fotochemické generování

Slovo arsen pochází z původně perského pojmenování pro auripigment (sulfid arsenitý) az-zarnīkh, což v překladu znamená žlutý nerost.<sup>1</sup> Arsen byl poprvé izolován Albertem Magnem ve 13. století zahříváním auripigmentu s mýdlem. V periodické soustavě prvků se arsen řadí do páté skupiny, což vyplývá z jeho elektronové konfigurace  $[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^3$ . Ve sloučeninách se vyskytuje s oxidačním číslem  $-III$ ,  $+III$  a  $+V$ .<sup>2</sup> Tvoří jeden stabilní izotop s nukleonovým číslem 75. Vyskytuje se ve 3 alotropických modifikacích a patří mezi polokovy. Používá se jako přísada do slitin pro zvýšení tvrdosti, jako čisticí a bělidlo ve sklářství a na výrobu polovodičů.<sup>1</sup> Jeho sloučeniny se dále používají hlavně v zemědělství jako insekticidy a herbicidy, jako vysoušeč bavlny, k ochraně dřeva a také jako přísady do krmiv. Dříve se sloučeniny arsenu využívaly v medicíně, známý je Fowlerův roztok (arsenitan draselný), Donovanův roztok (jodid arsenitý a jodid rtuťnatý) nebo Salvarsan.

Oxid arsenitý, jinak nazývaný arsenik, otrušík nebo utrejch, je bílá krystalická látka obvykle ve formě prášku.<sup>3</sup> Špatně se rozpouští ve vodě, jeho rozpustnost je při 25 °C 2,1 g na 100 g vody. Dobře se rozpouští v zásaditém prostředí. Jeho roztok má nasládlou kovovou chuť. Je značně jedovatý, smrtelná dávka je asi 70 – 180 mg. Dlouhodobě si na něj lze vytvořit návyk a přežít i vyšší dávky.

Arsan je bezbarvý plyn zapáchající po česneku. Je značně jedovatý, akutní otrava se objevuje až po několikahodinovém období latence. Způsobuje hemolýzu krve, edém plic a selhání srdce.<sup>2</sup> Může se nacházet v technickém acetylenu.

### 2.2 Výskyt arsenu

Arsen je, co do zastoupení, dvacátým nejčastějším prvkem v zemské kůře, čtrnáctým v mořské vodě a dvanáctým v lidském těle.<sup>4</sup>

Terestrický obsah arsenu se pohybuje okolo 1,5 – 3  $\mu\text{g g}^{-1}$ , dále je také koncentrován v některých mořských redukujících sedimentech, a to až do koncentrace 3 000  $\mu\text{g g}^{-1}$ .

Vyskytuje se jako součást více než dvou set minerálů, často doprovází chalkogeny, hlavně pyrit, galenit, chalkopyrit a sfalerit.<sup>5</sup> Nejčastějším jeho minerálem je arsenopyrit. Obsah arsenu v půdě velmi závisí na geografickém regionu. Vyskytuje se hlavně v anorganické formě, v aerobních podmínkách jako arseničnan, v anaerobních jako arsenitan. Několik různých druhů mikroorganismů může v oxidačních podmínkách produkovat těkavou monomethylarseničnou kyselinu (MMA) a dimethylarseničnou kyselinu (DMA),<sup>6</sup> které jsou toxické a kumulují se v živých organismech, v redukčních podmínkách jsou zase produkovány těkavé methylarsany.

V přírodních neznečištěných vodách je koncentrace arsenu malá, sladká voda obsahuje 1 – 10  $\mu\text{g l}^{-1}$  arsenu, mořská voda 1 – 8  $\mu\text{g l}^{-1}$  arsenu.<sup>5</sup>

V mírně zásadité vodě je poměr  $i\text{As}^{\text{V}}$  ku  $i\text{As}^{\text{III}}$  od 0,1:1 do 10:1, ačkoliv termodynamický předpoklad je  $10^{26}:1$ .<sup>[cit.7]</sup> Tato odchylka od předpokladu je částečně způsobena redukčními reakcemi organismů žijících v mořích. V mořské vodě se taktéž nacházejí organické sloučeniny arsenu jako tetramethylarsonium, arsenocholin, arsenobetain, arsenocukry a lipidy obsahující arsen. Obsah sloučenin arsenu ve vodách je nízký, protože větší část těchto sloučenin se sorbuje na částice nacházející se ve vodě.

Podzemní vody obvykle neobsahují methylované sloučeniny arsenu, ve stojatých nadzemních vodách je již lze nalézt. Podle limitu Světové zdravotnické organizace je povolená koncentrace arsenu v pitné vodě 10  $\mu\text{g l}^{-1}$ .<sup>[cit.8]</sup>

Ve vzduchu se vyskytují hlavně anorganické arsenitany a arseničnany, které jsou převážně adsorbované na prachové částice. Běžná koncentrace těchto sloučenin je ve vzduchu velmi nízká a pohybuje se od 0,4 do 30  $\text{ng m}^{-3}$ .<sup>[cit.9]</sup> V USA je denně běžná populace vystavena 40 – 90  $\text{ng}$  arsenu.

Arsen se také vyskytuje v živých organismech, ve kterých se kumuluje. Jeho obsah v rostlinách závisí na množství, kterému jsou vystaveny, a pohybuje se od 0,01 do 5  $\mu\text{g g}^{-1}$  živé váhy.<sup>10</sup> V bezobratlých mořských živočiších lze nalézt 0,005 – 0,3  $\mu\text{g g}^{-1}$  arsenu a ve sladkovodních rybách od 0,54  $\mu\text{g g}^{-1}$  živé váhy. U savců se arsen kumuluje hlavně v ektodermických tkáních.

Lidské tělo obsahuje 3 – 4  $\text{mg}$  arsenu, s věkem toto číslo může stoupat.<sup>8</sup> Anorganický arsen má tendenci ke kumulování se ve tkáních bohatých na keratin jako jsou vlasy a nehty. Běžná koncentrace arsenu ve vlasech je 0,08 – 0,25  $\mu\text{g g}^{-1}$ , hodnoty vyšší než 1  $\mu\text{g g}^{-1}$  ukazují na nadbytek arsenu a otravu.<sup>2</sup> Nehty běžně obsahují okolo 0,34  $\mu\text{g g}^{-1}$

arsenu, při akutní polyneuritidě způsobené otravou arsenem byl obsah arsenu až  $130 \mu\text{g g}^{-1}$ . Celkový denní obsah arsenu v moči se pohybuje okolo  $5 - 40 \mu\text{g}$ , při akutních otravách to může být až  $100 \mu\text{g}$  denně. Organické sloučeniny arsenu jsou rychleji vylučovány než anorganické.

### 2.3 Metabolismus arsenu

Arsen do lidského těla vstupuje hlavně inhalační nebo orální cestou, je ovšem schopen také projít placentou.<sup>8</sup> Jeho biodostupnost závisí na matrici, ve které se nachází. Do tkání je distribuován v závislosti na jejich prokrvení, objemu, difúzním koeficientu, membránových vlastnostech a afinitě. Osud vstřebraného arsenu v organismu závisí na oxidačních a redukčních reakcích mezi  $\text{iAs}^{\text{V}}$  a  $\text{iAs}^{\text{III}}$  v plazmě a následných methylačních reakcích v játrech. Arseničnany jsou redukovány na arsenitany, které jsou poté částečně methylovány v játrech pomocí arsenitmethyltransferasy v přítomnosti S-adenosylmethioninu jako donoru methylových skupin a glutathionu jako kofaktoru. Proces methylace je limitován množstvím arsenu okolo  $0,2 - 1 \mu\text{g g}^{-1}$ .<sup>[cit.<sup>11</sup>]</sup> Za normálních podmínek, kdy člověk není vystaven zvýšené expozici anorganického arsenu, se v moči nachází 20 % anorganického arsenu, 20 % MMA a 60 % DMA.<sup>12</sup> Studie s radioaktivně značeným arsenem ( $^{74}\text{As}$ ) ukazují, že 38 % dávky je vyloučeno močí během 48 hodin a 58 % celkové dávky během 5 dnů.<sup>13</sup> Je odhadováno, že se močí vylučuje 60 – 70 % denní dávky anorganického arsenu. Arsen je kromě moči vylučován taktéž dalšími cestami, jako potem, kůží, vlasy, nehty nebo mateřským mlékem, tyto způsoby exkrece jsou ovšem minoritní.

### 2.4 Toxicita arsenu

Míra toxicity arsenu nejvíce záleží na jeho chemické formě a oxidačním stavu.<sup>2</sup> Rozpustné anorganické sloučeniny jsou pro lidský organismus více toxické než organické, anorganický trojmocný arsen je toxičtější než pětímocný. Ovšem

biotransformací těchto sloučenin pomocí methylace mohou vzniknout mnohem toxičtější látky. Například pro Changovy hepatocyty je MMA 26krát toxičtější než arsenitany.<sup>14</sup>

MMA a DMA způsobují zvýšenou proliferaci, jsou genotoxické a cytotoxické pro mnoho typů buněk.<sup>15</sup>

Anorganický trojmocný arsen inhibuje některé enzymy citrátového cyklu tím, že se váže na jejich –SH a –OH skupiny.<sup>2</sup> Tato inhibice způsobuje inaktivaci syntézy ATP. Pětivazný anorganický arsen kompetuje s fosfátem a tím inhibuje oxidativní fosforylaci a také způsobuje vznik glukosa-6-arsenátu. Může se také začlenit do DNA místo fosfátu a tím zastavit její opravné mechanismy.

Chronická expozice arsenu vede k mnoha zdravotním potížím jako například k ložiskám šedě zbarvené pokožky, bílým proužkům na nehtech, vysokému krevnímu tlaku, srdeční ischemii, dilataci periferních cév, obrně, úbytku váhy.

Akutní otrava arsenem se vyznačuje nevolností, zvracením, krvavým průjmem a cyanosou.

## 2.5 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie je objektivní analytická metoda využívající interakci atomů s elektromagnetickým zářením. Každý atom je schopen absorbovat záření o určité energii.<sup>16</sup> Tato energie odpovídá energii nutné k excitaci valenčního elektronu ze základního do vyššího energetického stavu. Elektron se poté vrací zpět do základního stavu, přičemž přebytečnou energii vyzáří formou kinetické energie nebo zářivým přechodem způsobující fluorescenci.

Atomovou absorpční spektrometrií nelze běžně měřit více prvků současně, protože pomocí výbojky s dutou katodou je emitováno elektromagnetické záření, jehož čárové spektrum je typické pro jeden daný prvek, a které je poté pouze atomy onoho prvku absorbováno. Pro arsen to je záření o vlnové délce 193,7 nm. Pomocí detektoru je poté sledován pokles intenzity původního emitovaného záření. Pro úspěšnou absorpci je nutno převést molekuly na volné atomy v základním stavu. Poměr počtu atomů v základním stavu oproti počtu atomů excitovaných nebo ionizovaných je významně posunut k vyššímu počtu atomů v základním stavu, které jsou schopny absorbovat záření, a díky

tomu může být toto množství ztotožněno s analytickou koncentrací daného prvku.<sup>17</sup> Pro počet volných atomů  $N$  v základním energetickém stavu v jednotce objemu absorbujícího plynu platí Lambertův-Beerův zákon ve tvaru:

$$\phi = \phi_0 e^{-\chi l N} \quad (1)$$

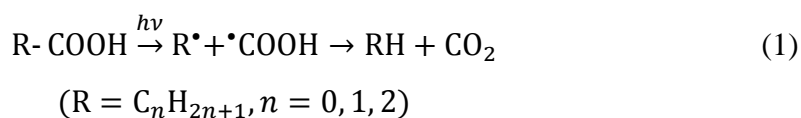
kde  $\Phi$  je tok elektromagnetického záření vhodné vlnové délky zeslabený absorpcí atomy stanovovaného prvku,  $\Phi_0$  je původní nezeslabený zářivý tok vystupující z výbojky,  $\chi$  je monochromatický absorpční koeficient pro daný přechod a  $l$  je tloušťka absorbujícího prostředí. Existuje několik způsobů atomizace – plamenová atomizace, elektrotermická atomizace a atomizace generovaných těkavých sloučenin (např. hydridů).<sup>18</sup>

Generování těkavých sloučenin je technika zavádění vzorku, která je klíčová pro prvkově selektivní detektory, jako jsou např. atomový absorpční nebo fluorescenční spektrometr, protože zvyšuje citlivost stanovení sledovaného prvku, eliminuje interference při atomizaci díky oddělení plynných produktů od kapalné matrice a rovněž snižuje energetické požadavky na atomizaci. Nevýhodou tohoto přístupu je omezení pouze na prvky tvořící těkavé sloučeniny (popř. páry).

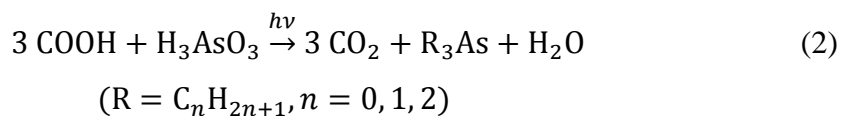
Existuje několik způsobů generování těkavých sloučenin: tradiční chemické, elektrochemické a UV-fotochemické. Detailní rešerši tohoto tématu se věnuje bakalářská práce Anny Vlčkové, na kterou tato bakalářská práce navazuje. Z tohoto důvodu bude v této práci zmíněno pouze UV-fotochemické generování těkavých sloučenin.

## 2.6 UV-fotochemické generování těkavých sloučenin arsenu

Jednou z možností, kterou lze generovat těkavé sloučeniny arsenu, je UV-fotochemické generování.<sup>19,20</sup> Tato metoda je založena na anaerobním fotolytickém rozkladu organických kyselin s nízkou molekulovou hmotností na uhlovodíky, jejich radikály a  $\text{CO}_2$ , který je popsán rovnicí (1).<sup>21</sup>



Uhlovodíkové radikály jsou poté vychytávány trojmocným arsenem za vzniku stabilních alkylovaných sloučenin, jak je uvedeno v rovnici (2).



Pro samovolné uvolnění generovaných sloučenin sledovaného prvku z roztoku je třeba, aby vznikající produkty byly dostatečně těkavé. Takové sloučeniny vznikají fotolýzou roztoků kyselin mravenčí, octové a propionové.<sup>22</sup>

Použití kyseliny mravenčí pro UV-fotochemické generování těkavých sloučenin arsenu s AAS detekcí se jeví jako nejvhodnější, protože ačkoliv je intenzita signálu menší než při použití octové a propionové kyseliny, po 20 sekundách se objevuje ostrý pík a celá reakce proběhne do 40 sekund.<sup>21</sup> To je pro on-line analýzu vhodnější, než pík, který vzniká při použití kyseliny octové, kde jsou těkavé sloučeniny detegovány až po 60 sekundách a celá reakce trvá více než 40 minut.

Ukázalo se, že složení těkavých sloučenin vznikajících UV-fotochemickým generováním je závislé na druhu kyseliny poskytující radikály. Pomocí kyseliny mravenčí lze produkovat nejtěkavější sloučeniny (hydridy, např. arsan), avšak malá hodnota odezvy oproti jiným prvkům (selen) naznačuje, že pouze malá frakce trojmocného arsenu je přeměněna na tyto sloučeniny.

Častým způsobem, jak dosáhnout vyšší účinnosti generování těkavých sloučenin, je použití reakčního modifikátoru. V případě UV-fotochemického generování je hojně využíván oxid titaničitý v nanokrystalické podobě, který se chová jako fotokatalyzátor. Absorbováním UV záření dochází k excitaci elektronů a následné tvorbě oxidových a hydroxidových radikálů, které štěpí vazby v organických sloučeninách. Tento efekt lze úspěšně aplikovat při UV-fotochemickém generování těkavých sloučenin selenu, kde fotokatalytické schopnosti oxidu titaničitého významným způsobem snižují mez detekce.<sup>23</sup> V souvislosti s arsenem se dále v literatuře uvádí, že lze na povrchu  $\text{TiO}_2$  s úspěchem adsorbovat jak arsenitanové ionty při pH 9, tak i arseničnanové ionty při pH 3.<sup>24</sup> Dále bylo publikováno, že lze oxidovat trojmocný arsen na pětimocný pomocí oxidu titaničitého, huminových kyselin a železitých iontů.<sup>25</sup> Oba posledně zmíněné procesy jsou pro on-line analýzu nežádoucí.

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Použité chemikálie

Zásobní roztok  $\text{As}^{\text{III}}$  byl připraven přesným navážením pevného  $\text{As}_2\text{O}_3$  ( $> 99,5 \%$ , Sigma-Aldrich, USA), rozpuštěn v mírně zásaditém prostředí (pevný KOH –  $89,0 \%$ , Lach-Ner, ČR) a doplněn deionizovanou vodou po rysku.

Zásobní roztok  $0,75 \text{ mol dm}^{-3}$  HCOOH ( $\geq 98\%$ , Sigma-Aldrich, USA) byl připravován vždy čerstvý.

Roztoky interferentů byly připravovány ze standardních roztoků  $\text{Fe}^{3+}$  ( $1002 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ , Merck, Německo),  $\text{Co}^{2+}$  ( $1002 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ , Merck, Německo),  $\text{Ni}^{2+}$  ( $1000 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$ , Analytika, ČR),  $\text{Cu}^{2+}$  ( $1000 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$ , Analytika, ČR),  $\text{Se}^{\text{IV}}$  ( $1000 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ , Analytika, ČR),  $\text{Bi}^{3+}$  ( $1001 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$ , Merck, Německo),  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $1000 \pm \text{mg l}^{-1}$ , Merck, Německo) a  $\text{Cl}^-$  ( $1000 \pm \text{mg l}^{-1}$ , Merck, Německo) nebo ředěním zásobních roztoků  $\text{HNO}_3$  ( $\geq 65 \%$ , Merck, Německo), ethanolu ( $\geq 99,5 \%$ , Merck, Německo), merkaptoethanolu ( $\geq 99,0 \%$ , Sigma-Aldrich, USA), triethanolaminu ( $\geq 98 \%$ , Sigma-Aldrich, USA), acetonitrilu ( $\geq 99,8 \%$ , Sigma-Aldrich, USA) nebo navážením pevného L-cystein hydrochlorid monohydrátu ( $\geq 98 \%$ , Sigma-Aldrich, USA),  $\text{TiO}_2$  ( $\geq 99,5\%$ , velikost nanočástic  $\sim 21 \text{ nm}$ , Aldrich, USA).

Roztoky byly ředěny deionizovanou vodou ( $18 \text{ M}\Omega\text{cm}$ ) připravenou zařízením MilliQ<sub>PLUS</sub> (Millipore, USA)

#### 3.2 Instrumentace

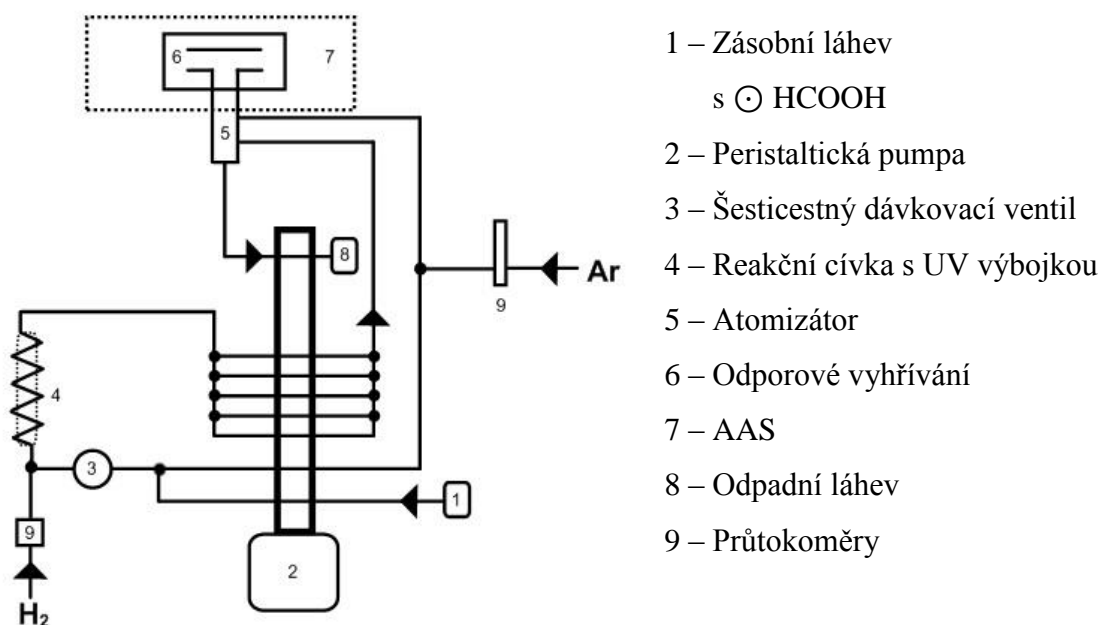
##### 3.2.1 Spektrometr a jeho příslušenství

Pro měření byl použit atomový absorpční spektrometr Varian SpectraAA-300A (Varian, Austrálie). Jako zdroj záření sloužila arsenová výbojka s dutou katodou (Heraeus, Německo, žhavicí proud  $10 \text{ mA}$ ,  $\lambda = 193,7 \text{ nm}$ ), později superlampa (Photron, žhavicí proud  $18 \text{ mA}$ , zesílení  $20 \text{ mA}$ ,  $\lambda = 193,7 \text{ nm}$ ). Atomizace v křemenném

atomizátoru probíhala termickým rozkladem při teplotě 950 °C pomocí vyhřívací jednotky EHA 10 (RMI, ČR).

### 3.2.2 Součásti aparatury

Aparatura, kterou schematicky znázorňuje Obr. 3.1, byla sestavena pro průtokovou injekční analýzu. Nosný roztok kyseliny mravenčí byl poháněn osmikanálovou peristaltickou pumpou Materfex (Cole-Parmer, USA). Do nosného toku byl dávkován vzorek pomocí šesticestného ventilu s 600 $\mu$ l dávkovací cívkou. Reakční cívka sestávala z 251cm dlouhé PTFE hadičky pevně omotané okolo nízkotlaké rtuťové zářivky (20 W,  $\lambda = 253,7$  nm, Uschio, Japonsko). Před reakční cívkou byl zaváděn vodík regulovaný elektronickým průtokoměrem (Cole-Parmer, USA, model 32907–67, rozsah 0 – 1000 ml min<sup>-1</sup>). Do aparatury byl také na dvě místa (před šesticestný ventil a do separátoru fází) zaváděn argon regulovaný kuličkovým průtokoměrem (Cole-Parmer, USA, model N112-02). Jako spojovací prvky byly použity PTFE hadičky, Tygonové čerpací hadičky různých délek a průměrů a PTFE spojky.



Obr. 3.1 Schéma použité aparatury



## 4. VÝSLEDKY A DISKUZE

### 4.1 Ověření optimalizace pracovních podmínek

Před zahájením studia vlivu interferentů na danou metodu stanovení bylo nutno ověřit, zda převzaté pracovní podmínky jsou takové (optimální), které by vedly k co nejvyšší citlivosti. Vzhledem k tomu, že tato práce navazuje na bakalářskou práci kolegyně Anny Vlčkové, jež se zabývala právě optimalizací pracovních podmínek pro tuto metodu stanovení, byly pro výchozí hodnoty jednotlivých parametrů použity výsledky této bakalářské práce uvedené v Tab. 4.1. Některé parametry byly převzaty bez ověření (konkrétně délka reakční cívky, objem dávkovací smyčky, průtoková rychlost nosného roztoku kyseliny mravenčí a teplota vyhřívání atomizátoru), ostatní byly ověřeny, a to hlavně z důvodu nutné změny zapojení v aparatuře. V následujícím textu jsou závislosti parametrů řazeny podle pořadí, ve kterém byly měřeny.

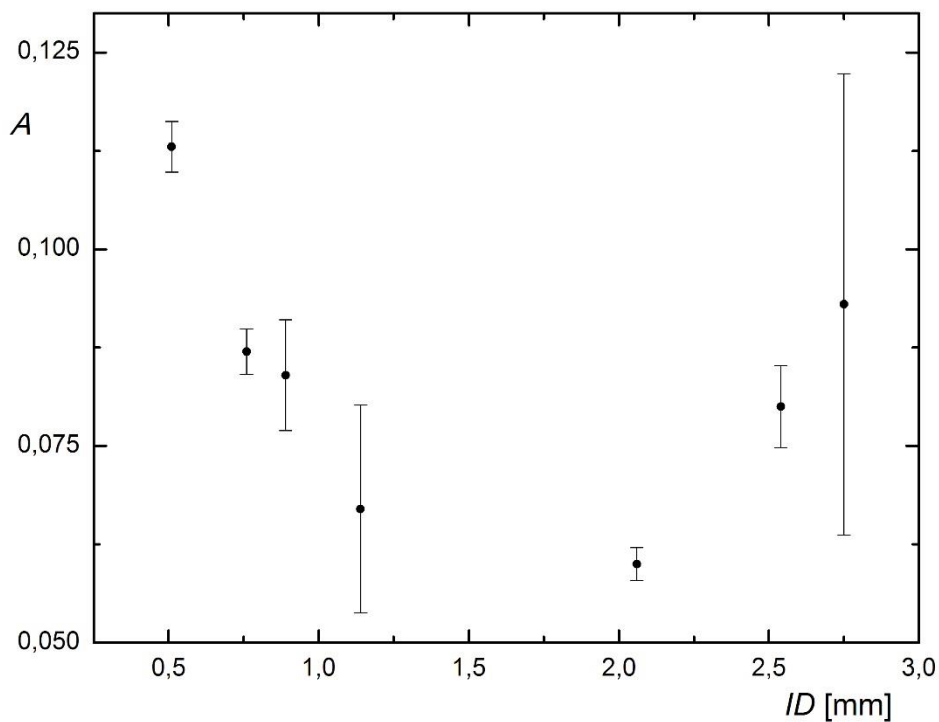
Tab. 4.1 Výchozí podmínky

Parametr	Hodnota parametru
Koncentrace HCOOH v nosném roztoku	1,5 mol dm <sup>-3</sup>
Průtoková rychlost H <sub>2</sub>	25 ml min <sup>-1</sup>
Průtoková rychlost Ar	50 ml min <sup>-1</sup>
Objem dávkovací smyčky	600 μl
Průtoková rychlost nosného toku	2,0 ml min <sup>-1</sup>
Délka reakční cívky	251 cm
Teplota atomizátoru	950 °C

#### 4.1.1 Optimalizace průtoku nosného plynu zavedeného před šesticestný ventil

Jedním ze způsobů, jak lze regulovat průtok nosného plynu (argonu) a zároveň tlak v aparatuře, je volba vhodného průměru přívodní hadičky, kterou je plyn zaváděn pomocí peristaltické pumpy. Nosný plyn byl tímto způsobem přiváděn do nosného roztoku, aby došlo k segmentaci toku, zabránění rozmytí zóny nadávkovaného vzorku a také pro zvětšení plochy fázového rozhraní kapalina-plyn, přes které může průběžně generovaný

těkavý produkt přecházet do plynné fáze. Ze závislosti uvedené na Obr. 4.1 vyplývá, že nejvyšší absorbanci lze získat použitím hadičky s vnitřním průměrem 0,51 mm. Pro tuto hadičku byl za daných otáček rotoru, které odpovídají zvolené rychlosti čerpání nosného roztoku, změřen průtok  $0,33 \text{ ml min}^{-1}$ . Chybové úsečky rovnoběžné s osou absorbance znázorňují velikost směrodatné odchylky třech opakování měření každého bodu grafu.



Obr. 4.1 Závislost absorbance na průměru přívodní hadičky argonu

$$c_{As+III} = 0,4 \text{ mg l}^{-1}, c_{HCOOH} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}, v_{H_2} = 25 \text{ ml min}^{-1}$$

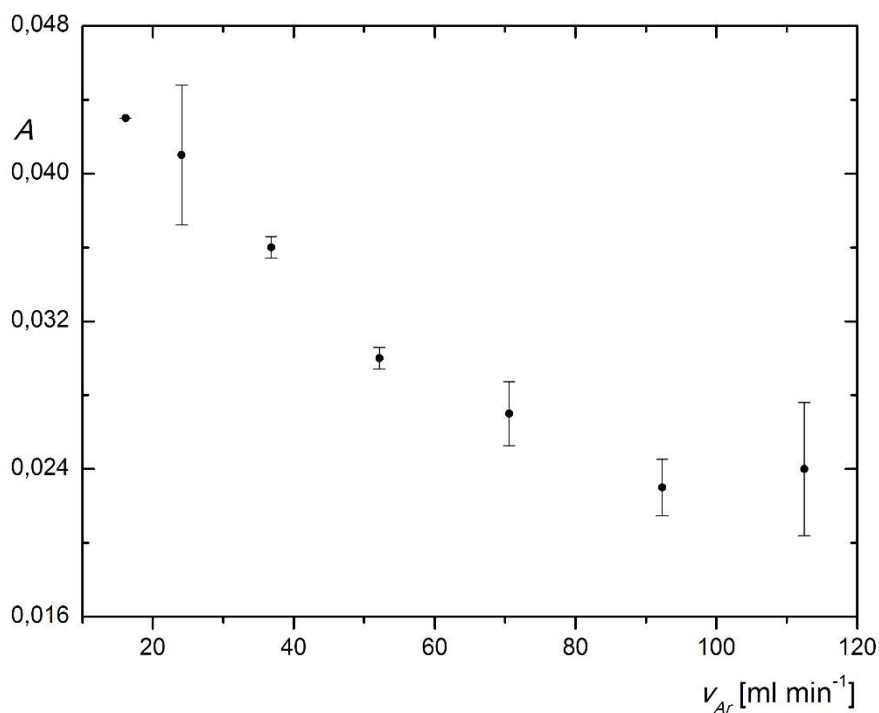
$$v_{Ar} = 50 \text{ ml min}^{-1}, v_{HCOOH} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{DS} = 600 \text{ } \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$

#### 4.1.2 Optimalizace celkového průtoku nosného plynu Argonu

Experimentálně bylo zjištěno, že přítomnost inertního plynu je nezbytná pro účinné uvolnění těkavých sloučenin z roztoku a pro jejich přenos do atomizátoru.

Na základě předběžných experimentů bylo zjištěno, že není vhodné použít bez kontroly všechny převzaté podmínky uvedené v Tab. 4.1. Pro průtok vodíku byla zvolena průtoková rychlost  $50 \text{ ml min}^{-1}$ .

Z grafu na Obr. 4.2 vyplývá, že hodnota absorpance se zvyšovala se snižující se průtokovou rychlostí argonu. Tato závislost však již nebyla dále měřena z bezpečnostních důvodů, protože při dalším snížení průtokové rychlosti argonu docházelo v atomizátoru k mísení vodíku a kyslíku v takovém poměru, že docházelo k drobným explozím (tzv. štěknutí). Proto byl pro další měření vybrán průtok  $24 \text{ ml min}^{-1}$ .



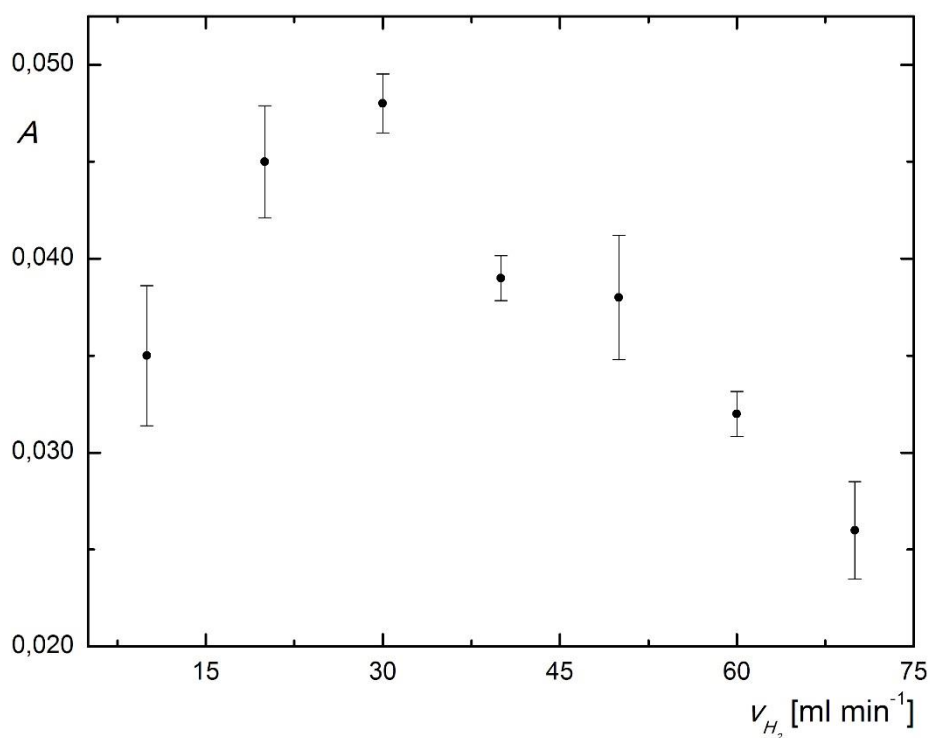
Obr. 4.2 Závislost absorpance na celkové průtokové rychlosti nosného plynu argonu

$$c_{As+III} = 0,4 \text{ mg l}^{-1}, c_{HCOOH} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}, v_{H_2} = 50 \text{ ml min}^{-1},$$

$$v_{HCOOH} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{DS} = 600 \text{ } \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### 4.1.3 Optimalizace průtokové rychlosti vodíku

Přítomnost vodíku, respektive jeho radikálů, je pro úspěšné UV-fotochemické generování těkavých sloučenin arsenu a pro jejich detekci pomocí AAS nezbytná. Z grafu na Obr. 4.3 je zřejmé, že při průtokové rychlosti  $30 \text{ ml min}^{-1}$  je dosaženo nejvyšší absorpance, a proto byla tato hodnota vybrána mezi optimální podmínky pro následné měření. Nadměrné množství vodíku pravděpodobně mění atomizační prostředí (reakcí s kyslíkem difundujícím z okolní atmosféry vzniká voda) natolik, že dochází k výraznému poklesu absorpance.



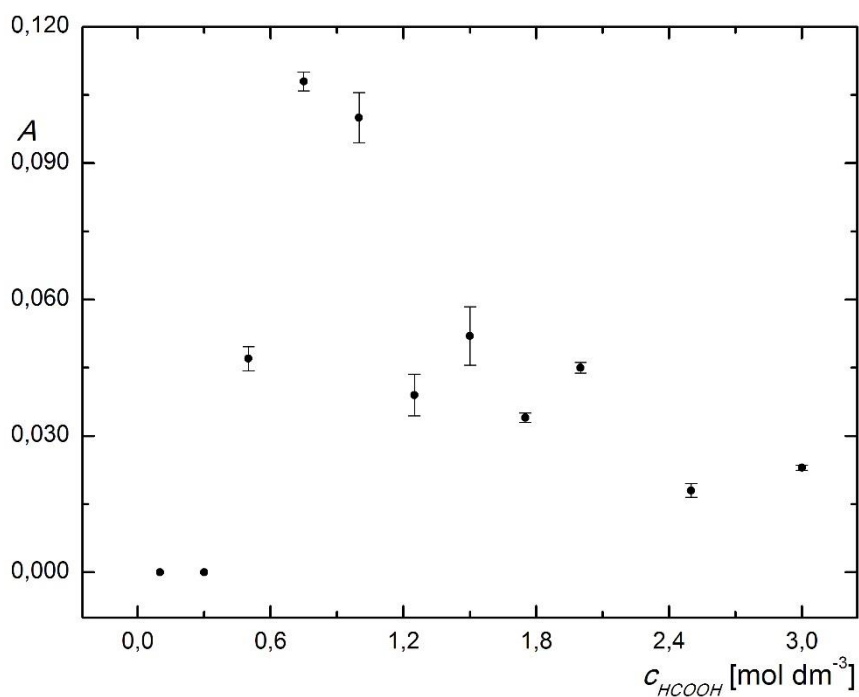
Obr. 4.3 Závislost absorpance na průtokové rychlosti vodíku

$$c_{As+III} = 0,4 \text{ mg l}^{-1}, c_{HCOOH} = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}, v_{Ar} = 24 \text{ ml min}^{-1},$$

$$v_{HCOOH} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{DS} = 600 \text{ } \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$

#### 4.1.4 Optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí v nosném roztoku

Dalším krokem bylo proměření závislosti koncentrace kyseliny mravenčí v nosném roztoku. Vzhledem k nízkým hodnotám absorbance v předchozím grafu byla zvýšena koncentrace  $\text{As}^{+III}$  v modelovém vzorku na  $1 \text{ mg l}^{-1}$ . Vzorky byly vždy v prostředí stejně koncentrované kyseliny, jako byla koncentrace nosného toku. Výsledek je uveden v grafu na Obr. 4.4. Na získané závislosti je patrné poměrně ostré maximum naměřené pro  $0,75 \text{ mol dm}^{-3}$   $\text{HCOOH}$ . Z tohoto faktu vyplývá, že koncentrace kyseliny mravenčí a tedy i množství radikálů potřebných pro tvorbu těkavé sloučeniny jsou klíčové podmínky.



Obr. 4.4. Závislost absorbance na koncentraci nosného toku kyseliny mravenčí

$$c_{\text{As}^{+III}} = 1 \text{ mg l}^{-1}, v_{\text{H}_2} = 30 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 24 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{HCOOH}} = 2 \text{ ml min}^{-1},$$

$$V_{\text{DS}} = 600 \text{ } \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$

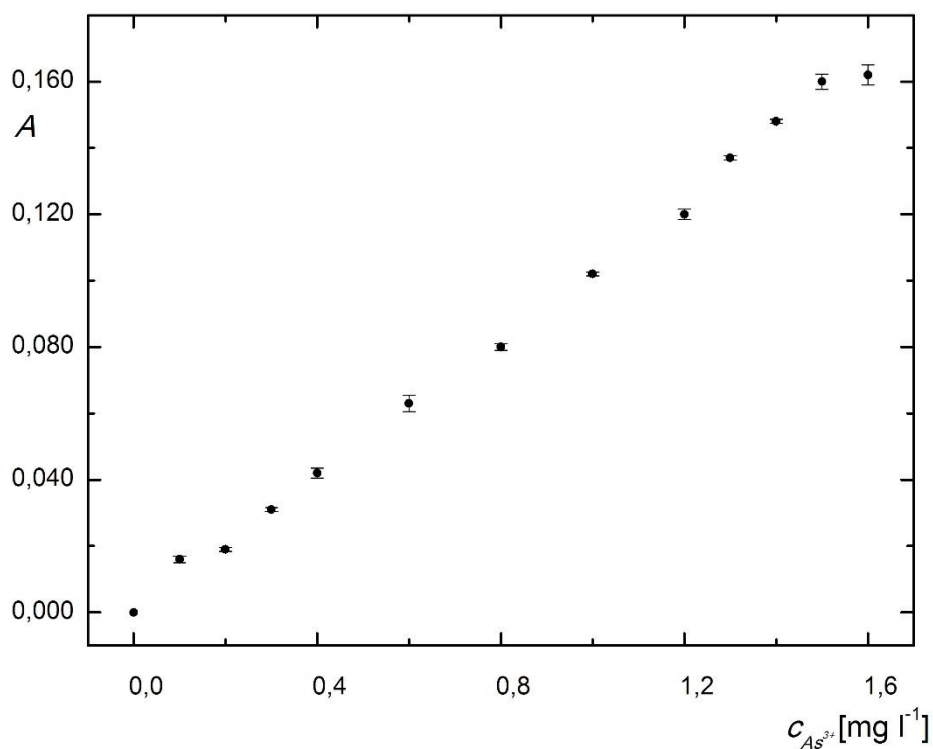
#### 4.1.5 Souhrn optimálních podmínek

Tab. 4.2 Souhrn optimálních podmínek

Parametr	Hodnota parametru
Koncentrace HCOOH v nosném roztoku	0,75 mol dm <sup>-3</sup>
Průtoková rychlost H <sub>2</sub>	30 ml min <sup>-1</sup>
Průtoková rychlost Ar	24 ml min <sup>-1</sup>
Objem dávkovací smyčky	600 μl
Průtoková rychlost nosného toku	2,0 ml min <sup>-1</sup>
Délka reakční cívky	251 cm
Vyhřívání atomizátoru	950 °C

#### 4.2 Kalibrace

Při optimálních pracovních podmínkách, které by měly zaručit co nejvyšší hodnoty naměřené absorpance, byla proměřena kalibrační závislost v rozmezí koncentrací arsenu od 0 do 1,6 mg l<sup>-1</sup>. Kalibrační závislost byla měřena dvakrát. Nejprve před samotným zkoumáním vlivu interferentů a druhá po výměně výbojky, protože bylo dosaženo lepšího signálu. V grafu na Obr. 4.5 je zobrazena druhá kalibrační závislost. Lineární část kalibrace byla v rozsahu 0,2 až 1,5 mg l<sup>-1</sup>, taktéž byla stanovena mez detekce (89 μg l<sup>-1</sup>), mez stanovitelnosti (300 μg l<sup>-1</sup>), opakovatelnost (1,9 %) vždy z 10 výsledků opakovaných měření, lineární dynamický rozsah (300 – 1500 μg l<sup>-1</sup>) a citlivost (1,059 · 10<sup>-4</sup> l μg<sup>-1</sup>).



Obr. 4.5 Kalibrační závislost

$$c_{HCOOH} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, v_{H_2} = 30 \text{ ml min}^{-1}, v_{Ar} = 24 \text{ ml min}^{-1},$$

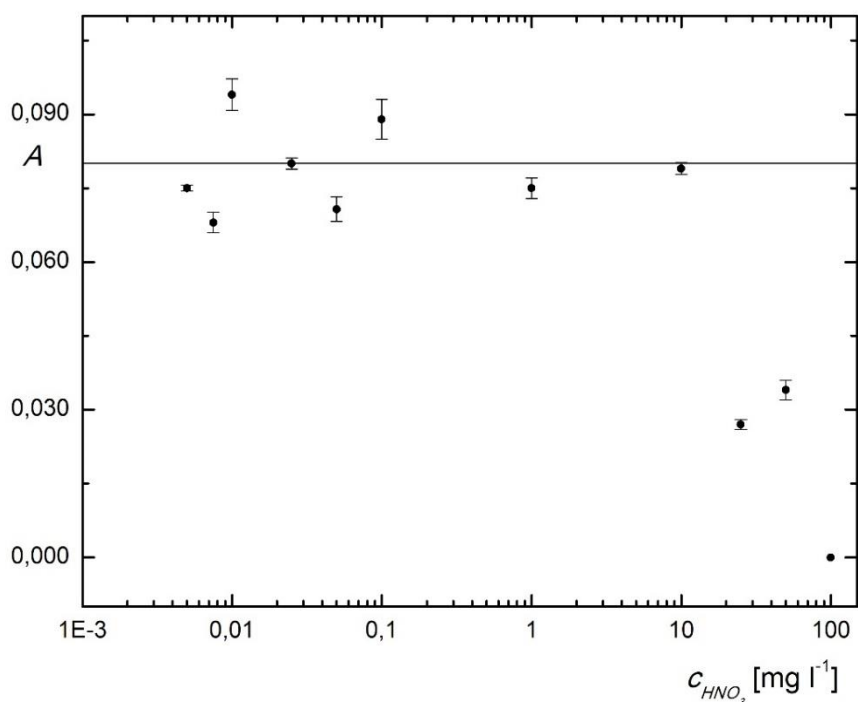
$$v_{HCOOH} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{DS} = 600 \text{ } \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### 4.3 Interferenty

V následujícím textu bude diskutován vliv jednotlivých interferentů na stanovení arsenu UV-fotochemickým generováním jeho těkavých sloučenin s následnou AAS detekcí. Pro měření byla použita koncentrace arsenitanových iontů  $1 \text{ mg l}^{-1}$ . Před každým měřením vlivu jednotlivého interferentu byla naměřena absorbance vzorku arsenu bez interferentu. Tato hodnota je na všech grafech vyznačena přímkou rovnoběžnou s osou koncentrace interferentu, která je uváděna v logaritmickém měřítku. Interferenty jsou uvedeny v pořadí, ve kterém byly měřeny.

### 4.3.1 Kyselina dusičná

Jako první byl zkoumán vliv kyseliny dusičné na absorbanci arsenu. Z měření, jehož výsledky jsou zobrazeny v grafu na Obr. 4.6, vyplývá, že kyselina dusičná má mírný pozitivní vliv při koncentraci  $0,01 \text{ mg l}^{-1}$  (což odpovídá koncentraci  $2,44 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ ) a  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$  ( $\sim 24,4 \text{ } \mu\text{mol dm}^{-3}$ ). Při vyšší koncentraci než  $10 \text{ mg l}^{-1}$  ( $\sim 2,44 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) kyseliny dusičné dochází k postupnému snižování absorbance až k nulové hodnotě. Protože ovlivňuje signál negativně až v nadbytku nad analytem, byla kyselina dusičná zařazena do skupiny málo interferujících látek.



Obr. 4.6 Závislost absorbance As na koncentraci  $\text{HNO}_3$

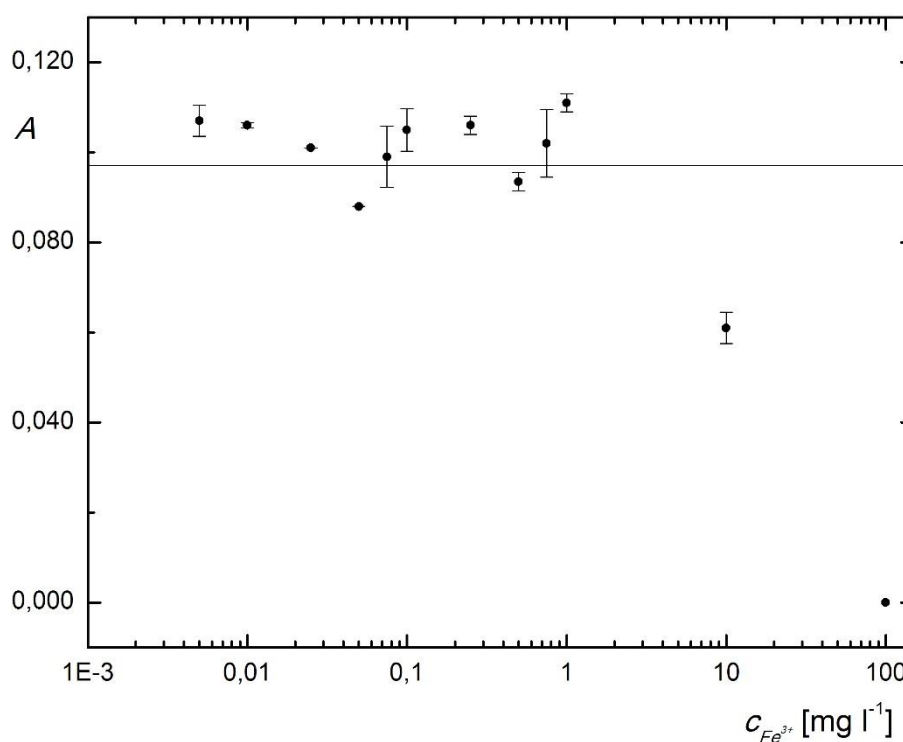
$$c_{\text{As}^{+III}} = 1 \text{ mg l}^{-1}, c_{\text{HCOOH}} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, v_{\text{H}_2} = 30 \text{ ml min}^{-1},$$

$$v_{\text{Ar}} = 24 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{HCOOH}} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{\text{DS}} = 600 \text{ } \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$



### 4.3.2 Železité ionty

Dalším zkoumaným interferentem byly železité ionty. Závislost vlivu železitých iontů je vynesena v grafu na Obr. 4.7. Nízké koncentrace tohoto interferentu způsobily mírné zvýšení signálu, od koncentrace  $1 \text{ mg l}^{-1}$  došlo k poklesu signálu. Jelikož absorpance výrazně ovlivňují až při nadbytku, jsou řazeny mezi minimálně interferující látky.



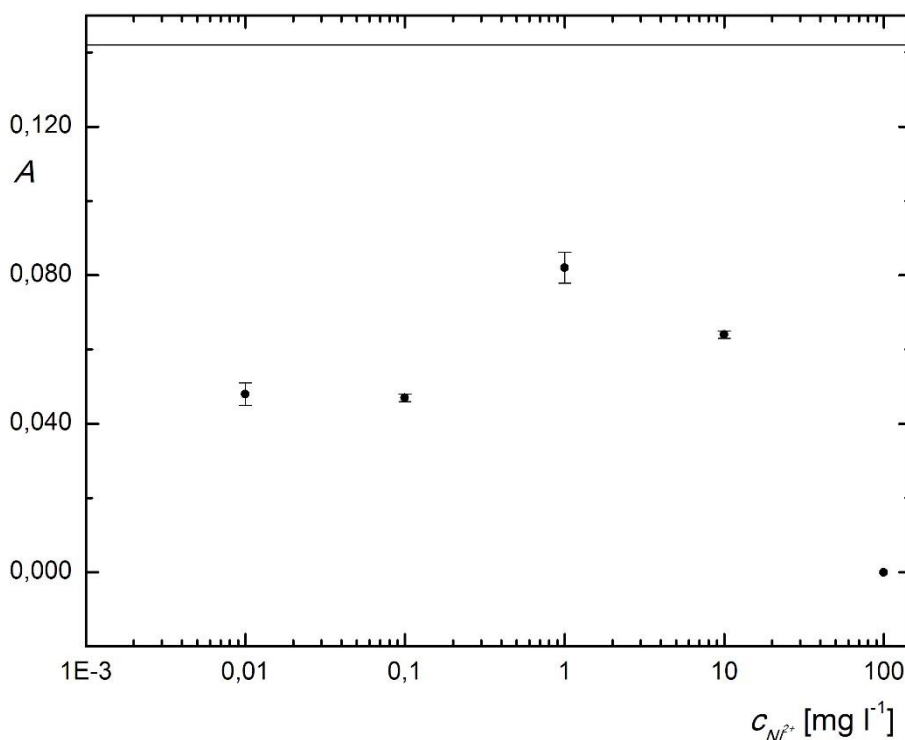
Obr. 4.7 Závislost absorbance  $A_s$  na koncentraci  $\text{Fe}^{3+}$

$$c_{\text{As}^{+III}} = 1 \text{ mg l}^{-1}, c_{\text{HCOOH}} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, v_{\text{H}_2} = 30 \text{ ml min}^{-1},$$

$$v_{\text{Ar}} = 24 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{HCOOH}} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{\text{DS}} = 600 \text{ } \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$

### 4.3.3 Nikelnaté ionty

Vliv nikelnatých iontů, který byl vyneseno do grafu na Obr. 4.8, na stanovení arsenu byl značně negativní. Již přidavek  $0,01 \text{ mg l}^{-1}$  nikelnatých iontů způsobil snížení hodnoty absorbance přibližně o třetinu. Nikelnaté ionty jsou tedy považovány za výrazný negativní interferent.



Obr. 4.8 Závislost absorbance As na koncentraci  $Ni^{2+}$

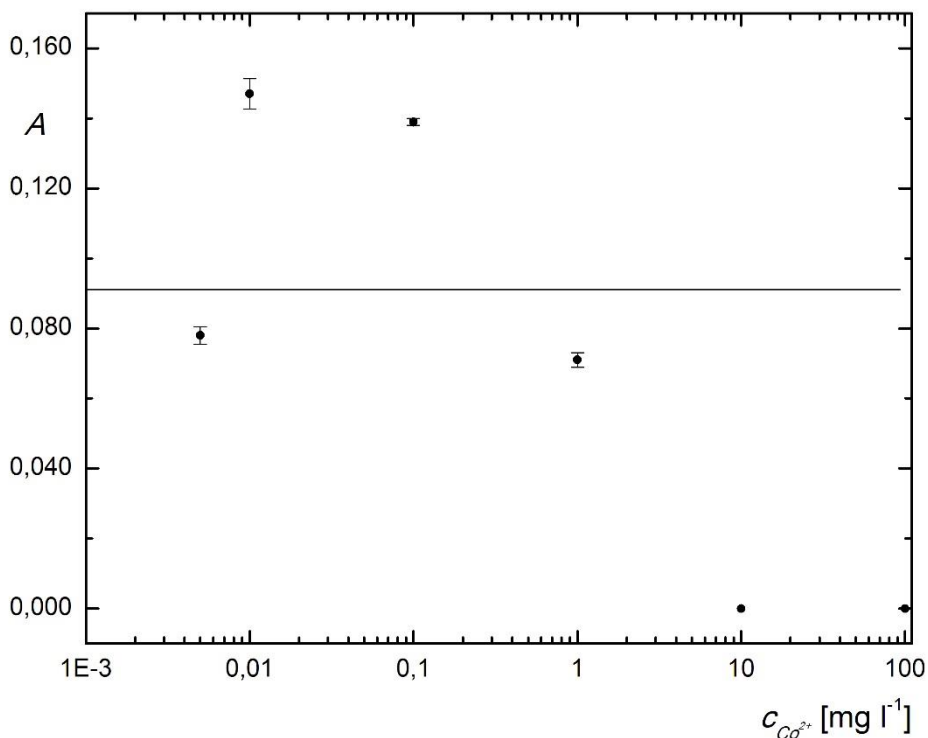
$$c_{As^{+III}} = 1 \text{ mg l}^{-1}, c_{HCOOH} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, v_{H_2} = 30 \text{ ml min}^{-1},$$

$$v_{Ar} = 24 \text{ ml min}^{-1}, v_{HCOOH} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{DS} = 600 \text{ }\mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ }^\circ\text{C}$$

### 4.3.4 Kobaltnaté ionty

Jak ukazuje graf na Obr. 4.9, přidavek  $0,01 \text{ mg l}^{-1}$  kobaltnatých iontů způsobil zvýšení absorbance arsenu. Další zvyšování koncentrace kobaltnatých iontů zapříčinilo

postupné snížení signálu. Při vysokých koncentracích toho interferentu ( $10 \text{ mg l}^{-1}$ ) došlo ke snížení absorbance až na nulovou hodnotu. Protože kobaltnaté ionty způsobily poměrně výrazné zvýšení odezvy, jsou řazeny mezi pozitivní interferenty.



Obr. 4.9 Závislost absorbance As na koncentraci  $\text{Co}^{2+}$

$$c_{\text{As}^{III}} = 1 \text{ mg l}^{-1}, c_{\text{HCOOH}} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, v_{\text{H}_2} = 30 \text{ ml min}^{-1},$$

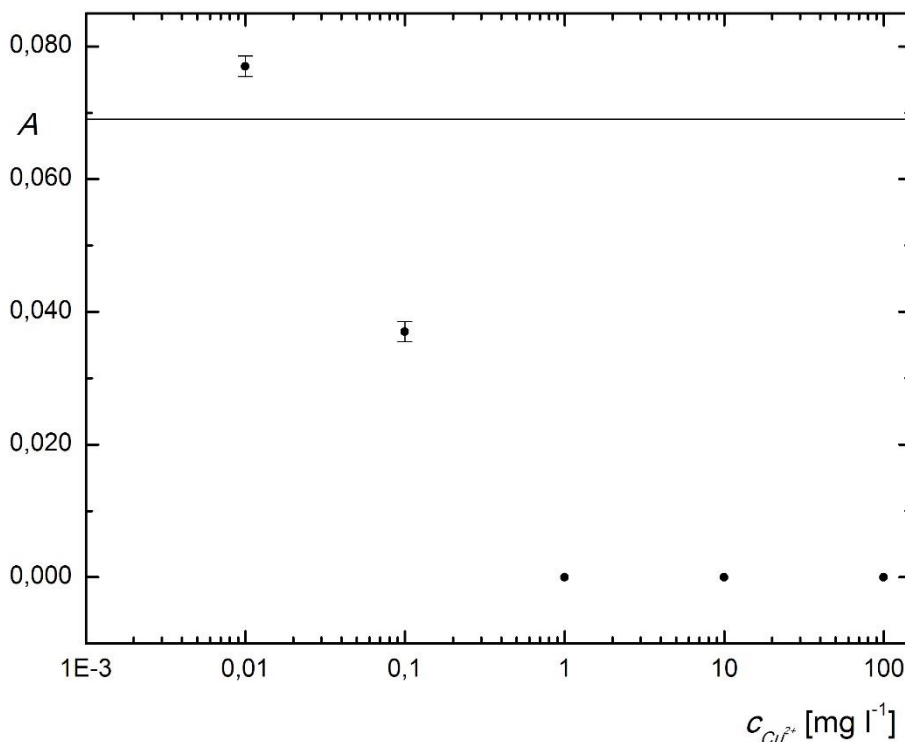
$$v_{\text{Ar}} = 24 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{HCOOH}} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{\text{DS}} = 600 \text{ } \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$

#### 4.3.5 Měďnaté ionty

Z grafu na Obr. 4.10 je vidět, že závislost absorbance arsenu na koncentraci měďnatých iontů vykazuje pozitivní vliv (při  $0,01 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ ) a poté klesající tendenci, kdy při koncentraci  $1 \text{ mg l}^{-1}$  měďnatých iontů dochází k poklesu signálu až k nulovým hodnotám. Vrchol této závislosti se nachází zřejmě při velmi nízkých koncentracích

interferentu, které již nebyly měřeny. Měďnaté ionty lze proto považovat za jeden z výraznějších negativních interferentů.

Celkově došlo ke ztrátě signálu i u vzorku bez přídavku interferentu. Jak se později ukázalo a v textu je na příslušném místě uvedeno, výbojka s dutou katodou byla na konci své životnosti a přestala emitovat záření požadované kvality.



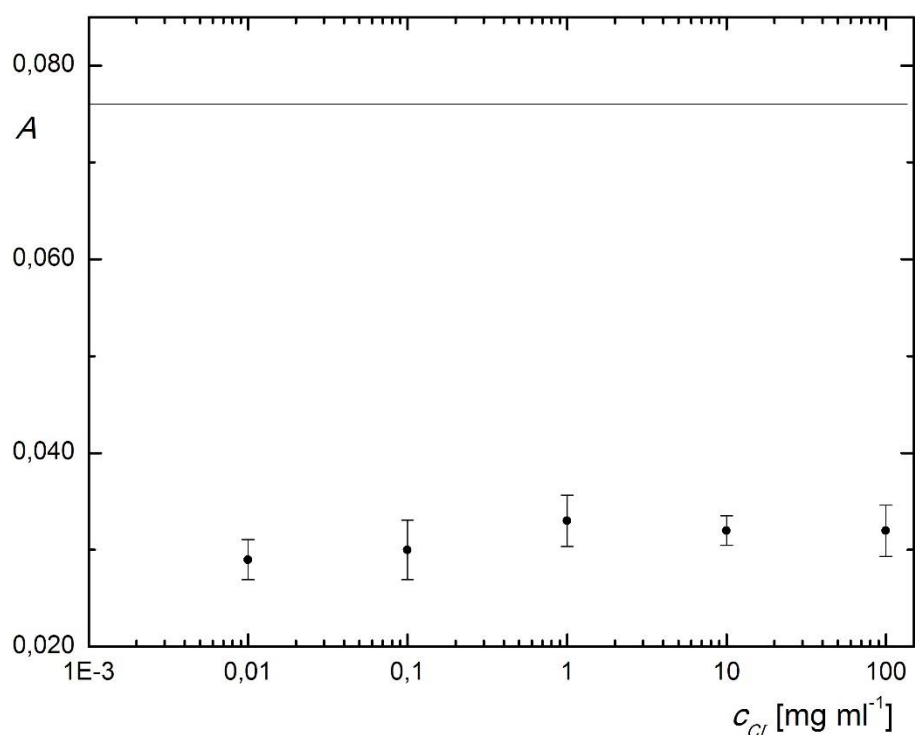
Obr. 4.10 Závislost absorbance As na koncentraci  $Cu^{2+}$

$$c_{As+III} = 1\ mg\ l^{-1}, c_{HCOOH} = 0,75\ mol\ dm^{-3}, v_{H_2} = 30\ ml\ min^{-1},$$

$$v_{Ar} = 24\ ml\ min^{-1}, v_{HCOOH} = 2\ ml\ min^{-1}, V_{DS} = 600\ \mu l, L = 251\ cm, t = 950\ ^\circ C$$

#### 4.3.6 Chloridové ionty

Chloridové ionty byly shledány jako jedny z významných negativních interferentů, jak dokazuje graf na Obr. 4.11. Již přídavek  $0,01\ mg\ l^{-1}$  daného interferentu způsobuje více než poloviční pokles absorbance.



Obr. 4.11 Závislost absorbance  $A_s$  na koncentraci  $Cl^-$

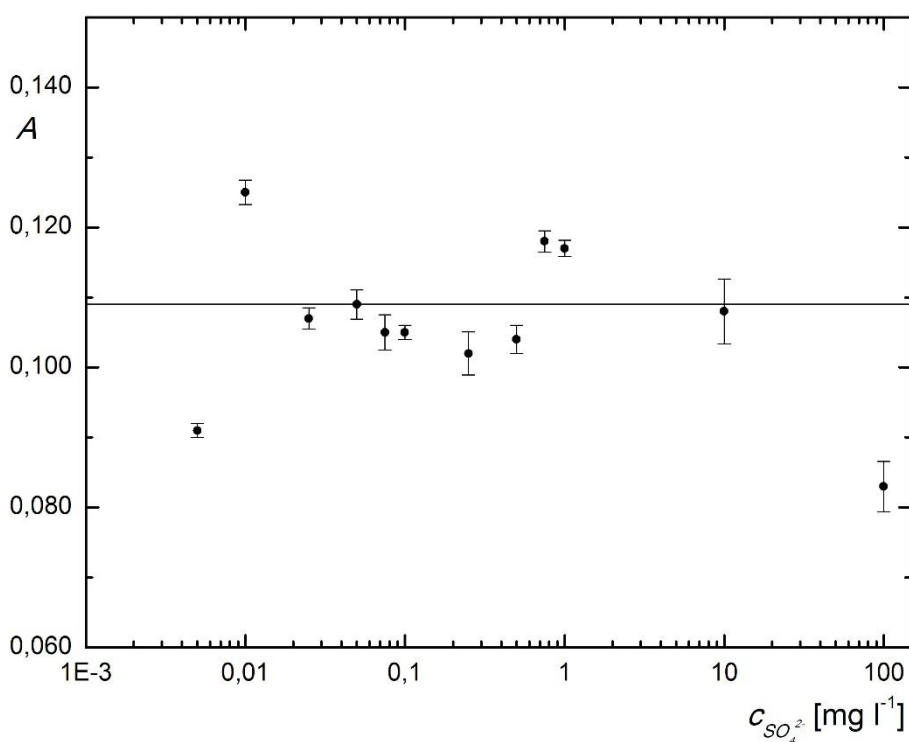
$$c_{As^{+III}} = 1 \text{ mg l}^{-1}, c_{HCOOH} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, v_{H_2} = 30 \text{ ml min}^{-1},$$

$$v_{Ar} = 24 \text{ ml min}^{-1}, v_{HCOOH} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{DS} = 600 \text{ } \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$

Stejně tak, jako při měření vlivu měďnatých iontů, i v tomto případě došlo ke snížení signálu vzorku bez přídavku interferentu oproti předchozím měřením. Aparatura byla promyta roztokem kyseliny dusičné za účelem odstranění domnělého interferentu z aparatury. Dalším pokusem o zvýšení odezvy na původní hodnotu bylo promytí atomizátoru koncentrovanou kyselinou dusičnou. Pro obnovení povrchu byl atomizátor promyt koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou, avšak i toto se minulo účinkem. Později se ukázalo, že problémy byly zřejmě způsobeny rozbitím výbojky, která proto byla vyměněna za superlampu. Po této výměně došlo ke zvýšení hodnoty absorbance arsenu opět přibližně na hodnotu 0,100, ale také k mírnému snížení šumu.

### 4.3.7 Síranové ionty

Jako další byly testovány síranové ionty. Ukázalo se, že na absorbanci arsenu nemají téměř žádný vliv. Došlo sice ke zvýšení absorpance, ale pouze při koncentraci  $0,005 \text{ mg l}^{-1}$ , jak ukazuje graf na Obr. 4.12. Od koncentrace  $10 \text{ mg l}^{-1}$  interferentu dochází ke snížení absorpance. Síranové ionty jsou proto řazeny mezi minimálně interferující látky.



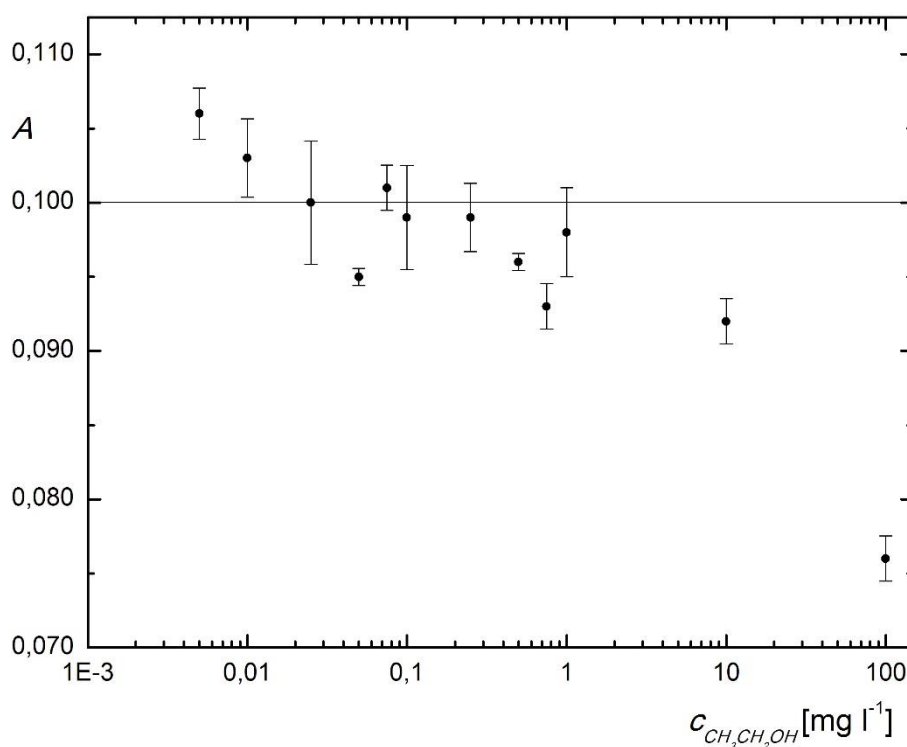
Obr. 4.12 Závislost absorpance As na koncentraci  $\text{SO}_4^{2-}$

$$c_{\text{As}^{+III}} = 1 \text{ mg l}^{-1}, c_{\text{HCOOH}} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, v_{\text{H}_2} = 30 \text{ ml min}^{-1},$$

$$v_{\text{Ar}} = 24 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{HCOOH}} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{\text{DS}} = 600 \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ }^\circ\text{C}$$

#### 4.3.8 Ethanol

Závislost absorbance arsenu na koncentraci ethanolu vykazuje mírné zvýšení signálu při nízkých koncentracích tohoto interferentu a poté pozvolný klesající trend. Z grafu na Obr. 4.13 se mohou chybové úsečky jevit většími než u ostatních interferentů, což však není pravda. Toto zdání je způsobeno jiným měřítkem svislé osy. Ethanol byl zařazen do skupiny mírně interferujících látek.



Obr. 4.13 Závislost absorbance As na koncentraci CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH

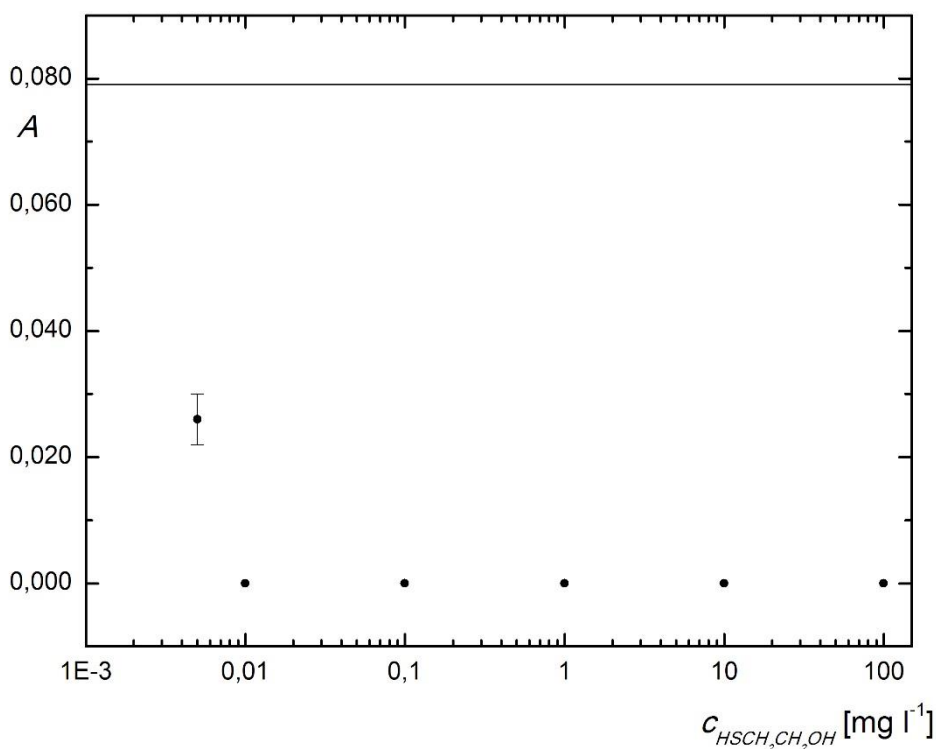
$$c_{As+III} = 1 \text{ mg l}^{-1}, c_{HCOOH} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, v_{H_2} = 30 \text{ ml min}^{-1},$$

$$v_{Ar} = 24 \text{ ml min}^{-1}, v_{HCOOH} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{DS} = 600 \text{ } \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$

#### 4.3.9 Merkптоethanol

Druhou testovanou organickou látkou byl merkптоethanol. Přes očekávání, že by atom síry ve struktuře organické látky mohl způsobit zvýšení signálu, jak tomu bylo např. při generování studené páry rtuti, se tato sloučenina jeví jako nejsilnější negativní interferent ze všech látek, které byly testovány. Již přidavek  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  ( $\sim 3,28 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ ) způsobil snížení absorbance téměř k nulovým hodnotám. Graf závislosti absorbance arsenu na koncentraci merkптоethanolu je uveden na Obr. 4.14.

Dalším negativem, které se objevilo, byl fakt, že ještě před měřením vlivu interferentu došlo k opětovnému snížení signálu vzorku bez přidavku interferentu.



Obr. 4.14 Závislost absorbance As na koncentraci  $\text{HSCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$

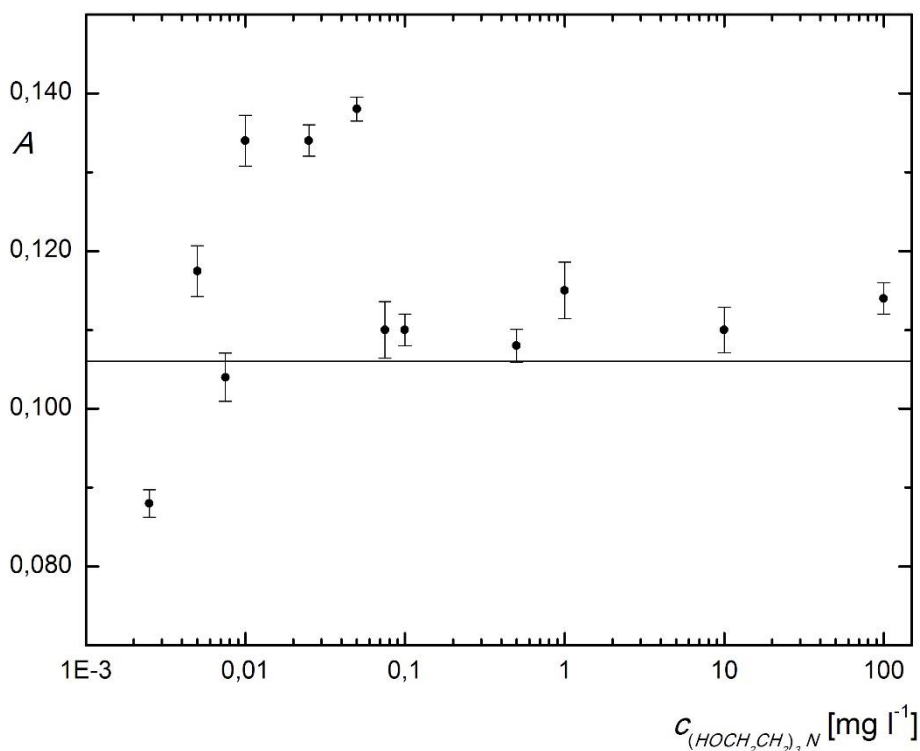
$$c_{\text{As}^{+III}} = 1 \text{ mg l}^{-1}, c_{\text{HCOOH}} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, v_{\text{H}_2} = 30 \text{ ml min}^{-1},$$

$$v_{\text{Ar}} = 24 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{HCOOH}} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{\text{DS}} = 600 \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ }^\circ\text{C}$$



#### 4.3.10 Triethanolamin

Triethanolamin, jak ukazuje Obr. 4.15, způsobuje při nízkých koncentracích ( $0,005 - 0,05 \text{ mg l}^{-1}$ ) zvýšení signálu asi o polovinu. Lze jej tedy považovat za pozitivní interferent, avšak pro využití jeho vlivu pro výrazné zvýšení signálu arsenu a tím pro snížení meze detekce metody, není jeho pozitivní efekt dostačující. Dalším argumentem proti výběru triethanolaminu jako vhodného reakčního modifikátoru byla velká variabilita výsledků opakovaných měření, což je znázorněno velkými zobrazenými chybovými úsečkami. Navíc tato závislost nemá tak jednoznačný průběh ve srovnání se závislostí uvedenou např. pro selen (Obr. 4.19, str. 37) nebo bismut (Obr. 4.20, str. 39).



Obr. 4.15 Závislost absorbance As na koncentraci  $(\text{HOCH}_2\text{CH}_2)_3\text{N}$

$$c_{\text{As}^{+III}} = 1 \text{ mg l}^{-1}, c_{\text{HCOOH}} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, v_{\text{H}_2} = 30 \text{ ml min}^{-1},$$

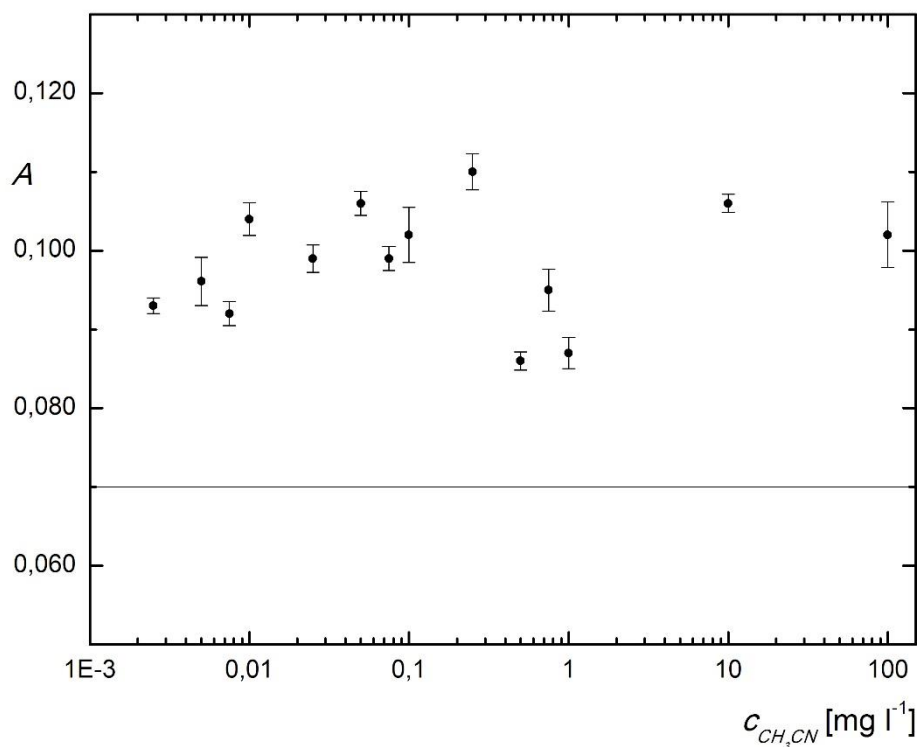
$$v_{\text{Ar}} = 24 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{HCOOH}} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{\text{DS}} = 600 \text{ } \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$

#### 4.3.11 Acetonitril

Acetonitril je druhý zástupce z řad dusíkatých organických látek. Jak ukazuje graf na Obr. 4.16, tento interferent sice mírně zvyšuje signál, je tudíž pozitivním interferentem, ale stejně jako v případě triethanolaminu nejde o dostatečné zvýšení absorpance arsenu, zároveň také závislost nepodléhá žádnému trendu, což také nepřispívá k tomu, aby byl tento interferent vhodný pro použití jako reakční modifikátor.

Toto zjištění je na jednu stranu zklamáním, na druhou stranu z měření vyplývá, že acetonitril může být použit jako mobilní fáze v případě, že by se tato metoda využila pro detekci při chromatografickém dělení anorganických sloučenin arsenu.

Nepříjemným zjištěním byl ovšem fakt, že byl opět pozorován pokles signálu vzorku bez přídavku interferentu na hodnotu absorpance 0,070.



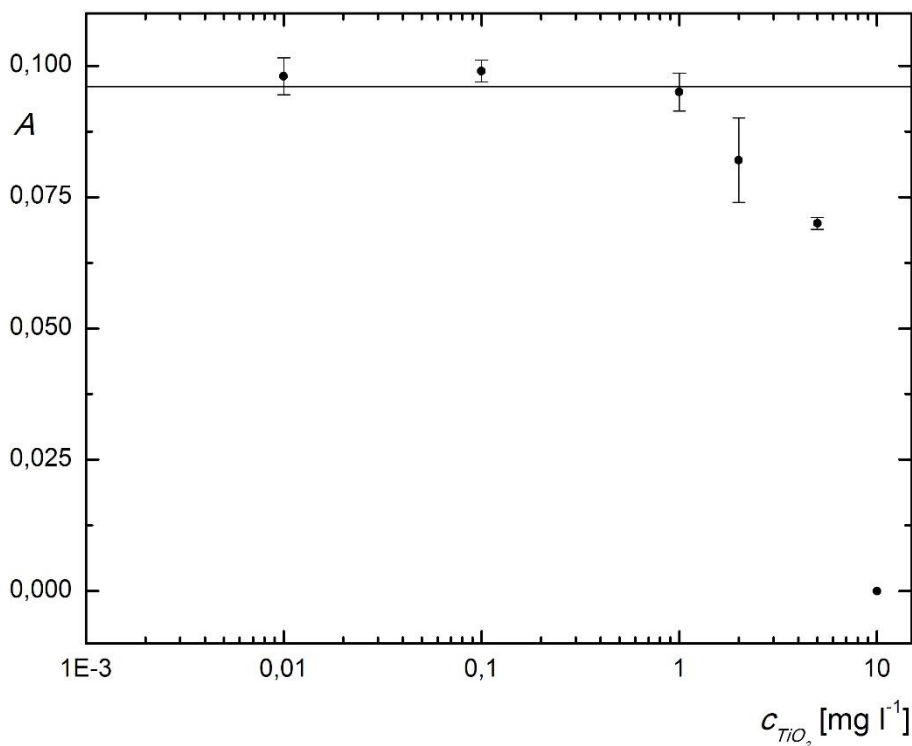
Obr. 4.16 Závislost absorpance As na koncentraci CH<sub>3</sub>CN

$$c_{As^{III}} = 1 \text{ mg l}^{-1}, c_{HCOOH} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, v_{H_2} = 30 \text{ ml min}^{-1},$$

$$v_{Ar} = 24 \text{ ml min}^{-1}, v_{HCOOH} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{DS} = 600 \text{ } \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$

#### 4.3.12 Oxid titaničitý

Vliv oxidu titaničitého byl testován dvěma způsoby. Nejprve jako běžný interferent, což je zaznamenáno v grafu na Obr. 4.17. Zde se oxid titaničitý nejevil jako příliš interferující látka, až při nadbytku (od 2 mg l<sup>-1</sup>) začal signál snižovat. Je řazen do skupiny minimálně interferujících látek.



Obr. 4.17 Závislost absorbance  $A_s$  na koncentraci  $TiO_2$

$$c_{As+III} = 1 \text{ mg l}^{-1}, c_{HCOOH} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}, v_{H_2} = 30 \text{ ml min}^{-1},$$

$$v_{Ar} = 24 \text{ ml min}^{-1}, v_{HCOOH} = 2 \text{ ml min}^{-1}, V_{DS} = 600 \text{ } \mu\text{l}, L = 251 \text{ cm}, t = 950 \text{ } ^\circ\text{C}$$

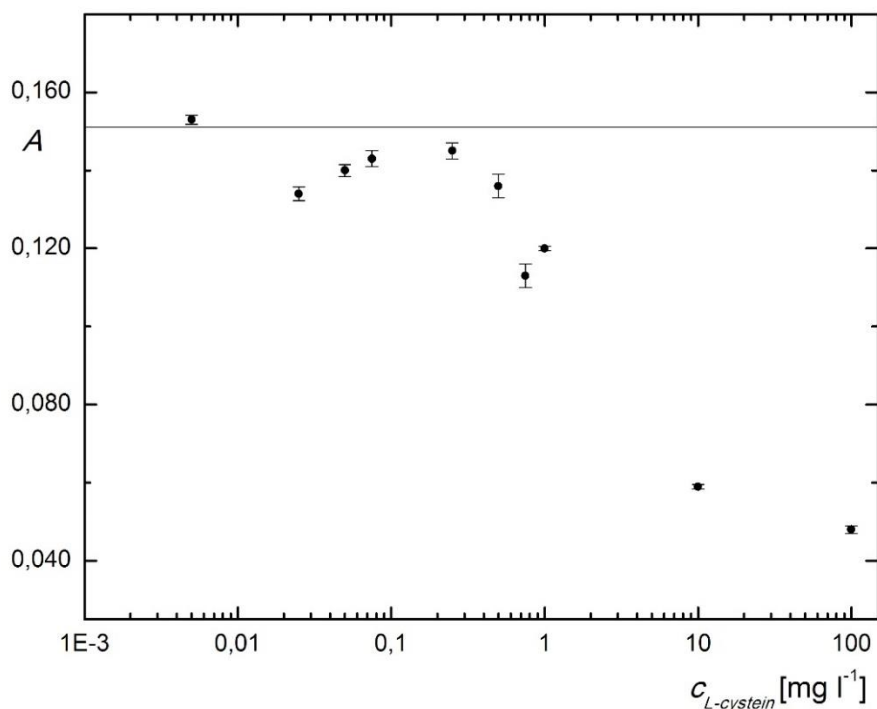
V druhém způsobu testování byl oxid titaničitý přidán do nosné kyseliny mravenčí. Vznikla tak 0,0025% suspenze oxidu titaničitého, která proudila aparaturou a měla možnost se adsorbovat na vnitřní povrch aparatury. Tento proces probíhal přibližně 30 minut, neměl však žádný vliv na hodnotu absorbance arsenu. Oxid titaničitý byl poté z aparatury odstraněn střídavým vymýváním aparatury ethanolem a vodou.

Za povšimnutí ovšem stojí fakt, že po vymytí oxidu titaničitého z aparatury došlo k postupnému nárůstu hodnoty absorbance (přibližně od hodnot 0,090 po hodnoty vyšší než 0,160) pro vzorek arsenu bez přítomnosti jakýchkoliv interferentů.

Dalším, nicméně negativním, vlivem bylo to, že došlo ke zvýšení šumu základní linie, a to již při měření vlivu oxidu titaničitého.

#### 4.3.13 L-cystein

L-cystein byl testován jako potenciální interferent, protože je používán v dalších (zejména extrakčních a předredukčních) technikách generování hydridů arsenu.<sup>26</sup> Jeho vliv na absorbanci arsenu není značný, od koncentrace 0,5 mg l<sup>-1</sup> dochází k postupnému snižování signálu, jak je ukázáno na Obr. 4.18. Protože k výraznému snížení absorbance dochází až v nadbytku L-cysteinu, je zařazen mezi minimálně interferující látky.



Obr. 4.18 Závislost absorbance As na koncentraci L-cysteinu

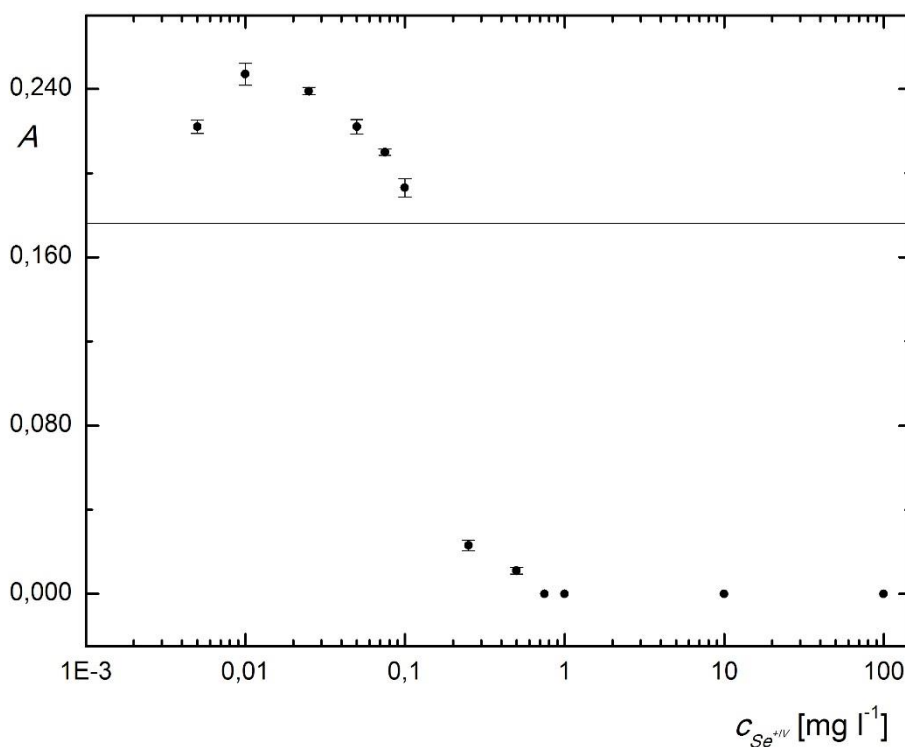
$$c_{As^{+III}} = 1\ mg\ l^{-1}, c_{HCOOH} = 0,75\ mol\ dm^{-3}, v_{H_2} = 30\ ml\ min^{-1},$$

$$v_{Ar} = 24\ ml\ min^{-1}, v_{HCOOH} = 2\ ml\ min^{-1}, V_{DS} = 600\ \mu l, L = 251\ cm, t = 950\ ^\circ C$$

#### 4.3.14 Seleničitanové ionty

Seleničitanové ionty tvoří stejně jako arsenitanové ionty těkavé hydridy, avšak metodou UV-fotochemického generování je lze tvořit mnohem efektivněji.<sup>27,28</sup> Proto panovalo očekávání, že se seleničitanové ionty budou chovat jako velmi silný negativní interferent. Z grafu na Obr. 4.19 ovšem vyplývá, že nízké koncentrace (0,005 – 0,1 mg l<sup>-1</sup>) tohoto interferentu způsobují zvýšení signálu arsenu a jsou proto řazeny mezi pozitivní interferenty.

Dále je nutno upozornit na opětovné zvýšení hodnoty absorbance vzorku arsenu bez interferentu na hodnotu 0,176.



Obr. 4.19 Závislost absorbance As na koncentraci Se<sup>+IV</sup>

$$c_{As^{+III}} = 1\ mg\ l^{-1}, c_{HCOOH} = 0,75\ mol\ dm^{-3}, v_{H_2} = 30\ ml\ min^{-1},$$

$$v_{Ar} = 24\ ml\ min^{-1}, v_{HCOOH} = 2\ ml\ min^{-1}, V_{DS} = 600\ \mu l, L = 251\ cm, t = 950\ ^\circ C$$

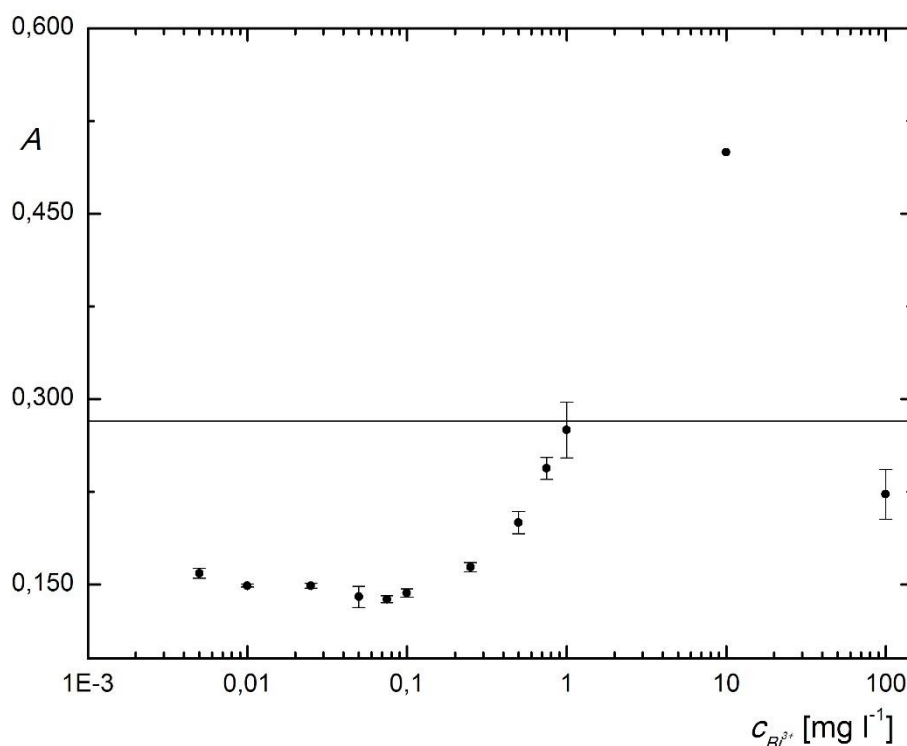
#### 4.3.15 Bismutité ionty

Před zahájením měření vlivu bismutitých iontů byl jako vždy změřen vzorek arsenu bez interferentu. I nyní, stejně jako u předchozích dvou měření, došlo k dalšímu zvýšení signálu na hodnotu absorpance 0,282.

Bismutité ionty jsou, stejně jako arsenitanové nebo seleničitanové ionty, hydridotvorné a taktéž lze touto metodou generovat hydridy bismutu. Opět, stejně jako v případě seleničitanových iontů, byl očekáván velmi negativní interferující vliv na stanovení arsenitanových iontů. Opak se ukázal být pravdou, a jak vyplývá z grafu na Obr. 4.20, nízké koncentrace bismutitých iontů sice signál snižují, ale koncentrace  $10 \text{ mg l}^{-1}$  bismutitých iontů způsobuje postupné zvyšování signálu arsenu až do hodnoty absorpance 0,700. Všechny hodnoty absorpací, které byly naměřeny s přidavkem této koncentrace interferentu, jsou uvedeny v Tab. 4.3, v grafu na Obr. 4.20 je v tomto bodě uvedena průměrná hodnota všech naměřených absorpací. Další zvýšení koncentrace bismutitých iontů vedlo k opětovnému snížení signálu. Bismutité ionty jsou řazeny mezi pozitivní interferenty.

Tab. 4.3 Hodnoty postupně rostoucí absorpance arsenu při přidavku  $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ Bi}^{3+}$  do vzorku

č. měření	A
1	0,241
2	0,305
3	0,391
4	0,469
5	0,516
6	0,530
7	0,569
8	0,590
9	0,603
10	0,663
11	0,700



Obr. 4.20 Závislost absorbance As na koncentraci  $Bi^{3+}$

$$c_{As^{+III}} = 1\ mg\ l^{-1}, c_{HCOOH} = 0,75\ mol\ dm^{-3}, v_{H_2} = 30\ ml\ min^{-1},$$

$$v_{Ar} = 24\ ml\ min^{-1}, v_{HCOOH} = 2\ ml\ min^{-1}, V_{DS} = 600\ \mu l, L = 251\ cm, t = 950\ ^\circ C$$

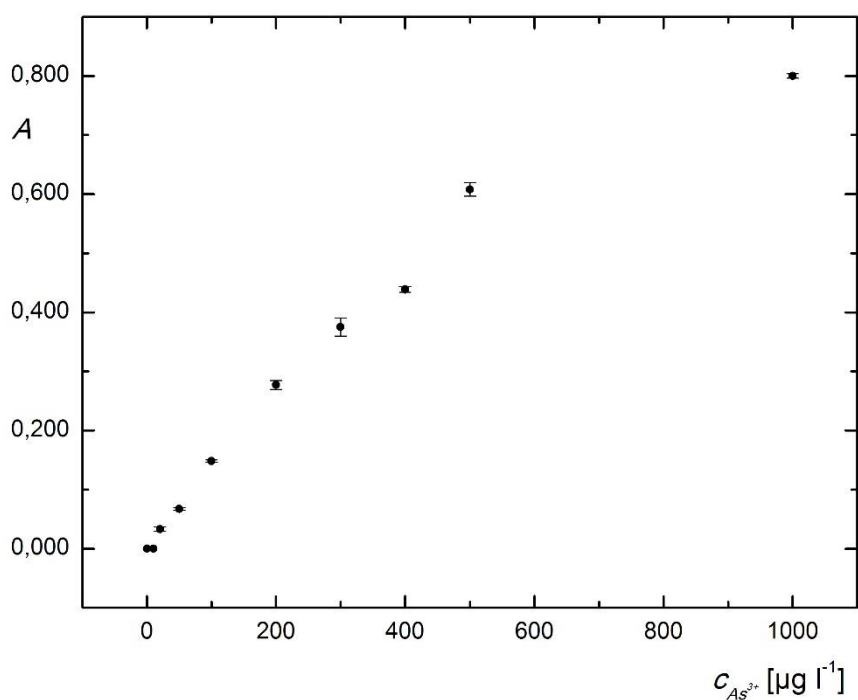
Po proměření závislosti absorbance arsenu na koncentraci tohoto interferentu byla opět naměřena hodnota absorbance vzorku arsenu bez přídavku interferentu 0,900. Z tohoto faktu lze usuzovat, že zřejmě došlo k dlouhodobé modifikaci aparatury.

Tento pozitivní výsledek byl ověřen promytím aparatury roztokem kyseliny dusičné. Poté byla měřena absorbance dvou vzorků arsenu o koncentracích  $0,3\ mg\ l^{-1}$  a  $1\ mg\ l^{-1}$  a byl pozorován opět nízký signál. V případě koncentrace  $0,3\ mg\ l^{-1}$  byla absorbance 0,178 a u koncentrace  $1\ mg\ l^{-1}$  byla 0,416. V dalším kroku bylo do nosného roztoku kyseliny mravenčí přidáno  $10\ mg\ l^{-1}$  bismutitých iontů a aparatura byla několik minut promývána. Poté byly opět měřeny vzorky arsenu již bez přítomnosti bismutitých iontů v nosném roztoku kyseliny mravenčí. Došlo k opětovnému zvýšení signálu, u koncentrace  $0,3\ mg\ l^{-1}$  arsenu byla absorbance 0,370 a u koncentrace  $1\ mg\ l^{-1}$  arsenu

byla 0,818. Tento výsledek lze považovat za pozitivní ověření toho, že bismutité ionty fungují jako vhodný reakční modifikátor zvyšující citlivost stanovení arsenu.

#### 4.4 Kalibrační závislost měřená po modifikaci aparatury bismutitými ionty

Jako poslední byla opětovně proměřena kalibrační závislost v aparatuře s dlouhodobou modifikací (po aktivaci bismutem, ale bez přídavku bismutitých iontů ke vzorkům) v rozsahu koncentrací od 0 do 1 mg l<sup>-1</sup>, jak ukazuje graf na Obr. 4.21.

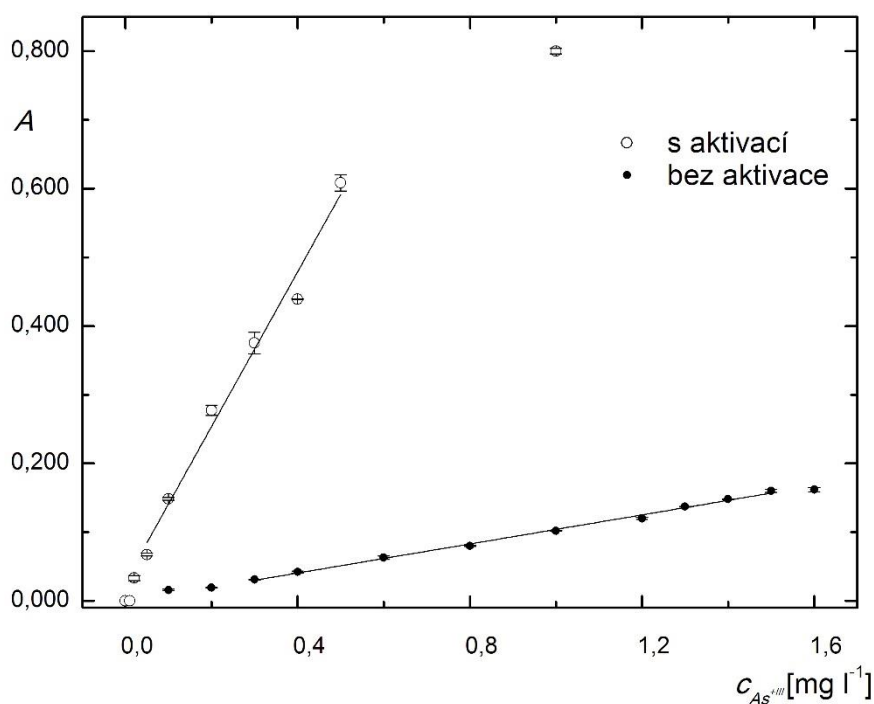


Obr. 4.21 Kalibrační závislost s modifikací aparatury bismutitými ionty  
 $c_{HCOOH} = 0,75 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $v_{H_2} = 30 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $v_{Ar} = 24 \text{ ml min}^{-1}$ ,  
 $v_{HCOOH} = 2 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $V_{DS} = 600 \mu l$ ,  $L = 251 \text{ cm}$ ,  $t = 950 \text{ }^\circ C$



#### 4.5 Porovnání UV-fotochemického generování těkavých sloučenin arsenu s a bez modifikace aparatury bismutitými ionty

Na Obr. 4.22 je porovnání kalibračních přímek s a bez aktivace bismutitými ionty, proložené přímkou ukazují lineární dynamický rozsah metod stanovení arsenu. Z kalibračních přímek a výsledků opakovaných měření byly vypočítány základní charakteristiky stanovení arsenu pomocí UV-fotochemického generování těkavých sloučenin a detekce arsenu AAS. Shrnutí těchto základních charakteristik je uvedeno v Tab. 4.4.



Obr. 4.22 Srovnání kalibračních přímek s a bez aktivace bismutitými ionty

$$c_{HCOOH} = 0,75\ mol\ dm^{-3}, v_{H_2} = 30\ ml\ min^{-1}, v_{Ar} = 24\ ml\ min^{-1},$$

$$v_{HCOOH} = 2\ ml\ min^{-1}, V_{DS} = 600\ \mu l, L = 251\ cm, t = 950\ ^\circ C$$

Tab. 4.4 Souhrn základních charakteristik

	Bez aktivace	S aktivací
LOD [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	89	18
LOQ [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	300	60
Citlivost [ $\text{l } \mu\text{g}^{-1}$ ]	$1,059 \cdot 10^{-4}$	$1,144 \cdot 10^{-3}$
Opakovatelnost [RSD %]	1,9	4,5
LDR [ $\mu\text{g l}^{-1}$ ]	300 - 1500	60 - 500

Z hodnot uvedených v tabulce vyplývá, že při využití bismutitých iontů jako reakčního modifikátoru lze dosáhnout o řád nižšího limitu stanovitelnosti a naopak o řád vyšší citlivosti. Dále byl z rovnic přímek kalibračních závislostí vypočítán faktor zvýšení signálu, který je roven 10,8.

## 5. ZÁVĚR

V této bakalářské práci byl zkoumán vliv interferentů obvykle uváděných v literatuře zabývající se UV-fotochemickým generováním těžkých sloučenin na stanovení arsenu pomocí UV-fotochemického generování jeho těžkých sloučenin a AAS detekce. Dané interferenty je možné rozdělit do tří skupin – negativní interferenty, minimálně interferující látky a pozitivní interferenty, neboli kandidáty na reakční modifikátory.

Mezi negativní interferenty lze zařadit nikelnaté ionty, které snižují absorpční arsenu více než třikrát, dále měďnaté ionty, které výrazně snižují absorpční od koncentrace  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ , chloridové ionty, které snižují absorpční více než o polovinu, a merkaptoethanol, který je nejvýznamnějším negativním interferentem a již jeho koncentrace  $0,005 \text{ mg l}^{-1}$  způsobuje pokles absorpční k nulovým hodnotám.

K minimálně interferujícím látkám byla přiřazena kyselina dusičná, negativně interferující od koncentrací vyšších než  $10 \text{ mg l}^{-1}$ , železité ionty, negativně interferující od  $10 \text{ mg l}^{-1}$ , ethanol, negativně interferující od  $1 \text{ mg l}^{-1}$ , síranové ionty, negativně interferující od  $10 \text{ mg l}^{-1}$ , oxid titaničitý, negativně interferující od  $2 \text{ mg l}^{-1}$  a L-cystein, který snižuje absorpční od  $0,75 \text{ mg l}^{-1}$ .

Mezi pozitivní interferenty lze zařadit kobaltnaté ionty, které zvyšují absorpční v rozmezí koncentrace  $0,01 - 0,1 \text{ mg l}^{-1}$ , acetonitril, který má pozitivní vliv v celém měřeném rozsahu koncentrací, triethanolamin, který má výrazně pozitivní vliv od  $0,01$  do  $0,1 \text{ mg l}^{-1}$ , seleničitanové ionty, které pozitivně interferují v rozmezí  $0,005 - 0,1 \text{ mg l}^{-1}$  a poté absorpční snižují a bismutité ionty, které nejvýznamnějším způsobem zvyšují absorpční při  $10 \text{ mg l}^{-1}$ .

Pozitivním výsledkem této bakalářské práce je nalezení vhodného reakčního modifikátoru, který významným způsobem zvyšuje absorpční arsenu stanovovaného pomocí AAS po UV-fotochemickém generování jeho těžkých sloučenin. Bismutité ionty je jeví jako dlouhodobý modifikátor vnitřního povrchu aparatury. Tato zvláštnost by mohla být předmětem dalšího zkoumání.

Dále byla změřena kalibrační závislost s použitím reakčního modifikátoru a vypočítány a experimentálně ověřeny základní charakteristiky této metody s reakčním modifikátorem, a to mez detekce  $18 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ , mez stanovitelnosti  $60 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$ , citlivost  $1,144 \cdot 10^{-3} \text{ l } \mu\text{g}^{-1}$ , opakovatelnost  $4,5 \%$  (relativní směrodatná odchylka) a lineární rozsah

60 – 500  $\mu\text{g l}^{-1}$ . Při použití vybraného reakčního modifikátoru bylo dosaženo zvýšení původní odezvy téměř jedenáctkrát.

## 6. LITERATURA

- <sup>1</sup> Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.: *Chemistry of the Elements*. 2. vydání Oxford, Elsevier 1997.
- <sup>2</sup> Nordberg, G. F.; Flower, B. A.; Nordberg, M.; Friberg, L. T.: *Handbook of the Toxicology of Metals*. 3. vyd. Elsevier 2007.
- <sup>3</sup> Remy R.: *Anorganická chemie I. díl.*, 12. vyd., překlad Machálek, V; Pačesová, L.; Školová, M., STNL Praha 1972.
- <sup>4</sup> Woolson, E. A.: Fate of Arsenicals in Different Environmental Substrates. *Environmental Health Perspectives* **9**, 73 – 81 (1977).
- <sup>5</sup> Goldschmidt, V. M.; Muir, A.: *Geochemistry*, Oxford, Clarendon Press 1958.
- <sup>6</sup> Reichert, F.; Trelles, R. A.: Presence of arsenic as a normal element in vegetable soils. *An. Asoc. Quim. Argent*, **9**:4, 89-95 (1921).
- <sup>7</sup> Johnson, D. L.: Bacterial reduction of arsenate in sea water. *Nature* **240**, 44 – 45 (1972).
- <sup>8</sup> World Health Organisation: *Arsenic and Arsenic compounds*. 2. vyd. Geneva 2001. Dostupné z [URL: <http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc\\_224/en/>](http://www.who.int/ipcs/publications/ehc/ehc_224/en/) [cit. 25. 5. 2015]
- <sup>9</sup> Chapman, D.: *Guidelines for Drinking Water Quality, Recommendations*, 2. vyd. Cambridge, E&FN Spon 1996.
- <sup>10</sup> Mandal, B. K.; Suzuki, K. T.: Arsenic around the world: a review. *Talanta* **58**, 201 – 235 (2002).
- <sup>11</sup> Bennett, G. F.: *Arsenic in the environment – Part II Human Health and Ecosystem effects*. Elsevier 1996.
- <sup>12</sup> Buchet, J. P.; Lauwerys, R.; Roels, H.: Comparison of the urinary excretion of arsenic metabolites after a single oral dose of sodium arsenite, monomethylarsonate, or dimethylarsonate in Man. *International Archives of Occupation and Environmental Health* **48**, 71 – 79 (1981).
- <sup>13</sup> Pomroy, C.; Charbonneau, S. M.; McCullough, R. S.; Tam, G. K. H.: Human retention studies with <sup>74</sup>As. *Toxicology and Applied Pharmacology* **54**:3, 550 – 556 (1980)
- <sup>14</sup> Petrick, J. S.; Ayala-Fierro, F.; Cullen, W. R.; Carter, D. E.; Aposhian, H. V.: Monomethylarsonous acid (MMAIII) is more toxic than arsenite in Chnag human hepatocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology* **163**:2, 203 – 207 (2000).

- <sup>15</sup> Vega, L.; Styblo, M.; Patterson, R.; Cullen, W.; Wang, C.; Germolec, D.: Differential effects of trivalent and pentavalent arsenicals on cell proliferation and cytokine secretion in normal human epidermal keratinocytes. *Toxicology and Applied Pharmacology* **172**, 225–232 (2001).
- <sup>16</sup> Welz, B.; Sperling, M.: *Atomic Absorption Spectrometry*. 3. přeprac. vyd. Weinheim, WILEY-VCH 1999.
- <sup>17</sup> Němcová I.; Čermáková L.; Rychlovský P.; *Spektrometrické analytické metody I*. Praha, Karolinum 1997.
- <sup>18</sup> Holler, F. J.; Crouch, S. R.: *Fundamentals of analytical chemistry*. 9. vydání .
- <sup>19</sup> Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: Vapour generation by UV irradiation for sample introduction with atomic spectrometry. *Analytical Chemistry* **76**:8, 2401 – 2405 (2004).
- <sup>20</sup> Sturgeon, R. E.; Willie, S. N.; Mester, Z.: UV/spray chamber for generation of volatile phoro-induced products having enhanced sample efficiency. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **21** ,263 – 265 (2006).
- <sup>21</sup> 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**, 702 – 708 (2005).
- <sup>22</sup> McSheehy, S.; Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.: Photochemical alkylation of inorganic arsenic. Part 2. Identifikace of aqueous phase organoarsenic species using multidimensional liquid chromatography and electrospray mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **20**, 709 – 716 (2005).
- <sup>23</sup> Yoon S; Lee J. H.: Oxidation mechanism of As(III) in the UV/TiO<sub>2</sub> systém: Evidence for a direct hole oxidation mechanism. *Environmental Science & Technology* **39**, 9695 – 9701 (2005).
- <sup>24</sup> Dutta P. K., Ray A. K., Sharma V. K., Millero F. J.: Adsorption of arsenate and arsenite on titanium dioxide suspensions. *Journal of Colloid and Interface Science* **278**, 270 – 275 (2004).
- <sup>25</sup> Lee H, Choi W.: Photocatalytic oxidation of arsenite in TiO<sub>2</sub> suspension: Kinetics and mechanism. *Environmental Science & Technology* **36**, 3872 – 3878 (2002).
- <sup>26</sup> Welz B, Šucmanová M.: L-cysteine as a reducing and releasing agent for the determination of antimony and arsenic using flow injection hydride generation atomic

absorption spectrometry. Part 1. Optimization of the analytical parameters. *Analyst* **118**, 1417 – 1423 (1993).

<sup>27</sup> Suzuki, T.; Sturgeon, R. E.; Zheng, C.; Hioki, A.; Nakazato, T.; Tao, H.: Influence of speciation on the response from selenium to UV-photogenerated vapor generation. *The Japan Society of Analytical Chemistry* **28**, 807 – 811 (2012).

<sup>28</sup> Gracia, M.; Figueroa, R.; Lavilla, I.; Bendicho, C.: On-line photoassisted vapour generation implemented in an automated flow-injection/stopped-flow manifold coupled to an atomic detector for determination of selenium. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **21**, 582 – 587 (2006).