

Univerzita Karlova
Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Analytická chemie



Bc. Jakub Šoukal

Fotochemické generování těkavých specií niklu pro metody analytické
atomové spektrometrie

Photochemical generation of volatile species of nickel for analytical atomic
spectrometry methods

Diplomová práce

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

Konzultant: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha 2017

Prohlášení

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

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

V Praze dne

.....

Bc. Jakub Šoukal

Poděkování

Rád bych vyjádřil poděkování všem, kteří mi pomohli s vypracováním této diplomové práce.

V první řadě bych velice rád z celého srdce poděkoval svému vedoucímu práce RNDr. Stanislavu Musilovi, Ph.D., za jeho vedení a trpělivost při praktickém měření i písemném zpracování diplomové práce. Dále bych rád poděkoval svému konzultantovi RNDr. Jakubu Hraníčkoví, Ph.D. který mi umožnil vypracovávat tuto bakalářskou práci na Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i., a všem ostatním pracovníkům na oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i. Rovněž děkuji GAČR (P206/17-04329S) a výzkumnému záměru Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i. (RVO: 68081715) za finanční podporu.

V neposlední řadě musím poděkovat i svým rodičům a přítelkyni, kteří mě podporovali po celou dobu mého studia.

Abstrakt

Tato práce se zabývá optimalizací podmínek fotochemického generování těkavých specií niklu pro atomovou absorpční spektrometrii. Těkavé specie byly generovány v průtokovém uspořádání, kde byl vzorek dávkován do proudu reakčního media. Jako reakční medium byla použita buď samotná kyselina mravenčí, nebo kyselina mravenčí s přídavkem mravenčanu. Byly vyzkoušeny dva typy generátorů a to, generátor s navinutou polytetrafluorethylenovou (PTFE) hadičkou okolo rtuťové UV výbojky a vysokoúčinný generátor s vnitřním kanálkem. Současně byly testovány dva typy separátorů fází. Difúzní plamen byl použit jako atomizátor díky jeho vysoké robustnosti. Křemenný atomizátor neposkytoval vyšší citlivost a měření byla s horší opakovatelností. Nejprve byla provedena optimalizace parametrů atomizace v difúzním plamenu (průtoky a složení plynů, pozorovací výška). Následně byly optimalizovány podmínky generování (doba ozařování, koncentrace HCOOH, přídavek mravenčanu). Také byly zkoumány interference anorganických kyselin na fotochemické generování. Bylo zjištěno, že generátor s vnitřním kanálkem poskytuje mírně vyšší citlivost, a tedy i účinnost generování než generátor s navinutou PTFE hadičkou. Propustnost záření do vzorku v tomto generátoru byl daleko účinnější, což vedlo ke kratším dobám ozařování a nižším koncentracím HCOOH potřebných pro účinné generování. Pro oba typy generátorů byly stanoveny účinnosti generování měřením množství zbylého analytu v odpadu, dále pak meze detekce a stanovitelnosti a opakovatelnost měření. Nejnižších mezí detekce a stanovitelnosti bylo dosaženo s vysokoúčinným generátorem s vnitřním kanálkem měřením na přístroji ContrAA 300 - $1,5 \mu\text{g dm}^{-3}$ pro HCOOH jako reakčního media a $0,8 \mu\text{g dm}^{-3}$ pro HCOOH s HCOONH₄ jako reakčního media. Také bylo testováno spojení generátoru s kryogenní pastí pro snížení mezí detekce. Výsledky byly slibné, metoda však vyžaduje důkladnou optimalizaci.

Klíčová slova

Fotochemické generování těkavých specií, UV, atomová absorpční spektrometrie, nikl

Abstrakt

This thesis deals with optimization of conditions of photochemical generation of volatile species of nickel for atomic absorption spectrometry. The volatile species of nickel were generated in the flow arrangement, when sample was injected to a stream of a reaction medium. Either formic acid was used as the reaction medium or formic acid with the addition of formate anions. Two types of a generator were tested, a generator with a PTFE tube wrapped around a mercury UV lamp and a high efficiency generator with an inside channel. At the same time, two types of a gas-liquid separator were tested. Diffusion flame was used as an atomizer due to its high robustness. Quartz atomizer didn't provide higher sensitivity and measurements had worse repeatability. All the parameters affecting atomization in the diffusion flame were optimized (flow rates and composition of gases, observation height). In the next section, conditions of generation (irradiation time, HCOOH concentration, addition of formate anions) were optimized. Interferences of inorganic acids in photochemical generation were investigated as well. It was found out that the generator with the inside channel provided slightly higher sensitivity and thus generation efficiency than the generator with the PTFE tube wrapped around. Transmission of radiation into sample in the generator with the inside channel was much more efficient, leading to shorter irradiation time and low concentration of HCOOH needed for efficient generation. Generation efficiency, determined by measuring the amount of residual analyte in the waste, limit of detection and quantification and repeatability of measurement were determined for both types of the generator. The lowest limits of detection and quantification were achieved with the high efficiency generator with the inside channel on the instrument ContrAA 300 – $1,5 \mu\text{g dm}^{-3}$ for HCOOH as the reaction medium and $0,8 \mu\text{g dm}^{-3}$ for HCOOH with HCOONH₄ as the reaction medium. Connection of the generator and a cryogenic trap was tested to further decrease limits of detection. Results were promising, but the method requires thorough optimization.

Key word:

Photochemical generation of volatile species, UV, atomic absorption spectrometry, nickel

Obsah

1 Seznam zkratk.....	9
2 Úvod	11
2.1 Cíle práce.....	11
3 Teoretická část.....	12
3.1 Nikl.....	12
3.2 Atomová absorpční spektrometrie.....	13
3.3 Generování těkavých specií.....	13
3.4 Fotochemické generování.....	15
3.5 Fotochemické generování těkavých specií niklu.....	17
3.5.1 Tetra-karbyl niklu	19
3.6 Metody generování těkavých specií	21
3.6.1 Průtokové uspořádání	21
3.6.2 Dávkové uspořádání	22
3.6.3 Kolekční uspořádání.....	23
3.7 Atomizace těkavých specií	23
3.7.1 Difúzní plamen	24
3.7.2 Křemenný atomizátor	24
3.7.3 Grafitový atomizátor.....	25
3.7.4 Dielektrický bariérový výboj.....	26
3.8 Interference.....	26
4 Experimentální část	28
4.1 Chemikálie.....	28
4.2 Přístroje.....	28
4.3 Systém pro generování a atomizaci těkavých specií Ni	29
4.3.1 Použité součásti systému	29
4.3.2 Fotochemický generátor těkavých specií	30
4.3.3 Separátor fází.....	32
4.3.4 Kryogenní past.....	34

4.3.5 Atomizátor	35
4.4 Popis měření	36
4.4.1 P-VSG s FIA	36
4.4.2 P-VSG s kryogenní kolekcí	36
4.4.3 Účinnost generování	36
4.5 Zpracování naměřených dat	37
4.5.1 Zpracování signálu Perkin-Elmer 503	37
4.5.2 Zpracování signálu ContrAA 300	37
4.5.3 Statistické vyhodnocení výsledků	38
4.5.4 Mez detekce a stanovitelnosti	38
5 Výsledky a diskuze	39
5.1 Studium vlivů na atomizaci	39
5.1.1 Optimalizace průtoku Ar – separátor A	39
5.1.2 Optimalizace průtoku Ar – separátor B	40
5.1.2.1 Optimalizace průtoku Ar do frity separátoru fáze B	41
5.1.3 Optimalizace průtoku H ₂ a pozorovací výšky – separátor A	42
5.1.4 Optimalizace průtoku H ₂ a pozorovací výšky – separátor B	43
5.1.5 Křemenný atomizátor	44
5.1.6 Shrnutí vlivů jednotlivých parametrů na atomizaci v DF	45
5.2 Optimalizace podmínek generování – generátor A	47
5.2.1 Optimalizace doby ozařování	47
5.2.2 Optimalizace reakčního media	47
5.2.3 Vliv teploty	50
5.2.4 Vznik CO	51
5.2.5 Shrnutí podmínek generování	51
5.3 Optimalizace podmínek generování – generátor B	53
5.3.1 Optimalizace doby ozařování	53
5.3.2 Optimalizace reakčního media	54
5.3.3 Shrnutí podmínek generování	56

5.4 Interference	56
5.5 Kryogenní kolekce.....	58
5.6 Analytické parametry	59
5.6.1 Analytické parametry generátor A – Perkin Elmer 503	60
5.6.2 Analytické parametry generátor B.....	61
5.6.2.1 Perkin Elmer 503	61
5.6.2.2 ContrAA 300	63
6 Závěr.....	66
7 Literatura	68

1 Seznam zkratek

A	absorbance
AAS	atomová absorpční spektrometrie
cm	centimetr
t	čas
dm	decimetr
DBD	dielektrický bariérový výboj
DF	difúzní plamen
IT	doba ozařování
ETA-AAS	elektrotermická atomizační technika ve spojení s AAS
EHQTA	externě vyhřívaný křemenný atomizátor
P-VSG	fotochemické generování těkavých specií
VSG	generování těkavých specií
VSG-AAS	generování těkavých specií ve spojení s AAS
GF-AAS	grafitová atomizace ve spojení s AAS
ICP-OES	indukčně vázané plazma s emisní detekcí
ICP-MS	indukčně vázané plazma s hmotnostní detekcí
c	koncentrace
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
µg	mikrogram
mg	miligram
mA	miliampér
mm	milimetr
min	minuta
mol	mol
nm	nanometr
F	průtoková rychlost
F-AAS	plamenová atomizační technika ve spojení s AAS
FIT	plamínek v křemenné trubici
PTFE	polytetrafluorethylen
OH	pozorovací výška
F	průtok
s	sekunda
<i>sd</i>	směrodatná odchylka
<i>sd_{blank}</i>	směrodatná odchylka slepého pokusu
T	teplota

2 Úvod

Fotochemické generování těkavých specií je alternativní metoda k chemickému generování pomocí roztoku tetrahydridoboritanu sodného v kyselém prostředí. Metoda je založena na generování těkavé specie, její konverzi do plynné fáze a následném transportu do atomizátoru, resp. detektoru. Využívá nízkomolekulární organické kyseliny jako nosiče analytu a zároveň reakčního media, které je ozařováno zdrojem UV záření, čímž dochází k výraznému zjednodušení systému. Oproti chemickému generování může být tato metoda použita i pro stanovení přechodných kovů, jakými jsou Ni, Fe a Co. V průběhu let byly popsány nejrůznější podmínky a typy generátorů, které výrazně ovlivňují citlivost. Vývoj analytických metod založených na generování těkavých specií přechodných kovů je již několik let jedním ze záměrů detašovaného pracoviště - oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i. Právě na tomto pracovišti jsem dostal možnost podílet se na projektu zabývajícím se optimalizací fotochemického generování těkavých specií niklu.

2.1 Cíle práce

Hlavní cíle této práce byly (i) optimalizace podmínek fotochemického generování těkavých specií (P-VSG) niklu pro dva typy generátorů s atomizací v difúzním plamenu a detekcí atomovou absorpční spektrometrií (AAS), (ii) zjištění účinnosti generování a (iii) stanovení analytických charakteristik.

3 Teoretická část

3.1 Nikl

Nikl podle periodického systému prvků patří do VIII. B skupiny a společně s železem (Fe) a kobaltem (Co) ho řadíme do tzv. triády železa. Nikl je bílý feromagnetický kov s typickými vlastnostmi, jako jsou kujnost a tažnost. Slitiny niklu jsou známy od dob starověké Číny před 2000 lety, kde tamní horníci byli obeznámeni s načervenalou rudou NiAs, která byla povrchově podobná Cu₂O. Tuto rudu pojmenovali „Kupfernicker“ (z ang. old Nick's copper). V roce 1751 Cronstedt analyzoval švédskou rudu, z které izoloval kov, podobný kovové složce v rudě Kupfernicker^{1,2}. Tento kov pojmenoval nikl. Od roku 1804 jsou známy některé fyzikální vlastnosti tohoto kovu. Nikl je sedmým nejčastějším přechodným kovem a dvaadvacátým nejčastějším prvkem v zemské kůře (99 mg dm⁻³). Pro obecné využití jsou důležité dvě skupiny rud, a to oxidosilikátové sloučeniny (laterity) jako například garnierit (Ni, Mg)₆Si₄O₁₀(OH)₈, nebo sulfidy jako například pentlandit (Ni, Fe)₉S₈. Nejznámějším a nejdůležitějším ložiskem niklu je Sudbury Basin v Kanadě, odkud pochází čtvrtina celosvětových zásob. Toto ložisko bylo objeveno během budování Kanadské pacifické železnice v roce 1883. Metody na výroby niklu jsou složité a komplikované. Rudy oxidů niklu nejsou obecně přístupné pro rozklad za normálních fyzikálních podmínek. Oproti tomu sulfidy niklu se dají rozložit flotací a magnetickou separací. To je důvod, proč jsou sulfidy majoritní zdroj pro produkci niklu, ačkoli využití lateritů není zanedbatelné³.

I když nikl není brán jako esenciální prvek pro lidský organismus, jeho role v metabolismu není zanedbatelná, a to i přesto že není přesně známý jeho mechanismus. Pokusy na krysách ukázaly, že nedostatek niklu v organismu vede k retardovanému růstu a snížení koncentrace krevního hemoglobinu. Nicméně přebytek niklu a jeho sloučenin v těle může mít nežádoucí efekt na lidský organismus. Jako neznámější je známa alergická reakce kůže při kontaktu s niklem nebo jeho sloučeninami. Chronická expozice může vést k poruchám kardiovaskulárního systému, ledvin nebo plic. Všechny sloučeniny niklu kromě elementárního niklu jsou klasifikovány jako karcinogeny. Nikl je díky svým unikátním fyzikálním a chemickým vlastnostem vysoce využíván v průmyslových procesech, což vede ke zvyšující se koncentraci niklu a jeho sloučenin

v životním prostředí^{4,5}. Celosvětově byla stanovena maximální koncentrace niklu ve vodě $70 \mu\text{g dm}^{-3}$. Nicméně česká legislativa snižuje tuto hodnotu na $20 \mu\text{g dm}^{-3}$. Doporučená denní dávka niklu není vyhláškou stanovena^{6,7}.

V současné době se pro stanovení niklu nejvíce využívají metody: plamenová atomová absorpční spektrometrie (F-AAS), elektrotermická atomová absorpční spektrometrie (ETA-AAS), indukčně vázané plazma s emisní detekcí (ICP-OES), indukčně vázané plazma s hmotnostní detekcí (ICP-MS) nebo rozpouštěcí voltametrie⁸.

3.2 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie je destrukční analytická metoda založená na absorpci elektromagnetického záření volnými atomy analytu. Prioritní podmínkou pro absorpci záření je převedení analytu na volné atomy v základním stavu tzv. atomizací. Pro tento děj se využívá atomizátoru, přičemž rozlišujeme různé techniky: F-AAS, ETA-AAS a techniku generování těkavých specií (VSG-AAS), která může využívat různých atomizátorů⁹.

Obecně je AAS základní metoda pro stopové a ultrastopové analýzy prvků. Jedná se o vysoce citlivou a vysoce specifickou metodu s relativně nízkými pořizovacími a provozními náklady.

3.3 Generování těkavých specií

Technika generování těkavých specií je založena na uvolnění analytu z kapalně fáze, ve které je analyt převeden na těkavou specii, do fáze plynné. V plynné fázi je proudem nosného plynu vedena do atomizátoru, případně jiného detektoru. Technika VSG nabízí několik výhod oproti ostatním technikám: oddělení analytu od matrice vzorku, vysokou účinnost transportu analytu v plynné fázi, možnost jednoduché a účinné prekoncentrace analytu z plynné fáze. Analyt ve formě těkavé specie může být rovněž snadněji atomizován bez nutnosti extrémních podmínek v podobě vysoké teploty¹⁰.

Nejznámější těkavé specie jsou hydridy „klasických“ hydridotvorných prvků (As, Bi, Ge, Sb, Se, Sn, Te, Pb) a Hg, která je generována podobným způsobem ve formě studených par¹¹. Všechny tyto hydridy jsou rutinně generovány/používány

v analytických laboratořích při měření reálných vzorků. Jsou popsány i méně typické těkavé specie jako například těkavé halogenidy (As, Sb, Ge, Se, Sn, Os, Pt, Ru), oxidy (Os, Ru), alkylderiváty (Ge, As, Se, Hg, Pb), karbonyly (Ni, Fe, Co) a cheláty (Co, Cr, Fe, Zn)¹².

Obecně jsou známy tři základní způsoby provedení VSG. Nejznámější způsob je generování chemickou cestou a následně jsou známé dvě perspektivní alternativní cesty, kterými jsou elektrochemické generování a fotochemické generování (P-VSG).

Chemické VSG je nejpoužívanější metoda. Na redukci iontů kovů a k tvorbě jejich těkavých specií se využívá nejrůznějších redukčních činidel. Jako nejdéle známé redukční činidlo se může považovat chlorid cínatý pro generování studených par rtuti. Dalším velice známým a hojně používaným činidlem je tetrahydridboritan sodný nebo draselný, pomocí něhož se v kyselém prostředí generují účinně (se 100% výtěžkem) hydridy všech „klasických“ hydridotvorných prvků (viz výše). Také bylo zjištěno, že stejnou reakcí se dají s nižší účinností generovat i těkavé specie přechodných kovů Au, Ag, Cu, Cd, Ni, Co, Zn apod., avšak stále bez znalosti struktury vznikající těkavé specie^{13,14,15}. Dalším způsobem je alkylace Grignardovým činidlem s tetraethylboritanem sodným a tetrapropylboritanem sodným¹⁶. Musíme také uvést, že chemická reakce s tetrahydridboritanem sodným je možná pro generování těkavé specie niklu, kdy zredukované formy Ni reagují v další fázi s plynným CO za vzniku tetrakarbonylu niklu^{17,18}. Základní principiální problém v generování chemickou cestou jsou možné interakce vyplývající z přítomnosti přechodných kovů (hlavně nikl, kobalt a měď). Tyto interferenty interagují s tetrahydridboritanem sodným nebo rozkládají vzniklé specie. Zároveň samotný tetrahydridboritan sodný vystupuje jako možný zdroj kontaminace a jeho vodný roztok je značně nestabilní, čímž komplikuje generování těkavých specií^{19,20}.

Elektrochemické generování bylo první testovanou alternativou chemického VSG. V tomto případě je místo redukčního činidla využíváno elektronů a redukce probíhá na katodě procházejícím proudem v prostředí minerální kyseliny. Tímto způsobem lze opět relativně snadno generovat hydridy „klasických“ hydridotvorných prvků. Nicméně mezi nevýhody se řadí nutnost přípravy reprodukovatelného povrchu pevné elektrody, jelikož ionty přechodných kovů se redukují a z části ukládají na povrchu katody, čímž mění její vlastnosti. Také adsorpce plynných produktů vede

k potlačení analytického signálu^{16,21}. Johansson a kol.²² popsali podmínky elektrochemického generování těkavé specíe niklu. Zredukovaný analyt vytvářel s CO Ni(CO)_4 .

Posledním a nejmladším způsobem generování těkavých specií je metoda P-VSG, o kterém je pojednáno v dalších kapitolách.

Důležitým faktorem všech analytických metod je jejich citlivost, která v metodách VSG přímo souvisí s účinností generování. Celková účinnost generování je jednoduše definována jako poměr mezi množstvím analytu, které je detekováno v atomizátoru, a množstvím analytu, které vstupuje do systému. Stručněji se může účinnost vyjádřit jako sousled tří nezávislých kroků: tvorba těkavé specíe, konverze těkavé specíe do plynné fáze a transport do detektoru. Hodnota účinnosti generování lze zjistit několika způsoby. Jedním z nich je porovnání směrnice kalibrační křivky P-VSG se směrnici kalibrační křivky chemického generování (účinnost chemického generování klasických hydridotvorných prvků je považována 100% při optimálních podmínkách) při zachování identických podmínek detekce/atomizace²³. Druhým možným způsobem je stanovení množství analytu v odpadním roztoku. Účinnost generování je pak stanovena nepřímým porovnáním s množstvím analytu vstupujícím do generátoru. Nevýhodou tohoto stanovení je, že můžeme dospět ke zcela zkresleným hodnotám účinnosti v případech, kdy se významná část analytu permanentně zachytává v generátoru²⁴. Dalším možným přístupem, a pravděpodobně nejpřesnějším, je zachytit analyt z plynné fáze na vhodném sorbentu, stanovit jeho množství a porovnat s množstvím dávkovaného analytu. Využití radioaktivního izotopu analytu se v tomto případě jeví jako výhodné, neboť umožňuje snadno a rychle, podle měřené gama aktivity, stanovit množství analytu zachyceného na příslušném sorbentu. Kromě toho lze zjistit i konkrétní místa záchyty analytu v aparatuře a odpadech²⁵.

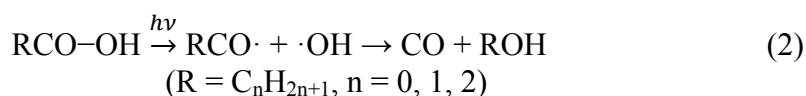
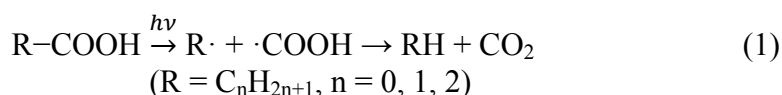
3.4 Fotochemické generování

Bylo pozorováno několik dějů v přírodě, jež využívaly fotochemických procesů a na jejichž základě je postaven princip P-VSG. Například některé fototrofní organismy s přídavkem TeO_4^{2-} nebo elementárního telluru na slunečním záření syntetizují těkavou specií dimethyltellurid. Podobný jev byl pozorován na případě syntetické mořské vody

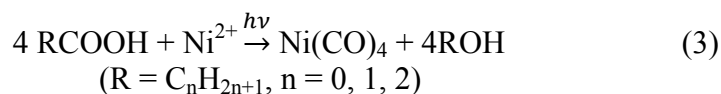
s přidavkem organoselenových sloučenin, kdy se na slunečním svitu generovaly sloučeniny methylovaného selenu²⁶.

Pravděpodobně první práce o P-VSG je od Kikuchi a Sakamoto z roku 2000²⁷. V této práci se generovaly těkavé specie Se za přítomnosti TiO₂ v HCOOH. Guo a kol.¹⁹ detailně popsali podmínky P-VSG pro Se včetně možných forem těkavých specií (hydridy, karbonyly, dimethylderiváty a diethylderiváty) podle druhu použitého reakčního media.

Mechanismus P-VSG není zcela objasněn. V přítomnosti vybraných organických nízkomolekulárních kyselin vytváří UV záření radikály (H·, CO·), které vyvolávají redukci a formují těkavé specie. Při ozařování nízkomolekulární kyseliny UV zářením dochází ke dvěma různým způsobům rozkladu, přičemž vzniká oxid uhličitý a malé množství oxidu uhelnatého a vodíku. Guo a kol.²⁶ popsali princip rozkladu nízkomolekulárních kyselin a následnou tvorbu těkavých specií takto:



Rovnice 1 je pravděpodobně více frekventovanou možností rozkladu kyselin. Výsledné produkty redukují analyt a následně ho formují do těkavé specie. Pro nikl se předpokládá, že se při rozkladu nízkomolekulárních kyselin tvoří dobře známá sloučenina Ni(CO)₄ podle rovnice 3^{16,28}.



Během tvorby těkavé specie niklu se spotřebovává CO z rovnice 2, a proto je předpokládáno, že rozklad kyseliny podle rovnice 2 je upřednostňován²⁹.

P-VSG bylo doposud úspěšně použito (včetně analytických aplikací) na klasické hydridotvorné prvky (As, Bi, Sb, Se, Te, Pb, Sn) a Hg, přechodné kovy (Ni, Co, Fe, Os) a nekovy (S, I, Br). U dalších přechodných kovů (Ag, Au, Rh, Pd, Pt) byl v jedné práci detekován pouze analytický signál během P-VSG, nicméně další výzkum natož

důkladná optimalizace nebyly doposud učiněny. Bylo zjištěno, že některé těkavé specie vytvořené fotochemickou cestou jsou velice stabilní (Ni, Co, Hg, I) a některé značně nestabilní (Fe, Cu, Ag, Au, Pt, Pd, Rh)¹⁶.

Účinnost P-VSG do značné míry závisí na vybavení resp. zdroji UV záření. Typickým UV-reaktorem je výbojka obtočená křemennou kapilárou či teflonovou hadičkou^{28,30,31}. Dalším typem je generátor s vnitřním kanálem, kdy křemenná kapilára prochází skrz samotnou výbojku^{32,33}. V posledních letech byla vyzkoušena i mlžná komora vybavená zdrojem UV záření. Tento model byl použit pro zlepšení účinnosti zavádění vzorku do ICP-MS³⁴. Mezi další známé modifikace UV generátoru se řadí tzv. reaktor na tenkém filmu³⁵. Tento model velmi zlepšil propustnost záření do vzorku a s tím související nárůst účinnosti generováním³⁶.

Samotné P-VSG je bráno jako kvalitní alternativa k chemickému generování z pohledu jednoduchosti generátoru, šetrnosti k životnímu prostředí, nízkým provozním nákladům a snadnému spojení se separačními metodami v kapalně fázi pro speciální analýzu. Jelikož není potřeba používat redukční činidlo, které je častým zdrojem kontaminace, ale jen nízkomolekulární organické kyseliny, lze dosáhnout nižších mezí detekce. K nevýhodám P-VSG se řadí o trochu delší doba analýzy spojená s průchodem vzorku generátorem s UV výbojkou, přetrvávající interference od anorganických iontů (chloridy, dusičnany)²³ a nejasný mechanismus³⁷.

V posledních letech bylo P-VSG testováno ve spojení s grafitovým atomizátorem s AAS s in-situ zachytem těkavé specie (GF-AAS), F-AAS, AFS, ICP-MS a ICP-OES. Vzhledem k jeho výše zmíněným výhodám oproti VSG se nabízí, že P-VSG projde výrazným progresem. Dále se očekávají komplexní studie mechanismu P-VSG. Fotochemické generování těkavých specií se zdá být velmi výhodné pro spojení s HPLC pro prvkovou speciální analýzu. Zároveň by se mohlo využívat pro detoxikaci a sanaci znečištěných ploch životního prostředí, jelikož se toxické kovy mohou převést na těkavé a někdy méně toxické sloučeniny³⁶.

3.5 Fotochemické generování těkavých specií niklu

Guo a kol.²⁸ popsali jako první P-VSG specií niklu. Sturgeon a kol.³⁷ se snažili blíže specifikovat přesný princip tvorby těkavých specií niklu. Zjistili, že princip tvorby

tetrakarbonylu niklu by mohl být podobný jako tvorba $\text{Fe}(\text{CO})_5$ při P-VSG železa. Pravděpodobně tedy dochází ke tvorbě komplexu $[\text{Ni}^{2+}\text{HCOO}^-]$, kdy vlivem UV záření dochází k oxidaci ligandu a redukci niklu. Následně dochází k navázání karbonylových ligandů na Ni^0 a vznikají těkavé specie.

Existují studie, které se zabývají účinností generování těkavých specií niklu. Guo a kol.²⁸ stanovovali účinnost generování na základě porovnání koncentrace roztoků niklu před a za fotochemickým generátorem. Na základě tohoto pokusu bylo zjištěno, že účinnost generování by se mohla pohybovat okolo 90-95 % v rozmezí koncentrací 1-50 mg dm^{-3} standardu Ni. Při koncentraci standardu 500 mg dm^{-3} klesla účinnost generování na méně než 60 %. Pro 1000 mg dm^{-3} nebyly pozorovány žádné signály, jelikož se během P-VSG vytvářela šedočerná sraženina v generátoru.

Zheng a kol.³⁸ rovněž ověřovali účinnost generování těkavých specií a zjistili, že účinnost je významně spjatá s reakční teplotou. Popsali, že vyšší teplota v generátoru pravděpodobně nemá vliv na tvorbu těkavé specie, nýbrž hraje roli v uvolňování těkavé specie z kapalně do plynné fáze.

Guo a kol.²⁸ rovněž uveřejnili pozitivní vliv přídavku soli (HCOONa , CH_3COONa , NaOH) do používané kyseliny. Jelikož nebyl pozorován významný rozdíl v signálu mezi použitím HCOONa a dalších solí a pH reakčního media se s přídavkem těchto solí téměř nezměnilo, bylo prohlášeno, že účinnost generování těkavé specie je vyšší v pufovaném systému.

Rovněž byly zkoumány možné interference na P-VSG niklu, například vliv různých anorganických kyselin a solí (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , NaCl , KNO_3 , Na_2SO_4) v přítomnosti HCOOH . Bylo zjištěno, že efekt přídavku soli (NaCl , KNO_3) má podobný charakter jako přídavek kyseliny (HCl , HNO_3). Toto zjištění vedlo k závěru, že účinky vyplývají z přítomnosti H^+ iontů i aniontů. Přítomnost kationtů kovů (Ag^+ , Au^+ , As^{3+} , Ca^{2+} , Cd^{2+} , Cu^{2+} , Co^{3+} , Fe^{3+} , Hg^{2+} , Mg^{2+} , Pb^{3+} , Pt^{4+} , Sb^{3+} , Sn^{2+} , Te^{4+}) nevykazovala žádné poklesy signálů, naopak u kationtů stříbra, kobaltu, mědi a železa byl pozorován výrazný nárůst signálu (až třikrát). Tyto kationty mohou hrát důležitou roli v procesu generování, nebo mají katalytický efekt na rozklad HCOOH v průběhu UV ozařování³⁸.

Jedna z mála prací zaměřená na P-VSG niklu v reálných vzorcích je od de Quadros a Borges³⁹. Ti zveřejnili práci na stanovení niklu v alkoholických nápojích. Uvedli, že P-VSG ve spojení s ICP-MS je vhodnou a citlivější alternativou

k rozšířenějším konvekčním zmlžovačům. Další výhodou je rychlá a nenáročná analýza vzhledem k tomu, že není potřebná předúprava vzorku. Mez stanovitelnosti byla stanovena na $0,1 \mu\text{g dm}^{-3}$.

Zajímavé využití P-VSG niklu ukázali Zeng a kol.⁴⁰. Ti vyzkoušeli online generování pro odstranění nečistot z uhlíkových nanotrubic, které jsou hojně využívány pro základní výzkum a nanotechnologie. Tyto nečistoty (zejména Fe, Ni, Co) se dostávají do uhlíkových nanotrubic během procesu syntézy. V této práci byly uhlíkové nanotrubičky smíchány se 100 cm^{-3} HCOOH v čisticí cele a po ozáření roztoku UV-výbojkou docházelo k P-VSG niklu, kdy těkavé specie byly online monitorovány v reálném čase prostřednictvím AFS.

Další výzkum s reálným zaměřením P-VSG niklu byla práce od Hu a kol.⁴¹. Autoři práce zveřejnili stanovení histidinu, jako indikátoru mnoha nemocí, pomocí afinity mezi Ni^{2+} a histidinem. Nikelnaté kationty se naváží na magnetické nanočástice v roztoku, ze kterého po sérii různých kroků vznikne stabilní Ni^{2+} -histidinový komplex. Tento komplex byl v přítomnosti HCOOH ozařován UV výbojkou a vznikající těkavé specie niklu byly využity pro nepřímé stanovení histidinu.

3.5.1 Tetrakarbonyl niklu

Tetrakarbonyl niklu je první organická sloučenina niklu a byla objevena v roce 1890. Mond, Langer a Quincke během pokusů přípravy amoniaku a chloru z NH_4Cl zaregistrovali, že stopové množství oxidu uhelnatého v oxidu uhličitém odpuzuje plynný amoniak od niklové aparatury⁴². Tento objev odstartoval velké výzkumy na výrobu čistého niklu. Nikl je jediný kov, který v kovové formě dokáže snadno reagovat s oxidem uhelnatým za pokojové teploty⁴³. Struktura $\text{Ni}(\text{CO})_4$ je znázorněna na obr. 3.1, fyzikální vlastnosti jsou uvedeny v tab. 1.

V literatuře jsou podrobně popsány dva možné postupy přípravy této sloučeniny. První možností je výroba sloučeniny přímou reakcí niklu, který vznikne redukcí například oxidu nikelnatého proudem vodíku při teplotě $400 \text{ }^\circ\text{C}$, a oxidu uhelnatého při teplotě $30 \text{ }^\circ\text{C}$. Tento postup se dnes využívá spíše jen pro vědecké účely. Druhým popsáním způsobem je příprava $\text{Ni}(\text{CO})_4$ z kapalného roztoku. V tomto případě je potřebná redukce Ni^{2+} v přítomnosti dithioničitanových aniontů za pomoci oxidu

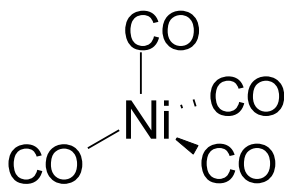
uhelnatého, který v tomto případě vystupuje jako redukční činidlo a sám se z části oxiduje na uhličitanový aniont⁴³.

Tetrakarbonyl niklu je obecně považován za nejtoxičtější formu niklu. Vykazuje extrémní toxicitu a způsobuje dýchací, neurologické a funkční problémy organismu. Jako příznaky otravy jsou uváděny bolesti hlavy, hrudníku nebo v nadbřišku, dušnost, extrémní slabost, únava, nevolnost, zvracení a suchý kašel. Latence otravy je stanovena na 1-5 dnů a nástup závažných příznaků se projevuje už od 10 hodin. Jako antidotum lze použít například 2,3-dimercaptopropanol. Koncentrace 30 mg dm⁻³ sloučeniny v ovzduší je pro lidský organismus smrtelná⁴⁴.

Tabulka 1 - Vybrané fyzikální vlastnosti Ni(CO)₄⁴³

Molekulární hmotnost	170,73 g mol ⁻¹
Tenze páry (0 °C)	128,05 mm Hg
Bod tání	-17,2 °C
Bod varu	42,2 °C
Hustota (25 °C)	1,30 g cm ⁻³

Guo a kol.²⁸ jako první identifikovali Ni(CO)₄ ve své studii P-VSG niklu z kyseliny mravenčí. Prokázali přítomnost sloučeniny pomocí metody plynové chromatografie s hmotnostní detekcí. V hmotnostním spektru se objevily jasné fragmenty Ni(CO)₄, čímž byla tvorba této sloučeniny při P-VSG prokázána. Podobný výsledek byl zjištěn i při P-VSG niklu v přítomnosti kyseliny octové a propionové. Nicméně v tomto případě byly výsledné píky menší, což ukazuje na nižší účinnost generování v těchto kyselinách.



Obrázek 3.1 - Struktura tetrakarbonylu niklu

3.6 Metody generování těkavých specií

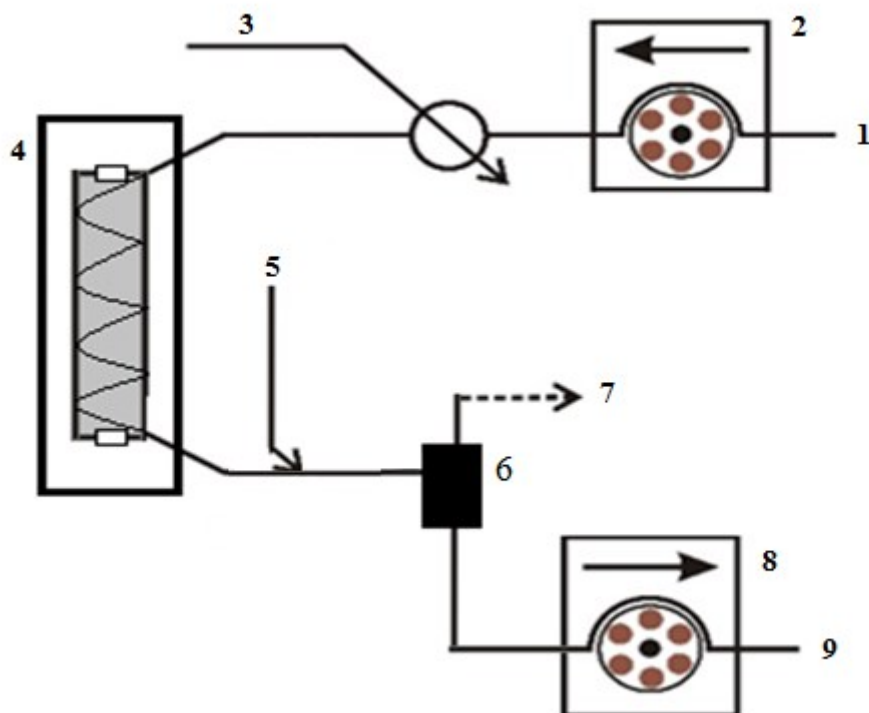
Generování těkavých specií můžeme rozdělit podle jejich uspořádání na dávkové a průtokové, nebo podle toho, zda jsou těkavé specie vedeny přímo k atomizaci (přímý přenos), nebo jsou před vlastní atomizací zachytávány v kolekčním zařízení pro prekoncentraci vzorku⁴⁵. Jednotlivé postupy budou podrobněji rozebrány v dalších kapitolách.

3.6.1 Průtokové uspořádání

Průtokové uspořádání zahrnuje dva základní postupy generování, které jsou si velmi podobné – injekční průtoková analýza (FIA) a kontinuální průtoková analýza (CFA)⁴⁵.

FIA je založena na kontinuálním proudu nosné kapaliny, do které je dávkován vzorek dávkovacím ventilem. Při chemickém VSG se obvykle jako nosná kapalina využívá kyselina (HNO_3 , HCl), do které je přimícháváno redukční činidlo. Ve P-VSG je jako nosná kapalina (reakční medium) využívána nízkomolekulární kyselina, která je ozařována v generátoru UV výbojkou společně se vzorkem (obr. 3.2). Ve výbojce dochází k rozkladu kyseliny a tvorbě těkavé specie. UV výbojka nahrazuje redukční činidlo z klasického chemického VSG. Proud reakčního media odvádí směs do separátoru fází, odkud je plynná fáze vedena do atomizátoru. V tomto uspořádání se měří výška či plocha píku⁴⁵.

Rozdíl v CFA oproti FIA je, že vzorek není dávkován dávkovacím ventilem, nýbrž průtok vzorku je kontinuální. Vlastní měření je založeno na střídání zavádění vzorku a slepého pokusu. V tomto případě se detekuje absorbance neboli výška signálu po ustálení⁴⁵.



Obrázek 3.2 – Schéma FIA pro P-VSG – 1 – reakční medium; 2 – peristaltické čerpadlo; 3 – dávkovací ventil; 4 – UV výbojka; 5 – nosný plyn; 6 – separátor fází; 7 – atomizátor; 8 – peristaltické čerpadlo pro odpad; 9 – odpad

3.6.2 Dávkové uspořádání

Dávkové uspořádání neboli dávkové generování je založeno na umístění (nadávkování) celého objemu vzorku do generátoru, který současně slouží jako separátor fází. Do generátoru je umístěn vzorek v nízkomolekulární kyselině. Do roztoku je ponořena UV výbojka umístěná v křemenném obalu tak, aby byla účinně ponořena v roztoku a zároveň byla izolována od přímého kontaktu. Vytvořené těkavé specie analytu jsou proudem nosného plynu odváděny do atomizátoru. Toto uspořádání není uživatelsky příjemné, jelikož po každé reakci je potřeba generátor vyčistit a znova nadávkovat. Analytickým signálem může být výška píku, která je ovšem závislá na kinetice uvolňování specie ze vzorku (ovlivňuje matrice), nebo plocha, která není na kinetice závislá^{16,45}. Jiným způsobem dávkového generátoru je možnost ozařování roztoku umístěného v křemenné nádobce z okolí³⁶.

3.6.3 Kolekční uspořádání

Kolekce spočívá v zachycení těkavé specie analytu v určité části aparatury. Až po kompletním vygenerování analytu a jeho zachycení, následuje jeho rychlé uvolnění a transport do atomizátoru. Nejčastěji využívaná je kolekce vymrazováním a kolekce *in situ* přímo v atomizátoru. Kolekce vymrazováním se provádí v U-trubici často naplněné stacionární fází (např. chromosorbem), která se v době záchytu ponoří do kapalného dusíku. Uvolnění těkavé trubice z U-trubice následuje po vyndání U-trubice z kapalného dusíku. Odporové vyhřívání U-trubice urychluje uvolnění těkavé specie⁴⁶. Bohužel u nestabilních specií/hydridů (PbH_4 , SnH_4) může docházet v tomto kroku k výrazným ztrátám. Zároveň je kolekce vymrazováním pracná a uživatelsky málo příjemná. Další hojně používaným způsobem kolekce je kolekce *in situ* přímo v atomizátoru. Pro tento případ je nejčastěji využívána grafitová kyveta pro ETA-AAS. Nejprve se provede záchyt při teplotách 200-700 °C, poté se zvýšením teploty (2000 °C) analyt zatomizuje. V obou uvedených případech je dosaženo výborných mezí detekce (LOD) a citlivosti. Pro vyhodnocení lze použít jak výšky, tak i plochy píku^{11,45}.

3.7 Atomizace těkavých specií

Atomizace je děj, při kterém se analyt převádí na volné atomy. Tento proces se provádí v atomizátoru. Atomizátor by měl splňovat následující kritéria: uvnitř atomizátou by mělo docházet ke kompletní atomizaci analytu vedoucí k maximální odezvě, nemělo by docházet k žádným reakcím volných atomů v optické dráze, měl by být zaručen minimální šum daný použitým atomizátorem a v neposlední řadě by měl být uživatelsky příjemný a jeho provoz nepřilíš nákladný. V AAS se měří úbytek záření, který souvisí s koncentrací volných atomů v atomizátoru. Tento děj je popsán Lambert-Beerovým zákonem:

$$\frac{I}{I_0} = e^{-Nl\varepsilon} \quad (4)$$

kde $\frac{I}{I_0}$ je poměr intenzity prošlého a počátečního záření, N počet volných atomů, l délka absorpčního prostředí a ε je atomový absorpční koeficient^{9,45}.

3.7.1 Difúzní plamen

Difúzní plamen (DF) je využíván pro atomizaci těkavých specií. DF splňuje většinu výše zmíněných bodů, ovšem obrovským nedostatkem tohoto atomizátoru jsou vyšší limity detekce dané krátkým setrváním volných atomů v pozorovaném objemu plamene⁴⁷.

DF se skládá z vertikální trubice, do které je přiváděna směs H₂ a inertního plynu. Inertní plyn slouží pro transport těkavých specií. Oproti klasickému plamenu (acetylen/vzduch, acetylen/oxid dusný) je DF studenější a k atomizaci dochází při nižší teplotě. DF plamen je charakteristický nehomogenní teplotou uvnitř plamene. Nejteplejší oblasti jsou na okraji plamene (1300 °C) a nejnižší v těsné blízkosti vertikální trubice. Kvůli tomuto jevu je potřeba najít ideální pozici pro atomizaci, kterou charakterizuje pozorovací výška (OH). V této práci je OH definována jako rozdíl mezi vrchním okrajem trubice a spodním okrajem paprsku^{48,49}.

Princip atomizace v DF je takový, že na okraji plamene dochází, na základě reakce mezi kyslíkem ze vzduchu a vodíkem, k tvorbě vodíkových radikálů. Tyto radikály difundují do vnitřních částí plamene a atomizují těkavou specií. Vzhledem k velkému přebytku vodíkových radikálů v plamenu je zaručeno, že v případě reakce analytu s jinými atomy či molekulami, dojde k opětovné atomizaci. Volné atomy analytu se postupně dostávají k okraji plamene, čímž opouštějí optickou dráhu paprsku, reagují s kyslíkem a zanikají. Princip reakce analytu s vodíkovými radikály byl popsán na případu hydridu arsenu^{9,45}.



3.7.2 Křemenný atomizátor

Křemenný atomizátor se skládá z T-trubice, která může mít několik konstrukčních řešení, a proto rozlišujeme tři základní druhy křemenných atomizátorů –

plamínek v křemenné trubici (FIT), externě vyhříváný křemenný atomizátor (EHQTA) a tzv. multiatomizátor⁵⁰.

U konstrukce typu FIT je přiváděn kapilárou v přívodním rameni kyslík, který v optické trubici s přebytkem vodíku vytváří malý neviditelný plamínek. Teplota v trubici obvykle není vyšší než 100 °C a princip atomizace je stejný jako v případě DF⁴⁷.

U EHQTA je optické rameno vyhříváné plamenem acetylén-vzduch, nebo elektricky pomocí odporového vyhřívání. Na základě vysoké teploty (800-1000 °C) dochází k tvorbě vodíkových radikálů, které opět atomizují analyt. Vodíkové radikály vzniknou interakcí vodíku a kyslíku, který se do trubice dostane jako nečistota z chemikálií nebo kvůli netěsnostem v aparatuře. Oblak vodíkových radikálů vzniká u spoje optické trubice s přívodním ramenem. Volné atomy opouští optickou dráhu dvěma cestami. První způsob je mechanický, kdy vlivem proudu nosného plynu jsou atomy unášeny mimo trubici. Druhý způsob je chemický, jelikož volné atomy jsou při teplotě nižší než 1100 °C termodynamicky zakázány. Volné atomy tedy reagují s jinými atomy, molekulami nebo stěnami atomizátoru ihned po opuštění oblaku vodíkových radikálů. Nevýhodou EHQTA je malé množství a nehomogenita vodíkových radikálů uvnitř trubice. To způsobuje nedostatečný lineární pracovní rozsah kalibrační závislosti a nízkou odolnost vůči interferencím v plynné fázi⁴⁷.

Problém s malým množstvím vodíkových radikálů uvnitř trubice řeší tzv. multiatomizátor. Konstrukčně se od klasického EHQTA liší pouze tím, že optické rameno má dvojitou stěnu a vnitřní trubice má po celé své délce otvory. Do meziprostoru je vháněn kyslík/vzduch, který proniká otvory do pozorovaného objemu atomizátoru a způsobuje vznik oblaků vodíkových radikálů po celé délce vnitřní trubice. Díky tomuto řešení je analyt delší dobu ve stavu volných atomů, poskytuje lepší lineární dynamický rozsah kalibračních závislostí a také lepší toleranci vůči interferencím⁵⁰.

3.7.3 Grafitový atomizátor

Grafitový atomizátor neboli grafitová kyveta je známa pro svoje dva možné přístupy k atomizaci těkavých specií – *online* atomizace a *in situ* kolekce. Při *online* atomizaci je těkavá specie vedena do vyhřáté kyvety na atomizační teplotu. Citlivost u *online* atomizace je nižší než u křemenných atomizátorů z důvodu kratší optické dráhy.

V současné době je *online* atomizace grafitové kyvetě používána jen výjimečně. Oproti tomu *in situ* kolekce je velice používána. Důvodem je především vysoká citlivost metody. Způsob provedení kolekce v grafitové kyvetě byl popsán výše⁴⁵.

3.7.4 Dielektrický bariérový výboj

Dielektrický bariérový výboj (DBD) je založen na generování netermálního plazmatu mezi dvěma elektrodami. Tyto elektrody jsou umístěny na vnějším povrchu dvou protilehlých destiček (dielektrikum). Těkavé specie jsou přiváděny do prostoru mezi destičky. Mezi elektrody se vloží vysoké napětí, které generuje plazma za atmosférického tlaku. Srážkami vytvořených elektronů s okolními molekulami plynů se vytváří vodíkové radikály, díky kterým dochází k atomizaci těkavé specie. Výhody DBD je jednoduchost metody a možnost účinné atomizace při nízkých teplotách atomizátoru⁵¹.

3.8 Interference

Interferenty lze chápat jako složky matrice, které ovlivňují pozorovatelný signál. Ve VSG-AAS rozdělujeme interference na spektrální a nespektrální (v plynné či kapalně fázi). Vzhledem k oddělení analytu od matrice vzorku jsou spektrální interference ve VSG-AAS potlačeny. V úvahu připadá pouze nespecifická absorpce (molekulární) pozadí, kterou lze ale snadno kompenzovat^{11,45}.

Nespektrální interference v kapalně fázi se projevují neúplným převedením analytu do plynné fáze, a tedy snížením účinnosti generování. Tento jev způsobuje matrice vzorku (heterogenní komponenty, rozpuštěné organické látky, anorganické soli). Vzhledem k velkému množství možných interferencí je těžké se těchto interferencí zbavit. Nicméně existují postupy, jak se jim alespoň částečně vyvarovat (úprava pH, ředění vzorku, metoda standardního přídatku, off-line separace, maskovací činidla)^{11,45}.

Nespektrální interference v plynně fázi se projevují při atomizaci vzorku snížením množství vodíkových radikálů. Nejčastěji jsou způsobeny jinými těkavými speciemi, které snižují počet volných vodíkových radikálů v atomizátoru. Kromě těkavých specií jiných prvků může interferenci způsobit těkavá sloučenina unikající z

kapalné směsi nebo kapénky aerosolu. Odstranění těchto problémů lze dosáhnout změnou průtoku plynů, použitím maskovacích činidel nebo změnou podmínek generování či atomizátoru^{11,45}.

4 Experimentální část

4.1 Chemikálie

Využívané chemikálie byly: 98% HCOOH (Lachner, ČR), 99% HCOONa (Sigma-Aldrich, USA), 25% NH₄OH (Sigma-Aldrich, USA), NaOH (p.a., Lachner, ČR), KOH (p.a., Lachner, ČR), 99,8% CH₃COOH (Lachner, ČR), 37% HCl (Merck, Německo), 65% HNO₃ (p.p., Sigma-Aldrich, USA), kapalný N₂, standard 1000 mg dm⁻³ Ni (BDH, Velká Británie), deionizovaná voda (< 0,2 μS cm⁻¹, ULTRAPUR, Watrex, ČR).

Plyny: argon čistoty 99,996 % (SIAD, Praha, ČR), vodík čistoty 99,95 % (SIAD, Praha, ČR), hélium čistoty 99,998 % (SIAD, Praha, ČR), kyslík čistoty 99,998 % (SIAD, Praha, ČR).

Reakční medium a standard

Reakční medium bylo připraveno smícháním příslušné navážky HCOOH s vodou. V případě, že bylo reakční medium tvořeno mravenčanovým pufrem, byla rozpuštěna příslušná navážka HCOONa v HCOOH, nebo přidáné vhodné množství NaOH, KOH či NH₄OH k HCOOH. Standard o požadované koncentraci nikelnatých iontů byl připraven navážením příslušné navážky zásobního roztoku Ni²⁺ o koncentraci 1000 mg dm⁻³ a zředěn reakčním mediem.

4.2 Přístroje

Atomový absorpční spektrometr Perkin-Elmer 503 (Bodenseewerk, Německo) s Ni výbojkou s dutou katodou (P836, Photron PTY. LTD., Austrálie). Použitá vlnová délka, napájecí proud výbojky a šířka spektrálního intervalu jsou uvedeny v tab. 2.

Tabulka 2 – Parametry nastavení přístroje Perkin-Elmer 503

vlnová délka	232,0 nm
napájecí proud výbojky	5-14 mA
šířka spektrálního intervalu	0,2 nm

Atomový absorpční spektrometr ContraAA 300 (Analytik Jena, Německo) s vysokým rozlišením (189-900 nm) vybavený kontinuálním zdrojem záření (vysokotlaká Xe výbojka) a tzv. CCD (charge coupled device) detektorem. Vzdálenost vlnových délek mezi jednotlivými měřeními pixely v detektoru se rovná $\lambda/140\,000$.

Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Agilent 7700x (Agilent Technologies, USA) s kolizní celou a kvadrupólovým analyzátozem vybavený samostatným dávkováním vzorku (autosamplerem) a MicroMist zmlžovačem.

Generátor A: baktericidní UV výbojka - nízkotlaká Hg výbojka; Cole-Parmer (USA), 15 W, 254 nm, objem kanálku 4,71 cm³.

Generátor B: nízkotlaká Hg výbojka s vnitřním reakčním kanálkem, Beijing Titan Instruments Co., Ltd. (Čína), 19 W, 185 a 254 nm, objem vnitřního kanálu 0,72 cm³.

Zdroj napětí Elektro-Automatic GmbH & Co. PS 3065-10B (Německo).

Měřič oxidu uhelnatého Cordes (Německo).

Termočlánek Omega Engineering (USA).

4.3 Systém pro generování a atomizaci těkavých specií Ni

4.3.1 Použité součásti systému

Peristaltická čerpadla:	dvanáctiválcová, 4 kanály, Reglo digital (Ismatec, Švýcarsko); osmiválcová Reglo ICC, 4 kanály (Ismatec, Švýcarsko)
Hadičky pro kapaliny:	teflon 0,5-1 mm i.d. (Vici Jour Research, Švýcarsko)

Hadička pro generátor A:	teflon 1 mm i.d., 1,59 mm o.d. (Vici Jour Research, Švýcarsko)
Hadičky pro plynnou fázi:	teflon 2,4 mm i.d. (Vici Jour Research, Švýcarsko)
Čerpací hadičky:	0,89 mm i.d., tygon (Ismatec, Německo)
Odpadní hadičky:	1,30 mm i.d., tygon (Ismatec, Německo)
Dávkovací ventil:	šesticestný (V-451, IDEX Health and Science, USA)
Regulátory hmotnostního průtoku H ₂ :	rozsah do 500 cm ³ min ⁻¹ (32907-63; Omega engineering, inc., Stamford, USA)
Regulátory hmotnostního průtoku Ar a O ₂ :	rozsah do 200 cm ³ min ⁻¹ (FMA-A2504; Omega engineering, inc., Stamford, USA)
	rozsah do 10 cm ³ min ⁻¹ (FMA-A2604; Omega engineering, inc., Stamford, USA)

4.3.2 Fotochemický generátor těkavých specií

Experimentální uspořádání generátoru pro P-VSG niklu vycházelo z práce Guo kol.²⁸ Toto uspořádání je znázorněno na obr. 3.2 (FIA uspořádání). Teflonovou hadičkou (i.d. 1 mm) bylo pomocí peristaltického čerpadla přiváděno reakční medium průtokovou rychlostí 1,5-2 cm³ min⁻¹ k šesticestnému dávkovacímu ventilu, pokud není uvedeno jinak. Dávkovacím ventilem byl do proudu reakčního media nadávkován vzorek dávkovací smyčkou (0,50 cm³). Směs byla vedena do generátoru. Tato práce porovnávala dva možné generátory, které budou popsány níže.

Generátor A

Tento generátor (obr. 4.1) vycházel z prací Guo a kol.²⁸, Denga a kol.³⁰ a Grinbergové a kol.³¹. Rovná UV výbojka byla obtočena PTFE hadičkou (délka 6 m,

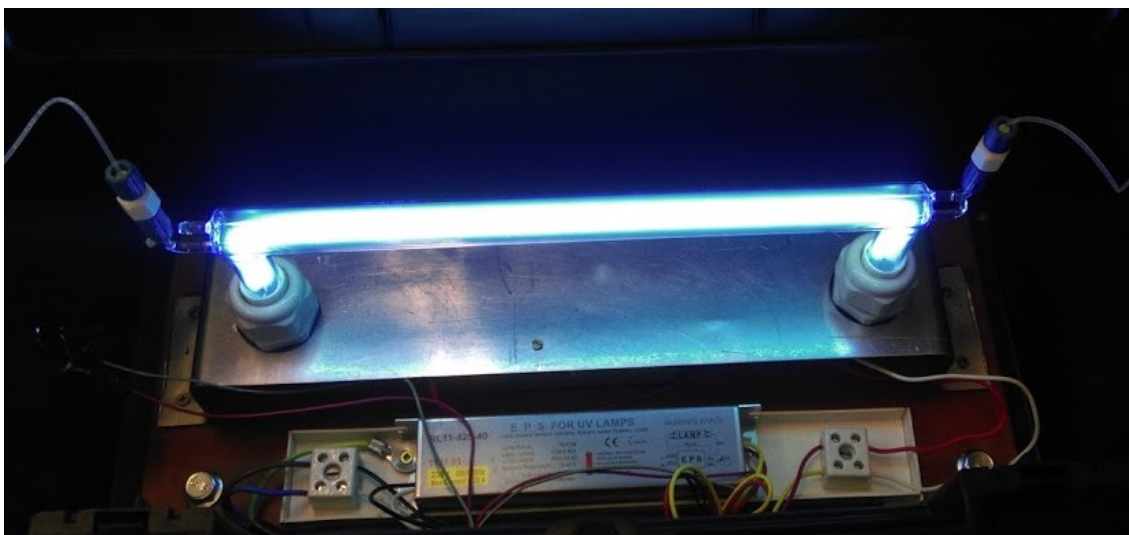
pokud není uvedeno jinak, i. d. 1 mm), kterou procházelo reakční medium s nadávkovaným analytem. Za UV výbojkou byl přiváděn do systému nosný plyn Ar. Výbojka byla dodána s boxem vybaveným konektory a reflexní vrstvou. Tento box byl překryt víkem, které bylo olepeno aluminiovou folií, aby nedocházelo k úniku UV záření.



Obrázek 4.1 – Snímek generátoru A

Generátor B

Tento typ generátoru (obr. 4.2) byl převzat z práce Cai a kol.³² a Gao a kol.³³ a je tvořen speciální výbojkou s vnitřním reakčním kanálkem (křemenná trubička, délka 1,019 m, i.d. 0,3 mm). Výbojka je na obou koncích zahnutá směrem dolů a v každém konci je umístěna jedna elektroda. Křemenná trubička pak prochází vnitřním prostorem UV výbojky třikrát. Výbojka byla umístěna ve speciálním černém boxu, aby nepropouštěla UV záření ven. Za generátorem bylo reakční medium zavedeno zpět do PTFE hadičky, do které byl přiváděn nosný plyn Ar.



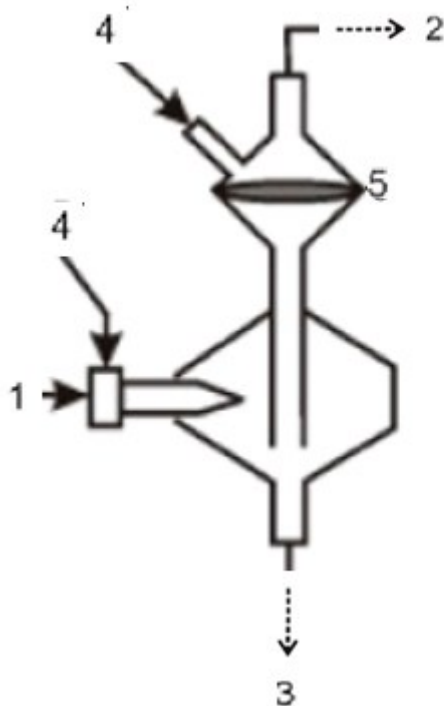
Obrázek 4.2 – Snímek generátoru B

4.3.3 Separátor fází

Směs plynné a kapalně fáze byla vedena do separátoru fází, ze kterého nosný plyn unášel těkavou specii do atomizátoru.

Separátor A

Do separátoru tohoto typu (obr. 4.3) od firmy Agilent (č.p. G3138-65130, USA) byla kapalná fáze přivedena teflonovou hadičkou, která byla napojena na zmlžovač. Ten byl zásoben argonem ($Ar_{zmlžovač}$), který fungoval jako nosný plyn těkavých specií a který současně kapalnou fází rozprašoval do vnitřního objemu skleněného separátoru sloužícího i jako mlžná komora. V separátoru byl udržován minimální objem kapaliny, který byl regulován rychlostí odpadu. Tento separátor byl opatřen skleněným víčkem, které bylo od vlastního separátoru odděleno teflonovým filtrem, který zabraňoval případným kapénkám aerosolu proniknout do DF. Toto víčko bylo opatřeno samostatným přívodem, kterým byl zaváděn argon ($Ar_{doplňek}$).



Obrázek 4.3 – Schéma separátoru fází typu A – 1 – přívod kapalné fáze; 2 – atomizátor; 3 – odpad; 4 – přívod Ar; 5 – filtr

Separátor B

Tento separátor fází byl vyvinut pro účely této práce (obr. 4.4.). Byl zhotoven z polypropylenové centrifugační zkumavky (50 ml). Původně kónické dno zkumavky bylo nahrazeno fritou (porozita 15-40 μm) se samostatným přívodem. Víčko zkumavky utěsněné ve zhotoveném polymethylmethakrylátovém tělu bylo opatřeno třemi přívody. Ústí PTFE hadičky, která přiváděla reakční medium do separátoru fází, sahalo přibližně do 1/2 výšky separátoru. Hadička byla zahnutá tak, aby směs stékala po stěnách a netvořily se zbytečně kapénky aerosolu. V separátoru fází byl udržován konstantní objem kapalné fáze (15 cm^3) druhým peristaltickým čerpadlem a hadičkou odpadu. PTFE hadička o i.d. 1,6 mm, která odváděla plynnou fázi do atomizátoru, dosahovala do 3/4 výšky separátoru fází. Většina objemu separátoru fází byla umístěna během měření v nádobě se směsí vody a ledu. U tohoto separátoru fází byl nosný plyn rozdělen na dva toky, pokud není výslovně uvedeno jinak. První byl míchán s kapalnou fází po

výstupu z generátoru (Ar_{system}) a druhý byl přiváděn do separátoru fází přes fritu (Ar_{frita}), aby probublával kapalnou fázi.



Obrázek 4.4 – Schéma separátoru fází typu B – 1 – přívod kapalné fáze s nosným plynem a těkavou specií; 2 – atomizátor; 3 – odpad; 4 – nosný plyn pro probublávání kapalné fáze

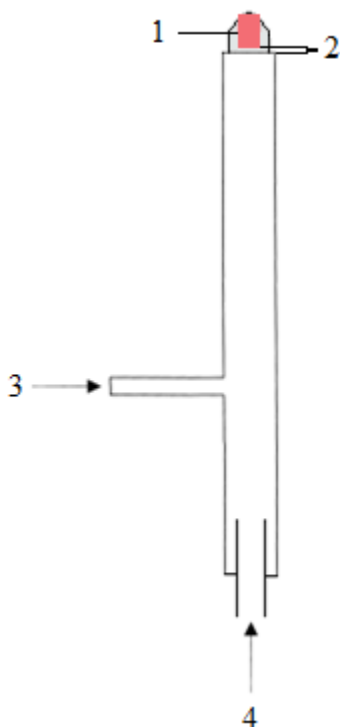
4.3.4 Kryogenní past

Kryogenní past se skládala z křemenné U-trubice (i.d. 2,5 mm), která byla ovinuta odporovým drátem typu Ni80-Cr20 (o.d. 0,6 mm; $5,275 \Omega \text{ m}^{-1}$; celkový odpor 15Ω , Omega engineering, inc., Stamford, USA). Celá past byla do poloviny výšky pasti naplněna skleněnými korálky (i.d. 1,5-2 mm), které měly zajišťovat lepší tepelnou výměnu. Pro vytvoření prostředí pro záchyt těkavé specíe niklu byla používána Dewarova nádoba KGW-Isotherm (i.d. 78 mm, 40 cm, Karlsruhe, Německo) naplněná kapalným dusíkem. Kryogenní past byla použita v kombinaci se separátorem fází B a jako nosný plyn bylo použito He (He_{system} a He_{frita}).

4.3.5 Atomizátor

Jako atomizátor byl použit DF, který se skládal z vertikální křemenné trubice (i.d. 6 mm, o.d. 8,7 mm) s horizontálním přivodním ramenem (i.d. 3,5 mm, o.d. 5,6 mm). Tímto ramenem byly do atomizátoru přiváděny těkavé specie niklu spolu s nosným plynem (Ar či He). Zespoda vertikální křemenné trubice byl přiváděn H_2 jako palivo pro DF. Difúzní plamen byl zažehnut zapalovačem.

Důležitým aspektem DF bylo nastavení OH. V této práci je definována jako vzdálenost mezi horním okrajem vertikální křemenné trubice atomizátoru a spodním okrajem paprsku (obr 4.5). Střed paprsku ze spektrometru procházel svislou osou vertikální křemenné trubice.



Obrázek 4.5 – Schéma DF – 1 – paprsek; 2 – OH;
3 – přívod nosného plynu s těkavými speciemi; 4 – přívod vodíku

V práci byly pro atomizaci těkavých specií niklu testovány i křemenné atomizátory, a to EHQTA či multiatomizátor. EHQTA byl tvořen horizontální optickou

křemennou trubicí (i.d. 7 mm, délka 14 cm), která byla na obou koncích rozšířena. Nosný plyn s těkavou specií byl zaváděn do středu vyhřáté optické trubice přvodním ramenem (i.d. 2 mm, délka 10 cm). V některých experimentech byla pro zavedení nosného plynu s těkavou specií použita křemenná kapilára (i.d. 0,53 mm), která byla umístěna do přivodního ramena a ústila až uvnitř optické trubice. Použitý multiatomizátor byl stejný jako v práci Matouška a kol.⁵⁰ (typ MM5). Do jeho mezipláště byl zaváděn kyslík pro účinnou tvorbu vodíkových radikálů uvnitř optické trubice. Oba atomizátory byly vyhřívány na atomizační teplotu pomocí odporově vyhřívané pícky s teplotním regulátorem.

4.4 Popis měření

4.4.1 P-VSG s FIA

Peristaltické čerpadlo udržovalo konstantní tok reakčního media aparaturou. Před nadávkováním byla vždy nastavena základní linie AAS přístroje. Vzorek byl nadávkován do reakčního media šesticestným dávkovacím ventilem a ve stejný okamžik byl spuštěn záznam. Jakmile klesl signál zpět na základní linii, byl záznam po 20 s vypnut. Druhé peristaltické čerpadlo udržovalo stabilní objem kapalně fáze v separátoru fází.

4.4.2 P-VSG s kryogenní kolekcí

Při kryogenní kolekcí byla U-trubice ponořena do kapalného N₂ a po 5 s byl nadávkován vzorek. Po 240 s byla U-trubice vyjmuta z kapalného N₂ a byl zapnut ohřev pastí. Ve stejný moment byl spuštěn záznam, který byl po 40 s ukončen společně s ohřevem pastí.

4.4.3 Účinnost generování

Účinnost generování byla odhadnuta na základě měření koncentrace niklu v odpadech po P-VSG pomocí metody ICP-MS. V průběhu záznamu byl odpad ze separátoru fází jímán do nádoby, do které byl po skončení záznamu přelit i zbytek kapaliny ze separátoru fází. Stejným způsobem byl nachytán i vzorek po nadávkování

bez průchodu generátorem. Rozdíl stanovených množství niklu v těchto roztocích vztažený na dávkované množství je v této práci uváděn jako účinnost generování. Experimenty byly provedeny pouze s HCOOH jako reakčním médiem kvůli nevyhovující čistotě HCOONa. Účinnost generování s použitím reakčního media HCOOH + HCOONa byla spočítána z poměru citlivostí získaných s HCOOH + HCOONa a s HCOOH tentýž měřící den. Stanovení účinnosti v odpadech bylo provedeno na dvou koncentračních úrovních.

Stanovení koncentrace niklu v odpadech bylo provedeno metodou ICP-MS se zmlžováním kapalného vzorku. Měření bylo provedeno za podmínek s i bez kolizního plynu (He) do reakční cely na izotopech ^{60}Ni a ^{62}Ni . Jako vnitřní standard pro korigování případných fluktuací citlivosti bylo použito ^{103}Rh ($10 \mu\text{g dm}^{-3}$). Pro stanovení koncentrací niklu byla použita metoda kalibrační přímky.

4.5 Zpracování naměřených dat

4.5.1 Zpracování signálu Perkin-Elmer 503

Signál ze spektrometru byl digitalizován pomocí A/D převodníku, zpracován v softwaru Sigvis a ukládán do souborů s příponou txt. Data uložená v tomto souboru byla zkopírována do programu pro integraci v Microsoft® Excel 2000 (Microsoft Corporation, USA), z kterého byla odečtena plocha píku. V programu se nastavila základní linie pomocí průměru všech bodů před píkem (40 s) a za píkem (10 s). Výška signálu byla určena jako průměr hodnot (většinou 2 s interval) kolem maxima píku.

4.5.2 Zpracování signálu ContrAA 300

Signál ze spektrometru byl automaticky ukládán do softwaru k přístroji, kde bylo nastaveno vyhodnocování ze 3 pixelů. Po měření byla data pro všech 200 pixelů exportována do CSV souboru, ze kterého byla kopírována do upraveného programu pro integraci v Microsoft® Excel 2000 (Microsoft Corporation, USA). Pro každý pixel použitý pro vyhodnocení byla samostatně nastavená základní linie pomocí průměru všech bodů před píkem (40 s) a za píkem (10 s). Pomocí získaných hodnot ploch pro

jednotlivé pixely byla vypočtena plocha pod píkem z 1, 3, 5, 7, 9, 11, 13, 15 a 17 pixelů. Výška signálu byla určena jako průměr hodnot (2s interval) kolem maxima píku.

4.5.3 Statistické vyhodnocení výsledků

Pro vyhodnocení závislostí byla výhradně používána plocha píků. Hodnoty výšek píků vykazovaly podobné trendy. Z naměřených dat byl brán medián \tilde{x} . Preciznost výsledků určovala směrodatná odchylka sd . Výsledky v práci jsou uváděny jako $\tilde{x} \pm sd$.

4.5.4 Mez detekce a stanovitelnosti

Mez detekce je definována jako statisticky významný signál oproti šumu a vzorec zní:

$$LOD = \frac{3 sd_{blank}}{m}. \quad (8)$$

Mez stanovitelnosti (LOQ) je definována jako minimální hodnota koncentrace, která může být stanovena dostatečně přesně a správně. Vzorec zní:

$$LOQ = \frac{10 sd_{blank}}{m}. \quad (9)$$

V obou případech se sd_{blank} rovná směrodatné odchylce šumu (směrodatné odchylce ploch píků slepých pokusů) a m je směrnice kalibrační přímky. Meze detekce a stanovitelnosti byly stanoveny pomocí měření jedenácti slepých pokusů. Opakovatelnost metody byla stanovena z 10ti po sobě následujících měření.

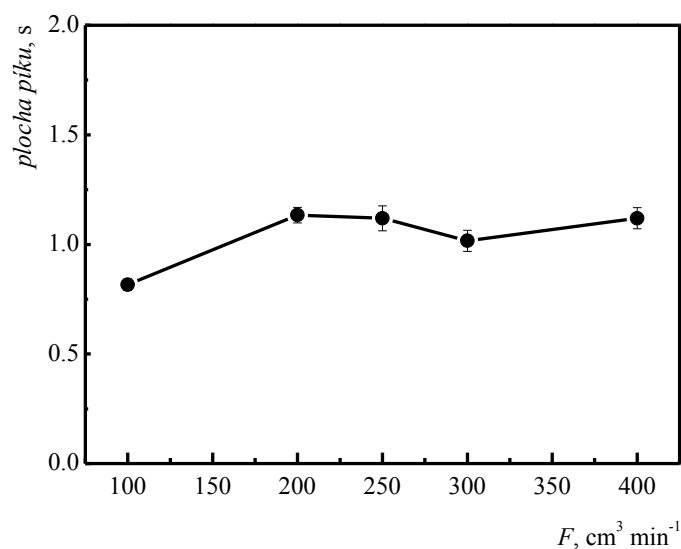
5 Výsledky a diskuze

5.1 Studium vlivů na atomizaci

V této části byl zkoumán vliv podmínek na atomizaci těkavé specíe niklu v DF pro dva typy separátoru fází. Byly optimalizovány průtoky nosného plynu argonu a vodíku. Z výše uvedeného zdroje²⁸ bylo převzato uspořádání včetně dávkování nosného plynu za fotochemický generátor a jeho úkolem byl transport těkavé specíe do atomizátoru. Zároveň bylo provedeno porovnání argonu a helia jako nosného plynu. Hélium bylo vyzkoušeno pro potřeby kryogenní kolekce těkavé specíe v U-trubici. Současně s optimalizací vodíku byla ověřena ideální OH. Také byla testována možnost použití křemenného atomizátoru pro atomizaci těkavé specíe niklu.

5.1.1 Optimalizace průtoku Ar – separátor A

Jak je znázorněno na obr. 4.3, do separátoru A byl přiváděn Ar dvěma cestami. Část Ar sloužila pro zmlžování vzorku ($Ar_{zmlžovač}$), zatímco druhá část byla zavedena do víčka separátoru ($Ar_{doplňek}$). Z doporučeného nastavení od výrobce byl zvolen celkový průtok Ar $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Při tomto průtoku byly signály méně zašuměné než při nižších průtocích. Následně bylo potřeba najít ideální poměr mezi průtoky do separátoru $Ar_{zmlžovač}$ a $Ar_{doplňek}$. Byl měněn průtok $Ar_{zmlžovač}$ a průtok $Ar_{doplňek}$ tak, aby celkový průtok Ar byl stále $500 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Na obr. 5.1 je vidět, že od průtoku $Ar_{zmlžovač}$ $200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ je citlivost v podstatě konstantní. Jako optimální hodnota průtoku $Ar_{zmlžovač}$ pro další použití byla vybrána právě tato hodnota, která dostačuje pro uvolnění těkavé specíe niklu. Tato optimalizace byla jako jediná provedena s 3 m PTFE hadičkou navinutou okolo UV výbojky.

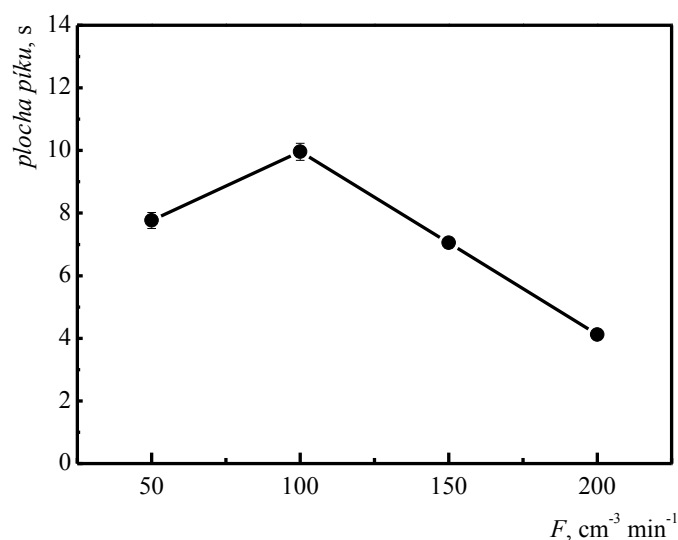


Obrázek 5.1 – Závislost signálu na průtoku $\text{Ar}_{\text{zmlžovač}} - c(\text{Ni}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor A; OH = 8 mm; $F(\text{H}_2) = 200 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{doplňek}}) = 500 - F(\text{Ar}_{\text{zmlžovač}}) \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$; generátor A, IT = 141 s, reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 80 \%$

5.1.2 Optimalizace průtoku Ar – separátor B

Vliv celkového Ar znázorňuje obr. 5.2. V tomto experimentu by argon zaváděn jen jako $\text{Ar}_{\text{systém}}$ a Ar_{frita} nebyl využit. Optimum bylo nalezeno při průtoku $100 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$. Je vidět, že při vyšších průtocích dochází k poklesu signálu. Tento pokles může být způsoben vyšším naředěním volných atomů v DF, nebo může docházet k ovlivnění atomizace v DF vlivem výrazné nehomogenity v koncentraci vodíkových radikálů. Průtok $100 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ byl optimální pro uvolnění těkavé specíe z kapalné fáze a její transport do atomizátoru.

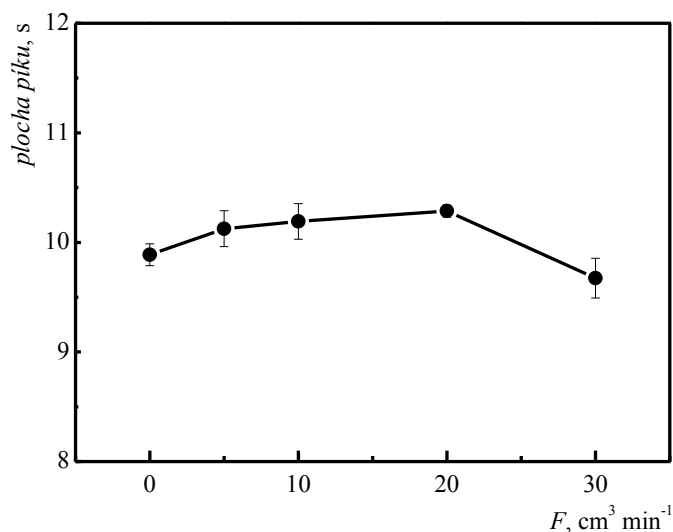
Na základě předpokladu o možném provedení kryogenní kolekce bylo provedeno porovnání He vůči Ar jako nosného plynu při optimálním průtoku nosného plynu ($100 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$). Z tohoto experimentu bylo zjištěno, že použití He namísto Ar vedlo k poklesu signálu o $39 \pm 2 \%$. Z tohoto výsledku lze usoudit, že He má vliv na účinnost atomizace těkavé specíe v DF či snižuje hodnotu atomového absorpčního koeficientu.



Obrázek 5.2 – Závislost plochy píku na průtoku Ar – $c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor A; OH = 1 mm; $F(\text{H}_2) = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor A; IT = 141 s, reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 80 \%$, $c(\text{HCOONa}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

5.1.2.1 Optimalizace průtoku Ar do frity separátoru fází B

Na základě provedené optimalizace celkového Ar (obr. 5.2) byl rozdělen průtok nosného plynu tak, že část argonu (Ar_{frita}) byla zaváděna do separátoru fází zespolu fritou, kterou probublával kapalnou fází. Byl měněn průtok Ar_{frita} a průtok $\text{Ar}_{\text{system}}$ tak, aby celkový průtok Ar byl stále $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Jak je vidět na obr. 5.3, probublávání roztoku nemá zásadní vliv na další uvolnění těkavé specíe z kapalně fáze. Pravděpodobně je to způsobené tím, že rozpustnost těkavé specíe v reakčním mediu je nízká a vzniklá těkavá specíe se snadno uvolňuje. Tomuto jevu nahrává i fakt, že při průchodu reakčního media fotochemickým generátorem byly pozorovatelné vznikající bublinky plynné fáze v hadičkách. Jakmile se tedy vytvoří těkavé specíe, převádí se do plynného skupenství a nezdržují se v kapalně fáze. Z literárních zdrojů²⁸ je předpokládán vznik $\text{Ni}(\text{CO})_4$, jehož teplota varu je $42,2 \text{ }^\circ\text{C}$. Přestože nárůst citlivosti byl nepatrný, byl průtok $10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ Ar_{frita} v tomto separátoru nadále používán.

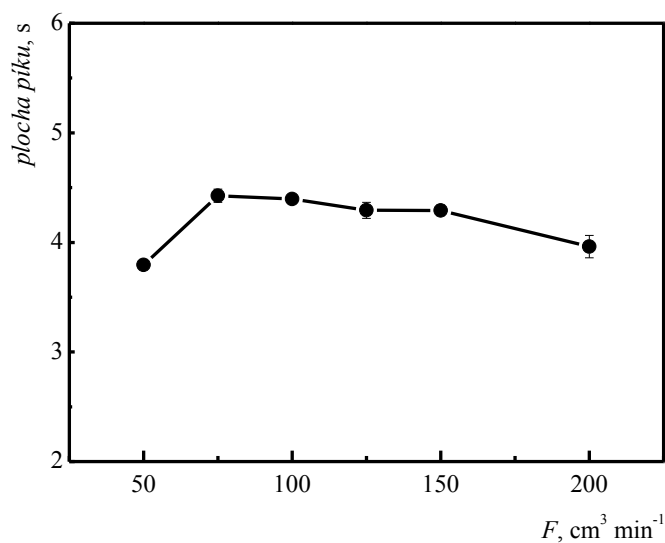


Obrázek 5.3 – Závislost plochy píku na průtoku $\text{Ar}_{\text{frita}} - c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor B; OH = 1 mm; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{systém}}) = 100 - F(\text{Ar}_{\text{frita}}) \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$; generátor A, IT = 141 s, reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 80 \%$; $c(\text{HCOONa}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

5.1.3 Optimalizace průtoku H_2 a pozorovací výšky – separátor A

Atomizaci v DF ovlivňuje i množství H_2 , který byl přiváděn do DF jako palivo. Z H_2 se tvoří vodíkové radikály, které atomizují analyt. Závislost signálu na průtoku H_2 pro separátor A popisuje obr. 5.4. Z obrázku je patrné, že mezi průtoky $75\text{-}150 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ je citlivost konstantní. Vyšší průtoky vedou k poklesu signálu, pravděpodobně z důvodu vyššího celkového průtoku plynů do DF, čímž dochází k ředění volných atomů analytu v pozorovaném objemu DF. Optimální hodnota byla zvolena $75 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$.

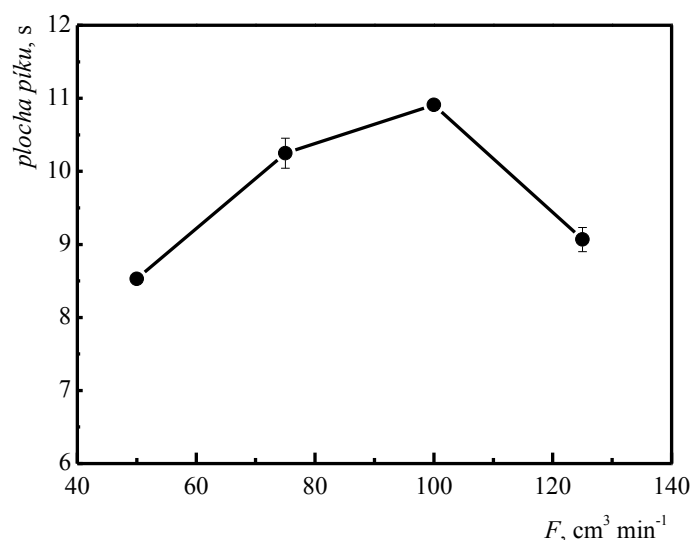
Dále byla optimalizována OH při tomto průtoku vodíku. Jako optimální OH s nejvyšší citlivostí byla zvolena 1 mm.



Obrázek 5.4 – Závislost plochy píku na průtoku H_2 – $c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor A; OH = 1 mm; $F(\text{Ar}_{\text{zmlžovač}}) = 200 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$, $F(\text{Ar}_{\text{doplňek}}) = 300 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$; generátor A, IT = 141 s; reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 80 \%$

5.1.4 Optimalizace průtoku H_2 a pozorovací výšky – separátor B

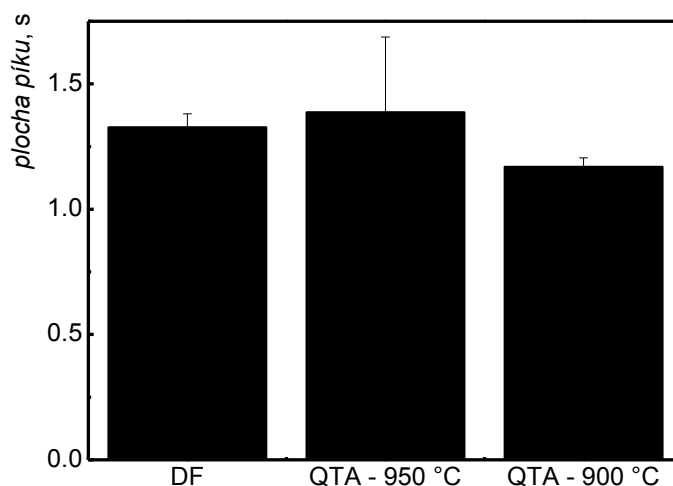
Vliv H_2 ukazuje obr. 5.5, na kterém je vidět ostré maximum pro $100 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$. Nižší průtoky H_2 nevyhovovaly pravděpodobně kvůli nižší koncentraci vodíkových radikálů v atomizačním prostředí. Vyšší průtoky H_2 pravděpodobně vedly k ředění volných atomů v DF. Jako optimální OH při průtoku H_2 $100 \text{ cm}^3 \text{min}^{-1}$ byla opět hodnota 1 mm.



Obrázek 5.5 – Závislost plochy píku na průtoku H_2 - $c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor A; $F(\text{Ar}_{\text{systém}}) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor A; IT = 141 s; reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 80 \%$; $c(\text{HCOONa}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$

5.1.5 Křemenný atomizátor

Byla snaha dosáhnout vyšší citlivosti metody P-VSG použitím EHQTA. První pokusy s EHQTA zahřátého na teplotu 900 a 950 °C ilustruje obr. 5.6. Je z něho patrné, že s použitím EHQTA nebylo dosaženo vyšší citlivosti než s DF. Oproti DF vykazoval EHQTA při vyhřívání na 900 °C nižší signál a při vyhřívání na 950 °C vysokou *sd*, způsobenou postupným poklesem signálu. Předpokládalo se, že tento jev může být zapříčiněn rozkladem těkavé specie ještě před optickou trubicí na stěnách přívodního ramene atomizátoru. Aby se předešlo těmto transportním ztrátám analytu, bylo později vyzkoušeno zavádění těkavé specie v plynné fázi přímo do optické trubice tenkou kapilárou. Při tomto pokusu byl pozorován ještě nižší signál. Závěrem byl vyzkoušen multiatomizátor, u kterého však nebyl pozorován žádný signál ani s přidávaným kyslíkem (5–50 $\text{cm}^{-3} \text{ min}$ rozsah testovaných průtoků) pro účinnější tvorbu vodíkových radikálů v celém objemu optické trubice.



Obrázek 5.6 – Porovnání ploch píků u DF a QTA
 podmínky DF: $c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{OH} = 8 \text{ mm}$; separátor A; $F(\text{Ar}_{\text{zmlžovač}}) = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
 $F(\text{Ar}_{\text{doplňek}}) = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor A, $\text{IT} = 141 \text{ s}$;
 reakční médium: $c(\text{HCOOH}) = 80 \%$
 podmínky QTA: $c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor A; $F(\text{Ar}_{\text{zmlžovač}}) = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
 $F(\text{Ar}_{\text{doplňek}}) = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{H}_2) = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{O}_2) = 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
 generátor A, $\text{IT} = 141 \text{ s}$; reakční médium: $c(\text{HCOOH}) = 80 \%$

5.1.6 Shrnutí vlivů jednotlivých parametrů na atomizaci v DF

Optimální parametry pro atomizaci v DF s využitím separátorů fází A a B jsou shrnuty v tab. 3 a 4.

Separátor A byl zprvu testován kvůli způsobu zavádění kapalné fáze (zmlžování). Vyšší průtoky nosného plynu běžně používané s tímto typem komerčního separátoru slibovaly i účinné uvolnění těkavé specíe ze zmlženého reakčního média. Navíc tento separátor využívá teflonového filtru, který zamezoval vzniklým kapénkám aerosolu v průniku do DF, avšak nijak nezabraňoval v průchodu těkavé specíe niklu. Ovšem postupem času bylo zjištěno, že dochází k tvorbě bílých usazenin v okolí filtru a k výraznému poklesu signálu. Zvláště patrné to bylo v případech, kdy byl použit přídavek HCOONa do reakčního média. Bylo předpokládáno, že pokles signálu je zapříčiněn parami HCOOH uvolňujícími se z reakčního média a ovlivňující atomizaci v DF. Se separátorem fází A nebylo možno se těmito nepříznivým vlivům vyhnout. Z tohoto důvodu byl separátor A nahrazen separátorem B. Všechny experimenty týkající se optimalizací podmínek P-VSG v generátoru B byly provedena s tímto

separátorem. Tento typ separátoru sice nevyužívá teflonového filtru k zabránění kapénkám vznikajících při P-VSG před vstupem do DF, ale může být oproti separátoru A chlazen (nádoba se směsí voda/led). Pozorováním bylo zjištěno, že toto chlazení účinně zamezuje jak kapénkám, tak pravděpodobně i parám HCOOH, před vstupem do DF, aniž by došlo ke ztrátě citlivosti, a významně se tím zlepšila opakovatelnost měření. Separátor B nabízel také o trochu vyšší citlivost při optimálních podmínkách DF než separátor A.

Tabulka 3 - Shrnutí optimálních podmínek pro atomizaci v DF - separátor A

F(Ar _{zmlžovač})	F(H ₂)	F(Ar _{doplňk})	OH
<i>ml min⁻¹</i>	<i>ml min⁻¹</i>	<i>ml min⁻¹</i>	<i>mm</i>
200	75	300	1

Tabulka 4 - Shrnutí optimální podmínek pro atomizaci v DF – separátor B

F(Ar _{systém})	F(H ₂)	F(Ar _{frita})	OH
<i>ml min⁻¹</i>	<i>ml min⁻¹</i>	<i>ml min⁻¹</i>	<i>mm</i>
90	100	10	1

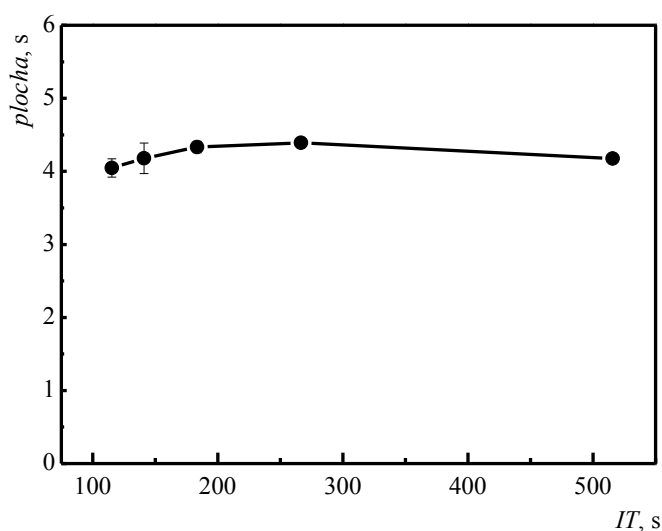
Dále bylo zjištěno, že He jako nosný plyn vykazovalo výrazný pokles citlivosti. Ar se jeví jako lepší varianta pro atomizaci v DF. Optimální hodnota celkového průtoku Ar v separátoru B (obr. 5.2) byla stanovena na 100 cm³ min⁻¹. Rozdělení průtoku mezi Ar_{systém} a Ar_{frita} pro probublávání kapaliny v separátoru fází nemá výrazný vliv na citlivost (obr. 5.3). I přes tento fakt byl průtok rozdělen a přes fritu do separátoru fází B bylo vedeno 10 cm³ min⁻¹. Zbytek (90 cm³ min⁻¹) byl dávkován za generátor. Optimální hodnota průtoku H₂ byla 100 cm³ min⁻¹ (obr. 5.5) a OH 1 mm.

Předběžné experimenty také ukázaly, že křemenný atomizátor (EHQTA i multiatomizátor) neposkytuje významně vyšší citlivost než DF, navzdory podstatně většímu pozorovanému objemu. Důvodem je pravděpodobně rozklad/atomizace těkavé specie již v přívodním ramenu atomizátoru a pevná interakce s křemenným povrchem bez možnosti reatomizace.

5.2 Optimalizace podmínek generování – generátor A

5.2.1 Optimalizace doby ozařování

Jedním z nejdůležitějších aspektů, který má vliv na generování, je doba ozařování (IT). Vliv IT byl zkoumán tak, že byla měněna průtoková rychlost reakčního media, do kterého byl dávkován konstantní objem vzorku. Vliv IT v generátoru A je znázorněn na obr. 5.7. Nejvyšší signál se nachází při hodnotě 267 s (odpovídá průtokové rychlosti $1 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). Nicméně, pro analytické účely by byl tento průtok neakceptovatelný, jelikož celková doba analýzy (od nadávkování po pokles signálu na základní linii) se pohybovala okolo 650 s. Z obrázku je patrné, že nejsou významné rozdíly v plochách píku při jiné IT, a proto byla jako optimální hodnota vybrána 141 s (odpovídá průtokové rychlosti $2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$). S tímto průtokem trvala doba jedné analýzy okolo 400 s.

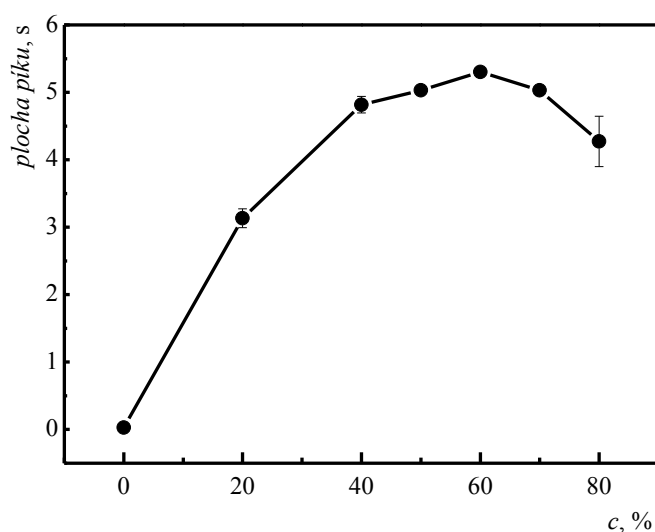


Obrázek 5.7 – Závislost plochy píku na IT – $c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor A; $F(\text{H}_2) = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; OH = 1 mm; $F(\text{Ar}_{\text{změšovac}}) = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{doplnek}}) = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor A; reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 80 \%$

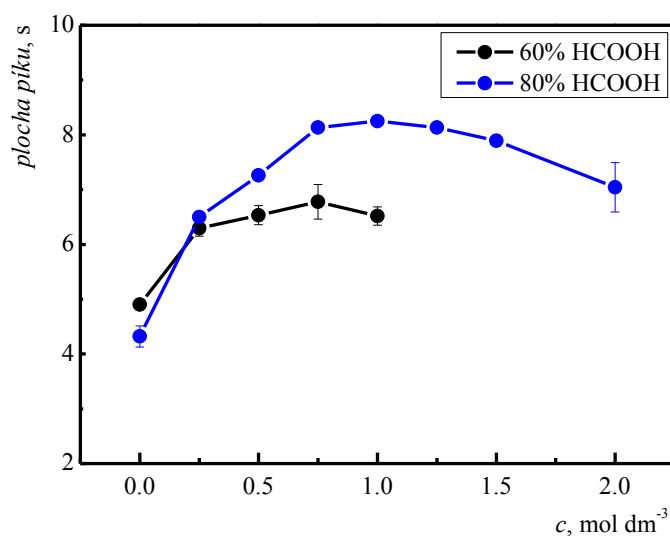
5.2.2 Optimalizace reakčního media

Z doposud publikovaných prací vychází, že s HCOOH jako reakčním mediem pro P-VSG je dosahováno nejvyšších účinností generování^{28,29}. Optimalizace koncentrace HCOOH je znázorněna na obr. 5.8. Z tohoto grafu vyplývá, že optimum se

nachází při 60% HCOOH. Guo a kol.²⁸ uvedli, že účinnost generování kromě koncentrace HCOOH pozitivně ovlivňuje i tvorba mravenčanového pufru. Proto byla provedena optimalizace přidavku HCOONa do reakčního media při koncentraci 60% HCOOH (obr. 5.9). Přídavek HCOONa způsobil nárůst plochy píku pouze o přibližně 40 %, což nekorespondovalo s dostupnými údaji v literatuře²⁶. Z tohoto důvodu byla provedena optimalizace přidavku HCOONa i do 80% HCOOH. Zde bylo jasně vidět, že vliv HCOONa na plochu píku je téměř dvojnásobný (obr. 5.9). Maximální signál byl pozorován pro 1 mol dm⁻³ HCOONa. Proto bylo dále pokračováno se složením reakčního media: 80 % HCOOH a 1 mol dm⁻³ HCOONa. Také byla jako reakční medium vyzkoušena CH₃COOH, ale její použití v rozmezí koncentrací od 20 do 80 % vedlo k o řád nižším citlivostem. Zároveň bylo zjištěno, že P-VSG neprobíhá pouze v přítomnosti HCOONa bez HCOOH.



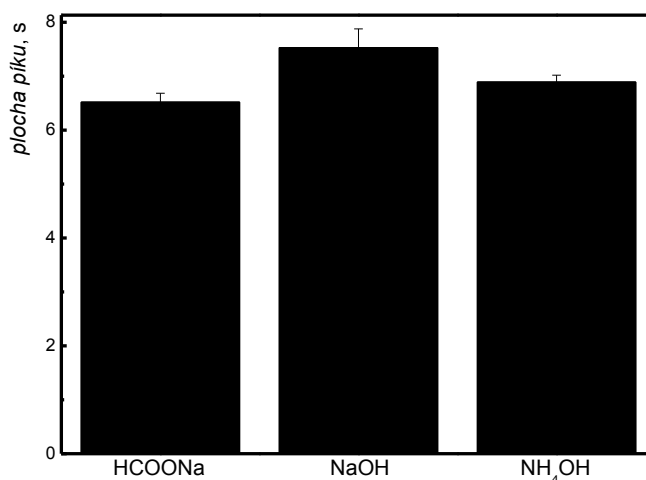
Obrázek 5.8 – Závislost plochy píku na $c(\text{HCOOH}) - c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor A; OH = 1 mm; $F(\text{H}_2) = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{zmlžovač}}) = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{doplňek}}) = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor A; IT = 141 s



Obrázek 5.9 – Závislost plochy píku na $c(\text{HCOONa}) - c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor A; $\text{OH} = 1 \text{ mm}$; $F(\text{H}_2) = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{zmlžovač}}) = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{doplňek}}) = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor A, $\text{IT} = 141 \text{ s}$

Nevýhodou přídavku pevného HCOONa je jeho nedostačující čistota, kvůli které docházelo k výraznému navýšení základní linie o hodnotu absorpance přibližně 0,045. Jelikož zvýšení základní linie značně ovlivňuje LOD na citlivějších AAS přístrojích (viz kapitola 5.6) a do budoucna by limitovalo stanovení pomocí citlivějších metod, jakými jsou ICP-MS a AFS, byla hledána vhodná alternativa (obr. 5.10). Nejprve byla vyzkoušena tvorba pufru přídavkem NaOH do HCOOH z důvodu snadnější dostupnosti v požadované čistotě. Použití NaOH vedlo jen k mírnému nárůstu plochy píku ve srovnání s HCOONa. Rozdílné citlivosti mezi použitím HCOONa a NaOH by mohly být vysvětleny nečistotami v chemikáliích, zvláště kationty některých kovů. Tyto kationty by mohly vystupovat jako interferenty nebo naopak jako reakční modifikátory. I přes mírné zvýšení citlivosti byl také pozorován nárůst základní linie o hodnotu absorpance 0,015. Podobně byl vyzkoušen i KOH, který poskytoval srovnatelnou citlivost jako přídavek HCOONa, avšak vykazoval nejvyšší zvýšení základní linie vlivem stop niklu (o hodnotu absorpance 0,065). Dále byl vyzkoušen přídavek NH_4OH , jelikož je snadno finančně dostupný v požadované čistotě. Z grafu vyplývá, že signály mezi přídavkem HCOONa a NH_4OH byly srovnatelné. Značným pozitivem bylo, že nedocházelo ke zvýšení základní linie. NH_4OH se tedy jevil jako optimální alternativa. Při dalším použití NH_4OH v separátoru A docházelo postupem

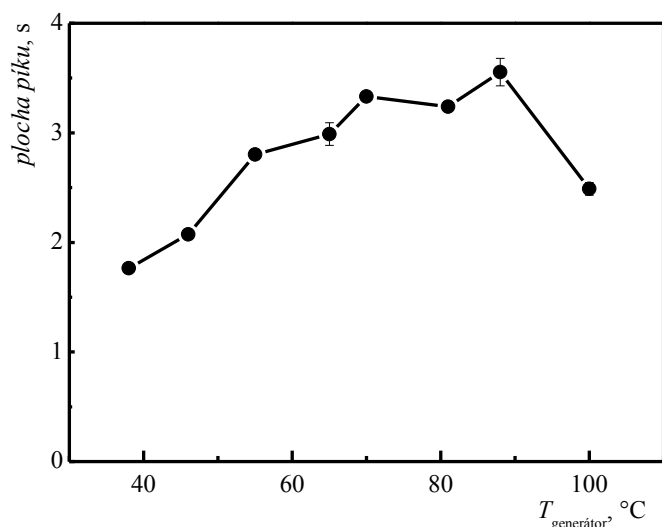
času k poklesu signálu. Jelikož při návratu k HCOONa bylo dosaženo původní citlivosti, předpokládalo se, že přítomnost NH_4^+ iontů mohla ovlivňovat děje při generování, konverzi těkavé specíe do plynné fáze nebo atomizaci.



Obrázek 5.10 – Srovnání různých činidel ($c = 1 \text{ mol dm}^{-3}$) na plochu píku - $c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor A; OH = 1 mm; $F(\text{H}_2) = 75 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{zmlžovač}}) = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{doplnek}}) = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor A, IT = 141 s; reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 60 \%$

5.2.3 Vliv teploty

Předpokládalo se, že vliv teploty může mít vliv na P-VSG, proto byly provedeny experimenty pro zjištění tohoto vlivu. Při těchto experimentech nebyla přímo měřena teplota (T) kapaliny uvnitř generátoru, nýbrž se měřila $T_{\text{generátor}}$. Běžná $T_{\text{generátor}}$ po zapnutí UV výbojky generátoru A, zahřátí a stabilizaci teploty se pohybuje mezi 70-90 °C. Nižší teploty bylo dosaženo přidáním počítačových větráčků na víko generátoru A a vyšší teploty obalením výbojky hliníkovou fólií. Obr. 5.11 ukazuje, že T má vliv na plochu píku. Plochy píku mezi $T_{\text{generátor}}$ 70-90 °C nevykazují významně rozdílné hodnoty, tudíž citlivost je relativně stabilní a během dne nedochází k výrazným výkyvům. Při vyšší teplotě (100 °C) byl znatelný pokles, stejně tak při nižších teplotách (40-50 °C). Pro lepší interpretaci závislosti je možné zmínit, že T reakčního media (pouze HCOOH) měřená ihned po průchodu generátorem při $T_{\text{generátor}} = 80 \text{ °C}$ se pohybovala okolo 35 °C.



Obrázek 5.11 – Vliv $T_{\text{generátor}}$ na plochu píku - $c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor A; OH = 1 mm; $F(\text{H}_2) = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{zmlžovač}}) = 200 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{doplňák}}) = 300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor A, IT = 141 s; reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 80 \%$

5.2.4 Vznik CO

V generátoru vznikaly při zapnutí UV výbojce v reakčním mediu (HCOOH či HCOOH + HCOONa) bublinky plynu, které se spojovaly do větších segmentů před vstupem do separátoru fází. Na základě znalosti mechanismu rozkladu nízkomolekulárních kyselin se dalo předpokládat, že dochází ke vzniku CO. Vzhledem ke známým toxickým účinkům CO bylo žádoucí monitorovat koncentraci CO v okolním ovzduší. Při běžném provozu DF (zapálený plamen) se ukázalo, že žádné detekovatelné množství CO neuniká z aparatury do okolí. Nicméně po zhasnutí DF byla detekována koncentrace v okolí ústí DF až 200 mg dm^{-3} . Je třeba poznamenat, že celý prostor atomizátoru a části generátoru byl opatřen účinným odtahem zplodin, a tudíž bylo riziko úniku CO do prostoru laboratoře omezeno. Kromě těchto experimentů nebyl CO detekován na tomto zařízení po celou dobu experimentální práce.

5.2.5 Shrnutí podmínek generování

Bylo zjištěno, že v generátoru A nemá IT v rozmezí testovaných hodnot zásadní vliv na signál (obr. 5.7), je ale potřeba brát v úvahu délku výsledné analýzy. Z těchto

důvodu byla dále používána hodnota 141 s. Jako reakční medium byla používána směs HCOOH a HCOONa. Z obr. 5.8 je vidět, že optimální hodnota koncentrace HCOOH je 60 %. Ovšem při přidavku HCOONa nedocházelo k takovému nárůstu signálu jako při 80% HCOOH, kdy byl pozorován nárůst signálu až o 91 % při koncentraci HCOONa 1 mol dm⁻³ (obr. 5.9). Další důvod pro používání takto koncentrované kyseliny bylo, že při vyšší koncentraci HCOOH byla kratší šířka píku v polovině výšky píku, a tudíž se zkracovala analýza. Problém HCOONa je v jeho nedostatečné čistotě (kontaminace niklu), kvůli čemuž se výrazně zvyšuje pozadí. Bylo testováno více způsobů, jak vytvořit mravenčanový pufr (NaOH, NH₄OH, KOH). Nejvyšší signál byl pozorovatelný při využití NaOH. Nicméně NaOH je také vážným zdrojem kontaminace. Z důvodů finanční nákladnosti při nákupu ultračistého NaOH nebyl dále používán. Nárůst pozadí nebyl pozorován u NH₄OH, který avšak nakonec nebyl používán s tímto typem generátoru a separátoru fázi (A) vzhledem k poklesu signálu v dlouhodobém horizontu při jejich využití. Optimální podmínky generování jsou shrnuty v tab. 5.

Tabulka 5 - Shrnutí optimálních podmínek P-VSG v generátoru A

c HCOOH	c HCOONa	IT
%	mol dm ⁻³	s
80	1	141

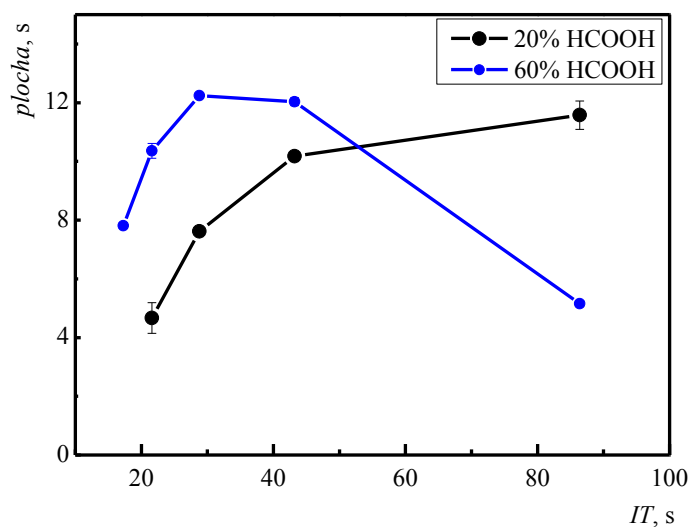
Pro analytické využití měl model generátoru A některé nevýhody. V první řadě byla nevyhovující doba analýzy (400 s). Doba analýzy značně ovlivňoval mrtvý objem generátoru, který v přepočtu činil kolem 130 s. Z optimalizace IT bylo zřejmé, že další zvýšení průtokové rychlosti by již vedlo k poklesu citlivosti a daleko vyšší spotřebě reakčního media. Druhá značná nevýhoda generátoru A byla nutnost použití vysoké koncentrace HCOOH (60-80 %) v kombinaci s HCOONa, aby bylo zajištěno účinné generování a aby nebyly měřené píky široké. Takto vysoce koncentrovaná kyselina není vhodná k použití z hlediska zdravotních a životních podmínek a zároveň dochází k výraznému zředění analytu, čímž není možné dosáhnout nízkých LOD a plně využít výhod P-VSG. Obě výše zmíněné nevýhody patrně vycházejí z toho, že v tomto generátoru nedochází k účinnému ozařování vzorku. Záření výbojky musí nejprve projít přes stěnu výbojky a následně přes stěnu PTFE hadičky.

5.3 Optimalizace podmínek generování – generátor B

Eliminaci výše zmíněných nevýhod generátoru A měl vyřešit nový typ generátoru (generátor B), ve kterém vzorek prochází křemennou kapilárou přímo v oblasti výboje (obr. 4.2). Propustnost UV záření je tedy účinnější (pouze přes stěnu křemenné kapiláry) a vzorek může být teoreticky ozařován i vlnovou délkou 185 nm⁵².

5.3.1 Optimalizace doby ozařování

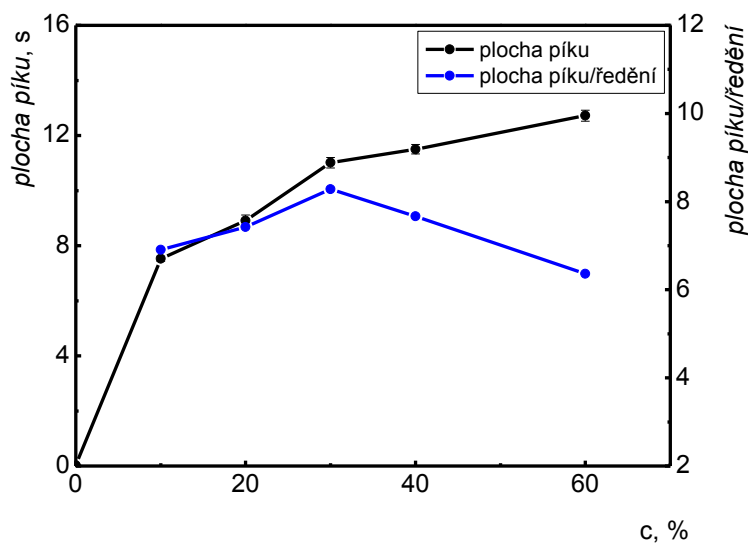
IT byla optimalizována s použitím 20% a 60% HCOOH tak, že byl opět měněn průtok reakčního media generátorem. Z grafu na obr. 5.12 je patrné, že trend křivky pro obě koncentrace HCOOH je rozdílný. Zatímco u 20% HCOOH je dosahováno nejvyšší odezvy při nejdelší IT (86 s), u 60% HCOOH se nachází maximum mezi 29-43 s. Ačkoli je patrné, že o něco vyšší odezva je při použití 60% HCOOH, snahou bylo dále pracovat s nižšími koncentracemi. V dalších experimentech byla tedy vyzkoušena IT 43 s pro méně koncentrované kyseliny (< 30 %) a bylo zjištěno, že při této IT dochází k tzv. „dvojpíkům“. Výskyt těchto „dvojpíků“ nebyl zcela objasněn, ale pravděpodobně dochází uvnitř generátoru vlivem delší expozice UV záření či vyšší teploty k rozkladu vzniklé těkavé specíe niklu a její opětovné syntéze. Z tohoto důvodu bylo dále pracováno s IT 29 s jako nejbližší možnou alternativou, při které se tyto „dvojpíky“ neobjevovaly. Tato IT odpovídala průtoku reakčního media 1,5 cm³ min⁻¹.



Obrázek 5.12 – Vliv IT na plochu píku - $c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor B; OH = 1 mm; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{system}}) = 90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{frit}}) = 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor B

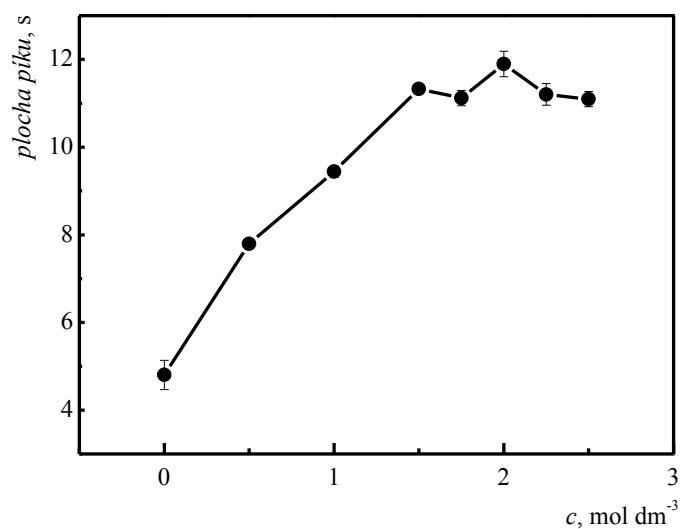
5.3.2 Optimalizace reakčního media

Při IT 29 s byla provedena optimalizace HCOOH (obr. 5.13). Z tohoto grafu je zřejmé, že vyšší koncentrace HCOOH poskytuje větší plochu píku. Pro volbu optimální koncentrace HCOOH byl zvážen i faktor ředění vzorku, kdy vzorek je ředěn samotnou HCOOH potřebnou pro P-VSG. Ve stejném grafu je znázorněn poměr mezi plochou píku a ředěním vzorku. Je evidentní, že 30% HCOOH se jevila jako nejlepší varianta pro budoucí použití.



Obrázek 5.13 – Závislost plochy píku na $c(\text{HCOOH})$ - $c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{OH} = 1 \text{ mm}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, $F(\text{Ar}_{\text{systém}}) = 90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{řita}}) = 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor B, IT = 29 s

Pro 30% HCOOH byla optimalizována koncentrace přidávaného HCOONa (obr. 5.14). Oproti obr. 5.9, kde je vidět znatelný pokles signálu od koncentrace $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$, zde je vidět, že v rozmezí koncentrací HCOONa $1,5$ až $2,5 \text{ mol dm}^{-3}$ je citlivost v podstatě konstantní.



Obrázek 5.14 – Závislost plochy píku na $c(\text{HCOONa})$ - $c(\text{Ni}) = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor B; $\text{OH} = 1 \text{ mm}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{systém}}) = 90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{řita}}) = 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor B, IT = 29 s; reakční médium: $c(\text{HCOOH}) = 30 \%$ s různým přidavkem HCOONa

5.3.3 Shrnutí podmínek generování

Zásadním předpokladem pro použití jiného generátoru bylo zajištění kratší doby analýzy, jelikož u generátoru B byl objem vnitřního kanálu menší ($0,72 \text{ cm}^3$) než vnitřní objem namotané PTFE trubičky na generátoru A ($4,71 \text{ cm}^3$). Při optimalizaci IT bylo pozorováno, že při optimální IT (43 s) u nižších koncentrací (< 30%) HCOOH pravděpodobně dochází k rozkladu a zpětné syntéze části těkavé specie. Z tohoto důvodu byla použita jako optimální průtoková rychlost $1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, což odpovídá IT 29 s. Při optimalizaci HCOOH byl pozorován stoupající trend křivky. Z poměru plochy píku a ředění vzorku vyšla jako optimální varianta použití 30% HCOOH. Optimální koncentrace přídavku HCOONa do reakčního media byla vybrána $1,5 \text{ mol dm}^{-3}$, jelikož při vyšších koncentracích již nedocházelo k významnému zvýšení citlivosti. Optimální podmínky pro generátor B jsou shrnuty v tab. 6.

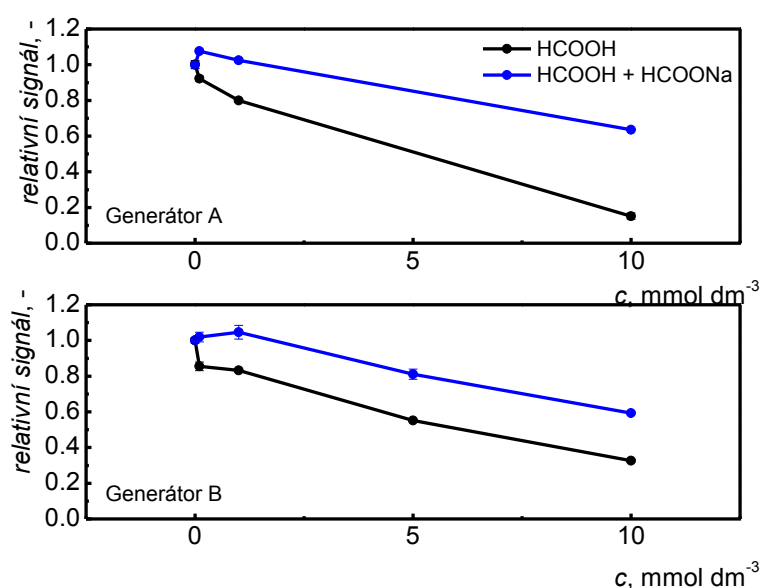
Tabulka 6 – Shrnutí optimálních podmínek P-VSG v generátoru B

c HCOOH	c HCOONa	IT
%	mol dm^{-3}	s
30	1,5	29

5.4 Interference

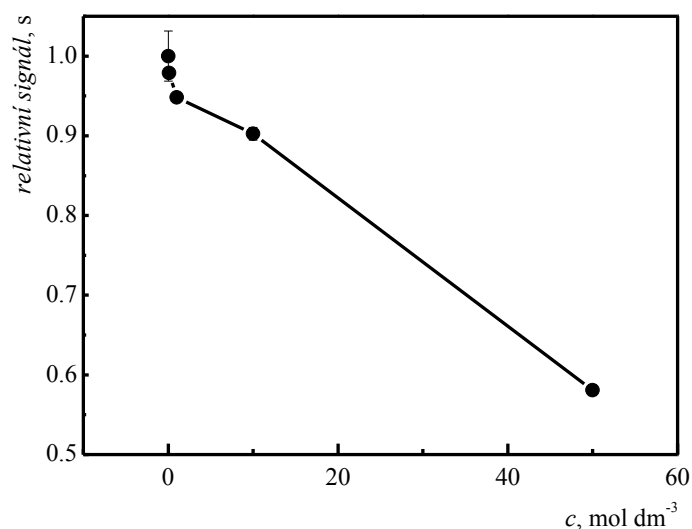
V průběhu práce byl zkoumán vliv anorganických kyselin (HNO_3 a HCl) na signál. Podle práce Zhenga a kol³⁸ byla velikost interferencí závislá jak na přítomnosti H^+ iontů tak NO_3^- a Cl^- aniontů. Jako největší interference v této práci byla uvedena HNO_3 . Vliv přídavku HNO_3 je znázorněn na obr. 5.15 pro oba generátory pro generování z prostředí pouze HCOOH a HCOOH s optimálním přídavkem HCOONa. U generátoru A je patrné, že přídavek 1 mmol dm^{-3} HNO_3 do samotné HCOOH vede k poklesu signálu o přibližně $20 \pm 2 \%$. Oproti tomu stejný přídavek do reakčního media HCOOH + HCOONa se neprojevil žádným poklesem signálu. Přídavek $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ HNO_3 vedl dokonce k mírnému nárůstu signálu o $8 \pm 2 \%$. Až koncentrace 10 mmol dm^{-3} HNO_3 do tohoto reakčního media vedla k poklesu signálu o $36 \pm 1 \%$. Ve srovnání s generátorem B je patrné, že vliv HNO_3 přídavku do reakčního media

HCOOH a HCOONa má téměř identický charakter. Dochází k mírnému nárůstu signálu u koncentrace 1 mmol dm^{-3} a k poklesu signálu o $40 \pm 1 \%$ při přidavku 10 mmol dm^{-3} . Oproti tomu interference v samotné HCOOH má lehce odlišný charakter. Přídavek $0,1 \text{ mmol dm}^{-3}$ způsobil pokles signálu o $14 \pm 3 \%$, ale další přídavky nezpůsobily tak strmý pokles signálu jako u generátoru A. Můžeme tedy prohlásit, že vliv interference souvisí s použitým typem generátoru. Je otázka, zda HNO_3 způsobuje interference při tvorbě těkavé specie ovlivněním množství volných radikálů z rozkladu HCOOH, nebo ovlivňuje uvolnění těkavé specie do plynné fáze z roztoku.



Obrázek 5.15 – Závislost relativního signálu na $c(\text{HNO}_3)$ – separátor B; $\text{OH} = 1 \text{ mm}$;
 $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{system}}) = 90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{řita}}) = 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$;
 Generátor A: $c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{IT} = 141 \text{ s}$; reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 80 \%$, $c(\text{HCOONa}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$
 Generátor B: $c(\text{Ni})_{\text{HCOOH}} = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; $c(\text{Ni})_{\text{směs}} = 0,5 \text{ mg dm}^{-3}$; $\text{IT} = 29 \text{ s}$;
 reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 30 \%$, $c(\text{HCOONa}) = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$

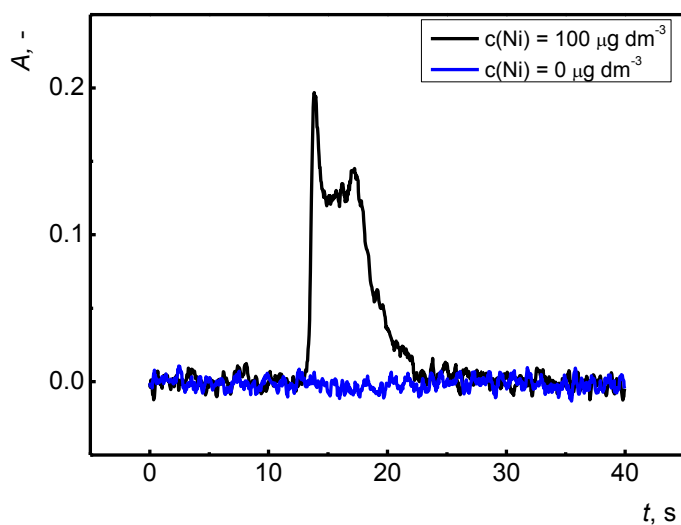
Obr. 5.16 ukazuje vliv HCl na signál pro generátor B při generování z HCOOH. Z obrázku je patrné, že přídavek 10 mmol dm^{-3} HCl do systému vede k poklesu signálu pouze o $10 \pm 3 \%$. Až přídavek 50 mmol dm^{-3} vede k výraznému ovlivnění signálu, a to o $42 \pm 2 \%$. Je tedy možné prohlásit, že P-VSG je proti přídavkům HCl odolnější než vůči přítomnosti HNO_3 .



Obrázek 5.16 – Závislost plochy píku na $c(\text{HCl}) - c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor B; OH = 1 mm; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{system}}) = 90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{řita}}) = 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor B; IT = 29 s; reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 30 \%$

5.5 Kryogenní kolekce

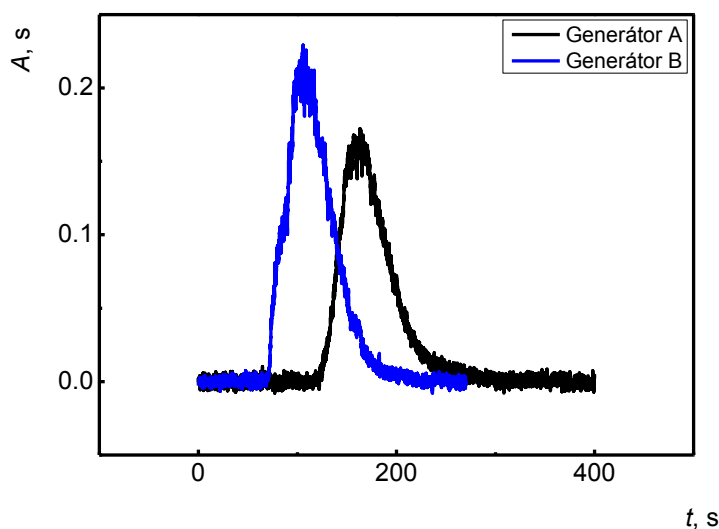
Pro snížení LOD byla testována možnost použití kryogenní kolekce těkavých specií niklu v U-trubici. Pro kryogenní kolekci bylo nutné používat hélium jako nosný plyn, aby nedocházelo ke kapalnění nosného plynu (Ar). Jak bylo uvedeno v kapitole 5.1.2, plocha píku při použití He byla oproti Ar nižší téměř o 40 %. Nejprve byla optimalizována výška hladiny kapalného N_2 i rychlost ohřevu pasti. V případě, že byla U-trubice ponořená do kapalného N_2 , pohybovala se teplota uvnitř U-trubice (měřená termočlánkem na začátku zóny se skleněnými korálky) okolo $-110 \text{ }^\circ\text{C}$. Z detekovaných signálů po ohřevu pasti bylo vidět, že píky při kryogenní kolekci byly značně deformované (obr. 5.17). Na základě těchto experimentů bylo předpokládáno, že těkavé specie se nezachytávají na stejném místě, což způsobuje následně postupné uvolňování z pasti. Dalším vysvětlením může být záchyt uvolněných těkavých specií z plynné fáze na stěnách transportního vedení do atomizátoru. Z těchto předběžných experimentů však vyplývá, že kryogenní kolekce těkavé specie niklu je možná, vyžaduje ale zevrubnou optimalizaci.



Obrázek 5.17 – Typický záznam po kryogenní kolekcii těkavé specíe - separátor B; OH = 1 mm; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{systém}}) = 90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{frita}}) = 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor B; IT = 29 s; reakční médium: $c(\text{HCOOH}) = 30 \%$

5.6 Analytické parametry

Analytické charakteristiky byly stanoveny za optimálních podmínek atomizace v DF (tab. 4) a generování pro oba typy generátoru (tab. 5 a 6), a to jednak pro samotnou HCOOH jako reakční médium, tak i pro HCOOH + HCOONa. Používán byl jen separátor fáze B. Mezi zkoumané parametry patřily – citlivost metody daná směrnici kalibrační křivky, LOD a LOQ a opakovatelnost. Také byly stanoveny/odhadnuty účinnosti generování. Typické měřené signály za optimálních podmínek pro generátor A a B jsou znázorněny na obr. 5.18.



Obrázek 5.18 – Srovnání záznamů z obou generátorů při optimálních podmínkách – $c(\text{Ni}) = 1 \text{ mg dm}^{-3}$; separátor B; $\text{OH} = 1 \text{ mm}$; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{systém}}) = 90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{frita}}) = 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor A: $\text{IT} = 141 \text{ s}$; reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 80 \%$; $c(\text{HCOONa}) = 1 \text{ mol dm}^{-3}$; generátor B: $\text{IT} = 29 \text{ s}$; reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 30 \%$; $c(\text{HCOONa}) = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$

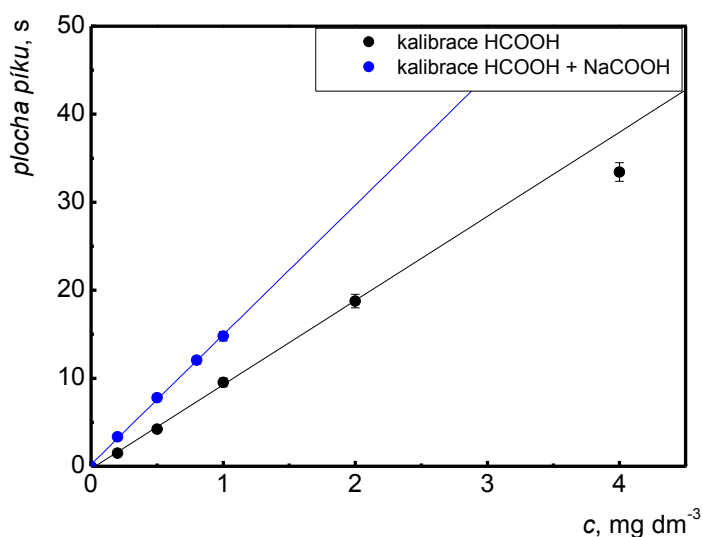
5.6.1 Analytické parametry generátor A – Perkin Elmer 503

Z obr. 5.19 je vidět, že citlivost metody u generátoru A s použitím přídatku HCOONa do reakčního media je vyšší oproti samotné HCOOH. Lineární rozsah u samotné HCOOH je do 2 mg dm^{-3} a u HCOOH + HCOONa do 1 mg dm^{-3} . Analytické charakteristiky jsou uvedeny v tab. 7. Opakovatelnost metody byla stanovena na základě měření koncentrace vzorku 1 mg dm^{-3} pro oba typy reakčního media. Nižšího LOD bylo dosaženo s použitím reakčního media HCOOH + HCOONa.

Účinnost generování byla pro reakční medium HCOOH stanovena na $39 \pm 2 \%$ pro 1 mg dm^{-3} a $40 \pm 2 \%$ pro 2 mg dm^{-3} . Z poměru citlivostí získaných z měření s HCOOH + HCOONa a s HCOOH tentýž měřicí den (1,6) byla účinnost generování pro směs HCOOH + HCOONa odvozena na 59-67 %.

Tabulka 7 - Analytické charakteristiky pro generátor A

HCOOH				
Směrnice $s\ dm^3\ mg^{-1}$	R^2	LOD $\mu g\ dm^{-3}$	LOQ $\mu g\ dm^{-3}$	opakovatelnost %
9,53	0,9990	27	89	2,2
HCOOH + HCOONa				
Směrnice $s\ dm^3\ mg^{-1}$	R^2	LOD $\mu g\ dm^{-3}$	LOQ $\mu g\ dm^{-3}$	opakovatelnost %
14,73	0,9989	13	44	3,7



Obrázek 5.19 – Kalibrační křivky pro generátor A s detekcí Perkin-Elmer 503 - separátor B; OH = 1 mm; $F(Ar_{\text{systém}}) = 90\ cm^3\ min^{-1}$; $F(Ar_{\text{frita}}) = 10\ cm^3\ min^{-1}$; $F(H_2) = 100\ cm^3\ min^{-1}$; generátor A; IT = 141 s; reakční medium: $c(HCOOH) = 80\ \%$; $c(HCOONa) = 1\ mol\ dm^{-3}$

5.6.2 Analytické parametry generátor B

5.6.2.1 Perkin Elmer 503

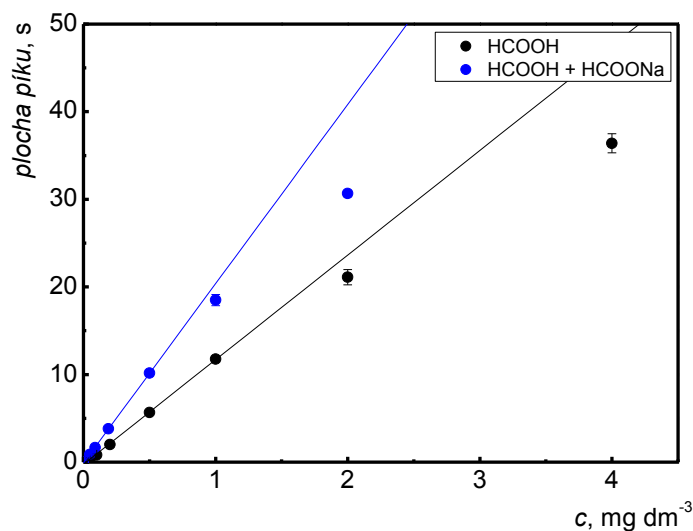
Na obr. 5.20 jsou znázorněny kalibračních křivky pro generátor B. Jak je vidět z hodnot směrnice kalibračních křivek v tab. 8, s generátorem B byly citlivosti mírně vyšší než s generátorem A. Citlivost metody za použití mravenčanu sodného je opět vyšší (1,8x). Lineární rozsah při samotném HCOOH byl do $1\ mg\ dm^{-3}$. U směsi byl

lineární rozsah do $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$. V tab. 8 jsou znázorněny ostatní analytické charakteristiky. Je z nich patrné, že LOD obou systémů jsou téměř totožné i přesto, že směrnice kalibrační křivky je u směsi téměř dvojnásobná. Je tedy jasné, že LOD směsi značně ovlivnila sd_{blank} , která je vyšší z důvodu zvýšené základní linie vlivem kontaminace niklu v HCOONa. Opakovatelnost metody byla měřena na koncentrační úrovni $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ pro reakční medium HCOOH + HCOONa i samotnou HCOOH.

Účinnost generování byla pro HCOOH stanovena na $40 \pm 4 \%$ pro $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ a $43 \pm 1 \%$ pro 1 mg dm^{-3} . Z poměru citlivostí metod získaných z měření s HCOOH + HCOONa a HCOOH tentýž měřící den (2,2) byla účinnost generování pro směs HCOOH + HCOONa odvozena na 79-97 %.

Tabulka 8 - Analytické charakteristiky pro generátor B – Perkin-Elmer 503

HCOOH				
Směrnice $s \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$	R^2	LOD $\mu\text{g dm}^{-3}$	LOQ $\mu\text{g dm}^{-3}$	opakovatelnost %
11,93	0,9989	20	68	4,4
HCOOH + HCOONa				
Směrnice $s \text{ dm}^3 \text{ mg}^{-1}$	R^2	LOD $\mu\text{g dm}^{-3}$	LOQ $\mu\text{g dm}^{-3}$	opakovatelnost %
20,45	0,9997	21	69	1,6



Obrázek 5.20 – Kalibrační křivky pro generátor B s detekcí Perkin-Elmer 503 -
 OH = 1 mm; $F(\text{H}_2) = 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{system}}) = 90 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; $F(\text{Ar}_{\text{frita}}) = 10 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; generátor B; IT = 29
 s; reakční medium: $c(\text{HCOOH}) = 30 \%$; $c(\text{HCOONa}) = 1,5 \text{ mol dm}^{-3}$

5.6.2.2 ContrAA 300

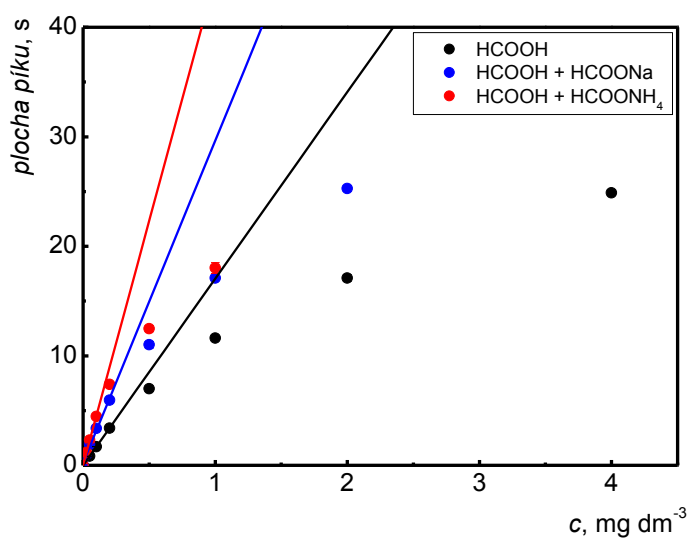
Pro dosažení nižších LOD byl systém otestován na přístroji ContrAA 300. Tento přístroj s vysokým rozlišením nevyužívá čarového zdroje záření, nýbrž kontinuálního zdroje záření (Xe výbojka) s vysokou intenzitou. Je možné monitorovat i okolí analytické čáry stanovovaného prvku. K tomuto účelu využívá tzv. CCD (charge coupled device) detektoru, který obsahuje 200 pixelů využitelných pro simultánní detekci⁵³. Pixel 101 běžně odpovídá středu analytické absorpční čáry analytu. Vlastní vyhodnocení absorbance či plochy píku může být provedeno z libovolného počtu pixelů jejich součtem. Ze změřené kalibrační závislosti a vypočtených sd_{blank} pro 1 až 17 pixelů bylo zjištěno, že nejnižších LOD je dosaženo, pokud je vyhodnocení provedeno integrací časové závislosti signálů pro pixely 100, 101 a 102 (3 pixely).

Analytické charakteristiky dosažené na přístroji ContrAA 300 znázorňuje tab. 9. Směrnice kalibračních přímk (obr. 5.21) jsou vypočteny z ploch píků ze tří pixelů. V obou případech bylo dosaženo nižších LOD než na Perkin-Elmer 503. V tab. 9 je dále vidět, že reakční medium HCOOH a HCOONa poskytuje vyšší LOD než samotná

HCOOH. Opět je příčinou vyšší hodnota sd_{blank} z důvodu zvýšené základní linie a její fluktuace vlivem kontaminace niklu v HCOONa. Proto byla kalibrační závislost změřena i s použitím reakčního media HCOOH + HCOONH₄, který byl připraven z čistého NH₄OH. Směrnice kalibrační závislosti dosahovala ještě o trochu vyšší hodnoty než v případě směrnice získané s HCOOH + HCOONa a bylo dosaženo výrazně nižších LOD. Tohoto výsledku bylo dosaženo pravděpodobně z důvodu použití čistší chemikálie na citlivějším přístroji (nízký šum). Kdybychom porovnali sd_{blank} v jednotlivých reakčních mediích, zjistili bychom, že nejnižší sd_{blank} bylo dosaženo u samotné HCOOH. Je tedy zřejmé, že P-VSG v tomto případě značně ovlivňuje kontaminace niklu či jiné nečistoty v použitých chemikáliích. Zajímavým faktorem je vyšší citlivost v systému HCOOH + HCOONH₄ oproti HCOOH + HCOONa. Podle obr. 5.10 totiž v generátoru A obě media poskytovala srovnatelné citlivosti. U výkonnějšího generátoru B je však rozdíl mezi citlivostmi nezanedbatelný. Jelikož s použitým separátorem B nedocházelo k postupnému poklesu signálu vlivem NH₄⁺ iontů jako tomu bylo u separátoru A, představuje toto reakční medium velký příslib do budoucna. I přes výrazně nižší LOD na ContrAA 300 byl dosti zkrácen lineární rozsah metody. Rozsah s HCOOH byl do 0,2 mg dm⁻³ a u HCOOH + HCOONa i HCOOH + HCOONH₄ do 0,1 mg dm⁻³. Takto nízký lineární rozsah je pravděpodobně způsoben optickými komponentami tohoto detektoru. Opakovatelnost metody změřená na ContrAA 300 byla měřena na koncentrační úrovni 0,1 mg dm⁻³ pro všechny druhy reakčního media.

Tabulka 9 – Analytické charakteristiky pro generátor B – ContrAA 300

HCOOH				
Směrnice $s\ dm^3\ mg^{-1}$	R^2	LOD $\mu g\ dm^{-3}$	LOQ $\mu g\ dm^{-3}$	opakovatelnost %
17,02	0,9999	1,5	4,9	0,9
HCOOH + HCOONa				
Směrnice $s\ dm^3\ mg^{-1}$	R^2	LOD $\mu g\ dm^{-3}$	LOQ $\mu g\ dm^{-3}$	opakovatelnost %
29,24	0,9930	9,9	33,0	3,1
HCOOH + HCOONH ₄				
Směrnice $s\ dm^3\ mg^{-1}$	R^2	LOD $\mu g\ dm^{-3}$	LOQ $\mu g\ dm^{-3}$	opakovatelnost %
44,52	0,9950	0,8	2,6	2,1



Obrázek 5.21 - Kalibrační křivka pro generátor B s detekcí ContrAA 300 – separátor B; OH = 1 mm; $F(H_2) = 100\ cm^3\ min^{-1}$; $F(Ar_{system}) = 90\ cm^3\ min^{-1}$; $F(Ar_{frita}) = 10\ cm^3\ min^{-1}$; generátor B; IT = 29 s; reakční medium: $c(HCOOH) = 30\ \%$; $c(HCOONa) = 1,5\ mol\ dm^{-3}$

6 Závěr

Tato diplomová práce byla věnována optimalizaci podmínek P-VSG niklu za použití DF jako atomizátoru pro AAS.

V první části práce byly zkoumány vlivy na atomizaci v DF a separaci těkavé specie z kapalně fáze. Z experimentů vyplynulo, že použití separátoru fází s fritou je lepší než komerčního separátoru fází s filtrem od firmy Agilent. Výhodné je separátor fází chladit, aby se omezilo současně vznikajícím kapénkám aerosolu a parám HCOOH vstupovat do DF a tím ovlivňovat proces atomizace.

V druhé části byla provedena optimalizace podmínek generování ve dvou typech generátorů, a to konkrétně v generátoru s navinutou PTFE hadičkou okolo UV výbojky a v generátoru s kanálkem uvnitř výbojky. Optimalizované podmínky byly především doba ozařování a koncentrace reakčního media (HCOOH s i bez přídavku mravenčanu). Z experimentů vyplynuly některé zajímavé rozdíly. Hlavní výhodou použití generátoru s vnitřním kanálkem bylo zkrácení doby analýzy a snížení koncentrace HCOOH potřebné pro P-VSG. To je pravděpodobně dáno daleko vyšší prostupností UV záření do vzorku. Při optimalizaci koncentrace mravenčanových iontů v reakčním mediu jsem narazil na problém nedostatečné čistoty chemikálií, což vedlo k nárůstu základní linie (HCOONa, NaOH, KOH). Pouze přídavek NH₄OH nevykazoval nárůst základní linie. Byly také zjištěny závažné interference od anorganických kyselin HNO₃, které potlačovaly analytický signál o 10 % již od koncentrace 0,1 mmol dm⁻³ v samotné HCOOH a 5 mmol dm⁻³ v HCOOH + HCOONa. U HCl potlačovala analytický signál o 10% koncentrace 10 mmol dm⁻³.

V poslední části práce byly stanoveny účinnosti generování a analytické charakteristiky měření na přístrojích Perkin-Elmer 503 a ContrAA 300. Nejvyšší účinnosti bylo dosaženo pro P-VSG s výbojkou s vnitřním kanálkem. Pokud bylo generování provedeno pouze z HCOOH byla účinnost 36-44 %, v případě HCOOH + HCOONa byla účinnost odhadnuta na 79-97 %. Nejnižších mezí detekce bylo dosaženo s výbojkou s vnitřním kanálkem při P-VSG z prostředí HCOOH a HCOONH₄ a měření na ContrAA 300 - 0,8 μg dm⁻³. Opakovatelnost metody na koncentrační úrovni 0,1 mg dm⁻³ pro tuto směs činila 2,1 %. Jelikož jsou dosahované účinnosti, zejména s výbojkou s vnitřním kanálkem, poměrně vysoké, nabízí se v budoucnu možnost spojit tento generátor s mnohem citlivějšími detektory, jakými jsou AFS či

ICP-MS. Pokud by byla omezena i kontaminace niklu v reakčním mediu (použitím čisté/destilované HCOOH s případným přídavkem HCOONH₄) mohlo by být velmi slibné i spojení s prekoncentrační metodou P-VSG-cryotrapping-ICP-MS.

7 Literatura

1. Gusenius, E. M.: Beginnings of Greatness in Swedish Chemistry (II) Axel Fredrick Cronstedt (1722-1765). *Transactions of the Kansas Academy of Science* **72**:4, 476-485 (1969).
2. Weeks, M. E.: The discovery of the elements. III. Some eighteenth-century metals. *Journal of Chemical Education*, **9**:1, 22- (1932).
3. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.: *Chemistry of the Elements*. 2nd ed. Leeds, Elsevier 2012.
4. Denkhaus, E.; Salnikow, K.: Nickel essentiality, toxicity, and carcinogenicity. *Critical Reviews in Oncology/Hematology*, **42**:1, 35-56 (2002).
5. Sunderman, F. W.: A review of the metabolism and toxicology of nickel. *Annals of Clinical & Laboratory Science*, **7**:5, 377-398 (1977).
6. Vyhláška č. 83/2014 Sb., Vyhláška, kterou se mění vyhláška č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost a rozsah kontroly pitné vody, ve znění pozdějších předpisů [online]. [cit. 3. 4. 2017]. Dostupné z: http://www.mzcr.cz/legislativa/dokumenty/vyhlaska-c83/2004-sb-kterou-se-meni-vyhlaska-c252/2004-sb-kterou-se-stan_9091_2439_11.html
7. Jeligová, H.; Kožíšek, F.; Němcová, V.: Hodnocení zdravotních rizik niklu v pitné vodě. *Hygiena*, **55**:2, 40-45 (2010).
8. Fremrová, L.; Pitter, P.; Břízová, E.; Franče, P.: *Nikl*. Dostupné z URL: https://www.irz.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/voda/nikl.pdf [cit. 3. 4. 2017].

9. Welz, B.; Sperling, M.: *Atomic absorption spectrometry*. 3rd ed. Weinheim, John Wiley & Sons (2008).
10. Long, Z.; Luo, Y.; Zheng, C.; Deng, P.; Hou, X.: Recent advance of hydride generation-analytical atomic spectrometry: Part I-Technique development. *Applied Spectroscopy Reviews*, **47**:5, 382-413 (2012).
11. Dědina, J.; Fara, M.; Kolihová, D.; Korečková J.; Musil, J.; Plško, E.; Sychra, V.: *Vybrané metody analytické atomové spektrometrie*. ČSSS, Praha (1987).
12. Smichowski, P.; Farias, S. V.: Advantages and analytical applications of chloride generation. A review on vapor generation methods in atomic spectrometry. *Microchemical Journal*, **67**:1, 147-155 (2000).
13. Pohl, P.: Recent advances in chemical vapour generation via reaction with sodium tetrahydroborate. *Trends in Analytical Chemistry*, **23**:1, 21-27 (2004).
14. Pohl, P.; Prusisz, B.: Chemical vapor generation of noble metals for analytical spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **388**:4, 753-762 (2007).
15. Pohl, P.; Jamroz, P.; Welna, M.; Szymczycha-Madeja, A.; Greda, K.: Chemical-vapor generation of transition metals through the reaction with tetrahydroborate in recent achievements in analytical atomic spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, **59**, 144-155 (2014).
16. Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: Vapor generation by UV irradiation for sample introduction with atomic spectrometry. *Analytical Chemistry*, **76**:8, 2401-2405 (2004).
17. Drews, W.; Weber, G.; Tölg, G.: Flow-injection system for the determination of nickel by means of MIP-OES after conversion to Ni(CO)₄. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, **332**:8, 862-865 (1989).

18. Dočekal, B.; Marek, P.: Optimization of nickel tetracarbonyl generation and nickel in situ trapping within a transversely heated graphite furnace for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **55**:5, 535-543 (2000).
19. Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: UV Vapor Generation for Determination of Selenium by Heated Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **75**:9, 2092-2099 (2003).
20. Wang, Q.; Liang, J.; Qiu, J.; Huang, B.: Online pre-reduction of selenium (VI) with a newly designed UV/TiO₂ photocatalysis reduction device. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **19**:6, 715-716 (2004).
21. Červený, V.; Rychlovský, P.; Hraníček, J.; Šíma, J.: Electrochemical Generation of Volatile Compounds for Spectral Analytical Methods. *Chemické listy*, **103**:8, 652-660 (2009).
22. Johansson, M.; Snell, J.; Frech, W.; Hansson, R.: Determination of nickel using electrochemical reduction and carbonyl generation with in situ trapping electrothermal atomic absorption spectrometry. *Analyst*, **123**:6, 1223-1228 (1998).
23. Rybínová, M.; Červený, V.; Hraníček, J.; Rychlovský, P.: UV-fotochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod. *Chemické listy*, **109**, 930-937 (2015).
24. Musil, S.; Kratzer, J.; Vobecký, M.; Hovorka, J.; Benada, O.; Matoušek, 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**:11, 1240-1247 (2009).

25. Matoušek, T.: The efficiency of chemical vapour generation of transition and noble metals. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **388**:4, 763-767 (2007).
26. Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: Photochemical alkylation of inorganic selenium in the presence of low molecular weight organic acids. *Environmental Science & Technology*, **37**:24, 5645-5650 (2003).
27. Kikuchi, E.; Sakamoto, H.: Kinetics of the reduction reaction of selenate ions by TiO₂ photocatalyst. *Journal of the Electrochemical Society*, **147**:12, 4589-4593 (2000).
28. Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G.: UV photosynthesis of nickel carbonyl. *Applied Organometallic Chemistry*, **18**:5, 205-211 (2004).
29. Liu, L.; Deng, H.; Wu, L.; Zheng, C.; Hou, X.: UV-induced carbonyl generation with formic acid for sensitive determination of nickel by atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, **80**:3, 1239-1244 (2010).
30. Deng, H.; Zheng, C.; Liu, L.; Wu, L.; Hou, X.; Lv, Y.: Photochemical vapor generation of carbonyl for ultrasensitive atomic fluorescence spectrometric determination of cobalt. *Microchemical Journal*, **96**:2, 277-282 (2010).
31. Grinberg, P.; Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; Ferretti, A.: Generation of volatile cobalt species by UV photoreduction and their tentative identification. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **23**:4, 583-587 (2008).
32. Cai, Y.; Li, S. H.; Dou, S.; Yu, Y. L.; Wang, J. H.: Metal carbonyl vapor generation coupled with dielectric barrier discharge to avoid plasma quench for optical emission spectrometry. *Analytical Chemistry*, **87**:2, 1366-1372 (2014).

33. Gao, Y.; Xu, M.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Shi, Z.; Galea, R.; Saull, P.; Yang, L.: Metal ion-assisted photochemical vapor generation for the determination of lead in environmental samples by multicollector-ICPMS. *Analytical Chemistry*, **87**:8, 4495-4502 (2015).
34. Sturgeon, R. E.; Willie, S. N.; Mester, Z.: UV/spray chamber for generation of volatile photo-induced products having enhanced sample introduction efficiency. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **21**:3, 263-265 (2006).
35. Zheng, C.; Sturgeon, R. E.; Brophy, C.; Hou, X.: Versatile thin-film reactor for photochemical vapor generation. *Analytical Chemistry*, **82**:7, 3086-3093 (2010).
36. Yin, Y.; Liu, J.; Jiang, G.: Photo-induced chemical-vapor generation for sample introduction in atomic spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, **30**:10, 1672-1684 (2011).
37. Sturgeon, R. E.; Grinberg, P.: Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **27**:2, 222-231 (2012).
38. Zheng, C.; Sturgeon, R. E.; Hou, X.: UV photochemical vapor generation and in situ preconcentration for determination of ultra-trace nickel by flow injection graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **24**:10, 1452-1458 (2009).
39. de Quadros, D. P. C.; Borges, D. L. G.: Direct analysis of alcoholic beverages for the determination of cobalt, nickel and tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation. *Microchemical Journal*, **116**, 244-248 (2014).
40. Zeng, Y.; Zheng, C.; Hou, X.; Wang, S.: Photochemical vapor generation for removing nickel impurities from carbon nanotubes and its real-time monitoring

- by atomic fluorescence spectrometry. *Microchemical Journal*, **117**, 83-88 (2014).
41. Hu, Y.; Wang, Q.; Zheng, C.; Wu, L.; Hou, X.; Lv, Y.: Recyclable Decoration of Amine-Functionalized Magnetic Nanoparticles with Ni²⁺ for Determination of Histidine by Photochemical Vapor Generation Atomic Spectrometry. *Analytical Chemistry*, **86**:1, 842-848 (2014).
 42. Mond, L.; Langer, C.; Quincke, F.: L-Action of carbon monoxide on nickel. *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **57**, 749-753 (1890).
 43. Jolly, P. W.: *The organic chemistry of nickel: organonickel complexes*. New York, Academic Press (1974).
 44. National Center for Biotechnology Information: *Acute Exposure Guideline Levels for Selected Airborne Chemicals: Nickel Carbonyl Acute Exposure Guideline Levels*. Dostupné z URL:
< <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK207867/> > [cit. 3. 4. 2017]
 45. Dočekal, B.: *Atomová absorpční spektrometrie: sborník přednášek z kurzu. 2. upravené a doplněné vydání* Český Těšín, Theta (2003).
 46. Musil, S.; Matoušek, T.: On-line pre-reduction of pentavalent arsenicals by thioglycolic acid for speciation analysis by selective hydride generation-cryotrapping-atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **63**:6, 685-691 (2008).
 47. Dědina, J.: Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: on the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **62**:9, 846-872 (2007).

48. Dědina, J.; Welz, B.: Quartz tube atomizers for hydride generation atomic absorption spectrometry: mechanism for atomization of arsine. Invited lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, **7**:2, 307-314 (1992).
49. Dědina, J.; D'ulivo, A.; Lampugnani, L.; Matoušek, T.; Zamboni, R.: Selenium hydride atomization, fate of free atoms and spectroscopic temperature in miniature diffusion flame atomizer studied by atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, **53**:13, 1777-1790 (1998).
50. 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: Atomic Spectroscopy*, **57**:3, 451-462 (2002).
51. Zhu, Z.; Zhang, S.; Lv, Y.; Zhang, X.: Atomization of hydride with a low-temperature, atmospheric pressure dielectric barrier discharge and its application to arsenic speciation with atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry*, **78**:3, 865-872 (2006).
52. Kitamura, R.; Pilon, L.; Jonasz, M.: Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature. *Applied Optics*, **46**:33, 8118-8133 (2007).
53. Welz, B.; Becker-Ross, H.; Florek, S.; Heitmann, U.: *High-resolution continuum source AAS: The better way to do atomic absorption spectrometry*. Wwinheim, John Wiley & Sons (2006).