

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Štěpánka Petreňová

**STANOVENIE BIZMUTU TECHNIKOU CHEMICKÉHO
GENEROVANIA PRCHAVÝCH ZLÚČENÍN S AAS
DETEKCIU**

Stanovení bismutu technikou chemického generování těkavých
sloučenin s AAS detekcí

Determination of bismuth using chemical generation volatile
compounds technique with AAS detection

Bakalářská práce

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

Praha 2016

Prohlášení

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

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

V Praze dne 17. května 2016.

.....

podpis

Pod'akovanie

Týmto by som chcela poďakovať RNDr. Jakubovi Hraníčkovi, Ph.D. za vedenie, poskytnutie odborných znalostí a rád k tejto bakalárskej práci. Ďalej by som rada poďakovala Mgr. Eliške Novákovej za konzultácie a cenné rady a skúsenosti pri práci v laboratóriu. Pod'akovanie patrí aj mojej rodine za možnosť štúdia a veľkú podporu.

Abstrakt CZ

Předkládaná bakalářská práce se zabývá optimalizací metody stanovení bismutu technikou generování těkavých sloučenin ve spojení s AAS detekcí s křemenným atomizátorem. V rámci tohoto úkolu byly optimalizovány průtoková rychlost nosného plynu, průtoková rychlost pracovních roztoků, koncentrace pracovních roztoků a teplota atomizátoru. Následně byla sestavená kalibrační závislost a zjištěné základní charakteristiky pro vzorky bismutu v kyselině chlorovodíkové a vzorky bismutu v deionizované vodě. Poslední část této práce byla věnována studiu interferencí některých významných prvků a sloučenin jako arsen, olovo, měď, železo, sodík, vápník, sírany a chloridy.

Klíčové slova

Chemické generování, atomová absorpční spektrometrie, bismut, průtoková injekční analýza, interferenty

Abstrakt SK

Predkladaná bakalárska práca sa zaoberá optimalizáciou metódy stanovenia bizmutu technikou generovania prchavých zlúčenín v spojení s AAS detekciou s kremenným atomizátorom. V rámci tejto úlohy boli optimalizované prietoková rýchlosť nosného plynu, prietoková rýchlosť pracovních roztokov, koncentrácia pracovních roztokov a teplota atomizátoru. Následne bola zostavená kalibračná závislosť a zistené základné charakteristiky pre vzorky bizmutu v kyseline chlorovodíkovej a vzorky bizmutu v deionizovanej vode. Posledná časť tejto práce bola venovaná štúdiu interferencií niektorých významných prvkov a zlúčenín ako arzén, olovo, meď, železo, sodík, vápník, sírany a chloridy.

Kľúčové slová

Chemické generovanie, atómová absorpčná spektrometria, bizmut, prietoková injekčná analýza, interferenty

Abstract EN

This bachelor thesis is focused on the optimization method of determination of bismuth using chemical generation volatile compound coupled with AAS detection with quartz tube. As a part of this task carrier gas flow rate, the flow rate of working solutions, the concentration of the working solution and the temperature of the atomizer were optimized. After this, the calibration dependence was measured for samples of bismuth in hydrochloric acid and samples of bismuth in deionized water and the basic characteristics of the methods were established. Last part of this thesis was aimed to study of different interfering elements and compounds such as arsenic, lead, copper, iron, sodium, calcium, sulphate and chloride.

Key words

Chemical generation, atomic absorption spectrometry, bismuth, flow injection analysis, interferences

Obsah

Zoznam použitých skratiek	7 -
1 Úvod	8 -
2 Teoretická časť.....	9 -
2.1 Atómová absorpčná spektrometria	9 -
<i>Plameňová technika.....</i>	<i>9 -</i>
<i>Elektrotermická atomizácia</i>	<i>9 -</i>
<i>Generovanie prchavých zlúčenín.....</i>	<i>10 -</i>
2.2 Generovanie prchavých zlúčenín	10 -
2.2.1 <i>Chemické generovanie</i>	<i>10 -</i>
2.2.2 <i>Elektrochemické generovanie</i>	<i>11 -</i>
2.2.3 <i>Fotochemické generovanie</i>	<i>12 -</i>
2.3 Možnosti experimentálneho usporiadania pri generovaní prchavých zlúčenín	13 -
2.3.1 <i>Dávkové usporiadanie</i>	<i>13 -</i>
2.3.2 <i>Kontinuálne prietokové usporiadanie</i>	<i>13 -</i>
2.3.3 <i>Prietoková injekčná analýza</i>	<i>13 -</i>
2.4 Stanovenie bizmutu	14 -
2.5 Interferenčné štúdiá	15 -
3 Experimentálna časť	17 -
3.1 Používané chemikálie	17 -
3.2 Používané prístroje a zariadenia	18 -
3.3 Príprava roztokov.....	18 -
3.4 Experimentálne usporiadanie pre metódu chemického generovania.....	19 -
3.4.1 Experimentálne usporiadanie pre vzorky bizmutu riedené v kyseline chlorovodíkovej	20 -
3.4.2 Experimentálne usporiadane pre vzorky bizmutu riedené v deionizovanej vode.....	21 -
3.5 Štatistické spracovanie výsledkov.....	22 -
4 Výsledková časť a diskusia	23 -
4.1 Optimalizácia parametrov	23 -
4.1.1 <i>Optimalizácia prietokovej rýchlosti nosného plynu.....</i>	<i>23 -</i>
4.1.2 <i>Optimalizácia prietokových rýchlostí pracovných roztokov</i>	<i>24 -</i>
4.1.3 <i>Optimalizácia koncentrácie pracovných roztokov</i>	<i>24 -</i>
4.1.4 <i>Optimalizácia teploty vyhrievania atomizátoru.....</i>	<i>26 -</i>
4.2 Zhrnutie optimálnych podmienok	27 -
4.3 Kalibračná závislosť.....	28 -
4.3.1 <i>Základné charakteristiky stanovenia bizmutu metódou chemického generovania</i>	<i>28 -</i>
4.4 Meranie vzoriek bizmutu v deionizovanej vode	29 -
4.4.1 <i>Optimalizácia koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej</i>	<i>29 -</i>
4.4.2 <i>Optimalizácia koncentrácie kyseliny dusičnej</i>	<i>30 -</i>
4.5 Kalibračná závislosť.....	31 -
4.5.1 <i>Základné charakteristiky stanovenia bizmutu metódou chemického generovania</i>	<i>31 -</i>
4.6 Porovnanie experimentálnych usporiadaní	32 -
4.7 Štúdium interferencií	32 -
5 Záver.....	39 -
6 Literatúra	40 -

Zoznam použitých skratiek

A	Absorbancia
AAS	Atómová absorpčná spektrometria
AFS	Atómová fluorescenčná spektrometria
EDTA	Etyléndiamíntetraoctová kyselina
FI-VG-AAS	Prietokový injekčný systém s generovaním prchavých zlúčením spojený s atómovou absorpčnou spektrometriou
FIA	Prietoková inječná analýza
GF	Elektrotermická atomizácia
HG	Generovanie hydridov
ICP-MS	Hmotnostná spektrometria s indukčne viazaným plazmatom
ICP-AES	Atómová emisná spektrometria s indukčne viazaným plazmatom
LOD	Medza detekcie
LOQ	Medza stanoviteľnosti
O	Opakovateľnosť
ppb	Jednotka koncentrácie odpovedajúca $\mu\text{g dm}^{-3}$
ppm	Jednotka koncentrácie odpovedajúca mg dm^{-3}
UV	Ultrafialové žiarenie
s	Smerodajná odchýlka
v_{Ar}	Prietoková rýchlosť nosného plynu (ml min^{-1})
c_{Bi}	Koncentrácia analytu bizmutu ($\mu\text{g dm}^{-3}$)
t_{atom}	Teplota vyhrievania atomizátoru ($^{\circ}\text{C}$)
c_{HCl}	Koncentrácia kyseliny chlorovodíkovej (mol dm^{-3})
c_{NaBH_4}	Koncentrácia NaBH_4 (%)
$v_{\text{HCl/NaBH}_4}$	Prietoková rýchlosť roztokov HCl/NaBH_4 (ml min^{-1})

1 Úvod

V súčasnosti je spôsob chemického generovania prchavých zlúčenín stále v praxi obľúbený. Je to citlivá a robustná metóda vhodná pre stanovenie mnoho významných prvkov. Princíp je založený na prevedení analytu na prchavú formu, oddelenia analytu od matrice a tým sa dosiahne odstránenie rôznych interferencií. Veľkou výhodou tejto metódy je jednoduché prevedenie a nízka cena aparatury.

1.2 Ciele bakalárskej práce

Hlavným cieľom tejto bakalárskej práce bolo zistenie optimálnych parametrov pre stanovenie bizmutu pomocou chemického generovania hydridov metódou atómovej absorpčnej spektrometrie. Prvým cieľom bolo optimalizovať podmienky pre injekčné dávkové usporiadanie prietokového systému pre vzorky bizmutu v kyseline a pre vzorky bizmutu vo vodnom prostredí. V rámci tejto úlohy boli optimalizované prietoková rýchlosť nosného plynu, koncentrácia pracovných roztokov, prietoková rýchlosť pracovných roztokov a teplota vyhrievania atomizátoru. Ďalšou úlohou bolo zmerať kalibračné závislosti a zistiť základné charakteristiky stanovenia bizmutu týmito technikami pri optimálnych podmienkach. Posledným cieľom bola interferenčná štúdia. Pri stanovení neznámej vzorky je potrebné vždy brať do úvahy jej maticu, u ktorej nikdy nie je istota, či neovplyvní veľkosť signálu pri analýze. Takéto merania by potom mohli viesť k stanoveniu nesprávnej koncentrácie analytu. Z tohto dôvodu je dôležité zistiť, aké látky a akým spôsobom interferujú. Každý interferent sa vzhľadom k stanovovanému analytu chová inak a môže signál potláčať alebo zvyšovať.

2 Teoretická časť

2.1 Atómová absorpčná spektrometria

Atómová absorpčná spektrometria je optická metóda, ktorá využíva absorpciu elektromagnetického žiarenia voľnými atómami prvku v plynnom stave. Kvôli svojej selektívnosti a citlivosti sa v súčasnosti využíva na stopovú a ultrastopovú analýzu.

Prístroj AAS sa skladá zo 4 základných častí. Prvá časť je zdroj žiarenia, ktorý emituje iba vlnové dĺžky, ktoré môžu atómy samé absorbovať. Najčastejšie to sú výbojka s dutou katódou, bezelektrodová výbojka alebo deuteriová výbojka.

Nasleduje atomizátor, kde dochádza k prevedeniu látky z roztoku na plynnú formu. Podľa toho akým spôsobom dochádza k atomizácii, delí sa AAS do týchto skupín: F-AAS (flame – atomic absorption spectrometry), ETA-AAS (electrothermal – atomic absorption spectrometry), HG-AAS (hydride generation - atomic absorption spectrometry).

Plameňová technika

Jedna z najstarších ale ľahko prístupných spôsobov atomizácie¹. V tejto technike sa využíva premiešaná zmes paliva a oksylichovadla. Pomocou zhmľovačov sa privádza vzorka do plameňa a tam dochádza k vytvoreniu drobných kvapiek aerosólu. Táto technika má svoje výhody a to v jednoduchom a rýchlom použití, ale nedosahuje príliš vysokých detekčných limitov¹.

Elektrotermická atomizácia

V tejto metóde sa najčastejšie používa grafitová kyveta, do ktorej sa dávkuje malé množstvo vzorku. K atomizácii dochádza postupným ohrievaním kyvety elektrickým prúdom. Kyveta sa zahrieva a tým sa odparuje rozpúšťadlo, potom dochádza k pyrolýze matrice vzorku a následne k atomizácii. Táto technika má tisíc krát lepšie limity detekcie než F-AAS. Medzi ďalšie výhody patrí malý objem dávkovaného vzorku. Taktiež má málo spektrometrických interferencií ale za to viac chemických². V súčasnosti sa využíva na súbežné stanovenie rôznych prvkov v environmentálnom odvetví³.

Generovanie prchavých zlúčenín

Technika, pri ktorej sa najprv chemickou alebo elektrochemickou reakciou prevedie stanovovaný analyt na prchavú zlúčeninu. Týmto sa oddelí od matrice a je následne unášaný nosným plynom cez separátor fáz do kremennej trubice-atomizátoru. Kremenné atomizátory poskytujú vysokú citlivosť a nízky šum základnej línie. Sú cenovo dostupné a aj náklady na ich údržbu sú relatívne nízke. Najväčší nedostatok je v nízkej odolnosti voči interferenciám a často neuspokojivá lineárnosť v kalibračných grafoch⁴.

V poslednej dobe sa začalo experimentovať s novými materiálmi, ktorými by sa predišlo týmto nedostatkom. Zafír je materiál, ktorý vďaka svojim vlastnostiam je odolný voči vysokým teplotám a koróziám. V porovnaní s kremenným atomizátorom, zafírový poskytuje viditeľne dlhšiu životnosť a taktiež zlepšenú opakovateľnosť meraní v prípade generovania strieborných specií. Oproti tomu kremenný atomizátor vykazuje zhoršené výsledky po približne dvesto cykloch. Síce je zafírový atomizátor drahší, ale vydrží viac meraní než kremenný⁵. Avšak v prípade testovania podmienok u bizmutu sa nezistili žiadne významné rozdiely v použití zafírového alebo kremenného atomizátoru⁶.

Ďalej to je disperzný systém. Používa sa difrakčná mriežka, ktorá zabezpečí, aby prenikli k detektoru len vybrané vlnové dĺžky a nakoniec detektor. Pre detekovanie žiarenia sa používa fotonásobič, ktorý má vysokú citlivosť.

2.2 Generovanie prchavých zlúčenín

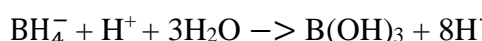
V dnešnej dobe môžeme generovanie prchavých zlúčenín rozdeliť do troch skupín. Najčastejšie sa využíva chemické generovanie, ale veľmi zaujímavou alternatívou je aj elektrochemické generovanie, alebo čo raz viac používané UV-generovanie.

2.2.1 Chemické generovanie

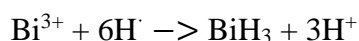
Chemické generovanie je jedna z najrozšírenejších techník pre stanovenie stopových a ultrastopových množstiev prvkov, ktorá má široké využitie v spojení s AAS a to hlavne vďaka svojej citlivosti a selektívnosti. Neprchavé analyty je možné previesť na prchavú formu cez chemickú reakciu s redukčným činidlom v prostredí minerálnych kyselín. Takto generované zlúčeniny môžu byť oddelené od matrice vzorku v separátore

fáz a potom prenesené nosným plynom do atomizátoru. Keďže je analyt kvantitatívne prevedený na paru, chemické generovanie je schopné zabezpečiť 100% účinnosť dopravy a to vedie k nižším LOD v porovnaní s bežným rozprašovačom a sprejovou komorou⁷. Mechanizmus vzniku prchavých zlúčenín v prípade chemického generovania je ešte stále predmetom diskusií. Pán profesor Dědina rozdelil hypotézy mechanizmov do dvoch tried. Do prvej triedy patrí hypotéza označovaná ako mechanizmus nascentného vodíku.

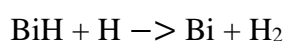
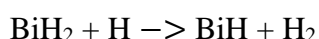
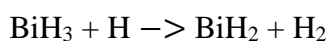
Robbins a Caruso v roku 1979 ako prví uverejnili hypotézu založenú na predpoklade, že aktívna časť v procese derivatizácie/redukčnom procese je atómový vodík, ktorý sa vytvára v počas kyslej hydrolyzy tetrahydridoboritanu sodného.



Následne prebieha tvorba hydridov



Ako posledný krok je vznik molekulárneho vodíku z prebytku nezreagovaného atomárneho vodíku.



Táto hypotéza sa ale nikdy nepotvrdila⁸.

V druhej triede sú zahrnuté všetky ostatné hypotézy rôznych mechanizmov. Označujú sa ako mechanizmus non-nascentného vodíku. V tom čase pán profesor Dědina dospel k záveru, že nie sú dostatočne presvedčivé dôkazy na podporu ani jednej z hypotéz. Nedávno však doktor Laborda ostro kritizoval mechanizmus nascentného vodíku, pretože na základe termodynamickej úvahy by nebol tetrahydridoboritan sodný schopný vykonať redukciu až na atómový vodík. V štúdií, ktorá sa zaoberala generovaním arzánů použitím deuterovaných reagentov a následne hmotnostnou spektrometriou došli k výsledkom, ktoré podporujú non-nascentný mechanizmus⁹. Stanán, stibán a bizmután by tak mohli byť generované priamo z boránových komplexov, bez potreby ich rozkladu¹⁰.

2.2.2 Elektrochemické generovanie

Elektrochemické generovanie má oproti chemickému, určité, nepopierateľné výhody. Jedným z nich je fakt, že sa nemusí používať žiadne redukčné činidlo. Redukčné činidlo tetrahydridoboritan sodný je drahé, často spôsobuje kontaminácie a jeho roztok

sa musí pripravovať denne, inak je nestabilné. Avšak pri pridaní alkalického činidla, môže byť uschovaný v chladničke relatívne dlhú dobu⁹. Pri elektrochemickom generovaní, v prípade použitia katódy s vysokým vodíkovým prepätím, nezávisí generovanie na oxidačnom čísle analytu. Katóda s vysokým prepätím vodíku (napr. olovená) garantuje generovanie s vysokou účinnosťou a citlivosťou. Ale taktiež je umožnená elektrolytická redukcia potenciálnych interferujúcich analytov, a teda môže viesť k zvýšeným hodnotám interferentov¹¹.

Elektrochemické generovanie hydridov prebieha v elektrolytickej cele, ktorá je bežne zložená z dvoch častí. Katódového a anódového priestoru, ktoré sú oddelené od seba semipermeabilným médiom. Vďaka tomu je umožnený elektrický kontakt, ale limituje difúziu produktov medzi anódovým a katódovým priestorom¹¹. V prvej fáze dochádza k depozícii analytu na katóde a jeho redukcii. Reakcia prebieha v silne kyslom prostredí. Účinnosť tohto kroku závisí na veľkosti aktívnej plochy elektródy a na veľkosti dosiahnutého negatívneho potenciálu na katóde. Nasleduje reakcia medzi redukovaným analytom a atómovým vodíkom vygenerovaným na povrchu katódy a vzniká príslušný hydrid. Existujú dva rôzne mechanizmy reakcie medzi redukovaným analytom a atómovým vodíkom - Elektrokatalytický a elektrochemický.

Elektrokatalytický mechanizmus uvádza, že vznikajú vodíkové atómy adsorbované na povrchu katódy s nízkym prepätím vodíku a následnú reakciu s redukovaným analytom.

Elektrochemický mechanizmus predpokladá najprv deprotonizáciu oxóniového kationu na povrchu katódy s veľkým prepätím vodíku a tvorba hydridov prebieha teda redukcii analytu a následnými reakciami s oxoniovými kationmi. Posledný krok je desorpcia vzniknutého hydridu z povrchu elektródy, ktorý býva zjednodušený prietokom nosného plynu¹².

2.2.3 Fotochemické generovanie

Ako tretia možnosť generovania prchavých zlúčenín môže byť UV-fotochemické generovanie. Princíp tejto techniky spočíva v premene špecii určitých prvkov v roztoku na ich prchavé formy vďaka pôsobeniu UV žiarenia na vzorku. Takéto generovanie sa vyrovná klasickému chemickému generovaniu a má určité výhody ako napríklad jednoduchšiu aparatúru a použitie chemikálií tak nezaťažuje životné prostredie¹³.

2.3 Možnosti experimentálneho usporiadania pri generovaní prchavých zlúčenín

Generovanie prchavých zlúčenín sa dá vykonávať v dvoch možných usporiadaniach. Dávkové usporiadanie¹⁴, ktoré sa v súčasnosti už veľmi nepoužíva a prietokové usporiadanie. Prietokové sa delí na kontinuálne¹⁵ a injekčnú analýzu^{16,17}. Vzniknutá prchavá zlúčenina môže putovať do atomizátoru, alebo môže byť využitá kolekčná technika.

2.3.1 Dávkové usporiadanie

Základná časť dávkového usporiadania je nádoba, ktorá slúži ako reaktor a súčasne ako separátor fáz. Celý objem okysleného vzorku je umiestnení do nádoby a postupne je pridávané redukčné činidlo buď peristaltickou pumpou alebo injekčne. Výsledný hydrid je prenesený pomocou nosného plynu do atomizátoru¹⁸. Nevýhodou tejto metódy je fakt, že po každej reakcii musí byť zvyšok reakčnej zmesi z nádoby odstránený a tá následne vypláchnutá, čiže metóda je ťažko zautomatizovateľná¹⁹. Jedna z výhod je, že sa používajú veľké objemy a to zabezpečuje vysokú relatívnu citlivosť²⁰.

2.3.2 Kontinuálne prietokové usporiadanie

V tomto usporiadaní je kontinuálny tok vzorku spolu s kontinuálnym tokom kyseliny a redukčného činidla miešaný a táto zmes ďalej putuje do reakčnej slučky, kde vzniká hydrid. Ten ďalej putuje spolu s nosným plynom do separátoru fáz a nakoniec do atomizátoru²¹.

2.3.3 Prietoková injekčná analýza

Hlavný rozdiel medzi kontinuálnym a injekčným usporiadaním je, že namiesto súvislého toku vzorku, sa vzorka vstrikava do špeciálneho dávkovacieho ventilu, čím je zabezpečené presné nadávkovanie malého objemu vzorku. Nadávkovaný je do kontinuálneho toku kyseliny, s ktorou sú unášané do reakčnej slučky, pred ňou dôjde ešte k spojeniu s redukčným činidlom²². Hlavné výhody prietokovej injekčnej analýzy sú použitie malého objemu vzorku, ďalej fakt, že sa dá dávkovať veľa vzoriek za sebou za relatívne krátku dobu a skvelé limity detekcie²⁰.

2.4 Stanovenie bizmutu

Bizmut je ťažký kov bielej farby s jemným ružovým odleskom. Má kryštalickú štruktúru. Samotný bizmut ani jeho zlúčeniny nie sú toxické, čo súvisí s tým, že je vo vode málo rozpustný. Otravy sú zaznamenané iba v prípade podania veľkého množstva, pri liečbe práve bizmutom. Otrava spôsobuje zlyhanie obličiek, podobne ako väčšina otráv ťažkými kovmi. Dopad bizmutu na životné prostredie zatiaľ nie je preskúmaný. Bizmut sa v prírode vyskytuje v stopovom množstve, preto sa pri jeho stanoveniach používajú často prekoncentračné kroky a veľmi citlivé analytické metódy. Jednou z populárnych metód stanovenia bizmutu je prietoková injekčná analýza spojená s generovaním hydridov s atómovou absorpčnou spektrometriou.

Už v roku 1982 sa používala elektricky vyhrievaná kremenná trubica, do ktorej sa dostali chemicky generované hydridy bizmutu pomocou plynného dusíku. Voľné ióny bizmutu sa potom stanovovali AAS. Podarilo sa stanovovať vzorky v rozmedzí 1-100 ng v rýchlosti 180 vzoriek za hodinu s limitom detekcie 0,08 ppb²³. Táto metóda bola taktiež úspešne aplikovaná na stanovenie ultrastopových množstiev bizmutu v ľudskej moči. Limit detekcie v skutočnej ľudskej moči bol 1,6 mg dm⁻³. Tento spôsob detekcie vykazoval presnosť $\pm 2,9\%$ pre 40 mg dm⁻³ bizmutu a spracovaní približne 100 vzoriek za hodinu. Taktiež excelentné zhody boli dosiahnuté medzi výsledkami získanými FI-VG-AAS a ICP-MS pre reálne vzorky moči²⁴. Ďalšia možnosť pri prietokovej injekčnej analýze spojenej s generovaním hydridov pre stanovenie bizmutu je použitie kovového atomizátoru. Táto metóda ma lineárny rozsah do 200 $\mu\text{g dm}^{-3}$ pre bizmut. Limit kvantifikácie 2,3 $\mu\text{g dm}^{-3}$ a relatívnu štandardnú odchýlku z reálnych vzorkov 2,7 %²⁵.

K chemickému generovaniu bol skúmaná vplyv prídavku hexakynoželezitanu draselého pre simultánne generovanie hydridov Bi, Pb a S v zriedenej kyseline chlorovodíkovej metódou ICP-AES. Online prídanie prídavku hexakynoželezitanu draselého k vzorku bolo esenciálne pre dosiahnutie optimálneho signálu a stability generovania hydridov bizmutu a cínu. Naopak offline prídanie spôsobilo nestabilitu pre hydridy. Limit detekcie bol 0,20 mg dm⁻³ pre bizmut. Táto metóda bola aplikovaná na analýzu biominerálov bohatých na vápnik – presnejšie na analýzu teliesok, ktoré sa nachádzajú vo vnútornom uchu u rýb²⁶.

Výskumný tím vedený Zhongxi Lim sa zaoberal geologickými materiálmi, v ktorých sú obsiahnuté arzén, antimón, bizmut a meď. Použili k tomu chemické

generovanie s nedisperznou AFS. Optimálna koncentrácia tetrahydridoboritanu draselného a kyseliny chlorovodíkovej požadovaná pre toto stanovenie bola 1,3% m/v a 20% v/v, koncentrácia bizmutu v reálnom vzorku bola stanovená na 250 ppm. Limit detekcie pre bizmut bol $0,037 \text{ ng cm}^{-3}$ (cit. 27).

V mnohých prípadoch stanovenia bizmutu sa využíva AFS. Čínski vedci na čele s Zhi Xing stanovovali bizmut pomocou generovania hydridov s atomizátorom na princípe dielektrického výboja. Kde lineárny rozsah je $0,5\text{-}300 \text{ g dm}^{-3}$ a limit detekcie $0,07 \text{ g dm}^{-3}$ (cit. 28).

Chemické generovanie hydridov sa využíva aj na stanovenie stopových množstiev kovov v jedle, napríklad výskumný tím pána Ni Zhang sa zaoberal stanovením arzénu, selénu, bizmutu a telúru v čajových lístkoch pomocou chemického generovania s AFS detekciou. Limit detekcie pre bizmut bol $0,008 \text{ } \mu\text{g g}^{-1}$ (cit. 29). Rovnakou metódou sa stanovoval obsah bizmutu v cesnaku a tam bol limit detekcie stanovený na $0,9 \text{ ng g}^{-1}$ (cit. 30).

2.5 Interferenčné štúdiá

V atómovej absorpčnej spektrometrii sú interferencie zodpovedné buď za zvýšenie, zníženie alebo úplne potlačenie signálu. Dajú sa rozdeliť na spektrálne a nespektrálne. Spektrálne interferencie sú vo väčšine prípadov nevýznamné, nastávajú vtedy, keď sa spektrálna čiara stanovovaného prvku prekryje so spektrálnou čiarou iného prvku. Dá sa tomu predísť výberom čiary, ktorá nie je rušená. Môže tiež nastať absorpcia pozadia, ktorá sa rieši jeho korekciou. Avšak v prípade externe vyhrievaného kremenného atomizátora sa nie je potrebné korigovať pozadie³¹. Nespektrálne interferencie sa týkajú ostatných zložiek, ktoré sa nachádzajú v matrici vzorky a menia silu signálu. Interferenčnými štúdiami pri chemickom generovaní bizmutu sa zaoberalo už mnoho štúdií.

Japonskí vedci sa zaoberali interferenciami, ktoré rušia stanovenie bizmutu metódou GF-AAS. Hlavné interferenty boli kyselina sírová a jej meďnaté soli. Došli k záverom, že zmes amónnej soli EDTA, dusičnanu nikelnatého a meďnatého sú vhodné ako modifikátory matrice na odstránenie rušivých vplyvov síranov. Na odstránenie chloridových interferencií postačí prídavok dusičnanu meďnatého a nikelnatého³².

V dôsledku značného rozšírenia používania bizmutu v metalurgickom priemysle

a v rôznych iných odvetviach je jeho obsah v životnom prostredí trvalo zvýšený. Keďže bizmut nie je esenciálny prvok pre ľudí, čoraz častejšie sa vyskytujú prípady toxického efektu bizmutu na ľudí, zvieratá a rastliny. Vedci z Poľska sa zaoberali stanovením bizmutu v životnom prostredí technikou vzorkovania kalov s GF-AAS. Táto štúdia sa venovala efektom karbidov zirkónu, titánu, niobu a wolfrámu ako permanentných modifikátorov signálu, ktorý poskytuje bizmut pri stanovení. Karbid niobu bol zvolený ako najideálnejší modifikátor vďaka svojej vysokej chemickej a tepelnej stabilite a vďaka tomu, že dokázal udržateľne zvýšiť signál bizmutu. Aby sa predišlo interferenciám zo síranov, ktoré sa vyskytujú v sedimentoch riek a jazier, a zvyknú potláčať signál bizmutu, bol pridaný dusičnan bárnatý, ktorý vytvorí tepelne stabilnú zlúčeninu síran bárnatý. Limit detekcie bol 50 ng g^{-1} a limit kvantifikácie 10 ng g^{-1} (cit.33).

Ďalšia štúdia sa zaoberala výskumom vzájomných interferencií pri stanovení bizmutu, antimónu, selénu a telúru metódou generovania hydridov spojenou s ICP-MS v geologických materiáloch. V tomto prípade prídavky interferenčných roztokov o koncentrácii 2000 mg dm^{-3} (arzén, antimón, selén) do roztoku Bi o koncentrácii $0,2 \text{ mg dm}^{-3}$ nespôsovali výrazné interferencie³⁴.

Systematická štúdia hodnotila výkon multiple microflame kremenného atomizátoru pre minimalizovanie interferencií a zlepšenie lineárneho kalibračného rozsahu použitím dávkového systému pre generovanie hydridov spojeného s AAS. Tieto výsledky sa porovnávali s klasickým kremenným atomizátorom pre stanovenie antimónu, arzenu, bizmutu a selénu. Pre bizmut bol lineárny rozsah pre oba atomizátory rovnaký. Hoci ostatné prvky dosahovali až 50% zlepšenie citlivosti a lineárneho rozsahu pre MMQTA³⁵.

Interferencie spôsobované prítomnosťou meďnatých iónov je dobre známy problém pri stanovovaní iných hydridotvorných prvkov pomocou HG-AAS. Jednou z alternatívnych možností ako sa zbaviť interferencií z meďnatých iónov pri stanovení bizmutu je použitie diacylesteru kyseliny dithiofosforečnej (DDTP) ako chelátotvorné činidla³⁶.

3 Experimentálna časť

3.1 Používané chemikálie

Pracovné roztoky bizmutu boli pripravované riedením zásobného roztoku o koncentrácií $1000 \text{ mg dm}^{-3} \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$ (CertiPUR, Nemecko). Na riedenie roztokov bola používaná 30% kyselina chlorovodíková o čistote suprapure (Merck, Nemecko) a deionizovaná voda, ktorá bola pripravená zariadením Milli Q_{PLUS} (Millipore, USA). Ako redukčné činidlo bol používaný tetrahydridoboritan sodný o čistote $\geq 99 \%$ (Sigma-Aldrich, USA) s prídavkom hydroxidu sodného o čistote 99,3 % pre stabilizáciu (Lachner s.r.o, Česká republika). Na riedenie na požadovanú koncentráciu sa znova používala deionizovaná voda. Nosným plynom bol argón o čistote 99,998 % (Linde Technoplyn, Česká republika). Pracovné roztoky arzénu o požadovanej koncentrácií boli pripravené riedením zásobného roztoku o koncentrácií $995 \pm 5 \text{ mg dm}^{-3}$ (Merck, Nemecko), ďalej boli pripravené pracovné roztoky olova o koncentrácií $992 \pm 2 \text{ mg dm}^{-3}$ (CertiPUR, Nemecko), roztoky meďi o koncentrácií $1000 \pm 4 \text{ mg dm}^{-3}$ (Fluka Analytical, Švajčiarsko), roztoky sodíku o koncentrácií $1003 \pm 5 \text{ mg dm}^{-3}$ (CertiPUR, Nemecko), roztoky vápnika o koncentrácií $1,000 \pm 0,002 \text{ g dm}^{-3}$ (Analytika spol. s.r.o., Česká republika), roztoky železa o koncentrácií 1000 mg dm^{-3} (CertiPUR, Nemecko). Pracovné roztoky chloridov boli pripravené rozpustením pevného chloridu amónneho o čistote 99,5 % (Lachema, Česká republika) a roztoky síranov boli pripravené rozpustením pevného síranu sodného p.a. (Lachema, Česká republika). Všetky roztoky boli rozpustené v kyseline chlorovodíkovej. Na čistenie atomizátoru bola použitá 65% kyselina dusičná (EDM Milipore, USA) riedená s deionizovanou vodou v pomere 1:19. A následne bola použitá koncentrovaná kyselina fluorovodíková (Lachner s.r.o, Česká republika). Kyselina dusičná, riedená deionizovanou vodou, sa používala aj pri optimalizačných pokusoch.

3.2 Používané prístroje a zariadenia

V práci boli používané nasledovné prístroje a zariadenia:

- atómový absorpčný spektrometer Pye Unicam 939 (Unicam, UK)
- výbojka s dutou katódou pre stanovenie bizmutu, napájací prúd bol nastavený na 10 mA, vlnová dĺžka pre stanovenie bizmutu bola 222,9 nm (Varian, Australia)
- kremenný atomizátor, dutá trubica v tvare písmena T, atomizačné rameno malo dĺžku 120 mm a vnútorný priemer 12 mm a stredná zúžená časť merala 70 mm a jej vnútorný priemer bol 4 mm, bol umiestnený v externe vyhrievanom bloku (RMI, Česká republika)
- programovateľná 8-kanálová peristaltická pumpa Masterflex (Cole-Parmer instrumental company, USA)
- hydrostatický separátor fáz
- digitálny plynový prietokomer s rozsahom 0-200 ml min⁻¹ (Cole-Parmer instrumental company, USA)
- prietokové a čerpacie hadičky o rôznych vnútorných priemeroch TYGON® (Sigma-Aldrich, USA), boli použité: čierna hadička s vnútorným priemerom 0,76 mm, oranžová/biela hadička s vnútorným priemerom 0,64 mm, biela hadička s vnútorným priemerom 1,02 mm a zelená hadička s vnútorným priemerom 1,85 mm.
- PTFE spojovacie hadičky TYGON® (Sigma-Aldrich, USA)

3.3 Príprava roztokov

Pre potreby chemického generovania boli pripravené roztoky kyseliny chlorovodíkovej o rôznych koncentráciách, kyseliny dusičnej o rôznych koncentráciách, roztok tetrahydridoboritanu sodného v 0,4% (m/v) hydroxidu sodného, roztoky bizmutu vo vode a v kyseline chlorovodíkovej o rôznych koncentráciách. Pre predstavu sú ďalej uvedené postupy pri príprave roztokov.

Príprava roztoku kyseliny chlorovodíkovej s analytom

Roztok HCl bol pripravený nariadením 30% kyseliny chlorovodíkovej na koncentráciu 1 mol dm⁻³. Odmerná banka o objeme 1000 ml bola asi do polovice naplnená deionizovanou vodou, do nej bolo pridaných 106 ml koncentrovanej 30%

kyseliny chlorovodíkovej a doplnené deionizovanou vodou po rysku. Z tohto roztoku bol potom riedením pripravený aj roztok o koncentrácii $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ a to desiatkovým riedením. Do 1000 ml odmernej banky sa pridalo cca 400 ml deionizovanej vody a 100 ml kyseliny chlorovodíkovej o koncentracii 1 mol dm^{-3} a doplnilo sa to deionizovanou vodou po rysku. V oboch kyselinách boli potom pripravované roztoky bizmutu. Zásobný roztok Bi mal koncentráciu 1000 mg dm^{-3} . Roztok bizmutu o koncentrácii 10 mg dm^{-3} bol pripravený do 100 ml odmernej banky a to tak, že pipetou bolo nabraňých 1,00 ml zásobného roztoku a zvyšok bol doplnený kyselinou chlorovodíkovou. Z tohto roztoku sa potom pripravil aj roztok o koncentrácii 1 mg dm^{-3} a to desiatkovým riedením. Kedy bolo pipetovaných 10 ml roztoku bizmutu o koncentracii 10 mg dm^{-3} a zvyšok doplnený kyselinou chlorovodíkovou do 100 ml odmernej banky. Roztok 1 mg dm^{-3} v $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ kyseliny chlorovodíkovej bol následne využívaný na prípravu kalibračnej rady. Rovnakým postupom sa postupovalo aj pri riedení s deionizovanou vodou.

Príprava roztoku 0,8% (m/v) tetrahydridoboritanu sodného v 0,4% (m/v) hydroxide sodnom

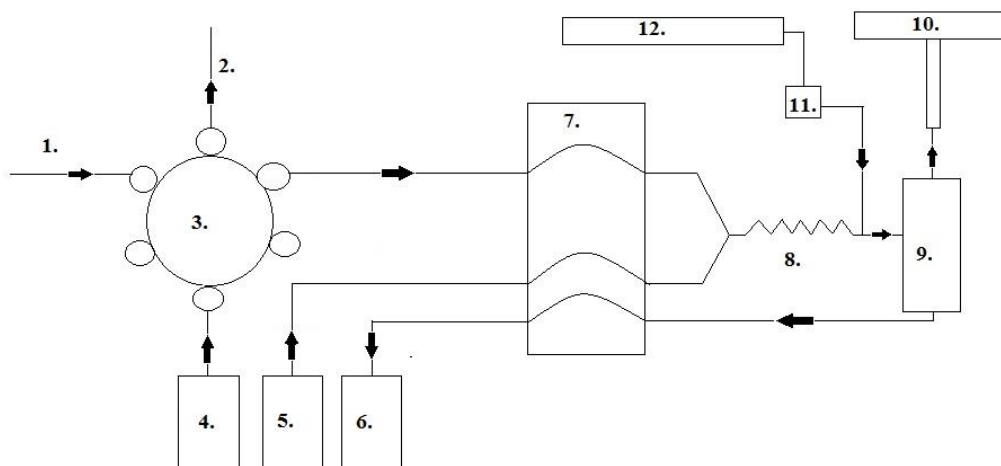
Pri príprave redukčného činidla sa najprv navážilo 4,0 g hydroxidu sodného a kvantitatívne sa previedlo do 1000 ml odmernej banky a následne sa navážilo 8,0 g tetrahydridoboritanu sodného a rovnako sa previedol kvantitatívne do rovnakej odmernej banky a následne sa doplnila po rysku deionizovanou vodou.

3.4 Experimentálne usporiadanie pre metódu chemického generovania

Pri chemickom generovaní bolo využité prietokové injekčné usporiadanie, ktoré využíva kontinuálny prúd nosného média, do ktorého je dávkovaný určitý objem vzorku obsahujúci analyt pomocou injekčnej striekačky. Ako prvá bola zostrojená aparátúra, kde nosné médium bola kyselina chlorovodíková a roztoky bizmutu boli pripravované tak isto v kyseliny chlorovodíkovej. V druhom usporiadaní bolo použité ako nosné médium deionizovaná voda a taktiež vzorky bizmutu boli riedené v deionizovanej vode.

3.4.1 Experimentálne usporiadanie pre vzorky bizmutu riedené v kyseline chlorovodíkovej

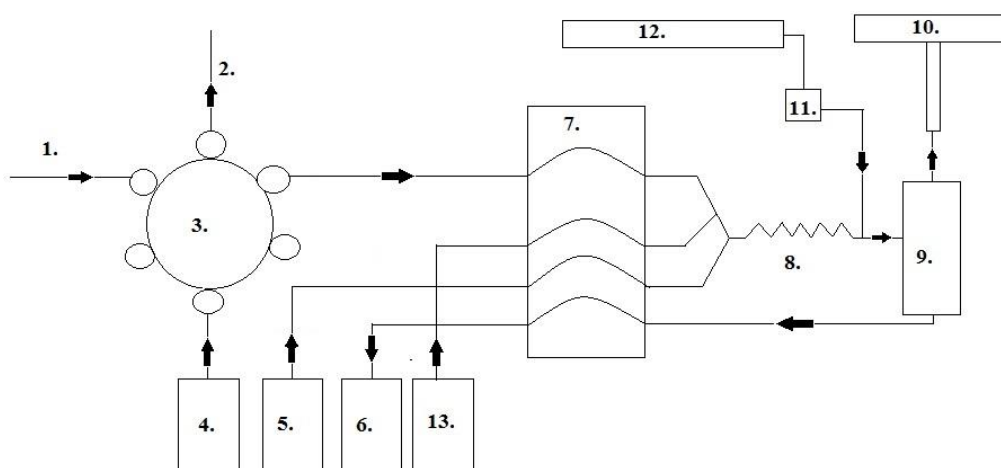
Chemické generovanie bolo vykonávané v režime prietokovej injekčnej analýzy (FIA). Takéto usporiadanie ma výhodu v tom, že sa nespotrebuje veľké množstvo vzorky a rovnako je zabezpečené nadávkovanie totožného objemu pri každej analýze. Schéma zapojenia je znázornená na Obr. 3.1. Systémom neustále preteká nosné médium. Do šesťcestného ventilu sa nadávkuje vzorka pomocou injekčnej striekačky do slučky a pootočením ventilu sa dostane prívod kyseliny ku vzorku a unáša ho do reakčnej slučky, kde dochádza k reakcii s redukčným činidlom. Vzniknutý hydrid sa ďalej dostáva do atomizátoru pomocou nosného plynu a dochádza k detekcii pomocou atómoveho absorpčného spektrometru. Všetky roztoky boli čerpané pomocou rovnakej peristaltickej pumpy. Po nadávkovaní vzorku bizmutu pripraveného v kyseline chlorovodíkovej do reakčnej slučky o objeme 500 μl , bol ventil pootočený a pomocou kyseliny chlorovodíkovej bola vzorka unášaná a pred reakčnou slučkou s dĺžkou 50 cm a vnútorným priemerom 0,8 mm sa zmiešali tieto dva roztoky s tetrahydridoboritanom. Pred separátorom fáz bol pripojený ešte argón, ktorý zabezpečil prechod vzniknutého hydridu do atomizátoru. Zo separátora potom ústila ešte jedna hadička, ktorá slúžila na odpad. Vzniknutý hydrid bol detekovaný atómovým absorpčným spektrometrom.



Obr. 3.1: Schéma usporiadania aparátúry pre vzorky bizmutu riedené v kyseline chlorovodíkovej. 1- prívod vzorky, 2- odpadná hadička, 3- šesťcestný ventil, 4- prívod oxidačného činidla, 5- prívod redukčného činidla, 6- odpad, 7- peristaltická pumpa, 8- reakčná slučka, 9- separátor fáz, 10- kremenný atomizátor, 11- prietokomer, 12- nosný plyn.

3.4.2 Experimentálne usporiadane pre vzorky bizmutu riedené v deionizovanej vode

Druhé experimentálne usporiadanie bolo vykonávané v režime prietokovej injekčnej analýzy. Líšilo sa tým, že vzorka bizmutu bola riedená v deionizovanej vode a nosné médium bola deionizovaná voda. Ku okysleniu vzorku došlo až tesne pred reakciou s tetrahydridoboritanom. Naším cieľom bolo pokúsiť sa vytvoriť systém, do ktorého by sa dali dávkovať bežné vzorky z vody, bez potreby extrémnych zásahov do matrice vzorku. Ako nosné médium sa používala deionizovaná voda, ktorá unášala nadávkovanú vzorku do časti pred reakčnou slučkou. Ako prvé došlo ku zmiešaniu vzorky a vody s kyselinou chlorovodíkovou, riedenou 1:1 a až následne k reakcii s tetrahydridoboritanom a prechodu do reakčnej slučky. Ďalej už systém pokračoval rovnako, ako v predchádzajúcom prípade. Schéma aparatury je znázornená na Obr. 3.2.



Obr. 3.2: Schéma usporiadania aparatury pre vzorky bizmutu riedené vo vode. 1- prívod vzorky, 2- odpadná hadička, 3- šesťcestný ventil, 4- prívod vody, 5- prívod redukčného činidla, 6- odpad, 7- peristaltická pumpa, 8- reakčná slučka, 9- separátor fáz, 10- kremenný atomizátor, 11- prietokomer, 12- nosný plyn, 13- prívod oxidačného činidla.

3.5 Štatistické spracovanie výsledkov

Údaje z tejto bakalárskej práce boli štatisticky spracované nasledujúcim postupom. Každé meranie v tejto práci bolo vykonané trikrát, pri optimalizačných meraniach boli používané hodnoty odčítané z výšok pík a pri interferenčných štúdiách sa používali hodnoty odčítané aj z výšok aj z plôch pík. Po zoradení nameraných hodnôt podľa veľkostí bol použitý ako odhad strednej hodnoty medián. Pričom, keď je párny počet hodnôt, na výpočet mediánu sa použijú dve stredné hodnoty, ktoré sa spriemerujú. Ak je počet meraní väčší, používa sa namiesto mediánu aritmetický priemer, ktorý sa počíta zo vzorca :

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

Smerodajná odchýlka s_r sa pre malý počet meraní vypočíta podľa vzorca

$$s = k_n \cdot R$$

Kde k_n je tabelovaná hodnota pre každé n , a R , ktoré predstavuje rozpätie je definované

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

Kde x_{\max} predstavuje najvyššiu hodnotu z výsledkov, a x_{\min} naopak najnižšiu. Pretože boli vždy vykonané tri merania, pre k_n bolo vždy dosadené 0,5908. Pre metódu chemického generovania boli taktiež určené medza detekcie, medza stanoviteľnosti a opakovateľnosť.

Medza detekcie (LOD) je najmenšia koncentrácia analytu, ktorej prítomnosť sa dá danou metódou s určitou spoľahlivosťou dokázať, čiže ktorá sa dá ešte spoľahlivo odlíšiť od medze blanku. Medza detekcie odpovedá koncentrácií analytu, ktorá je daná trojnásobkom smerodajnej odchýlky signálu slepého vzorku.

$$\text{LOD} = \bar{X} + 3 \cdot s$$

Medza stanoviteľnosti (LOQ) je najmenšia koncentrácia analytu, ktorá je ešte možná stanoviť s určitou spoľahlivosťou. Odpovedá desiatnásobku smerodajnej odchýlky signálu slepého vzorku.

$$\text{LOQ} = \bar{X} + 10 \cdot s$$

Opakovateľnosť merania je v tejto práci vyjadrená ako relatívna smerodajná odchýlka výsledkov desaťkrát opakovaných stanovení vykonaných v krátkom časovom intervale, za rovnakých podmienok³¹.

$$O = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 1$$

4 Výsledková časť a diskusia

Táto časť bakalárskej práce obsahuje namerané výsledky v podobe tabuliek a grafov. Sú v nej uvedené a diskutované štúdia vzťahov medzi rôznymi experimentálnymi usporiadaniami a nameranými hodnotami absorpcie stanovovaného analytu. Prvá časť sa zaoberá výsledkami a diskusiami pri optimalizácii metódy chemického generovania hydridov. Druhá časť sa zaoberá štúdiom interferencií.

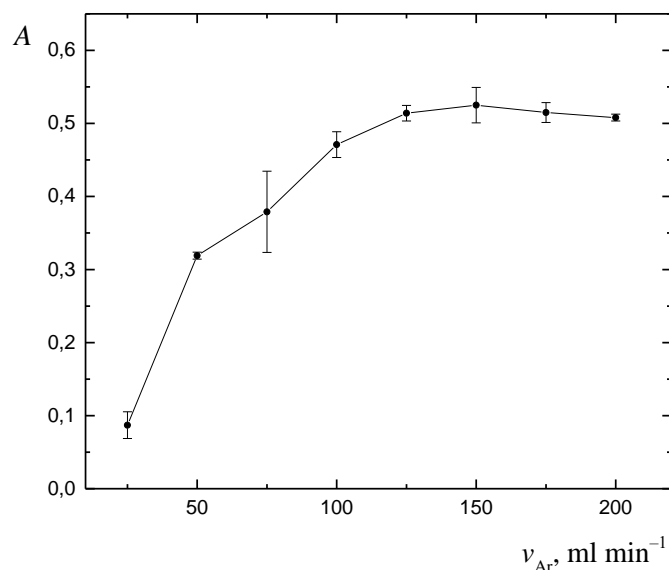
4.1 Optimalizácia parametrov

Hlavným cieľom optimalizácie bolo získať čo najvyššie hodnoty citlivosti a čo najnižšie hodnoty medze detekcie pre stanovenie bizmutu metódou chemického generovania spojeného s AAS detekciou. Jednotlivé pracovné podmienky boli postupne menené a boli vybrané tie najvhodnejšie pre ďalšie merania. Ako prvým optimalizovaným parametrom bola prietoková rýchlosť nosného plynu, v tomto prípade argónu, ďalej optimalizácia rýchlosti prietoku roztokov, teploty atomizátoru, koncentrácie roztokov HCl a NaBH₄. Pod každým grafom sú uvedené podmienky, za ktorých prebiehalo meranie. Pokiaľ nie je uvedené inak tak všetky merania prebiehali pri vlnovej dĺžke 222.9 nm a koncentrácii analytu 100 µg dm⁻³. Všetky optimalizácie boli vykonané v prvom experimentálnom usporiadaní, ktoré malo vzorky bizmutu riedené v kyseline chlorovodíkovej.

4.1.1 Optimalizácia prietokovej rýchlosti nosného plynu

Nosný plyn plní v aparátúre dôležitú funkciu. Kvôli svojej inertnosti sa používa najčastejšie argón. Nosný plyn slúži na transport vzniknutého plynného hydridu zo separátoru fáz do atomizátoru, kde je následne po jeho rozklade stanovovaná koncentrácia prvku. Optimálne podmienky boli merané od 25 ml min⁻¹ do 200 ml min⁻¹ s krokom po 25 ml min⁻¹. Výsledná optimalizačná závislosť je znázornená na Obr. 4.1. Z optimalizačného grafu je zrejmé, že s rastúcou prietokovou rýchlosťou rastie aj absorpcia. Od 100 ml min⁻¹ do 175 ml min⁻¹ sa hodnoty absorpcie menili len mierne a až pri 200 ml min⁻¹ došlo k poklesu. Za optimálnu hodnotu bola zvolená rýchlosť

prietoku nosného plynu 100 ml min^{-1} a táto rýchlosť bola používa pri všetkých ďalších optimalizáciách.



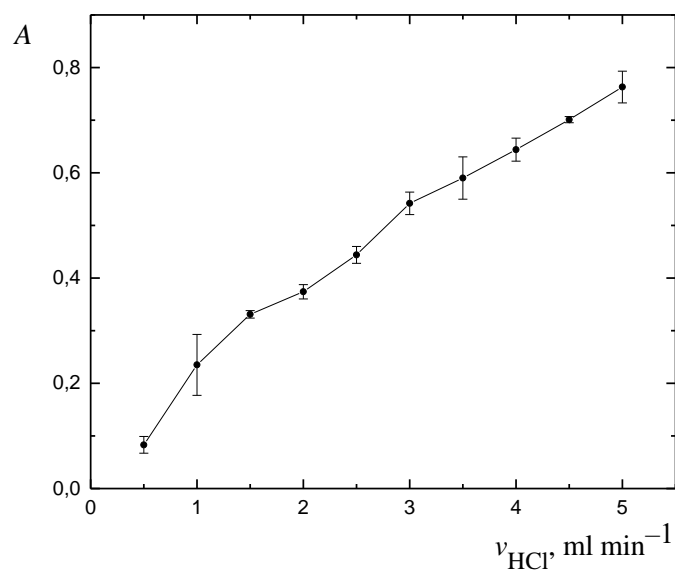
Obr. 4.1: Optimalizácia prietokovej rýchlosti nosného plynu
 $c_{Bi} = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$, $c_{HCl} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{NaBH_4}/NaOH = 0,8\%/0,4\%$,
 $v_{HCl}/NaBH_4 = 3,5 \text{ ml min}^{-1}/1,2 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{atom} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$

4.1.2 Optimalizácia prietokových rýchlostí pracovných roztokov

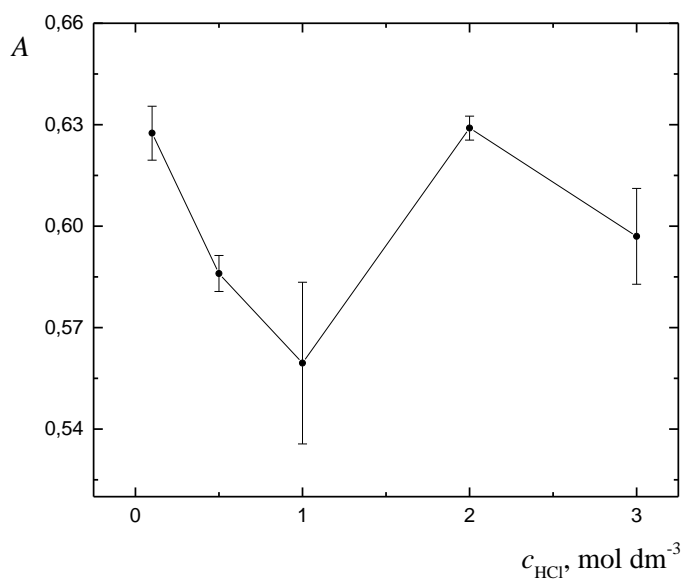
Vnútorňý priemer hadičiek bol zvolený tak, aby prietoková rýchlosť $NaBH_4$ bola tretinová oproti prietokovej rýchlosti HCl . Prietoková rýchlosť pracovného roztoku HCl bola meraná od $0,5 \text{ ml min}^{-1}$ do $5,0 \text{ ml min}^{-1}$ s krokom po $0,5 \text{ ml min}^{-1}$. Výsledný optimalizačný graf je znázornený na Obr. 4.2. Z grafu je viditeľné že so stúpajúcou rýchlosťou sa zvyšovali hodnoty absorbancie.. Za optimálnu hodnotu bola zvolená $3,0 \text{ ml min}^{-1}$, kedy už bola dosiahnutá pomerne vysoká odozva a zároveň nebola preťažená aparátúra, čo by mohlo spôsobiť netesnosť spojov u hadičiek.

4.1.3 Optimalizácia koncentrácie pracovných roztokov

Ako ďalšia bola vykonaná optimalizácia koncentrácie HCl a $NaBH_4$. Kyselina chlorovodíková zabezpečuje kyslé prostredie, ktoré je dôležité pre chemické generovanie hydridov a funguje ako nosný tok pre nadávkovaný analyt. Experimentálne boli namerané hodnoty absorbancie pre 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 mol dm^{-3} kyseliny chlorovodíkovej. Optimalizačný graf je na Obr. 4.3.



Obr. 4.2: Optimalizácia prietokových rýchlostí pracovných roztokov
 $c_{\text{Bi}} = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$, $c_{\text{HCl}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $c_{\text{NaBH}_4/\text{NaOH}} = 0,8\%/0,4\%$,
 $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$

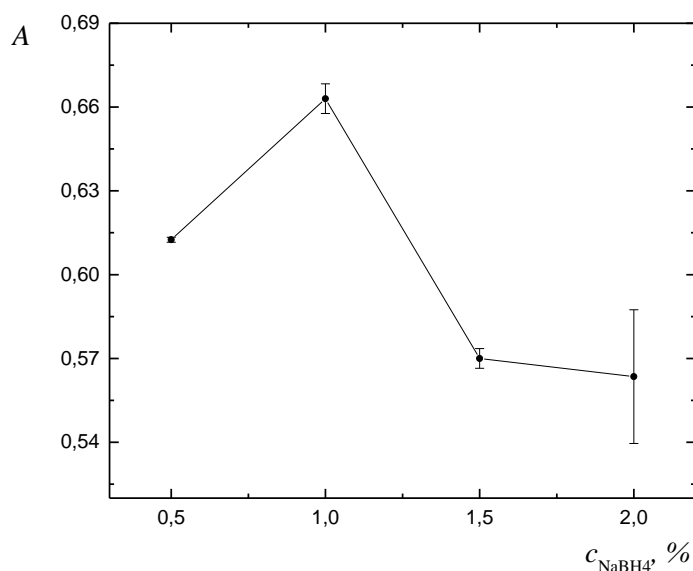


Obr. 4.3: Optimalizácia koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej
 $c_{\text{Bi}} = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$, $c_{\text{NaBH}_4/\text{NaOH}} = 0,8\%/0,4\%$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$,
 $v_{\text{HCl}/\text{NaBH}_4} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}/1,2 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$

Z grafu je zrejmé, že optimálna hodnota koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej pre chemické generovanie hydridov bizmutu je $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$. S postupným zvyšovaním koncentrácie hodnoty absorbancie stúpajú, avšak ani pri 3 mol dm^{-3} nedosahujú rovnaké odozvy ako pri $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$.

Tetrahydridoboritan sodný sa používa ako redukčné činidlo a je zodpovedný za tvorbu hydridov. Na jeho stabilizáciu sa použil 0,4% (m/v) hydroxid sodný, ktorého koncentrácia sa v priebehu celého merania nemenila. Namerali sa hodnoty absorbancie pre hmotnostnú koncentráciu 0,5%; 1,0%; 1,5% a 2,0%. Optimalizačný graf je na Obr. 4.4.

Ako je z grafu jasne viditeľné, najlepšie odozvy boli dosiahnuté pri hmotnostnej koncentrácii 1% tetrahydridoboritanu sodného. Za optimálnu hodnotu sme ponechali roztok o hmotnostnej koncentrácii 0,8% aj z ekonomického dôvodu.

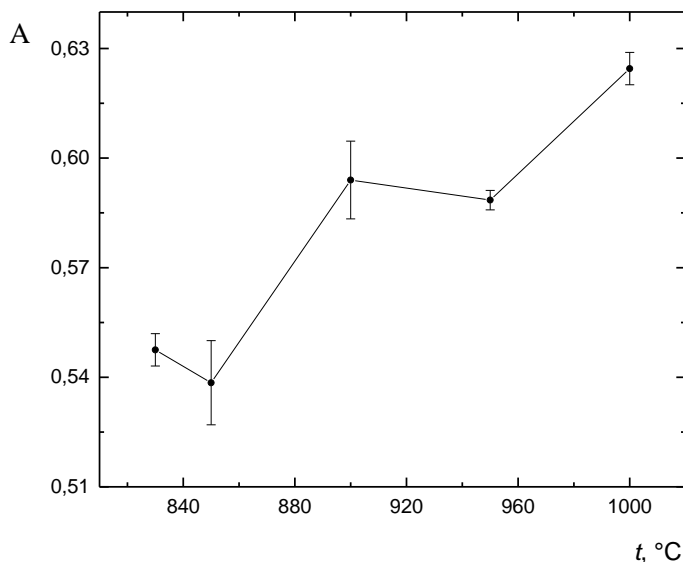


Obr. 4.4: Optimalizácia koncentrácie tetrahydridoboritanu sodného
 $c_{\text{Bi}} = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$, $c_{\text{HCl}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$,
 $v_{\text{HCl/NaBH}_4} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}/1,2 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 900 \text{ }^\circ\text{C}$

4.1.4 Optimalizácia teploty vyhrievania atomizátoru

Ako posledný parameter bola optimalizovaná teplota vyhrievania atomizátoru, v ktorom dochádza k atomizácii. Meranie bolo vykonané v rozmedzí od $830 \text{ }^\circ\text{C}$ až do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ s krokom od $50 \text{ }^\circ\text{C}$ od $850 \text{ }^\circ\text{C}$ do $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Graf je znázornený na Obr. 4.5. Pri

nízkyh teplotách je proces atomizácie nedostačujúci, čo je zreteľne viditeľné aj z grafu. S postupným zvyšovaním teploty sa zvyšujú aj odozvy absorbancií. Najvyššie hodnoty sú pri 1000 °C, ale s ohľadom na životnosť atomizátoru bola vybraná ako optimálna teplota 950 °C, kde merania mali nízku odchýlku a boli veľmi dobre čitateľné a reprodukovateľné.



Obr. 4.5: Optimalizácia teploty vyhrievania atomizátoru
 $c_{\text{Bi}} = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$, $c_{\text{HCl}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$,
 $c_{\text{NaBH}_4}/\text{NaOH} = 0,8\%/0,4\%$, $v_{\text{HCl}/\text{NaBH}_4} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}/1,2 \text{ ml min}^{-1}$

4.2 Zhrnutie optimálnych podmienok

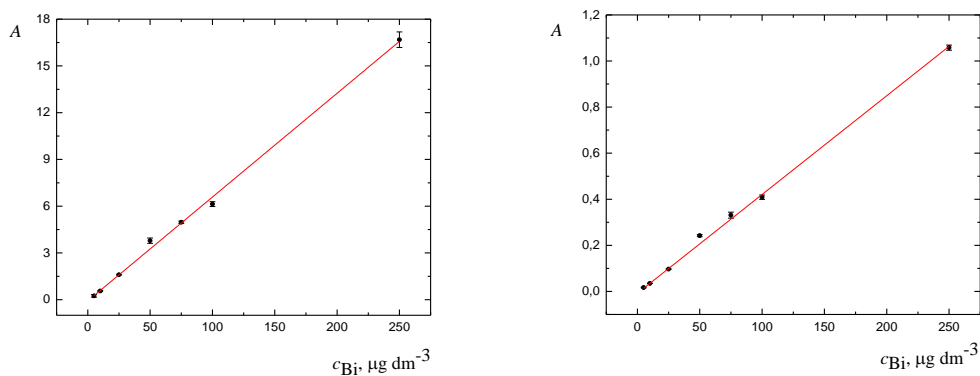
V Tab. 4.1 sú zhrnuté optimálne podmienky pre detekciu bizmutu metódou chemického generovania.

Tab. 4.1: Optimálne parametre pre chemické generovanie bizmutu

Parametre	Hodnoty
Prietoková rýchlosť nosného plynu	100 ml min ⁻¹
Prietoková rýchlosť pracovných roztokov HCl/NaBH ₄	3,0 / 1,0 ml min ⁻¹
Koncentrácia HCl	0,1 mol dm ⁻³
Koncentrácia NaBH ₄	0,8% (m/v)
Teplota atomizátoru	950 °C

4.3 Kalibračná závislosť

V ďalšej časti bola za optimálnych podmienok zmeraná kalibračná závislosť. Meralo sa sedem kalibračných bodov od $5 \mu\text{g dm}^{-3}$ až po $250 \mu\text{g dm}^{-3}$. Získaná závislosť je zobrazená na Obr. 4.6. Kalibračná závislosť vľavo je vytvorená z hodnôt plôch píkov a vpravo z výšok píkov.



Obr. 4.6: Lineárna časť kalibračnej závislosti stanovenia bizmutu
 $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{\text{NaBH}_4/\text{NaOH}} = 0,8\%/0,4\%$,
 $v_{\text{HCl}/\text{NaBH}_4} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}/1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$

4.3.1 Základné charakteristiky stanovenia bizmutu metódou chemického generovania

Z kalibračnej závislosti a ďalších meraní boli zistené základné charakteristiky, ktoré sú uvádzané v Tab. 4.2. Medza detekcie bola vypočítaná ako trojnásobok a medza stanoviteľnosti ako desaťnásobok smerodajnej odchýlky desaťkrát opakovaného merania blanku vydelená smernicou kalibračnej závislosti. Opakovateľnosť bola vypočítaná ako relatívna smerodajná odchýlka desaťkrát opakovaného merania vzorku o koncentrácií $50 \mu\text{g l}^{-1}$.

Tab.4.2: Základné charakteristiky bizmutu metódou chemického generovania

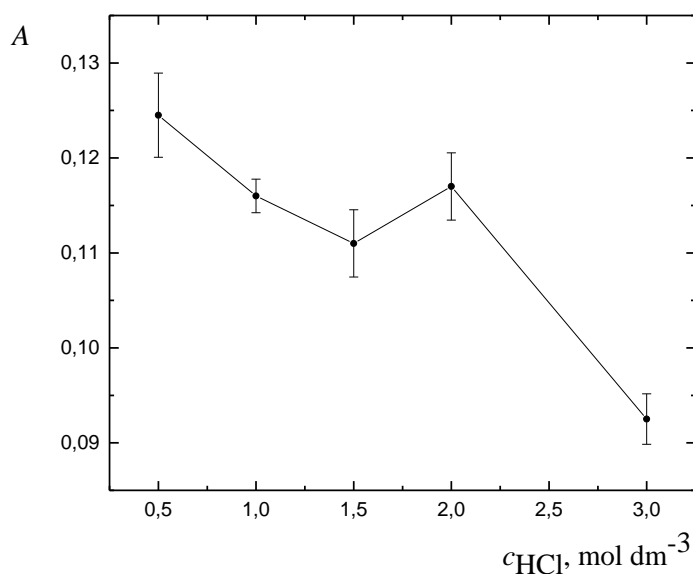
Charakteristika	Bi
Medza detekcie	$0,40 \mu\text{g dm}^{-3}$
Medza stanoviteľnosti	$1,32 \mu\text{g dm}^{-3}$
Opakovateľnosť pre $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ Bi	4,13%
Citlivosť	$0,0665 \text{ dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$
Korelačný koeficient	0,9976

4.4 Meranie vzoriek bizmutu v deionizovanej vode

Pri pokuse zmerať vzorky bizmutu v deionizovanej vode v tomto usporiadaní sa nenamerali žiadne reálne odozvy, čo mohlo byť spôsobené nedostatočným okyslením vzorku, pretože kyselina chlorovodíková mala nízku koncentráciu. Ako ďalší krok sa pristúpilo ku zmene aparatury. Výsledná aparatura je zobrazená na obrázku 3.2. V tomto usporiadaní došlo k optimalizácii koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej a kyseliny dusičnej a premeraní kalibračnej závislosti. Ostatné parametre ostali nezmenené.

4.4.1 Optimalizácia koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej

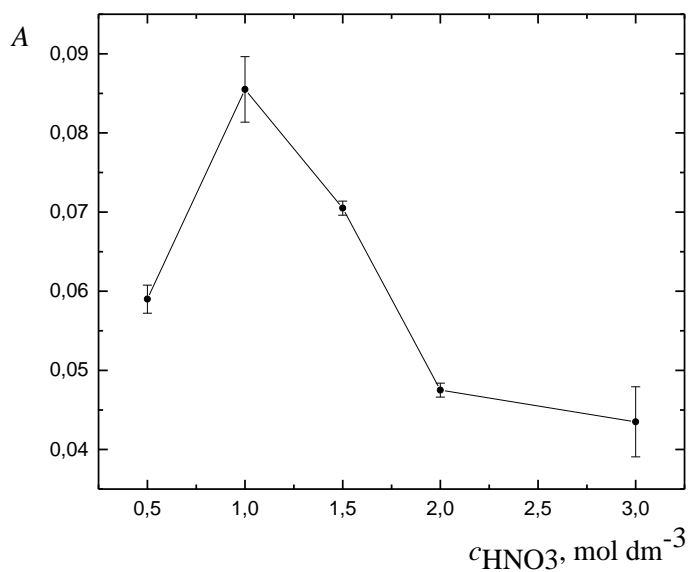
Pri chemickom generovaní je dôležité kyslé prostredie, ktoré v tomto prípade zabezpečuje kyselina chlorovodíková. V tejto optimalizácii boli zmerané absorbancie pre koncentrácie 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 mol dm⁻³ kyseliny chlorovodíkovej. Graf je znázornený na Obr. 4.7. Z grafu sa zdá, že by ideálna koncentrácia mohla byť 0,5 mol dm⁻³. Avšak píky boli rozťahnuté a chvostovali pri každej z týchto koncentrácií. Nakoniec sa zriedila 30% kyselina chlorovodíková s deionizovanou vodou v pomere 1:1. Pri takejto koncentracii boli dosiahnuté optimálne signály.



Obr. 4.7: Optimalizácia koncentrácie kyseliny chlorovodíkovej
 $c_{\text{Bi}} = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{\text{NaBH}_4/\text{NaOH}} = 0,8\%/0,4\%$,
 $v_{\text{HCl}/\text{NaBH}_4/\text{deionizovaná voda}} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}/1,0 \text{ ml min}^{-1}/1,5 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$

4.4.2 Optimalizácia koncentrácie kyseliny dusičnej

Ďalším optimalizovaným parametrom bola koncentrácia kyseliny dusičnej, ktorá sa ponúkala ako náhradné riešenie namiesto kyseliny chlorovodíkovej. Boli namerané hodnoty pre koncentrácie 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 3,0 mol dm⁻³. Graf je znázornený na Obr. 4.8. Z grafu je zrejmé, že najlepšie odozvy boli dosiahnuté pri koncentracii 1 mol dm⁻³ kyseliny dusičnej, ale celkovo signály boli nižšie ako u kyseliny chlorovodíkovej. V ďalších meraniach sa zvolila zriedená 30% kyselina chlorovodíková v pomere 1:1.

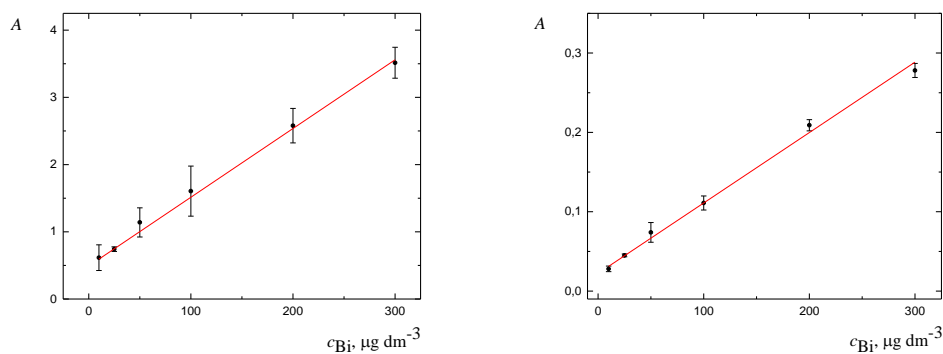


Obr. 4.8: Optimalizácia koncentrácie kyseliny dusičnej

$c_{\text{Bi}} = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{\text{NaBH}_4}/c_{\text{NaOH}} = 0,8\%/0,4\%$,
 $v_{\text{HCl}/\text{NaBH}_4/\text{deionizovaná voda}} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}/1,0 \text{ ml min}^{-1}/1,5 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$

4.5 Kalibračná závislosť

Ako ďalšia bola zmeraná kalibračná závislosť. Meralo sa 6 bodov od $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ do $300 \mu\text{g dm}^{-3}$. Kalibračná závislosť je znázornená a Obr. 4.9. Vľavo je graf zostrojený z hodnôt plôch píkov a vpravo z hodnôt výšok píkov.



Obr. 4.9: Lineárna časť kalibračnej závislosti stanovenia bizmutu

$\text{CHCl}_3/\text{deionizovaná voda} = 1:1$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{\text{NaBH}_4}/\text{NaOH} = 0,8\%/0,4\%$,
 $v_{\text{HCl}}/\text{NaBH}_4/\text{deionizovaná voda} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}/1,0 \text{ ml min}^{-1}/1,5 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$

4.5.1 Základné charakteristiky stanovenia bizmutu metódou chemického generovania

Z kalibračnej závislosti a ďalších meraní boli zistené základné charakteristiky pre vzorky bizmutu riedené v deionizovanej vode, ktoré sú uvádzané v Tab. 4.3. Medza detekcie bola vypočítaná ako trojnásobok a medza stanoviteľnosti ako desaťnásobok smerodajnej odchýlky desaťkrát opakovaného merania blanku vydelená smernicou kalibračnej závislosti. Opakovateľnosť bola vypočítaná ako relatívna smerodajná odchýlka desaťkrát opakovaného merania vzorku o koncentrácií $100 \mu\text{g l}^{-1}$.

Tab.4.3: Základné charakteristiky bizmutu v prostredí deionizovanej vody metódou chemického generovania

Charakteristika	Bi
Medza detekcie	$12,09 \mu\text{g dm}^{-3}$
Medza stanoviteľnosti	$40,30 \mu\text{g dm}^{-3}$
Opakovateľnosť pre $100 \mu\text{g l}^{-1}$ Bi	4,75%
Citlivosť	$0,01 \text{ dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$
Korelačný koeficient	0,9973

4.6 Porovnanie experimentálnych usporiadaní

Stanovenie bizmutu metódou chemického generovania bolo vykonávané v dvoch experimentálnych usporiadaniach. Bolo zistené, že vzorky bizmutu riedené priamo v kyseline majú nižšiu hodnotu medze detekcie a medze stanoviteľnosti a vyššiu citlivosť než vzorky bizmutu riedené v deionizovanej vode. Pravdepodobne to bolo spôsobené tým, že vzorky riedené v deionizovanej vode boli málo okyslené, čo je kľúčový krok pri vzniku hydridov. V ďalších meraniach boli používané vzorky bizmutu riedené v kyseline chlorovodíkovej.

4.7 Štúdium interferencií

V nasledujúcej časti bude diskutovaný vplyv jednotlivých interferentov na stanovenie bizmutu metódou chemického generovania s AAS detekciou.

Pre zistenie vplyvu interferentov na zmenu signálu bizmutu bol použitý roztok bizmutu o koncentrácií $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ v $0,1 \text{ mol dm}^{-3}$ kyseline chlorovodíkovej. Pred začiatkom merania s interferentmi bola vždy trikrát zmeraná absorbancia tohto roztoku a potom roztokov s pridaným interferentom v pomere 10:1; 1:1; 1:10; 1:100. Hodnoty boli vždy odčítané z výšok pík, ako vo všetkých optimalizačných meraniach, ale pre porovnanie boli zaznamenávané aj plochy pík a vynesené do rovnakých grafov. Namerané hodnoty absorbancií roztoku bizmutu o koncentrácií $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ boli stanovené ako 100 % dosiahnutého signálu a na ose y majú hodnotu nula. Namerané hodnoty absorbancií pre roztoky s interferentom boli vztiahnuté k roztoku bez interferencií a prepočítané buď ako potlačenie alebo zvýšenie signálu v percentách pre každý interferent zvlášť.

Arzén

Arzén je rovnako ako bizmut hydridotvorný prvok. Bolo preto očakávané, že bude významne potláčať signál. Interferenčná závislosť vplyvu arzenu na stanovenie bizmutu chemickým generovaním je znázornené na Obr. 4.10. Ako je z obrázku viditeľné, arzén síce potláča signál, ani pri stokrát vyššej koncentrácií nespôsobuje výrazné potlačenie signálu. Arzén môžeme zaradiť medzi mierny interferent pri stanovení bizmutu.

Olovo

Olovo sa chová podobne ako arzén a potláča signál bizmutu o približne 25 %. Jediný rozdiel je v tom, že pri pomere 1:100 je signál bizmut potlačený o asi 50 %. Potlačenie signálu sa dá zdôvodniť kompetenčnou reakciou pri tvorbe prchavej zlúčeniny. Interferenčná závislosť vplyvu olova na stanovenie bizmutu chemickým generovaním je znázornené na Obr. 4.11. Olovo môžeme rovnako zaradiť medzi menej interferujúce prvky pri stanovení bizmutu.

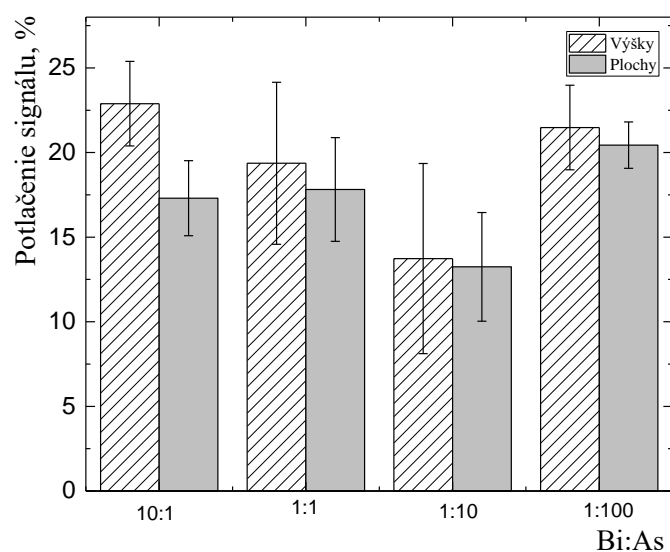
Železo

Ďalším skúmaným interferentom bolo železo, ktoré je zástupcom prechodných kovov periodickej tabuľky prvkov. Závislosť vplyvu železa na stanovenie bizmutu je znázornená na Obr. 4.12. Železo v nízkych koncentráciách nespôsobovalo významné potlačenie ani zvýšenie signálu.

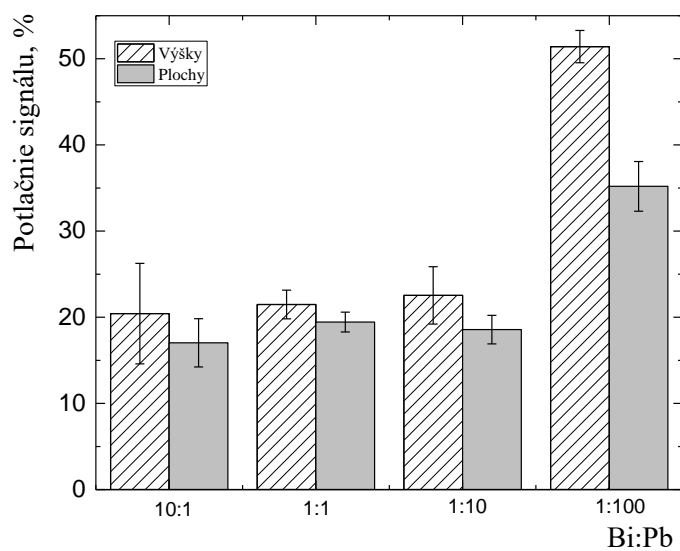
Až pri koncentrácií 5 mg dm^{-3} došlo k potlačeniu o takmer 100 %. Železo sa dá zaradiť medzi významné interferenty v prípade veľkého nadbytku.

Meď

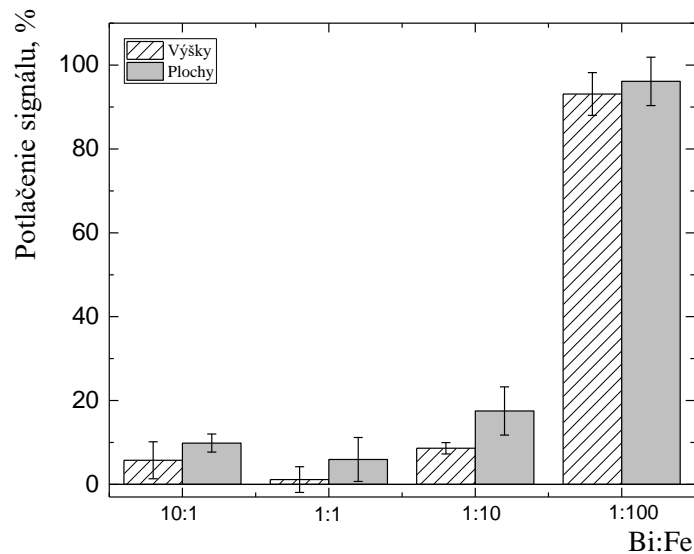
Meď je zástupcom prechodných kovov periodickej tabuľky prvkov. Závislosť vplyvu meďi na stanovenie bizmutu je znázornená na Obr. 4.13. Meď už pri koncentrácií $0,5 \text{ mg dm}^{-3}$ potláča signál bizmutu o takmer 100 %. Hlavný dôvod tejto silnej interferencie je to, že pri rozklade tetrahydridoboritanu v kyslom prostredí dochádza jej redukcii – meďnaté ióny sa redukujú na elementárnu meď a tá tvorí mikroskopické pevné čiastočky, na ktorých dochádza k rozkladu vznikajúceho málo stabilného hydridu bizmutu. Meď môžeme zaradiť k veľmi silným interferentom.



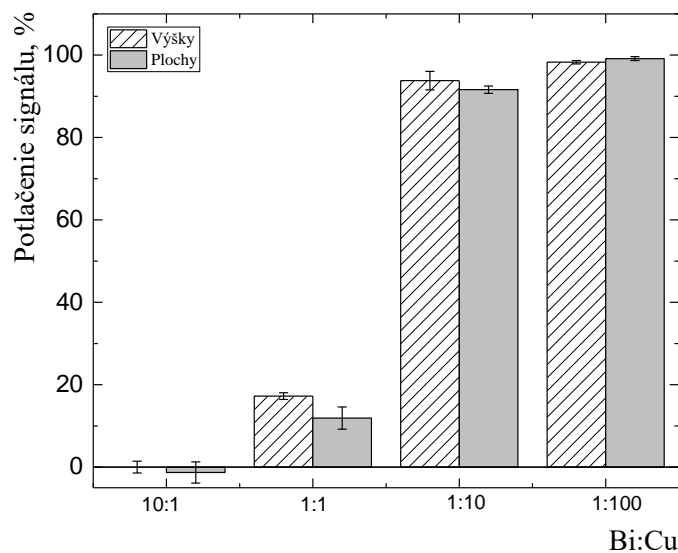
Obr. 4.10: Vplyv arzénu na chemické generovanie bizmutu
 $c_{\text{Bi}} = 50 \mu\text{g dm}^{-3}$, $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$,
 $c_{\text{NaBH}_4}/\text{NaOH} = 0,8\%/0,4\%$, $v_{\text{HCl}}/\text{NaBH}_4 = 3,0 \text{ ml min}^{-1}/1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$



Obr. 4.11: Vplyv olova na chemické generovanie bizmutu
 $c_{\text{Bi}} = 50 \mu\text{g dm}^{-3}$, $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$,
 $c_{\text{NaBH}_4}/\text{NaOH} = 0,8\%/0,4\%$, $v_{\text{HCl}}/\text{NaBH}_4 = 3,0 \text{ ml min}^{-1}/1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$



Obr. 4.12: Vplyv železa na chemické generovanie bizmutu
 $c_{\text{Bi}} = 50 \mu\text{g dm}^{-3}$, $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$,
 $c_{\text{NaBH}_4}/\text{NaOH} = 0,8\%/0,4\%$, $v_{\text{HCl}}/\text{NaBH}_4 = 3,0 \text{ ml min}^{-1}/1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$



Obr. 4.13: Vplyv medi na chemické generovanie bizmutu
 $c_{\text{Bi}} = 50 \mu\text{g dm}^{-3}$, $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$,
 $c_{\text{NaBH}_4}/\text{NaOH} = 0,8\%/0,4\%$, $v_{\text{HCl}}/\text{NaBH}_4 = 3,0 \text{ ml min}^{-1}/1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$

Vápnik

Vápnik je najvýznamnejší kov alkalických zemín. Závislosť vplyvu vápnika na stanovenie bizmutu je znázornená na Obr. 4.14. Vápnik by nemal byť vplyvným interferentom v chemickom generovaní bizmutu, čo sa nám čiastočne podarilo potvrdiť. Z vyhodnotených plôch je jasne viditeľné, že vápenaté ióny signál zvýšili o maximálne 20 %, takže sa môžu tiež zaradiť medzi menej významné interferenty. Pre lepšiu prehľadnosť grafov sú všetky ďalšie výsledky vplyvu interferentu udávané ako zvýšenie signálu v percentách.

Sodík

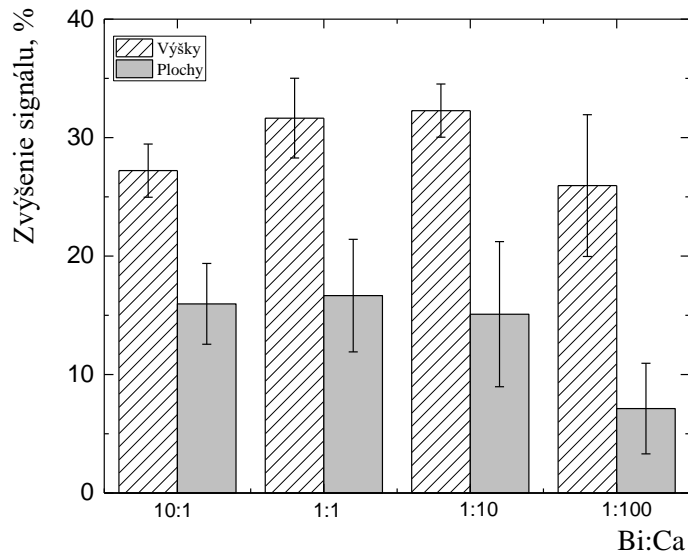
Sodík ako kation, ktorý je obsiahnutý aj v používanom tetrahydridoboritan, by podľa predpokladov nemal mať žiaden interferenčný vplyv na stanovenie bizmutu. To však nebolo celkom potvrdené. Pri postupnom zvyšovaní koncentrácie sa rovnako zvyšoval aj signál. Závislosť vplyvu sodíku na stanovenie bizmutu je znázornená na Obr. 4.15

Sírany

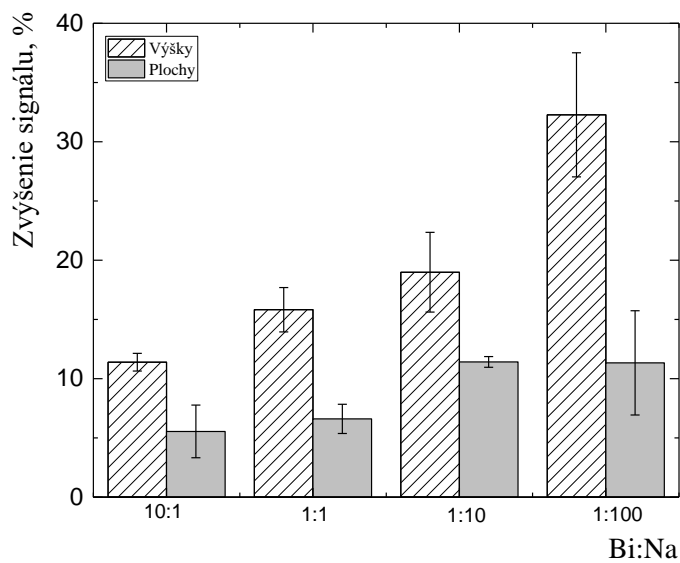
Sírany patria k aniónom, ktoré sa najčastejšie stanovujú v analytických laboratóriách. Predpokladalo sa, že síranové anióny by nemali mať žiaden významný vplyv na stanovenie bizmutu, čo bolo aj experimentálne potvrdené. Závislosť vplyvu síranov na stanovenie bizmutu je znázornená na Obr. 4.16.

Chloridy

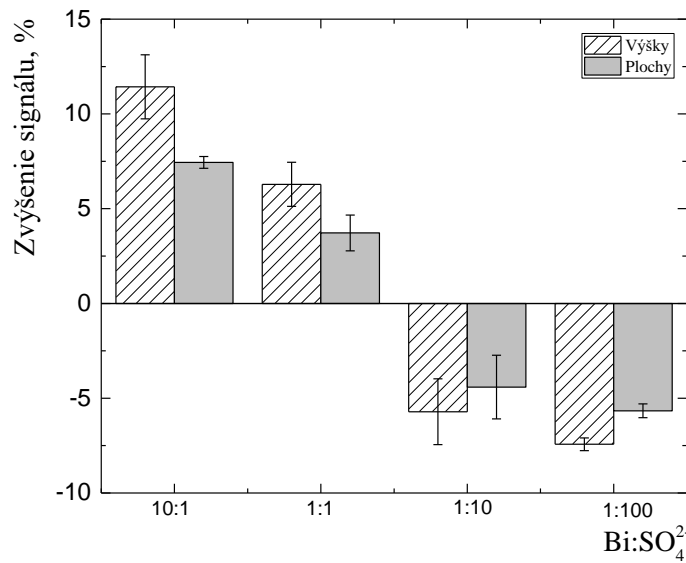
Chloridy patria rovnako ako aj sírany medzi často stanovované anióny v analytických laboratóriách. Rovnako sa aj predpokladalo, že by k žiadnym významným interferenciám nemalo dôjsť. Avšak na rozdiel od síranov, chloridy pri koncentrácií 5 mg dm⁻³ potláčajú mierne signál. Závislosť vplyvu chloridov na stanovenie bizmutu je znázornená na Obr. 4.17.



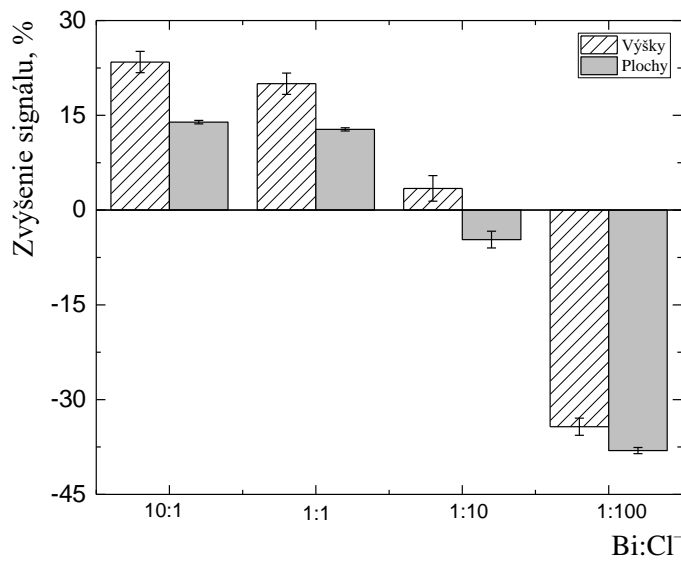
Obr. 4.14: Vplyv vápnika na chemické generovanie bizmutu
 $c_{\text{Bi}} = 50 \mu\text{g dm}^{-3}$, $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$,
 $c_{\text{NaBH}_4}/\text{NaOH} = 0,8\%/0,4\%$, $v_{\text{HCl}}/\text{NaBH}_4 = 3,0 \text{ ml min}^{-1}/1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$



Obr. 4.15: Vplyv sodíku na chemické generovanie bizmutu
 $c_{\text{Bi}} = 50 \mu\text{g dm}^{-3}$, $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$,
 $c_{\text{NaBH}_4}/\text{NaOH} = 0,8\%/0,4\%$, $v_{\text{HCl}}/\text{NaBH}_4 = 3,0 \text{ ml min}^{-1}/1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$



Obr. 4.16: Vplyv síranov na chemické generovanie bizmutu
 $c_{\text{Bi}} = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$, $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$,
 $c_{\text{NaBH}_4}/\text{NaOH} = 0,8\%/0,4\%$, $v_{\text{HCl}}/\text{NaBH}_4 = 3,0 \text{ ml min}^{-1}/1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$



Obr. 4.17: Vplyv chloridov na chemické generovanie bizmutu
 $c_{\text{Bi}} = 50 \mu\text{g dm}^{-3}$, $c_{\text{HCl}} = 0,1 \text{ mol dm}^{-3}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$,
 $c_{\text{NaBH}_4}/\text{NaOH} = 0,8\%/0,4\%$, $v_{\text{HCl}}/\text{NaBH}_4 = 3,0 \text{ ml min}^{-1}/1,0 \text{ ml min}^{-1}$, $t_{\text{atom}} = 950 \text{ }^\circ\text{C}$

5 Záver

Táto bakalárska práca bola zameraná na vypracovanie optimalizovanej metódy stanovenia bizmutu technikou chemického generovania jeho prchavej formy spojenú s AAS detekciou. Ako prvá bola vykonaná optimalizácia niekoľkých dôležitých parametrov ovplyvňujúcu citlivosť stanovenia. Bola zostavená kalibračná závislosť pre vzorky bizmutu v kyseline chlorovodíkovej a pre vzorky bizmutu v deionizovanej vode a určené niektoré základné charakteristiky oboch metód. Medza detekcie pre vzorky bizmutu v kyseline chlorovodíkovej bola určená na $0,40 \mu\text{g dm}^{-3}$ a citlivosť $0,0665 \text{ dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$. Pre vzorky riedené v deionizovanej vode bola určená medza detekcie na $12,09 \mu\text{g dm}^{-3}$ a citlivosť $0,01 \text{ dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$. Ďalším cieľom bolo pozorovať rušivé vplyvy vybraných prvkov a látok. Všetky experimenty boli vykonávané v režime prietokovej injekčnej analýzy.

Následne bola vykonaná interferenčná štúdia pomocou roztokov obsahujúcich vybrané interferenty v rôznych koncentráciách voči nemenenej koncentrácií bizmutu $50 \mu\text{g dm}^{-3}$. Za zástupcov rôznych druhov interferentov boli vybrané: arzén, olovo, meď, železo, sodík, vápnik, sírany a chloridy. Najväčší rušivý vplyv bol zistený u medi, ktorá už pri desať násobne vyššej koncentrácií potlačovala signál bizmutu o takmer 100 %. Silný rušivý vplyv bol zaznamenaný pri koncentrácií železa 5 mg dm^{-3} , kedy signál rovnako potláčal o takmer 100 %. Prvky ako arzén a olovo sa zaradili medzi menej interferujúce prvky. Predpokladané minimálne interferujúce vplyvy sa potvrdili u síranov, ktoré sa zaradili medzi neinterferujúce látky. Chloridy potláčali signál bizmutu o zhruba 35 % až pri sto násobnej koncentrácií. Vápenaté a sodné ióny ako jediné zvyšovali odozvu pri všetkých koncentráciách.

6 Literatúra

1. Dionísio, A.G.G.; de Jesus, A.M.D.: Old and new flavours of flame (furnace) atomic absorption spectrometry. *International Journal of Spectrometry* **2011**, 1-30 (2011)
2. Thermo elemental: AAS, GFAAS, ICP or ICP-MS? Which technique should I use? An elementary overview of elemental analysis. Dostupné z URL <<https://www.researchgate.net/>> [cit. 30.4.2016]
3. Álvarez, M.A.: Simultaneous determination of arsenic, cadmium, copper, chromium, nickel, lead and thallium in total digested sediment samples and available fractions by electrothermal atomization atomic absorption spectroscopy (ET AAS). *Talanta* **97**, 505–512 (2012).
4. Dědina, J.: Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B* **62**, 846-872 (2007).
5. Musil, S.; Matoušek, T.; Dědina J.: Sapphire: a better material for atomization and in situ collection of silver volatile species for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **108**, 61–67 (2015).
6. Musil, S.; Dědina J.: A sapphire tube atomizer for on-line atomization and in situ collection of bismuthine for atomic absorption spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry* **28**, 593-600 (2013).
7. Gao, Y.: Application of chemical vapour generation in ICP-MS: A review. *Chinese science bulletin* **58**, 1980-1991 (2013).
8. D'Ulivo, A.: The mechanism of formation of volatile hydrides by tetrahydroborate(III) derivatization: A mass spectrometric study performed with deuterium labelled reagents. *Spectrochimica Acta Part B* **60**, 423 – 438 (2005).
9. D'Ulivo, A.: Chemical vapour generation by tetrahydroborate(III) and other borane complexes in aqueous media. A critical discussion of fundamental processes and mechanisms involved in reagent decomposition and hydride formation. *Spectrochimica Acta Part B* **59**, 793– 825 (2004).

10. D'Ulivo, A.: Chemical vapor generation for atomic spectrometry. A contribution to the comprehension of reaction mechanisms in the generation of volatile hydrides using borane complexes. *Spectrochimica Acta Part B* **59**, 471–486 (2004).
11. Laborda, F.: Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Analytical Bioanalytical Chemistry* **388**, 743-751 (2007) .
12. Červený, V.; Rychlovský, P.; Hraníček, J.; Šíma, J.: Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chemické listy* **103**, 652-660 (2009).
13. Rybínová, M.; Červený, V.; Hraníček, J.; Rychlovský, P.: UV-fotochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod. *Chemické listy* **109**, 930-937 (2015).
14. Arbab-Zavar, M. H.: Determination of mercury(II) by electrochemical cold vapour generation and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Chemia Analytica* **50**, 517 (2005).
15. Ha, J.; Han-Wen, S.: Continuous flow chemical vapor generation for the determination of cadmium in foodstuffs by atomic absorption spectrometry using derivative signal processing. *Microchimica Acta* **150**, 277-282 (2005).
16. Du, X.: Flow-injection chemical vapour-generating procedure for the determination of Au by atomic absorption spectrometry. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370**, 1065-1070 (2001).
17. Bings, N. H.: Flow injection electrochemical hydride generation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry for the simultaneous determination of hydride forming elements and its application to the analysis of fresh water samples. *Analytica Chimica Acta* **479**, 203-214 (2003).
18. Dědina, J.: *Inovace v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii*. Praha, VŠCHT 2007, s. 105-125.
19. Matoušek, T.; Dědina, J.: Continuous flow chemical vapour generation of silver for atomic absorption spectrometry using tetrahydroborate(III) reduction— system performance and assessment of the efficiency using instrumental neutron activation analysis. *Journal of Atomic Absorption Spectrometry* **17**, 52-56 (2002)

20. Welz, B.; Sperling, M.: *Atomic absorption spectrometry*. 3rd completely revised edition. Germany, WILEY-VCH 1999.
21. Angeli, V.: Flow injection-chemical vapour generation atomic fluorescence spectrometry hyphenated system for organic mercury determination: A step forward. *Spectrochimica Acta Part B* **66**, 799-804 (2011)
22. Anthemidis, A. N.: Advances in on-line hydride generation atomic spectrometric determination of arsenic. *Analytical Letters* **46**, 1672-1704 (2013).
23. Astrom, O.: Flow Injection Analysis for the Determination of Bismuth by Atomic Absorption Spectrometry with Hydride Generation. *Analytical chemistry* **54**, 190-193 (1982).
24. Valles Mota, J.P.; Fernandez de la Campa, M.R.; Sanz-Medel, A.: Merging zones flow injection for the determination of ultratraces of bismuth by volatile species generation atomic absorption spectrometry using sodium tetraethylborate(III). *Analytical Atomic Spectrometry* **13**, 431-435 (1998).
25. Klassen, A.: A metallic furnace atomizer in hydride generation atomic absorption spectrometry: Determination of bismuth and selenium *Spectrochimica Acta Part B* **63**, 850–855 (2008).
26. Afonso, D.D.: Simultaneous generation of hydrides of bismuth, lead and tin in the presence of ferricyanide and application to determination in biominerals by ICP-AES. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25**, 726–729 (2010).
27. Li, Z.: Simultaneous determination of arsenic, antimony, bismuth and mercury in geological materials by vapour generation-four-channel non-dispersive atomic fluorescence spectrometry. *Talanta* **74**, 915–921 (2008).
28. Xing, Z.: Determination of bismuth in solid samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with a dielectric barrier discharge atomizer. *Talanta* **80**, 139–142 (2009).
29. Zhang, N.: Simultaneous multi-channel hydride generation atomic fluorescence spectrometry determination of arsenic, bismuth, tellurium and selenium in tea leaves *Food Chemistry* **124**, 1185–1188 (2011).

30. Reyes, M. N. M.: Determination of total Sb, Se, Te, and Bi and evaluation of their inorganic species in garlic by hydride-generation–atomic-fluorescence spectrometry. *Analytical and bioanalytical chemistry* **394**, 1557–1562 (2009).
31. Xiu-Ping, Y.: Review Vapour generation atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **291**, 89-105 (1994).
32. Matsusaki, K.: Removal of sulfate interference in the determination of bismuth and thallium by graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Analytical sciences* **9**, 381–384 (1993).
33. Dobrowolski, R.: Determination of bismuth in environmental samples by slurry sampling graphite furnace atomic absorption spectrometry using combined chemical modifiers. *Environmental Monitoring and Assessment* **187**, 1-8 (2015).
34. Hall, G.: Analysis of geological materials for bismuth, antimony, selenium and tellurium by continuous flow hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **12**, 97–102 (1997).
35. De Moraes Flores, É.: Multiple microflame quartz tube atomizer: Study and minimization of interferences in quartz tube atomizers in hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **64**, 173-178 (2009).
36. Takase, I.: A study of the dithiophosphoric acid diacycylester as a masking agent for the determination of bismuth in the presence of copper by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Talanta* **51**, 441-445 (2000).
37. Meloun M., Militký J.: *Statistická analýza experimentálních dat*, Praha, Academia 2004.