

UNIVERZITA KARLOVA  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Lucie Juhászová

MECHANISMUS ATOMIZACE VYBRANÝCH  
HYDRIDOTVORNÝCH PRVKŮ VE VYHŘÍVANÉM KŘEMENNÉM  
ATOMIZÁTORU A PLAZMOVÉM ATOMIZÁTORU  
S DIELEKTRICKOU BARIÉROU

Mechanism of atomization of selected hydride forming elements  
in an externally heated quartz tube atomizer and a dielectric  
barrier discharge atomizer

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Jan Kratzer, Ph.D.

Konzultanti: Prof. RNDr. Jiří Dědina, DSc.

RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha 2019

Tato diplomová práce vznikla na Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i., jeho detašovaném pracovišti v Praze – Oddělení stopové prvkové analýzy. Tato práce byla finančně podporována výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v.v.i. (projekt RVO:68081715) a Grantovou agenturou ČR (projekt č. 17-04329S).

## 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 je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 9. května 2019.

## Poděkování

Ráda bych poděkovala všem, kteří mi pomáhali při vypracování této diplomové práce. Hlavní poděkování patří mému školiteli RNDr. Janu Kratzerovi, Ph.D. za jeho odborné vedení, cenné rady a připomínky, trpělivost a vstřícnost, a prof. RNDr. Jiřímu Dědinovi, DSc. i RNDr. Jakubu Hraníčkoví, Ph.D. jako konzultantům za všestrannou pomoc. Dále bych ráda poděkovala všem členům oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR v Praze za cenné rady.

Také děkuji své rodině a blízkým za podporu, pomoc a trpělivost nejen při vypracování této diplomové práce, ale po celou dobu mého vysokoškolského studia.

## Abstrakt

V rámci této diplomové práce byly optimalizovány podmínky pro atomizaci hydridu cínu ( $\text{SnH}_4$ ) v plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou (DBD) a detekcí atomovou absorpční spektrometrií (AAS). Byl sledován vliv uspořádání aparatury, např. konstrukce použitého zdroje vysokého napětí i DBD atomizátoru, druh použitého plazmového plynu a přítomnosti sušicí trubice naplněné pečkami NaOH na signál cínu. Experimentální uspořádání, při kterém byly získány nejlepší výsledky, se skládalo z DBD atomizátoru s naprašovanými kompaktními elektrodami napájeného vysokonapěťovým zdrojem střídavého napětí s pravoúhlou (rektangulární) modulací o frekvenci 28,5 kHz a v přítomnosti NaOH sušidla umístěného před DBD atomizátor. Optimální hodnota vysokého napětí pro toto uspořádání byla 7 kV. Nejlepším plazmovým plynem byl argon s průtokem  $120 \text{ mL min}^{-1}$ . Za uvedených optimálních podmínek bylo dosaženo citlivosti  $0,05 \text{ s ng}^{-1} \text{ Sn}$  a limitu detekce  $1,1 \text{ ng mL}^{-1} \text{ Sn}$ . Optimalizace celého experimentálního uspořádání vedla k sedmi násobnému zlepšení citlivosti ve srovnání s původním používaným uspořádáním, které bylo tvořeno sinusovým zdrojem spojeným s DBD atomizátorem s lepenými elektrodami bez sušicí trubice.

## Klíčová slova

atomová absorpční spektrometrie, generování hydridů, atomizace hydridů, vyhřívání křemenný atomizátor, plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou (DBD)

## Abstract

Atomization conditions for tin hydride in the planar dielectric barrier discharge (DBD) plasma atomizer were optimized with detection by atomic absorption spectrometry (AAS). The effects of apparatus arrangement such as the shape of a waveform function of the high voltage power supply source, DBD atomizer design as well as presence of a dryer tube filled with NaOH pellets to prevent residual aerosol and moisture transport into the DBD were investigated in detail. The optimal experimental setup consisted of a square wave high voltage power supply source coupled to a DBD with vapor-deposited electrodes in the presence of NaOH dryer upstream the DBD atomizer. Argon was found as the best discharge gas under a flow rate of  $120 \text{ mL min}^{-1}$  while the DBD optimum high voltage supply rate was 7 kV. A sensitivity of  $0.05 \text{ s ng}^{-1} \text{ Sn}$  and a limit of detection of  $1.1 \text{ ng mL}^{-1} \text{ Sn}$  were reached under optimized conditions. Optimization of the whole experimental setup resulted in 7-fold improvement of sensitivity compared to the original arrangement consisting of a sinusoidal source coupled to a DBD atomizer with glued electrodes in absence of the dryer.

## Keywords

atomic absorption spectrometry, hydride generation, hydride atomization, quartz tube atomizer, dielectric barrier discharge (DBD)

## Obsah

Seznam použitých zkratk a symbolů .....	- 8 -
1 Úvod .....	- 10 -
2 Teoretická část .....	- 11 -
2.1 Cín .....	- 11 -
2.1.1 Toxicita cínu .....	- 12 -
2.1.2 Stanovení cínu .....	- 13 -
2.2 Generování těkavých sloučenin .....	- 13 -
2.3 Atomová absorpční spektrometrie .....	- 15 -
2.3.1 Atomizace .....	- 16 -
2.3.2 Interference .....	- 21 -
2.4 Optická emisní spektrometrie .....	- 22 -
3 Experimentální část .....	- 23 -
3.1 Použité přístroje .....	- 23 -
3.2 Použité chemikálie .....	- 23 -
3.3 Pracovní roztoky a jejich příprava .....	- 24 -
3.4 Standardní roztoky a jejich příprava .....	- 24 -
3.5 Použitá aparatura .....	- 25 -
3.5.1 Atomizace .....	- 26 -
3.6 Pracovní postup .....	- 29 -
3.6.1 Generování SnH <sub>4</sub> .....	- 29 -
3.6.2 Výluhové experimenty .....	- 30 -
3.6.3 Optická emisní spektrometrie .....	- 31 -
3.6.4 Interference .....	- 31 -
3.6.5 Analýza reálných vzorků .....	- 32 -
3.7 Zpracování dat .....	- 33 -
4 Výsledky a diskuze .....	- 34 -
4.1 Měření v MMQTA .....	- 34 -
4.1.1 Optimalizace MMQTA .....	- 34 -
4.1.2 Optimalizace použitého druhu náplně sušicí trubice .....	- 35 -
4.2 Měření v DBD atomizátorech .....	- 38 -
4.2.1 Optimalizace hodnoty vysokého napětí a průtoku Ar .....	- 38 -

4.2.2	Vliv plazmového plynu .....	- 43 -
4.2.3	Kalibrační závislosti .....	- 46 -
4.3	Interference .....	- 47 -
4.4	Reálné vzorky .....	- 49 -
4.5	Výluhové experimenty – mechanistické studie .....	- 50 -
4.6	Optická emisní spektrometrie .....	- 52 -
5	Závěr .....	- 60 -
6	Literatura .....	- 62 -

## Seznam použitých zkratk a symbolů

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
AES	Atomová emisní spektrometrie
AFS	Atomová fluorescenční spektrometrie
QTA	Externě vyhřívaný křemenný atomizátor
CC	Atomizátor s dielektrickou bariérou se dvěma kompaktními naprašovanými elektrodami (z angl. compact-compact)
CC-RECT	Atomizátor s dielektrickou bariérou se dvěma kompaktními naprašovanými elektrodami ve spojení s rektangulárním zdrojem napětí
CC-SIN	Atomizátor s dielektrickou bariérou se dvěma kompaktními naprašovanými elektrodami ve spojení se sinusovým zdrojem napětí
DBD	Plazmový výboj s dielektrickou bariérou
DBD-AAS	Atomizátor s dielektrickou bariérou a detekcí atomovou absorpční spektrometrií
GF	Elektrotermický grafitový atomizátor
GF- AAS	Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickým grafitovým atomizátorem
GG	Atomizátor s dielektrickou bariérou se dvěma elektrodami ve tvaru mřížky (z angl. grid - grid).
GLS	Separátor fází
HG	Generování hydridů
HG-AAS	Generování hydridů ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií
HG-DBD-AAS	Atomová absorpční spektrometrie ve spojení s generováním hydridů a plazmovým atomizátorem s dielektrickou bariérou
HG-MMQTA-AAS	Atomová absorpční spektrometrie ve spojení s generováním hydridů a externě vyhřívaným křemenným multiatomizátorem
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie ve spojení s indukčně vázaným plazmatem
ICP-OES	Optická emisní spektrometrie ve spojení s indukčně vázaným plazmatem
LOD	Mez detekce
MMQTA	Externě vyhřívaný křemenný multiatomizátor
OES	Optická emisní spektrometrie
PP	Polypropylen



RECT	Zdroj střídavého vysokého napětí s pravoúhlou (rektangulární) modulací
REF	Atomizátor s dielektrickou bariérou se dvěma kompaktními lepenými elektrodami
REF-RECT	Atomizátor s dielektrickou bariérou se dvěma kompaktními lepenými elektrodami ve spojení s rektangulárním zdrojem napětí
REF-SIN	Atomizátor s dielektrickou bariérou se dvěma kompaktními lepenými elektrodami ve spojení se sinusovým zdrojem napětí
SIN	Zdroj střídavého vysokého napětí se sinusovou modulací
VCG	Generování těkavých sloučenin

# 1 Úvod

Cílem této diplomové práce je optimalizovat podmínky atomizace hydridu cínu ( $\text{SnH}_4$ ) v planárním plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou a detekcí AAS. V rámci této práce byl podrobně zkoumán vliv všech experimentálních parametrů včetně konstrukce DBD atomizátoru na signál Sn. Testovanými parametry byly použitý zdroj vysokého napětí, design DBD atomizátoru, druh použitého plazmového plynu i obsah vodní páry a aerosolu v plynné fázi vstupující do DBD.

Dalším cílem bylo posoudit použitelnost nalezeného nejlepšího uspořádání DBD atomizátoru pro praktická stanovení Sn, tedy pro analýzu reálných vzorků, a nalézt analytické charakteristiky (citlivost a LOD) včetně posouzení vlivu interferencí ostatních hydridotvorných prvků na signál cínu. Nalezené analytické charakteristiky nejlepšího uspořádání DBD atomizátoru pro stanovení Sn byly porovnány s vyhřívaným křemenným multiatomizátorem (MMQTA) běžně používaným v technice atomové absorpční spektrometrie s generováním hydridů.

Posledním cílem bylo provedení mechanistických studií vedoucích ke kvantifikaci frakce cínu zachycené po atomizaci v jednotlivých atomizátorech pomocí výluhových experimentů či měření optickou emisní spektrometrií za účelem získání informace o prostorové distribuci analytu v atomizátorech.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Cín

Cín patří mezi kovy přirozeně se vyskytující v životním prostředí v anorganické i organické formě [1]. Kromě kovové formy může cín existovat ve dvou dalších oxidačních stavech, jedná se o dvoumocný cín ( $\text{Sn}^{2+}$ ) a čtyřmocný cín ( $\text{Sn}^{4+}$ ) [2,3].

Cín se používá v řadě průmyslových a spotřebitelských odvětví. V potravinářství slouží cín k výrobě pocínovaných plechovek na potraviny a nápoje a také ochranných folií pro balení potravin (staniol). Ve sklářském průmyslu se při výrobě velkých skleněných tabulí používá metoda lití skla na roztavený cín za účelem získání dokonale hladkých a rovných ploch. Cín je i součástí řady slitin používaných v různých oborech lidské činnosti. Bronz je slitina mědi a cínu známá již od starověku. Kromě soch se z bronzu dnes vyrábějí i součásti průmyslových armatur. Podle podílu mědi a cínu v bronzu lze měnit vlastnosti této slitiny. Vznikají materiály pro výrobu zvonů (zvonovina) či těžkých palných zbraní (dělovina). Slitina s vysokým obsahem cínu (80-90 %) a příměsí mědi, olova a antimonu se nazývá ložiskový kov a používá se v automobilovém průmyslu pro výrobu kluzných ložisek. Slitiny cínu s nízkou teplotou tání, pájky, se používají v klempířství, instalatérství a v elektrotechnickém průmyslu. Slitina 90 % cínu s obsahem 8 % antimonu a 2 % mědi se používá pod názvem Britania k výrobě příborů. Slitiny s obsahem cínu se používají i k výrobě šperků a medailí. Slitina cínu a olova s příznačným názvem varhanní kov slouží k výrobě varhanních píšťal.

Anorganické sloučeniny cínu jsou také používány ve sklářském a keramickém průmyslu a pro přípravu mýdel a parfémů [1]. Organické sloučeniny cínu mají široké použití jako biocidy, pesticidy a fungicidy. Použití těchto látek významně přispívá k uvolňování sloučenin cínu do životního prostředí, zejména vodních ekosystémů a půdy. Potenciální biologická dostupnost cínu z vodních systémů závisí na obsahu a koncentraci jednotlivých druhů iontů rozpuštěných ve vodě. Ekotoxicita cínu závisí na jeho biologicky dostupné frakci. Biologická dostupnost je nejvyšší při neutrálním a mírně alkalickém pH a je snížena v přítomnosti rozpuštěného organického uhlíku [4].

Množství cínu přítomné v lidském organismu závisí na několika faktorech. Jedním z těchto faktorů je věk. Byl prokázán vyšší obsah cínu při stanovení v moči u dětí než u dospívajících jedinců. Akutní účinky cínu na lidské zdraví se mohou objevit

zejména po konzumaci potravin kontaminovaných vysokým obsahem cínu nežádoucími gastrointestinálními účinky. Závažnost nežádoucích gastrointestinálních účinků není nezbytně spojena s hladinami cínu v lidském těle, ale s chemickou formou cínu přítomného v potravinách [1].

Téměř třetina celosvětové produkce cínu je použita pro výrobu konzerv na balení potravin [2]. Spotřeba konzervovaných potravin a nápojů se považuje za hlavní zdroj expozice člověka anorganickým formám cínu [1, 3, 5, 6]. Množství anorganického cínu obsažené v konzervovaných potravinách je ovlivněno například jejich kyselostí, podmínkami skladování, přítomností činidel ovlivňujících rozsah rozpouštění cínu a použitím lakovaných nebo nelakovaných plechovek [1, 2]. Doporučené maximální přípustné koncentrace cínu v potravinách jsou  $250 \text{ mg kg}^{-1}$  a v nápojích  $150 \text{ mg kg}^{-1}$  [2, 6]. Bylo prokázáno, že příjem cínu přesahující množství  $130 \text{ mg}$  denně vede k jeho hromadění v játrech a ledvinách [7].

### 2.1.1 Toxicita cínu

Cín je klasifikován Světovou zdravotnickou organizací (World Health Organisation) jako potenciálně toxická látka [5], ačkoliv v kovové formě se cín obecně považuje za netoxický [4]. Sloučeniny cínu ovlivňují metabolismus zinku, mědi a vápníku a aktivitu některých enzymů [5]. Akutní toxicita anorganického cínu se projevuje podrážděním žaludku, zvracením a bolestmi břicha [3, 6]. Známky chronické expozice zahrnují špatný růst, sníženou účinnost vstřebávání živin, alopecie, deprese, snížené vnímání zvuku a změny koncentrací minerálů v různých orgánech [5]. Anorganické soli cínu se špatně absorbují z trávicího traktu. Po požití je cín z trávicího traktu rychle vylučován stolicí. Pouze přibližně 5 % se vstřebává v gastrointestinálního traktu, ze kterého je cín v těle široce distribuován a následně vylučován ledvinami, může být ale také uložen v plicích a kostech. V důsledku špatné absorpce z trávicího traktu mají anorganické soli cínu nízkou toxicitu. Případy otrav anorganickými sloučeninami cínu jsou téměř neznámé [4, 7].

Naopak organické sloučeniny cínu jsou považovány za výrazně toxičtější. Ovlivňují centrální nervový systém [1, 5]. Obecně se organické sloučeniny cínu vzhledem k jejich lipofilním vlastnostem považují za látky schopné prostupovat přes buněčné membrány. Místo působení organických sloučenin cínu může být jak

na cytoplazmatické membráně, tak na intracelulární úrovni. Adsorpce na povrchu buňky nebo akumulace uvnitř buňky může vést k toxickým účinkům cínu. Působení organických sloučenin cínu na mitochondriální a buněčné úrovni poškozuje centrální nervový systém, játra a žlučovod, imunitní systém a kůži [8]. Byly popsány čtyři různé typy toxického působení organických sloučenin cínu na cílové orgány: neurotoxicita, hepatotoxicita, imunotoxicita a kožní toxicita [9]. Toxicita organických sloučenin cínu závisí na délce řetězce a druhu organických skupin vázaných na atom cínu. Nejvíce toxické jsou di- a tri-substituované deriváty organických sloučenin cínu. Tetra-substituované deriváty organických sloučenin cínu mají malou toxicitu [8]. Nejtoxičtější z organických sloučenin je trimethylcín a triethylcín, které jsou dobře vstřebávány z gastrointestinálního traktu. Většina ostatních sloučenin je z gastrointestinálního traktu absorbována špatně, a proto jsou méně toxické při perorálním podání než při parenterálním podání [7].

### **2.1.2 Stanovení cínu**

Techniky, které se nejčastěji používají pro stanovení cínu, jsou spektrofotometrie UV/VIS, rentgenová fluorescenční spektrometrie a atomová absorpční spektrometrie (AAS) [6]. Dalšími metodami, které lze použít, jsou optická emisní spektrometrie ve spojení s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) a hmotnostní spektrometrie ve spojení s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Pro stanovení nízkých koncentrací cínu se používá technika generování hydridů (HG) ve spojení s AAS nebo s ICP-MS.

Pevné vzorky cínu mohou být analyzovány přímo rentgenovou fluorescenční spektrometrií. Organické sloučeniny cínu se nejčastěji analyzují metodami plynové chromatografie s detekcí atomovým emisním detektorem nebo hmotnostním spektrometrem [4].

## **2.2 Generování těkavých sloučenin**

Generování těkavých sloučenin (VCG) je často používaná derivatizační technika sloužící k převedení analytu z kapalných vzorků do plynného stavu [10]. Ve spojení s atomovou spektrometrií je VCG široce používanou metodou pro speciační, stopovou a ultrastopovou analýzu [11].

Převedením analytu do plynného stavu dochází k selektivnímu oddělení od kapalné matrice a k zamezení případných interferencí způsobených přítomností matrice. Další výhodou je možnost prekoncentrovat analyt z plynné fáze. Při použití prekoncentračního kroku může být snížen limit detekce (LOD) tak, aby vyhovoval požadavkům ultrastopové analýzy [9, 10, 12]. Nejpoužívanější techniky VCG se věnují prvkům se schopností vytvářet těkavé hydridy, jako jsou germanium, cín, olovo, selen, tellur, antimon, arsen, bismut, kadmium a studené páry rtuti [11,13,14]. Generování hydridů je velmi výhodná technika pro zavedení hydridotvorných prvků do různých atomizátorů v AAS, či atomové fluorescenční spektrometrii (AFS) i do excitačních zdrojů optické emisní spektrometrie (OES) [15]. Převedení analytu z kapalného vzorku na těkavý hydrid zvyšuje účinnost zavedení analytu do detektoru, a v důsledku toho zvyšuje citlivost stanovení a vede k nižším detekčním limitům.

Generování hydridů (HG) lze provést několika přístupy: jako chemické generování, kdy je analyt převeden (zredukován) na hydrid chemickou reakcí, elektrochemické generování, kdy je k redukci analytu používán elektrický proud, a fotochemické generování, kdy je analyt přeměněn na hydrid radikálovou reakcí vyvolanou UV zářením v přítomnosti nízkomolekulárních organických kyselin [14, 16, 17]. Nejpoužívanějším přístupem k HG je chemické generování, kdy je k převedení analytu na hydrid použit roztok tetrahydridoboritanu sodného [11]. Tento typ chemického generování hydridů se skládá z několika po sobě jdoucích kroků. Nejprve je analyt převeden na hydrid, pomocí redukčního činidla tetrahydridoboritanu sodného  $\text{NaBH}_4$ . Následně je hydrid oddělen od kapalné matrice v separátoru fází a transportován do atomizátoru. K transportu těkavé sloučeniny do atomizátoru se používá nosný plyn [10].

Mechanismus tvorby hydridů u prvků, které tvoří konečné produkty se známým složením jako  $\text{AsH}_3$ ,  $\text{SbH}_3$ ,  $\text{BiH}_3$ ,  $\text{GeH}_4$  a  $\text{SnH}_4$ , se skládá v podstatě ze dvou kroků. V prvním kroku tetrahydridoboritan sodný reaguje s analytem v kyselém prostředí (nejčastěji  $\text{HCl}$ ). Produkty hydrolýzy tetrahydridoboritanu sodného redukují analyt na hydrid. Tato reakce probíhá zpravidla v několika stupních. Hydrolýzou tetrahydridoboritanu sodného vzniká molekulární vodík, který pomáhá ve druhém kroku uvolnit hydrid do plynné fáze a jeho přítomnost je také důležitá pro následnou atomizaci vzniklého hydridu [10, 11, 18]. Detailnějšímu rozboru tvorby hydridů a mechanismu

vzniku reakčních produktů jednotlivých hydridotvorných prvků se věnuje práce [18].

HG je dobře zavedenou technikou zavádění vzorku do spektrometrických detektorů poskytující 100 % konverzi analytu z kapalně na plynnou fázi, což vede k vynikající citlivosti [19]. Ve spojení s AAS je HG díky své jednoduchosti, selektivitě a citlivosti oblíbenou analytickou technikou pro stanovení mnoha důležitých analytů, jako jsou arsen, selen, antimon, olovo, a cín [20]. Technika HG byla prokázána jako mimořádně užitečná i pro stanovení cínu [21].

### **2.3 Atomová absorpční spektrometrie**

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) se řadí mezi nejrozšířenější analytické metody ve stopové prvkové analýze. Je prakticky univerzální metodou pro stanovení většiny kovů a polokovů ve stopových i vyšších koncentracích [22, 23].

Principem AAS je absorpce záření o určité vlnové délce volnými atomy analytu v plynném stavu [23]. Jestliže záření ze světelného zdroje prochází přes skupinu volných atomů a následně přes monochromátor k detekčnímu systému, může být z úbytku intenzity záření vypočtena koncentrace analytu ve vzorku [22]. Vlnová délka absorbovaného záření je charakteristická pro určitý druh atomu. Ke vzniku volných atomů dochází v atomizátoru [23].

Zdroje záření pro AAS se musí vyznačovat dokonalou stabilitou a vysokou intenzitou. Hlavním požadavkem na zdroj záření je, aby intenzivně vyzařoval co nejužší rezonanční čáru stanovovaného prvku bez spojitého pozadí a dalších čar ve spektrálním intervalu. Jako zdroj záření se nejčastěji používají výbojky s dutou katodou, dále pak vysokofrekvenční bezelektrodové výbojky, ve velmi omezené míře laserové polovodičové diody [24]. V moderních AAS přístrojích se používají zdroje se spojitým spektrem, jelikož konstrukce jejich monochromátoru s vysokým rozlišením umožňuje vymezení analytické čáry a jejího blízkého okolí (pozadí) pro správné vyhodnocení signálu. Absorpční spektrum všech prvků se skládá z několika velmi úzkých absorpčních čar. Velká většina záření procházejícího přes seskupení volných atomů je neabsorbována a prochází do monochromátoru [22]. Monochromátor izoluje šířku spektrálního intervalu, která je závislá na šířce vstupní i výstupní štěrbině monochromátoru [24].

Atomová absorpční spektrometrie ve spojení s generováním hydridů (HG-AAS) je díky své jednoduchosti, selektivitě a citlivosti oblíbenou analytickou metodou pro stanovení mnoha klinicky a toxikologicky důležitých analytů, jako jsou arsen, selen, antimon, bismut, olovo a také cín [9, 12, 15]. Klíčovým krokem v HG-AAS je kromě vlastního kroku vygenerování hydridu i jeho následná atomizace. V současné době se pro atomizaci hydridů i dalších těkavých sloučenin před AAS detekcí používá několik typů atomizátorů. Při atomizaci dochází k převedení analytu ve formě hydridu na volné atomy [15]. Nejběžnější je atomizace v externě vyhřívaném křemenném atomizátoru.

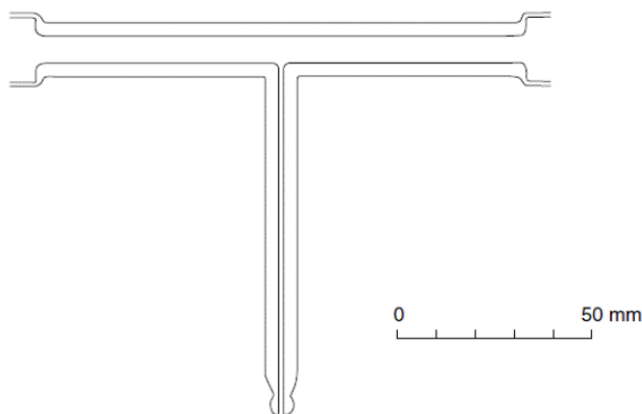
### **2.3.1 Atomizace**

#### *2.3.1.1 Externě vyhřívaný křemenný atomizátor (QTA)*

Jeden z nejoblíbenějších HG-AAS atomizátorů je externě vyhřívaný křemenný atomizátor (QTA, quartz tube atomizer) [10]. V literatuře byla popsána řada jeho modifikací. Obvykle se jedná o trubici ve tvaru písmene T (Obrázek 2.1). Horizontální (optické) rameno T-trubice je nastaveno do optické osy spektrometru a centrální (přívodní) rameno T-trubice slouží pro přívod hydridu vedeného nosným plynem [25]. Křemenný atomizátor bývá vyhříván na atomizační teplotu 700-1000 °C. Výhodou QTA je delší doba zdržení volných atomů v optické ose spektrometru díky délce optického ramene QTA a nízkému průtoku plynu [10]. K ohřevu QTA je využíváno buď elektrického odporového zařízení, nebo plamen acetylen-vzduch. Nosným plynem je obvykle argon. Pro atomizaci hydridu v QTA je zapotřebí alespoň malá frakce vodíku. Vodík je obvykle přítomen, protože je tvořen rozkladem tetrahydridoboritanu používaného při HG. Pro dosažení optimální citlivosti je nezbytná také přítomnost stop kyslíku ve směsi plynů zaváděných do atomizátoru. Minimální přívod kyslíku do systému potřebný pro optimální citlivost závisí hlavně na atomizační teplotě, na celkovém průtoku plynů do atomizátoru a na vnitřním průměru atomizátoru. Mechanismus atomizace hydridů pomocí QTA je radikálový. Na začátku horké zóny atomizátoru vzniká reakcí vodíku s kyslíkem oblak vodíkových radikálů. Poloha a množství vzniklých vodíkových radikálů závisí na teplotě atomizátoru, na jeho konstrukčních parametrech a na složení a průtoku nosného plynu. Vniklé vodíkové radikály reagují s hydridem analytu a vznikají tak volné atomy. Nevýhodou QTA je špatná odolnost vůči atomizačním interferencím a často neuspokojivá linearita



kalibračních grafů [10, 25], což může být způsobeno skutečností, že volné atomy mohou reagovat (a tím zanikat) s jinými speciemi (atomy, molekulami) přítomnými v optické trubici po opuštění prostorově omezeného oblaku vodíkových radikálů umístěného na začátku horké zóny atomizátoru [26].

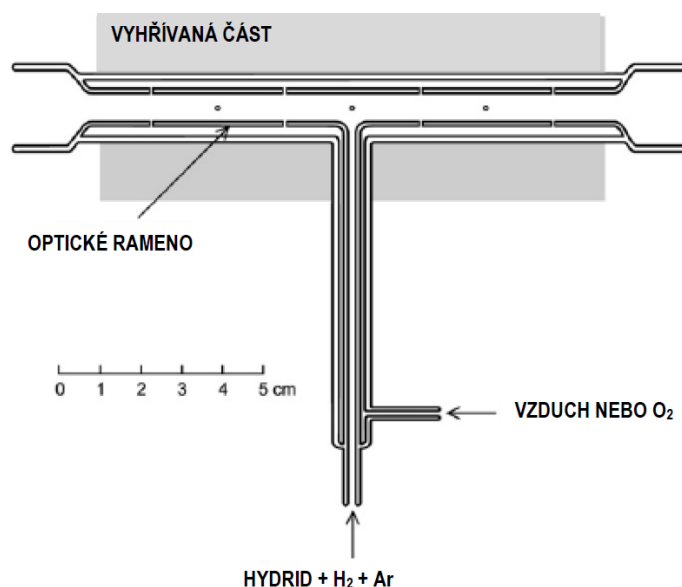


**Obrázek 2.1** - Externě vyhříváný křemenný atomizátor, převzato z [10].

#### 2.3.1.2 Externě vyhříváný křemenný multiatomizátor (MMQTA)

Multiatomizátor (MMQTA) byl navržen k překonání nevýhod QTA, kterému je konstrukčně podobný [27]. Jediný rozdíl oproti QTA je v tom, že vyhříváné horizontální rameno multiatomizátoru má dvě stěny. Skládá se ze dvou koncentrických trubic, vnitřní optické trubice a vnější trubice. Po celé délce optické trubice je pravidelně umístěno několik (14-16) malých otvorů, jejichž účelem je přivádět do optické trubice vzduch nebo  $O_2$ . Na vnitřní stěně optické trubice se v místě každého otvoru tvoří vodíkové radikály reakcí mezi vodíkem a kyslíkem. Díky tomu je mnohem větší část vnitřního objemu atomizátoru vyplněna vodíkovými radikály než u QTA. Tímto způsobem je analyt udržován ve stavu volných atomů po celé délce optické trubice [25–27]. Výsledkem toho je eliminace hlavních nevýhod QTA, tedy zlepšení neuspokojivé linearitě kalibračních grafů a zlepšení odolnosti vůči atomizačním interferencím. Podrobnější popis vlastností a výhod použití MMQTA je uveden v práci [27].

Kromě běžně používaného designu QTA atomizátoru ve tvaru T-trubice existují také designy ve tvaru L-trubice [26]. V této diplomové práci byl používán MMQTA T-tvaru, jehož schéma je uvedeno na Obrázku 2.2.



**Obrázek 2.2** - Multiatomizátor T-tvaru, převzato a upraveno z [26].

### 2.3.1.3 Plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou (DBD)

Výraz výboj s dielektrickou bariérou (dielectric barrier discharge, DBD) se týká výbojů v plynech, kdy je plazma odděleno od jedné nebo obou elektrod dielektrickou vrstvou [28, 29]. Plazma neboli ionizovaný plyn vzniká ionizačními procesy aktivovanými proměnným elektrickým polem. DBD plazma je buzeno střídavým napětím a lze jej provozovat i za atmosférického tlaku [28,29]. DBD plazmata lze využít v závislosti na konstrukci a provozních podmínkách v různých analytických metodách. Jedná se o desorpční/měkké ionizační techniky, které lze využít ve spojení s hmotnostní spektrometrií. Dále lze DBD plazmata využít i jako budící zdroj pro excitaci plyných i zmlžovaných kapalných analytů pro atomovou emisní spektrometrii (AES), jako atomizátor plyných analytů pro AAS a AFS [19, 29, 30].

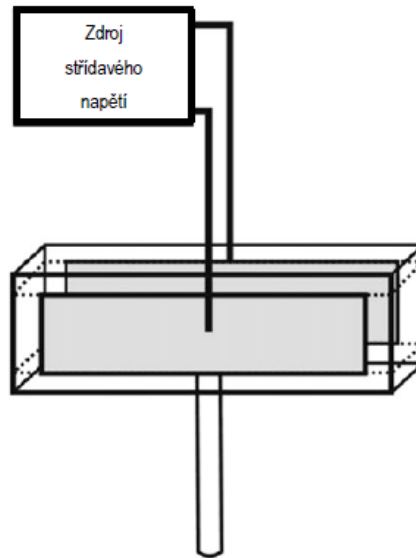
Výhodou DBD atomizátoru oproti ostatním atomizačním technikám je jeho možnost univerzálního použití, nízká spotřeba energie, nízká provozní teplota, nízké náklady na výrobu a provoz a uživatelská přívětivost [21, 30, 31]. Zdroje plazmatu používané v oblasti generování hydridů nejsou přísně omezené na ty, které mají vysoký výkon, jelikož atomizace analytů zavedených v plyném skupenství vyžaduje méně energie než v případě zavádění kapalných vzorků, kde musí předcházet odpařování kapiček aerosolu [32]. DBD plazma může být udržováno při poměrně nízkém výkonu

a při atmosférickém tlaku, což je žádoucí při miniaturizaci analytických systémů. Nejméně atraktivnější vlastností DBD atomizátoru je nízká provozní teplota umožňující, aby atomizátor, zdroj záření a detektor mohly být umístěny v těsné blízkosti [31].

DBD plazmata jsou charakterizována přítomností jedné nebo více izolačních vrstev (dielektrických bariér) ve výbojovém prostoru mezi kovovými elektrodami. K vytvoření dielektrické bariéry je obvykle používáno několika běžných izolačních materiálů, například sklo nebo křemenné sklo, keramické materiály, slída a tenké vrstvy polymerů [33]. Dielektrická bariéra také zabraňuje kontaminaci či poškození materiálu elektrody analytem [29]. Pro DBD existují dvě základní konfigurace: rovinné (planární) a tubulární (cylindrické). V planárních uspořádáních jsou obě elektrody vzájemně rovnoběžné, přičemž minimálně jedna z nich je kryta dielektrickou vrstvou. V cylindrickém uspořádání je jedna tyčková elektroda uprostřed a druhá je vně, přičemž mezi nimi je alespoň jedna nebo dvě dielektrické bariéry realizované trubicemi z dielektrika (skla) [33]. Tato práce se bude dále věnovat DBD atomizátoru v planárním uspořádání se dvěma dielektrickým bariérami umístěnými na obou elektrodách proti sobě. Elektrody jsou buzené vysokým střídavým napětím. Detailní popis buzení DBD a fyzikálních vlastností plazmového výboje je popsán v práci [28]. Obecné schéma DBD atomizátoru je uvedeno na Obrázku 2.3.

Spojení DBD atomizátoru s technikou HG-AAS je velmi slibnou metodou pro detekci hydridů. Autoři práce [21] uvádějí detekční limit  $10,6 \text{ ug L}^{-1}$  pro cín stanovovaný metodou HG-AAS s použitím DBD atomizátoru [21].

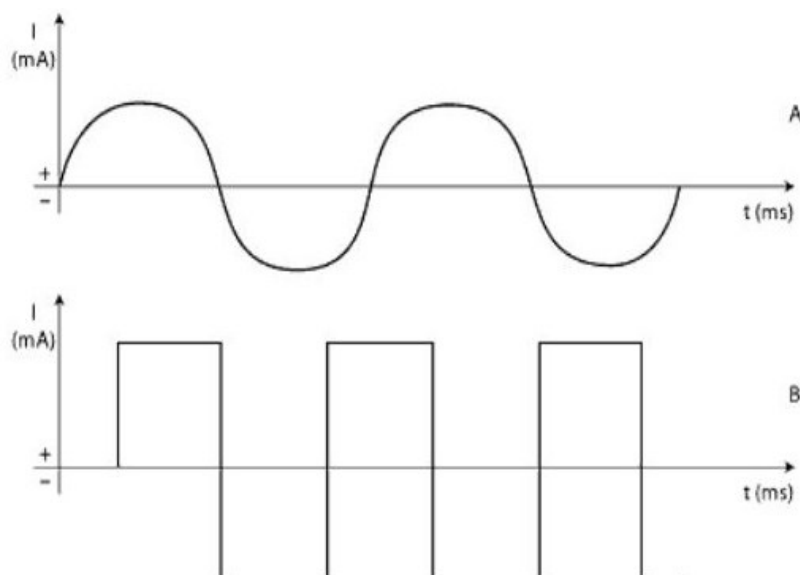
V rámci této diplomové práce byly testovány tři typy DBD atomizátorů. Všechny byly podrobněji popsány v práci [32] pro měření arsenu jako analytu a byly určeny jako kompatibilní s AAS detekcí. U jednotlivých konstrukcí DBD byly v případě arsenu jako analytu zjištěny rozdíly v optimálních hodnotách budicího střídavého napětí, které silně závisí na stylu připojení elektrody a vzdálenosti elektrod. Konstrukce s elektrodami přilepenými ke křemennému tělu měla optimum při více než 14 kV, oproti tomu konstrukce s naprašovanými elektrodami stejného tvaru dosahovala stejné citlivosti s hodnotou 8,5 kV [32].



**Obrázek 2.3** - Obecné schéma planárního DBD atomizátoru, převzato a upraveno z [28].

#### 2.3.1.4 Zdroj napětí pro DBD atomizátor

Jako zdroj napětí pro DBD atomizátor se běžně používá vysoké střídavé napětí se sinusovou modulací. Sinusový zdroj je běžně využívaným zdrojem pro napájení DBD atomizátorů ve spojení s AAS, AES nebo AFS. Výhodou sinusového zdroje je jeho nízká cena a jednodušší konstrukce. Lze ale použít i jiný tvar budicí funkce, nejčastěji obdélníkovou (rektangulární) modulaci [34]. S rektangulárním zdrojem lze snadno dosáhnout dobře definovaného vývoje napětí a proudu v čase a jeho dobré opakovatelnosti od jedné periody výboje ke druhé. Velkou výhodou rektangulárního zdroje oproti běžně používaným sinusovým zdrojům je generování časově stabilního plazmatu [34]. Porovnání rozdílu v průběhu funkce střídavého proudu získaného sinusovým a rektangulárním zdrojem je zobrazeno na Obrázku 2.4.



**Obrázek 2.4** - Schéma průběhu střídavých proudů. A - sinusový proud, B - rektangulární proud (pravoúhlý). Převzato z [35].

### 2.3.2 Interference

Termín interference zahrnuje účinky způsobené přítomností látek jiných než analyt v původním vzorku nebo přidané neúmyslně během analytického procesu. V práci věnované interferencím je interferent definován jako látka, která při dané koncentraci způsobuje systematickou chybu v analytickém výsledku [36].

Podstatnou výhodou HG je separace analytu od matrice, což umožňuje snížit nebo dokonce eliminovat interferenční vlivy matrice. Nicméně i v technice HG se interference mohou vyskytovat. A to jak ve fázi generování hydridů, tak i při separaci hydridu z kapalně fáze, během jeho následného transportu do atomizátoru i během atomizace. Rozsah interferencí závisí na několika faktorech:

- 1) na typu HG systému;
- 2) na koncentraci redukčního činidla a kyseliny;
- 3) na pořadí mísení činidel;
- 4) na typu použitého atomizátoru.

Některé nespektrální interference mohou nastat v důsledku přítomnosti dalších prvků tvořících těkavé hydridy současně s analytem. Interference v kapalně fázi mohou nastat při tvorbě hydridu v důsledku změn v rychlosti uvolňování hydridu, či kvůli změně v účinnosti generování hydridu. Interference v kapalně fázi může vznikat, jestliže se oxidační stav analytu ve vzorku liší od jeho stavu ve standardech. Dalšími

zdroji interferencí může být přítomnost prvků skupiny VIII – IIB a kyselin používaných pro rozklad vzorků.

V plynné fázi lze interference rozdělit na dvě skupiny:

- 1) *transportní interference* - mohou nastat během přenosu hydridu z generátoru do atomizátoru, což může způsobit zpoždění nebo ztrátu analytu;
- 2) *atomizační interference* - závisí na mechanismu atomizace hydridu a na přenosu analytu v atomizátoru.

V QTA se hydridy atomizují reakcí s vodíkovými radikály a volné atomy analytu zanikají prostřednictvím interakcí s jinými atomy nebo částicemi. Z tohoto důvodu se v atomizátoru mohou objevit dva typy atomizačních interferencí. Prvním typem je *interference způsobená změnou zastoupení vodíkových radikálů*. Tento typ interference nastane, když interferent změní (sníží) zastoupení vodíkových radikálů v radikálovém oblaku. Druhým typem interference je *zánik volných atomů analytu*, ten probíhá, když přítomnost interferentu urychluje zánik volných atomů prostřednictvím reakcí mezi volnými atomy analytu a interferentu v plynné fázi [37].

## 2.4 Optická emisní spektrometrie

Emisní spektrální analýza v oblasti atomových/optických spekter, neboli optická emisní spektrometrie (OES), je metoda zabývající se zkoumáním záření vysílaného excitovanými atomy či ionty prvků. Dodáním energie je analyt převeden do vyššího energetického, tzv. excitovaného stavu. Přejdem zpět na některý z nižších energetických stavů nebo až do základního stavu vysílá analyt záření, jehož spektrum je pro danou látku charakteristické. Z polohy a intenzity čar ve spektru lze určit kvalitativní i kvantitativní informaci o vzorku. V emisní spektrální analýze se využívá čárových spekter atomů prvků. Čárové spektrum je charakteristické pro každý prvek [38].

### 3 Experimentální část

#### 3.1 Použité přístroje

- atomový absorpční spektrometr Varian SpectrAA 30 (Varian, Austrálie)
- multikanálová peristaltická pumpa Ismatec MCP (Ismatec, Švýcarsko)
- zdroj vysokého střídavého napětí s pravoúhlou (rektangulární) modulací (ISAS, Německo)
- zdroj vysokého střídavého napětí se sinusovou modulací (Lifetech, Česká republika)
- hmotnostní průtokoměry (Omega, Engeneering, USA)
- elektrická pícka se zpětnou vazbou AEHT-01 (RMI, Česká republika)
- atomový absorpční spektrometr AAnalyst 800 (Perkin Elmer, USA) s elektrotermickou atomizací
- optický emisní spektrometr BLACK-Comet C (StellarNet Inc., USA)
- hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Agilent 7700x (Agilent, USA)

#### 3.2 Použité chemikálie

- deionizovaná voda získaná ze zařízení Watrex Ultrapur (Watrex, USA)
- kyselina dusičná 65% HNO<sub>3</sub> p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- kyselina chlorovodíková 37% HCl p.a. (Merck, Německo)
- kyselina fluorovodíková 38% HF p.a. (Spolchemie, Česká republika)
- tetrahydridoboritan sodný NaBH<sub>4</sub>, tabletovaný po 1g (Sigma Aldrich, Německo)
- standardní roztok cínu Sn pro AAS 1000 mg L<sup>-1</sup> ± 4 mg L<sup>-1</sup> (Sigma Aldrich, Německo)
- standardní roztok arsenu As (III) 1000 mg L<sup>-1</sup> (Fluka, Německo)
- standardní roztok antimonu Sb (III) pro AAS 1000 mg L<sup>-1</sup> (Fluka, Německo)
- standardní roztok selenu Se (IV) 1000 mg L<sup>-1</sup> (Fluka, Německo)
- standardní roztok rtuti Hg (II) (Merck, Německo)
- standardní roztok bismutu Bi (III) (Sigma Aldrich Německo)
- hydroxid draselný KOH p.a. (Lach-Ner, Česká republika) - šupinky

- argon 99,996 % (SIAD, Česká republika)
- helium 99,998 % (SIAD, Česká republika)
- dusík 99,99 % (SIAD, Česká republika)
- kyslík 99,5 % (SIAD, Česká republika)
- hydroxid sodný NaOH pecky p.a. (Penta, Česká republika)
- hydroxid sodný NaOH pecky p.a., staré balení (Lachema, Česká republika)
- hydroxid sodný NaOH kuličky (perličky) p.a. (Lach-Ner, Česká republika)
- reálný vzorek – Clever mandarinkový kompot (dílky ve sladkém nálevu) v plechovce (Billa spol. s.r.o., Česká republika)

### 3.3 Pracovní roztoky a jejich příprava

Jako redukční činidlo pro generování hydridu cínu sloužil 1,5% roztok  $\text{NaBH}_4$  stabilizovaný v 0,4% roztoku hydroxidu draselného (Lach-Ner, Česká republika). Připravený roztok tetrahydridoboritanu sodného byl zfiltrován přes nylonový membránový filtr (Whatman) o porozitě  $0,45 \mu\text{m}$  a uchováván v mrazáku.

Kyselina chlorovodíková, použitá při generování hydridu cínu jako slepý pokus a pro ředění roztoků standardů, o koncentraci  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  byla připravena ředěním 37%  $\text{HCl}$ , p.a. (Merck, Německo) deionizovanou vodou.

Pro loužení atomizátorů ve výluhových experimentech i k jejich případnému čištění byla použita směs koncentrovaných kyselin fluorovodíkové 38% p.a. (Spolchemie, Česká republika) a dusičné 65% p.a. (Lach-Ner, Česká republika) naředěné v poměru 3:7.

### 3.4 Standardní roztoky a jejich příprava

Pro měření byly použity pracovní standardní roztoky cínu o požadované koncentraci připravené ze standardního roztoku cínu o koncentraci  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  (Sigma Aldrich, Německo) roztokem  $\text{HCl}$  o koncentraci  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . Pracovní standardní roztoky cínu byly připravovány čerstvé před každým měřením.

Pro interferenční studie byly připraveny pracovní standardní roztoky ze standardů o koncentraci  $1000 \text{ mg L}^{-1}$  As (III), Sb (III), Se (IV) (Fluka, Německo), Hg (II) (Merck, Německo) a Bi (III) (Sigma Aldrich, Německo) naředěním na požadovanou koncentraci  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$   $\text{HCl}$ .

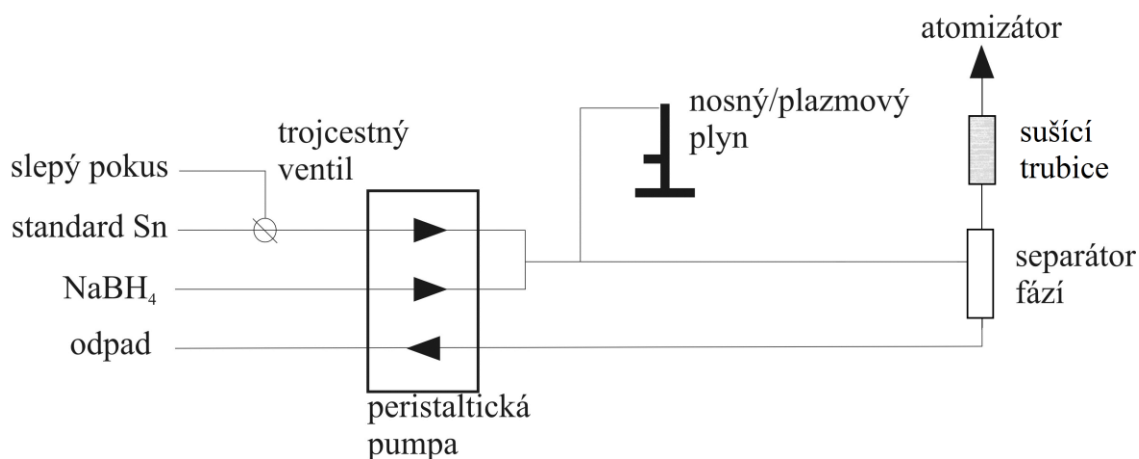


### 3.5 Použitá aparatura

Použitá aparatura, jejíž schéma je uvedeno na Obrázku 3.1, je stejná jako aparatura používaná v předchozí bakalářské práci Lindy Hemidi [39] zaměřené rovněž na cín jako analyt. Z této bakalářské práce byly také převzaty optimální podmínky pro generování  $\text{SnH}_4$ . Optimální experimentální podmínky jsou uvedeny v Tabulce 3.1.

Roztoky potřebné pro generování  $\text{SnH}_4$  (standard cínu, kyselina chlorovodíková, tetrahydridoboritan sodný) byly nasávány pomocí multikanálové peristaltické pumpy (Ismatec, Švýcarsko) průtoky uvedenými v Tabulce 3.1 do separátoru fází (GLS) s nuceným odtahem a vnitřním objemem přibližně 3 mL. V GLS docházelo k oddělení plynné fáze od kapalně. Plynná fáze byla z GLS nesena pomocí nosného/plazmového plynu do atomizátoru. Pokud není uvedeno jinak, byl jako nosný/plazmový plyn použit argon. Průtok nosného plynu byl regulován hmotnostním průtokoměrem (Omega, Engineering, USA).

Pokud není uvedeno jinak, byla mezi GLS a vstup do atomizátoru umístěna polypropylenová (PP) trubice o délce 10 cm a vnitřním průměru 1,5 cm, naplněná pečkami NaOH (Penta, Česká republika) k odstranění vlhkosti a případných kapiček kogenerovaných v generátoru hydridů. Tato PP trubice naplněná pečkami NaOH je dále označována jako sušicí trubice.



**Obrázek 3.1** - Schéma aparatury, převzato a upraveno z [39].

**Tabulka 3.1** - Průtoky jednotlivých roztoků používaných pro generování SnH<sub>4</sub>

roztok	průtok (mL min <sup>-1</sup> )
HCl	3,6
Standard Sn	3,6
NaBH <sub>4</sub>	1,0
odpad	6,0

### 3.5.1 Atomizace

V rámci této diplomové práce bylo pro atomizaci hydridu cínu použito několik typů atomizátorů. Pro ověření funkčnosti systému a pro porovnání výsledků dosažených dříve byl použit externě vyhřívaný křemenný multiatomizátor (MMQTA) ve tvaru písmene T. Pro experimenty s cínem byly postupně použity tři různé konstrukce DBD atomizátorů v planárním uspořádání a dva typy napájecích zdrojů. Rozdíl mezi těmito konstrukcemi DBD atomizátorů byl ve způsobů připojení elektrod a jejich tvaru. Všechny tři konstrukce DBD atomizátorů i jejich zdrojů jsou popsány níže.

#### 3.5.1.1 Externě vyhřívaný křemenný multiatomizátor (MMQTA)

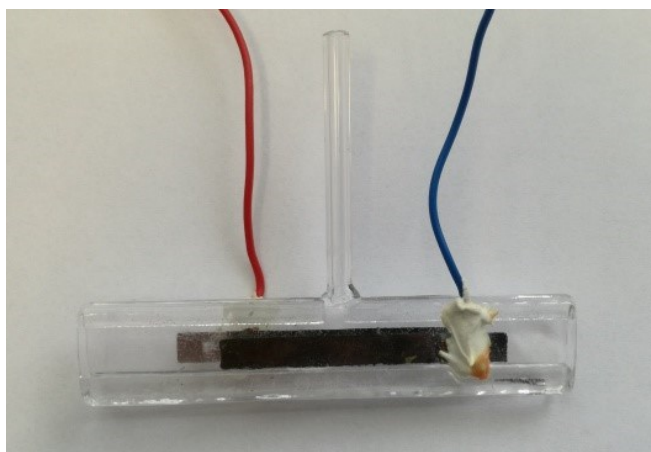
Horizontální rameno MMQTA bylo vyhříváno na 900 °C. Pro tento ohřev byla použita elektrická pírka se zpětnou vazbou (RMI, Česká republika). Horizontální rameno o délce 16 cm se skládá z vnitřní optické trubice a vnější trubice. Po celé délce optické trubice je umístěno 14 malých otvorů o průměru 0,2 - 0,6 mm. Do prostoru mezi optickou trubicí a vnější trubicí byl přiváděn kyslík o průtoku 10 mL min<sup>-1</sup>, není-li uvedeno jinak. Přívodní rameno o délce 10 cm sloužilo pro přívod plynné fáze z GLS do optického trubice atomizátoru. Schéma tohoto atomizátoru je zobrazeno v kapitole 2.3.1. (Obrázek 2.2).

V případě poklesu citlivosti byl atomizátor čištěn směsí koncentrovaných kyselin HNO<sub>3</sub> a HF (7:3) po dobu 10 minut a následně vypláchnut několikrát deionizovanou vodou.

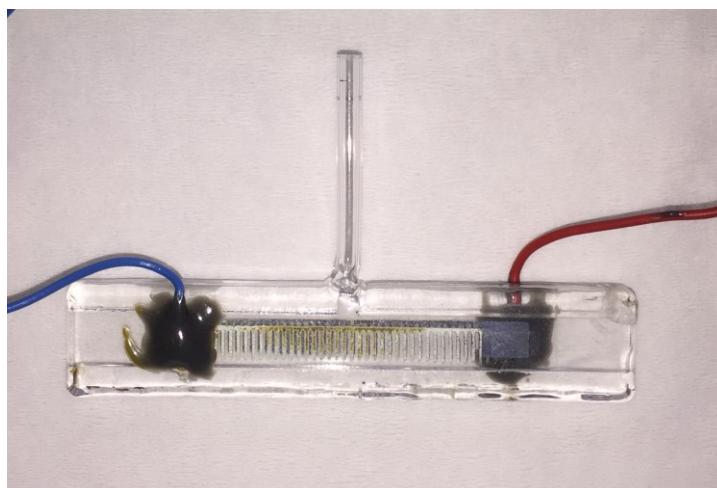
### 3.5.1.2 DBD Atomizátory

DBD atomizátor používaný jako referenční (dále v textu nazývaný jako REF) byl vyroben firmou Lifetech (Brno, Česká republika). Tato konstrukce DBD atomizátoru byla použita v dřívějších pracích [19, 30, 32, 34, 39–41]. Tento typ DBD atomizátoru je tvořen dvěma měděnými elektrodami (50 mm dlouhé, 5 mm široké, o tloušťce 0,15 mm) nalepenými na střední část křemenného těla. Povrch elektrod je z vnějšku pokryt izolační vrstvou z epoxidové pryskyřice k zabránění vzniku parazitního povrchového výboje. Křemenný DBD atomizátor je umístěn v nosném rámečku z polyvinylchloridu, který chrání DBD atomizátor před mechanickým poškozením a usnadňuje umístění atomizátoru do optické osy spektrometru. Na spodní části nosného rámečku je umístěn ventilátor, běžně používaný pro chlazení počítačů, jehož účelem je chlazení DBD atomizátoru vzduchem [32]. Pro tento typ DBD atomizátoru byla jako zdroj použita sestava generátoru frekvence se sinusovou modulací (28,5 kHz) a vysokonapěťového transformátoru (Lifetech, Česká republika). Tato sestava zdroje je dále označována jako SIN.

Další dva typy atomizátorů jsou konstruovány s použitím stejného typu křemenného těla jako referenční DBD atomizátor (REF). V tomto případě jsou ale elektrody na vnější povrch stěn nanášeny naprašováním. Na křemenné tělo je naprášena vrstva chromu o tloušťce 20 nm, přes kterou je naprášena vrstva mědi o tloušťce 200 nm. První typ DBD s naprašovanými elektrodami (Obrázek 3.2) je realizován dvěma kompaktními elektrodami obdélníkového tvaru o rozměrech 5x50 mm (dále označován jako CC, z angl. compact-compact). Druhý typ (Obrázek 3.3) je realizován elektrodami ve tvaru mřížky s půdorysem 5x50 mm (dále označován jako GG, z angl. grid-grid). Plocha elektrody GG je poloviční než v případě elektrody typu CC. Plocha elektrody u atomizátoru CC a REF je stejná.



**Obrázek 3.2** - Fotografie DBD atomizátoru s naprašovanými kompaktními elektrodami (CC), převzato z [42].



**Obrázek 3.3** - Fotografie DBD atomizátoru s naprašovanými mřížkovými elektrodami (GG).

Pro DBD atomizátory konstrukce elektrod CC i GG byly testovány dva zdroje střídavého vysokého napětí, oba s frekvencí 28,5 kHz. Tyto dva zdroje napětí se lišily tvarem budící funkce. Jednalo se o sinusový zdroj (SIN) sestávající z generátoru frekvence se sinusovou modulací (28,5 kHz) a vysokonapětového transformátoru (Lifetech, Česká republika). Stejný zdroj byl použit i pro REF DBD atomizátor. Druhý zdroj měl rektangulární modulaci napětí (RECT). Byly použity dva vzájemně propojené rektangulární generátory, každý s maximálním napětím 3,5 kV a nízkou dobou náběhu, vyrobené v Leibniz Institut für Analytische Wissenschaften – ISAS (Německo). Bližší popis RECT je uveden v [34].

Průběh budící funkce obou zdrojů je zobrazen na Obrázku 2.4 v kapitole 2.3.1.4.

## 3.6 Pracovní postup

### 3.6.1 Generování SnH<sub>4</sub>

Připravený vzorek byl společně s roztokem tetrahydridoboritanu sodného čerpán peristaltickou pumpou průtokem uvedeným v Tabulce 3.1 do soustavy teflonových (PTFE) hadiček o vnitřním průměru 1 mm. V prvním T-spoji došlo ke smíšení roztoku redukčního činidla a standardu, ve druhém T-spoji k přimíchání nosného plynu (Obrázek 3.1). Dále byla směs vedena do GLS. Zde byl vytvořený hydrid cínu SnH<sub>4</sub> oddělen od kapalné fáze a veden přes sušící trubici do atomizátoru. Měření AAS byla prováděna v režimu on-line atomizace. Signál byl zaznamenáván po dobu 90 s. Čas čerpání standardního roztoku cínu (vzorku) byl 30 s a následně byl po dobu 60 s čerpán slepý pokus (HCl o koncentraci 0,1 mol L<sup>-1</sup>). Přepínání mezi standardním roztokem cínu a slepým pokusem bylo realizováno třicestným ventilem s manuálním ovládáním (Obrázek 3.1). Všechny výsledky byly naměřeny na spektrometru Varian SpectrAA 30 s parametry měření uvedenými v Tabulce 3.2.

**Tabulka 3.2** - Parametry měření na spektrometru Varian SpectrAA 30, převzato z [39].

<b>parametr</b>	<b>hodnota</b>
<b>Zdroj záření</b>	Sn výbojka s dutou katodou (Varian, Austrálie)
<b>Napájecí proud</b>	10,0 mA
<b>Vlnová délka</b>	286,3 nm
<b>Šířka štěrbin</b>	0,5 nm
<b>Režim měření</b>	plocha píku
<b>Doba měření</b>	90 s

### 3.6.2 Výluhové experimenty

Za účelem zjištění frakce cínu usazené po proběhlé atomizaci stannanu v jednotlivých atomizátorech byly provedeny výluhové experimenty. Atomizátor byl nejprve dvakrát vyčištěn vyloužením kyselinou (HF:HNO<sub>3</sub> 3:7) po dobu 10 minut. Následně byla provedena měření se standardem cínu. Objem standardu cínu prošlý atomizátorem pro každou sérii měření byl přibližně 60 mL. Po ukončení série experimentů byl atomizátor znovu vyloužen. Výluh z atomizátoru byl naředěn deionizovanou vodou na požadovaný objem. Druhy atomizátorů a atomizační podmínky, pro které byly výluhové experimenty provedeny, jsou společně s přípravou roztoků jednotlivých výluhů uvedeny v Tabulce 3.3. V naředěném výluhu byl pro každý atomizátor stanoven obsah cínu atomovou absorpční spektrometrií s elektrotermickou atomizací (GF-AAS) na přístroji AAnalyst 800 (Perkin Elmer, USA). Parametry měření na přístroji AAnalyst 800 jsou uvedeny v Tabulce 3.4. Teplotní program, který byl pro toto měření použit, je uveden v Tabulce 3.5. Parametry měření a teplotní program byly převzaty z [43].

**Tabulka 3.3** - Ředění výluhů z jednotlivých atomizátorů.

atomizátor	použitý zdroj	sušení	koncentrace standardu Sn (ng mL <sup>-1</sup> )	objem výluhu (mL)	výsledný objem roztoku výluhu po naředění (mL)
REF	SIN	ANO	100	4	45
REF	SIN	NE	100	4	45
GG	RECT	ANO	100	4	45
GG	SIN	ANO	100	4	45
CC	RECT	ANO	100	4	45
CC	SIN	ANO	100	4	45
MMQTA	900 °C	NE	20	21	100

**Tabulka 3.4** - Parametry měření na přístroji AAnalyst 800 (Perkin Elmer).

<b>parametr</b>	<b>hodnota</b>
<b>Zdroj záření</b>	bezelektrodová výbojka (EDL) pro Sn (Perkin Elmer, USA)
<b>Napájecí proud</b>	320 mA
<b>Vlnová délka</b>	286,3 nm
<b>Šířka štěrbin</b>	0,7 nm
<b>Režim měření</b>	plocha píku

**Tabulka 3.5** - Teplotní program pro stanovení cínu pomocí GF-AAS

<b>krok</b>	<b>konečná teplota (°C)</b>	<b>doba nárůstu (s)</b>	<b>doba setrvání (s)</b>	<b>průtok Ar</b>
<b>1. sušení</b>	110	1	30	ANO
<b>2. sušení</b>	130	15	30	ANO
<b>3. pyrolýza</b>	1400	30	20	ANO
<b>4. atomizace</b>	2250	0	5	NE
<b>5. čištění</b>	2450	1	3	ANO

### 3.6.3 Optická emisní spektrometrie

Pro měření optických emisních spekter byl použit miniaturní optický emisní spektrometr, model BLACK-Comet C (StellarNet Inc., USA) osazený konkávní mřížkou pokrývající spektrální rozsah 183-850 nm. Záření z výboje DBD atomizátoru bylo do spektrometru vedeno pomocí optického vlákna s vnitřním průměrem 1  $\mu\text{m}$  (F1000-UVVIS-SR-1). Měření byla provedena jak pro GG uspořádání DBD atomizátoru. Pro tento typ atomizátoru bylo provedeno měření kdy bylo optické vlákno spektrometru umístěno do podélné osy optického ramene atomizátoru. Dále bylo provedeno měření, kdy bylo optické vlákno spektrometru umístěno kolmo na podélnou osu optického ramene atomizátoru, tj. skrz mřížku elektrody.

### 3.6.4 Interference

Interferenční vlivy prvků As, Se, Sb, Bi a Hg byly zkoumány ve dvou typech atomizátorů: MMQTA a DBD (v uspořádání CC-RECT).

Pro interferenční studie v MMQTA byl pro každý interferent (As, Sb, Se, Hg, Bi) připraven pracovní standardní roztok obsahující vždy 20  $\text{ng mL}^{-1}$  Sn

a 1000 mg L<sup>-1</sup> daného interferentu v prostředí 0,1 mol L<sup>-1</sup> kyseliny chlorovodíkové. Takto připravené standardní roztoky, obsahující cín a jeden z interferentů, byly měřeny metodou HG-MMQTA-AAS pracovním postupem popsáným v kapitole 3.6.1.

Pro studium interferencí v DBD atomizátoru, konkrétněji pro uspořádání CC konfigurace DBD atomizátoru s rektangulárním zdrojem a s použitím sušidla, byl pro každý interferent (As, Sb, Se, Hg, Bi) připraven pracovní standardní roztok obsahující vždy 100 ng mL<sup>-1</sup> Sn a 1000 mg L<sup>-1</sup> daného interferentu v prostředí 0,1 mol L<sup>-1</sup> kyseliny chlorovodíkové. Připravené standardní roztoky byly následně proměřeny metodou HG-BDB-AAS pracovním postupem popsáným v kapitole 3.6.1. Vzhledem k nalezeným interferenčním vlivům prvků arsenu a antimonu v tomto uspořádání byly připraveny další standardní pracovní roztoky obsahující vždy 100 ng mL<sup>-1</sup> Sn a 0;10;100;1000 ng mL<sup>-1</sup> interferentu arsenu nebo antimonu v prostředí 0,1 mol L<sup>-1</sup> kyseliny chlorovodíkové. Takto připravené roztoky obsahující různé koncentrace interferentu byly následně opět proměřeny metodou HG-DBD-AAS.

### 3.6.5 Analýza reálných vzorků

Reálný vzorek reprezentuje nálev z mandarinkového kompotu Clever v plechovce (Billa spol. s.r.o., Česká republika). Nálev byl pro následná stanovení 500krát naředěn 0,1 mol L<sup>-1</sup> HCl. Takto připravený roztok reálného vzorku byl následně stanoven metodou HG-DBD-AAS pracovním postupem popsáným v kapitole 3.6.1 s uspořádáním atomizátoru CC-RECT se sušením při průtoku Ar 120 mL min<sup>-1</sup> a hodnotě napětí 7 kV. Obsah cínu v tomto reálném vzorku byl stanoven rovněž AAS s elektrotermickou atomizací (GF-AAS) a hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Instrumentace a podmínky měření pro GF-AAS byly stejné jako v kapitole 3.6.2 (Tabulky 3.4 a 3.5). Podmínky měření na ICP-MS byly následující: výkon plazmatu 1 600 W, průtok Ar do zmlžovače 600 mL min<sup>-1</sup>, průtok Ar jako ředicího plynu 550 mL min<sup>-1</sup>. Signál cínu byl monitorován na hmotě 118 (<sup>118</sup>Sn) bez použití kolizně-reakční cely. Jako vnitřní standard byl použit roztok Rh o koncentraci 10 ng mL<sup>-1</sup>. Jeho signál byl monitorován na hmotě (<sup>103</sup>Rh).



### **3.7 Zpracování dat**

Hodnoty naměřené pomocí spektrometru Varian SpectrAA 30 byly zaznamenány a zobrazeny pomocí softwaru SpectrAA 300/400, verze 01.30.203 (Varian, Austrálie). Získané hodnoty plochy píků pro jednotlivá měření byly manuálně přepsány do programu Microsoft Excel 2007, kde byly vyhodnoceny.

Výsledné hodnoty jsou uvedeny jako aritmetický průměr nejméně pěti opakovaných měření pro roztok standardu cínu, slepého pokusu i reálných vzorků. Výsledné hodnoty jsou uvedeny s nejistotou vyjádřenou ve formě směrodatné odchylky (SD). Jako analytická veličina byla vždy použita plocha píku.

Měření provedená na přístroji Aanalyst 800 (Perkin Elmer, USA) v rámci výluhových experimentů byla vyhodnocena pomocí softwaru AA winlab 32 ver. 6.5 (Perkin Elmer instruments LLC, USA).

Měření na ICP-MS přístroji Agilent 7700x byla vyhodnocena s využitím softwaru Mass Hunter Workstation software, verze B.01.01 (Agilent, USA).

Emisní spektra byla zaznamenána pomocí softwaru SpectraWiz 5.33 (StellarNet Inc., USA), poté byla převedena do programu Microsoft Excel 2007, kde byly vytvořeny obrázky grafů použitých v kapitole 4.4.

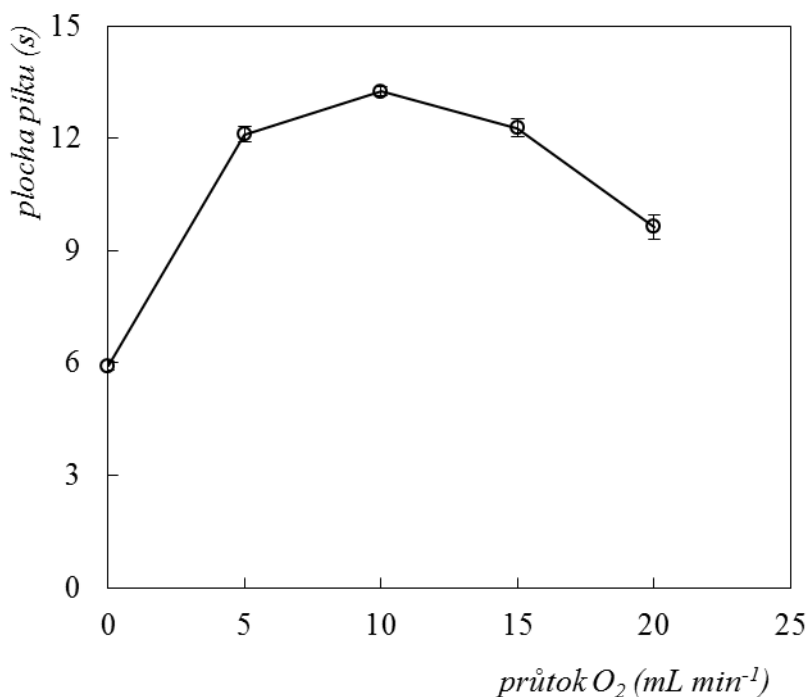
## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Měření v MMQTA

V rámci této diplomové práce byl MMQTA použit jako srovnávací atomizátor.

#### 4.1.1 Optimalizace MMQTA

Podmínky generování a atomizace  $\text{SnH}_4$  v MMQTA byly optimalizovány v práci [39]. V rámci této diplomové práce byla pro MMQTA optimalizována pouze hodnota průtoku kyslíku, výsledky této optimalizace jsou uvedeny v grafu na Obrázku 4.1. Optimální rychlost průtoku kyslíku do MMQTA leží mezi 5 až 15  $\text{mL min}^{-1} \text{O}_2$ . Jako optimální pro následná měření byla zvolena průtoková rychlost 10  $\text{mL min}^{-1} \text{O}_2$ . Pokud není do MMQTA dodáván žádný kyslík, je signál potlačen o více než 50 %. Ostatní parametry pro měření byly převzaty z [39].



**Obrázek 4.1** - Závislost plochy píku na průtoku kyslíku do MMQTA.

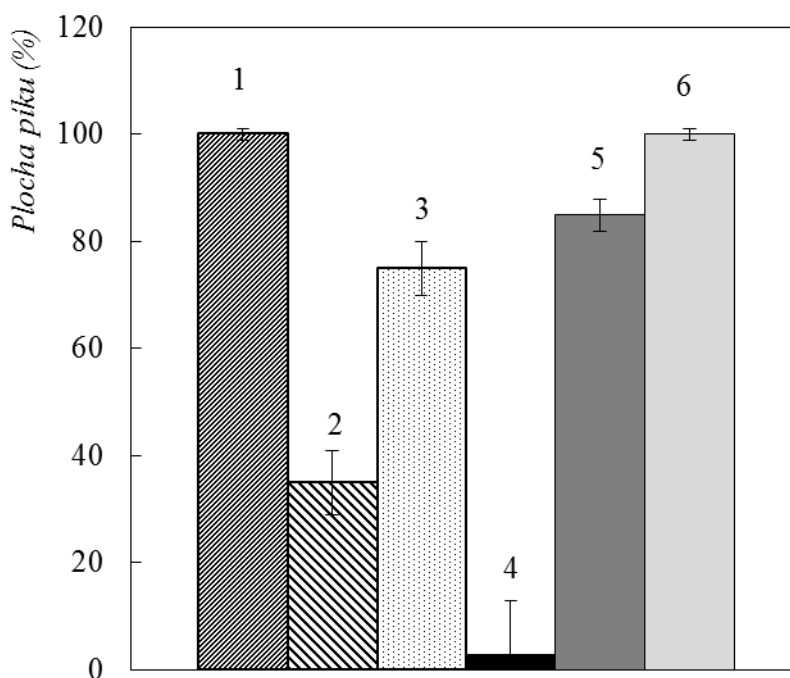
(standard cínu 20  $\text{ng mL}^{-1}$ , průtok Ar 90  $\text{mL min}^{-1}$ , teplota atomizace 950  $^\circ\text{C}$ )

#### 4.1.2 Optimalizace použitého druhu náplně sušicí trubice

Použití sušicí trubice k zabránění vniknutí aerosolu a kapiček do atomizátoru není pro on-line spojení hydridového generátoru s MMQTA obvyklé, neboť se očekává, že vysoká teplota atomizátoru (kolem 900 °C) si s malým množstvím vodních kapek vznikajících v GLS a vstupujících náhodně do jeho optického ramena snadno poradí. Kapičky se odpaří bez jakéhokoliv vlivu na signál analytu. Oproti tomu DBD atomizátor pracující při teplotě mírně vyšší, než je okolní teplota, je k přítomnosti aerosolu velmi citlivý. Každá kapka může způsobit nestabilitu plazmatu, což má za následek zhoršení citlivosti a opakovatelnosti měření. Autoři práce [40] například uvádějí, že při použití sušicí trubice naplněné perličkami hydroxidu sodného zapojené za výstup z GLS pro měření arsenu metodou HG-DBD-AAS dochází ke zlepšení citlivosti o 25 %.

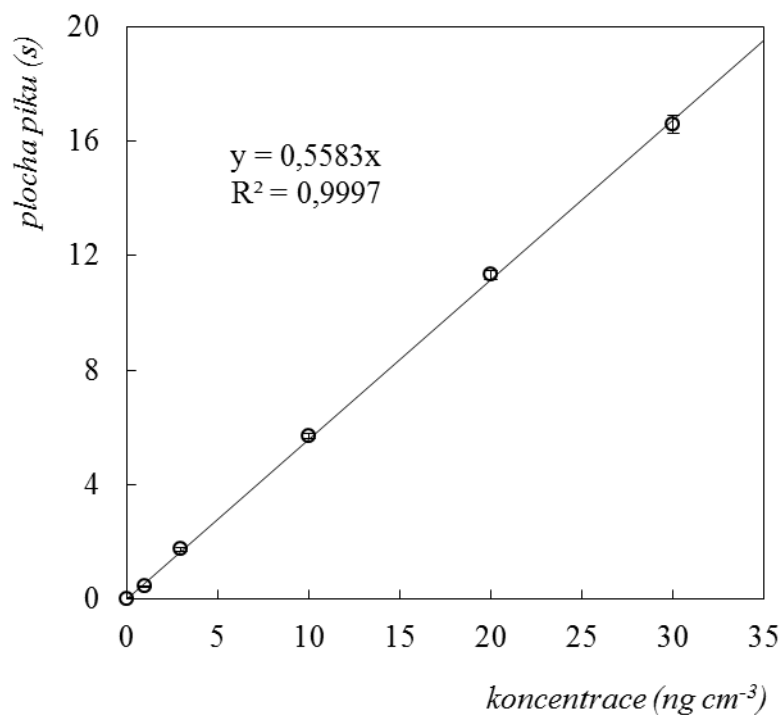
Pro jednoduchost byly v této práci zkoumány různé druhy náplní sušicí trubice (Obrázek 4.2) a vliv zařazení sušicí trubice s různými náplněmi na signál cínu nejprve v MMQTA. Výsledky tohoto experimentu jsou uvedeny v grafu na Obrázku 4.2. Nejprve byl zkoumán vliv použitého druhu náplně. Jako náplň sušicí trubice byl porovnán hydroxid draselný a hydroxid sodný. S použitím sušicí trubice naplněné hydroxidem draselným (ať už ve varu pecek či šupinek) nebylo pro cín dosaženo tak vysokých signálů jako s použitím sušicí trubice naplněné hydroxidem sodným. Dále byl zkoumán vliv velikosti částic hydroxidu sodného v sušicí trubici na signál cínu. Čím menší částice hydroxidu sodného byly k naplnění sušicí trubice použity, tím větší byla sorpce cínu v sušicí trubici a docházelo k jeho ztrátám (Obrázek 4.2). Posledním zkoumaným faktorem ovlivňující velikost signálu cínu bylo stáří hydroxidu sodného. Bylo porovnáno použití nově zakoupených pecek hydroxidu sodného (Penta, Česká republika) s peckami (Lachema, Česká republika) uloženými několik let ve skladu laboratoře. Použité staré pecky hydroxidu sodného byly viditelně pokryty vrstvou uhličitanu, která má pravděpodobně na signál cínu negativní vliv. Nejlepších výsledků v tomto experimentu bylo tedy dosaženo při použití sušicí trubice naplněné novými peckami hydroxidu sodného (NaOH pecky p.a. (Penta, Česká republika)). Při použití sušicí trubice s touto náplní bylo dosaženo signálu srovnatelného se signálem bez použití sušicí trubice, což jednak dokazuje robustnost MMQTA a jeho odolnost vůči kogerovanému aerosolu, na druhou stranu to také dokazuje, že v sušicí trubici s peckami

hydroxidu sodného nedochází ke ztrátám hydridu cínu.

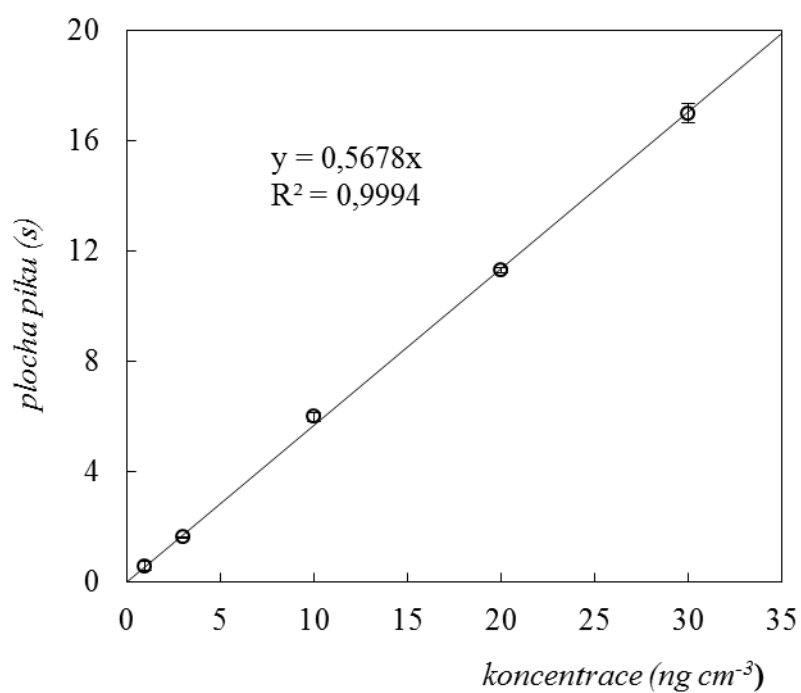


**Obrázek 4.2** - Grafické znázornění vlivu použitého druhu sušidla na výsledky měření v MMQTA, standard cínu  $20 \text{ ng mL}^{-1}$ , průtok Ar  $90 \text{ mL min}^{-1}$ , atomizační teplota  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ . (1 - bez sušidla, 2 - kuličky NaOH, 3 - pecky KOH, 4 - šupinky KOH, 5 - staré pecky NaOH, 6 - nové pecky NaOH).

Jako optimální náplň sušící trubice byly zvoleny pecky hydroxidu sodného. Pro důkladnější ověření, že v použité sušící trubici nedochází ke ztrátám stannanu, byla naměřena kalibrační závislost s použitím (Obrázek 4.3) a bez použití sušící trubice (Obrázek 4.4). Obě kalibrační závislosti byly měřeny za optimálních experimentálních podmínek pro atomizaci  $\text{SnH}_4$  v MMQTA s použitím standardního roztoku cínu o koncentracích mezi  $1$  až  $30 \text{ ng mL}^{-1}$  Sn. Nebyl pozorován žádný významný rozdíl ve výsledcích získaných s použitím sušící trubice a bez jejího použití. To potvrzuje, že v sušící trubici nedochází ke ztrátám stannanu záchytem. Zařazení sušící trubice sice nemá signifikantní vliv na signál cínu v MMQTA, avšak v případě DBD atomizátoru má její přítomnost výrazný pozitivní vliv na signál cínu, jak je blíže diskutováno v kapitole 4.2.



**Obrázek 4.3** - Kalibrační závislost naměřená v MMQTA při použití sušící trubice.  
(průtok Ar 90 mL min<sup>-1</sup>, atomizační teplota 900 °C)



**Obrázek 4.4** - Kalibrační závislost naměřená v MMQTA bez použití sušící trubice.  
(průtok Ar 90 mL min<sup>-1</sup>, atomizační teplota 900 °C)

## 4.2 Měření v DBD atomizátorech

### 4.2.1 Optimalizace hodnoty vysokého napětí a průtoku Ar

Pro REF a CC atomizátory byly provedeny optimalizace základních parametrů, tedy optimalizace hodnoty vysokého napětí vloženého na elektrody pro oba typy napájecích zdrojů, byl studován vliv sušidla na signál cínu a optimalizován průtok Ar jako plazmového plynu. Pro CC byly provedeny optimalizace za použití obou zdrojů napětí SIN i RECT, současně byl studován i vliv přítomnosti sušicí trubice na signál cínu v kombinaci se SIN zdrojem. V případě RECT zdroje musela být sušicí trubice zařazena, neboť v její nepřítomnosti nebylo možné plazma zažehnout. Konstrukci REF atomizátoru s lepenými elektrodami nebylo možné spojit s rektangulárním zdrojem, neboť jeho maximální hodnota vysokého napětí (7 kV) nebyla dostatečná k zažehnutí plazmatu.

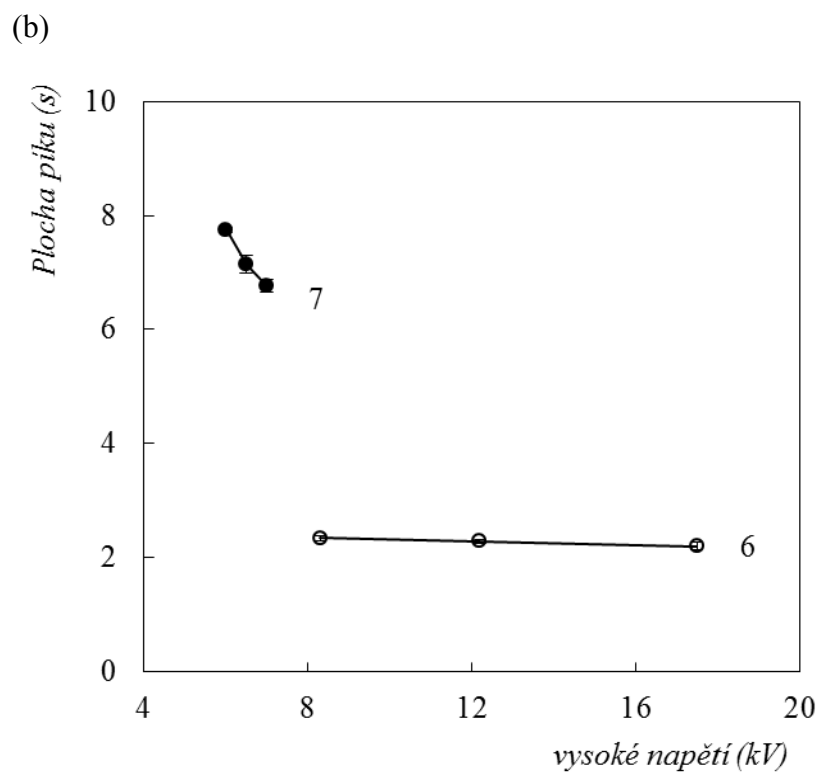
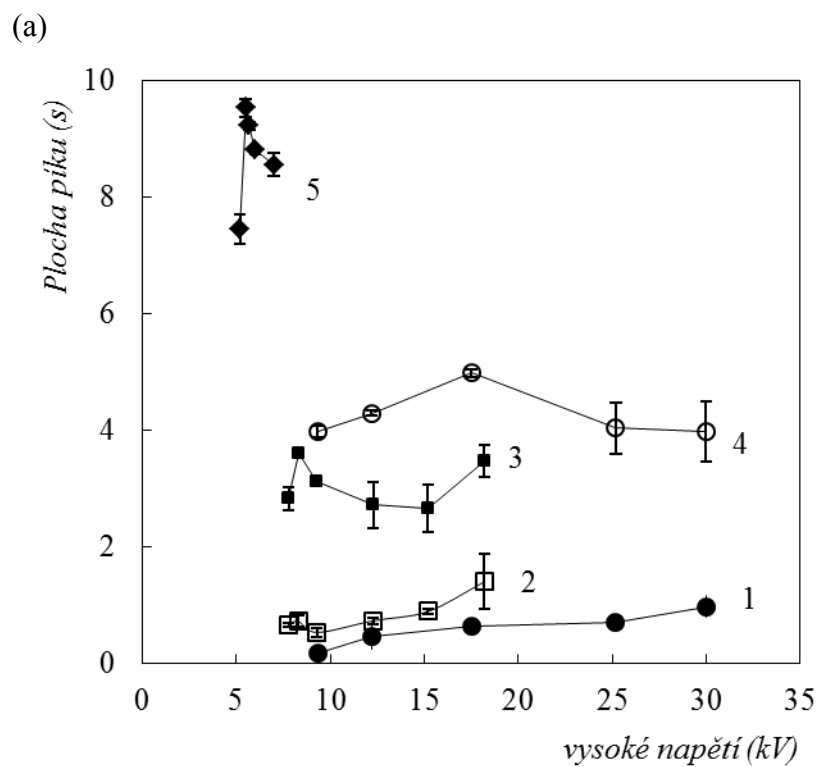
Vliv těchto tří parametrů, tj. konstrukce napájecího zdroje vysokého napětí, konstrukce DBD elektrod a přítomnosti/nepřítomnosti sušidla na signál cínu, je zobrazen pro všechna možná experimentální uspořádání v grafu na Obrázku 4.5.a. Některé kombinace napájecího zdroje a konstrukce DBD atomizátoru nebylo možné studovat, jak je diskutováno výše. Při všech experimentech byl jako plyn použit argon s průtokem  $120 \text{ mL min}^{-1}$ . Nejnižších signálů bylo dosaženo se sinusovým zdrojem bez použití sušicí trubice. Jak je patrné z Obrázku 4.5.a. (křivky 1 a 2), s použitím SIN zdroje a bez zařazení sušicí trubice je dosahováno podobných intenzit signálů i obdobného průběhu závislosti signálu cínu na vloženém napětí bez ohledu na konstrukci elektrod DBD, tj. nezáleží na tom, zda jsou elektrody lepené (REF) či naprašované (CC). Vložení sušicí trubice pro jinak stejné experimentální uspořádání vede k 3 až 4násobnému zvýšení signálu, jak je patrné z křivek 3 a 4 na Obrázku 4.5.a. Tyto výsledky jednoznačně prokazují významný pozitivní vliv zařazení sušidla před DBD atomizátor v případě stanovení cínu technikou HG-DBD-AAS. Důvodem je odstranění kapiček generovaného aerosolu a vodní páry. Vůbec nejvyšších signálů cínu bylo dosaženo pro uspořádání CC-RECT v přítomnosti sušidla, jak je patrné z křivky 5 na Obrázku 4.5.a. V tomto uspořádání byl získán nejvyšší signál při hodnotě vysokého napětí 5,5 kV; při této hodnotě však bylo plazma nestabilní a pro další měření byla proto zvolena hodnota vysokého napětí 7 kV. Uspořádání CC-RECT se sušidlem

za optimálních podmínek poskytuje přibližně 2,5krát vyšší signál než experimentální uspořádání CC-SIN se sušidlem. Z provedených experimentů je zřejmé, že jak přítomnost sušidla, tak použití rektangulárního zdroje, jsou parametry, které významně zvyšují signál cínu, zatímco způsob uchycení elektrod lepením nebo naprašováním nemá na signál cínu výrazný vliv. Použití DBD atomizátorů s naprašovanými elektrodami je přesto výhodnější, neboť tato konstrukce je kompatibilní s rektangulárním zdrojem z důvodů uvedených výše. Pečlivou optimalizací techniky HG-DBD-AAS se v této práci podařilo zvýšit signál cínu 8krát, pokud porovnáme signály v původním uspořádání REF-SIN bez sušidla a v nejlepším uspořádání CC-RECT se sušidlem.

Vzhledem k plánovaným měřením s detekcí OES (viz kapitola 3.6.3 a 4.6) byla provedena také optimalizace hodnoty vysokého napětí pro DBD s naprašovanými elektrodami ve tvaru mřížky (GG) s použitím sinusového a rektangulárního zdroje, vždy s použitím sušidla. Průběh obou závislostí ukazuje Obrázek 4.5.b. Průběh obou závislostí pro GG atomizátor se podobá tomu pozorovanému pro CC atomizátor za jinak stejných podmínek, což je jasně vidět z porovnání křivek 3 a 6 (CC a GG atomizátory ve spojení se sušidlem a SIN zdrojem) či 5 a 7 (CC a GG atomizátory ve spojení se sušidlem a RECT zdrojem). Optimální hodnota vysokého napětí pro RECT zdroj s GG atomizátorem byla zvolena 7 kV ze stejných důvodů uvedených výše pro CC. Signály získané pro GG byly srovnatelné se signály získanými pro CC, co se týče plochy píku signálu. Ze srovnatelnosti signálů lze usuzovat, že děje probíhající v CC a GG jsou obdobné.

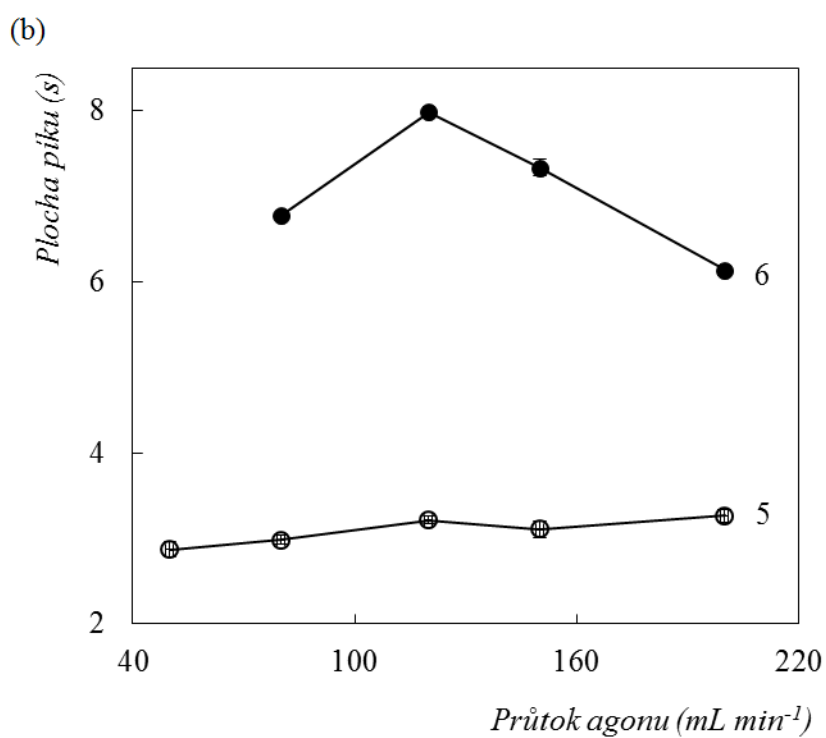
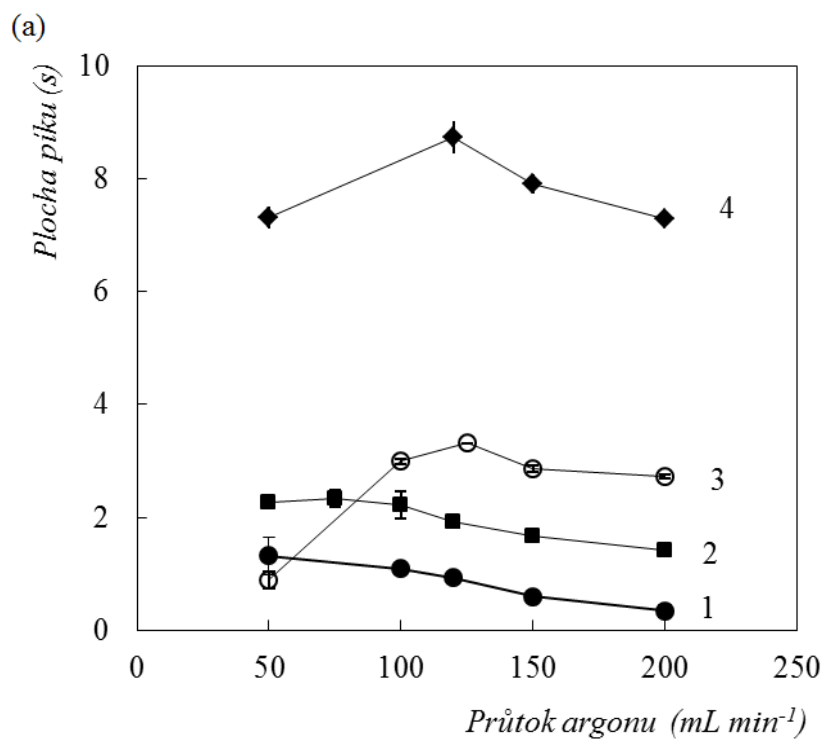
Výsledky optimalizace průtoku Ar pro jednotlivá uspořádání DBD atomizátorů jsou zobrazeny v grafech na Obrázku 4.6.a. a 4.6.b. Vliv průtoku argonu na signál cínu byl studován v rozsahu od 50 do 200 mL min<sup>-1</sup> Ar. Ze získaných výsledků je zřetelné, že optimální průtok pro všechna uspořádání DBD atomizátorů je 120 mL min<sup>-1</sup> Ar. Tato hodnota průtoku argonu byla použita pro všechna měření. Důvodem, proč je pro jednotlivá uspořádání DBD atomizátorů optimální stejná hodnota průtoku argonu, je to, že rozměry a vnitřní objem DBD, které ovlivňují dobu setrvání volných atomů cínu v pozorovaném objemu, byly vždy stejné bez ohledu na experimentální uspořádání.

Optimální hodnoty pro jednotlivá uspořádání DBD atomizátorů uvádí Tabulka 4.1.



**Obrázek 4.5** - Optimalizace výkonu v uspořádáních DBD atomizátorů a) REF a CC; b) v GG atomizátoru. (1 - REF-SIN bez sušení, 2 - CC-SIN bez sušení, 3 - CC-SIN se sušením, 4 - REF-SIN se sušením, 5 - CC-RECT se sušením, 6 - GG-SIN se sušením, 7 - GG-RECT se sušením). (standard cínu  $100 \text{ ng mL}^{-1}$ , průtok Ar  $120 \text{ mL min}^{-1}$ )





**Obrázek 4.6** - Optimalizace průtoku Ar v uspořádáních DBD atomizátorů a) REF a CC; b) v GG atomizátoru (1 - REF-SIN bez sušení, 2 - CC-SIN se sušením, 3 - REF-SIN se sušením, 4 - CC-RECT se sušením, 5 - GG-SIN se sušením, 6 - GG-RECT se sušením).  
(standard cínu 100 ng mL<sup>-1</sup>)

**Tabulka 4.1** - Optimální podmínky pro jednotlivá uspořádání DBD atomizátorů a jejich napájecích zdrojů.

<b>DBD atomizátor</b>		<b>zdroj napětí</b>	<b>hodnota napětí (kV)</b>	<b>Průtok Ar (mL min<sup>-1</sup>)</b>
<b>REF</b>	bez sušení	SIN	25	120
	se sušením	SIN	18	120
<b>CC</b>	bez sušení	SIN	15	120
	se sušením	SIN RECT	12 7	120 120
<b>GG</b>	se sušením	SIN	12	120
		RECT	7	120

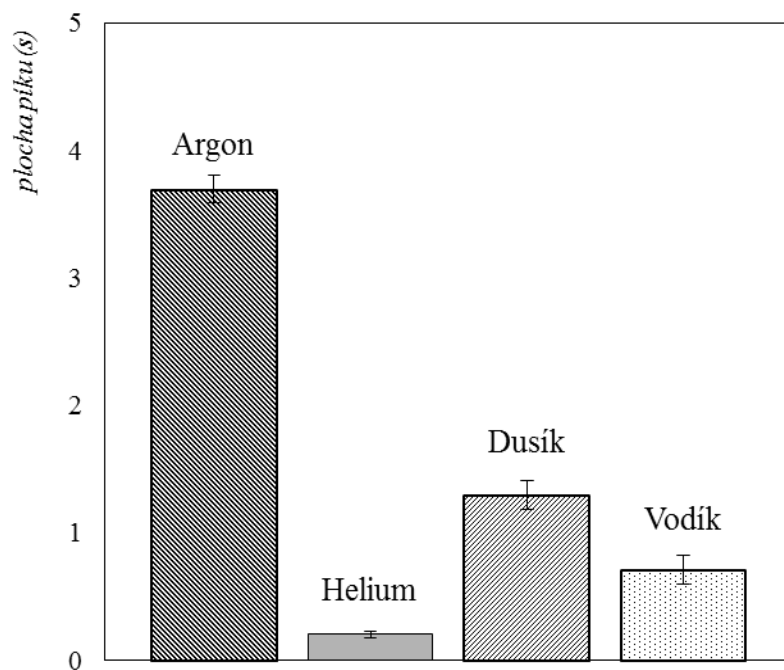
Porovnání rektangulárního a sinusového zdroje bylo popsáno pro analyt arsen v práci [34], kde byl rovněž studován vliv sušidla na signál arsenu v DBD. V případě arsenu byly výsledky získané se sinusovým a rektangulárním zdrojem srovnatelné a vliv sušidla byl daleko méně významný, jeho přítomnost zvyšovala signál arsenu o cca 20 %. Výsledky, kterých bylo dosaženo pro arsen, se liší od výsledků dosažených pro cín. V případě použití rektangulárního zdroje bylo v této diplomové práci pro cín dosaženo mnohem lepších výsledků než při použití sinusového zdroje. Stejně tak vliv sušidla na signál cínu byl významnější. Srovnání pro arsen a cín jasně ukazuje, že experimentální uspořádání s využitím DBD atomizátoru musí být pečlivě optimalizováno pro každý analyt, neboť optimální podmínky se významně liší pro jednotlivé hydridotvorné prvky jako analyty.

#### 4.2.2 Vliv plazmového plynu

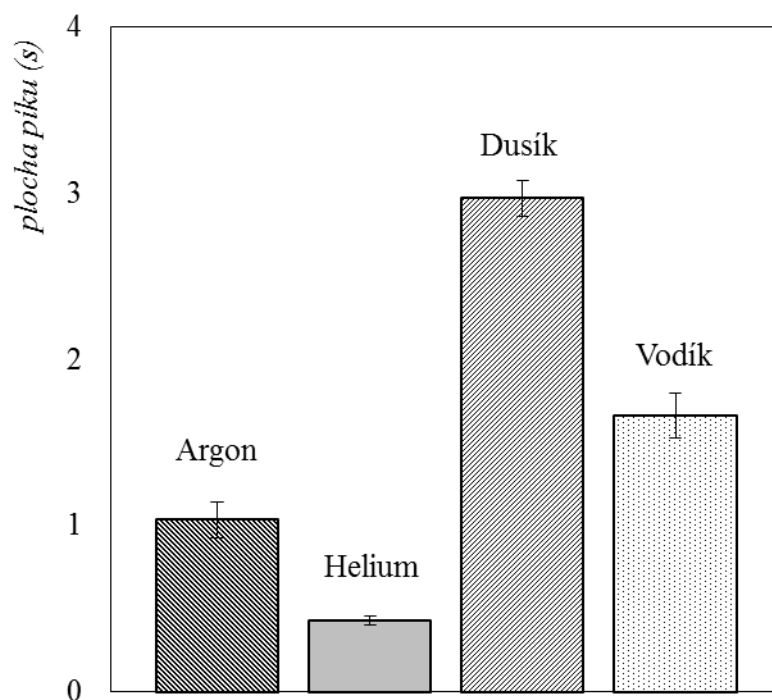
Kromě argonu byly zkoumány i další plazmové plyny jako helium, dusík a vodík. Vliv použitého druhu plazmového plynu na signál cínu byl zkoumán v DBD atomizátoru s lepenými elektrodami a sinusovým zdrojem vysokého napětí (REF-SIN) v přítomnosti i nepřítomnosti sušicí trubice. Experimentální podmínky, tj. hodnota vloženého vysokého střídavého napětí i průtok, byly převzaty z optimalizací provedených pro argon. Průtok plazmového plynu byl tedy vždy  $120 \text{ mL min}^{-1}$  a hodnota vysokého napětí ze sinusového zdroje byla 18 kV se sušením a 25 kV bez sušení. Výsledky experimentů s použitím sušicí trubice jsou znázorněny na Obrázku 4.7 a bez použití sušicí trubice na Obrázku 4.8. V případě uspořádání se sušicí trubicí byl nejvyšší signál pro cín pozorován v argonu. Signál získaný v dusíku a vodíku byl o 65 %, resp. 80 % nižší než signál získaný v argonu. V heliu bylo dosaženo pouze 6 % signálu získaného v argonu.

V případě uspořádání bez sušicí trubice byl nejvyšší signál pro cín pozorován v dusíku. Tento signál byl ale o 20 % nižší než signál cínu měřený v argonu se sušicí trubicí. Signály naměřené bez použití sušicí trubice s použitím vodíku, argonu a helia jako plazmových plynů dosáhly 55 %, 35 % a 15 % signálu v dusíku.

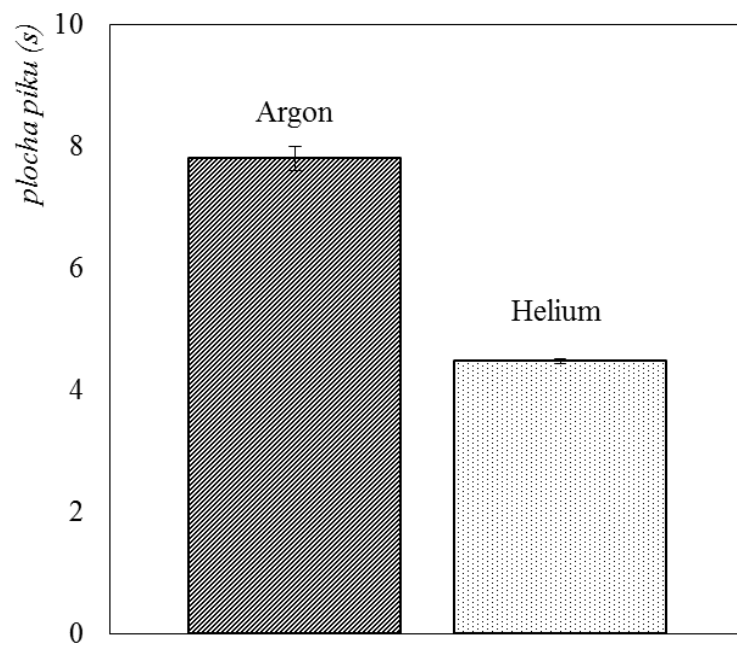
Analogické experimenty zkoumající vliv použitého druhu plazmového plynu na signál cínu byly provedeny s rektangulárním zdrojem napětí v uspořádání DBD atomizátoru s naprašovanými kompaktními elektrodami (CC-RECT) v přítomnosti sušicí trubice. V tomto uspořádání nebylo možné v dusíku a vodíku zažehnout plazma, proto mohl být zkoumán pouze vliv argonu a helia. Výsledky experimentů s CC-RECT se sušením jsou uvedeny v grafu na Obrázku 4.9. Signál cínu byl v argonu o 40 % vyšší než v heliu. Jako nejlepší plazmový plyn byl pro další měření ve všech uspořádáních DBD atomizátorů vybrán argon.



**Obrázek 4.7** - Vliv plazmového plynu při optimálních podmínkách REF-SIN se sušicí trubicí. (Standard cínu  $100 \text{ ng mL}^{-1}$ )



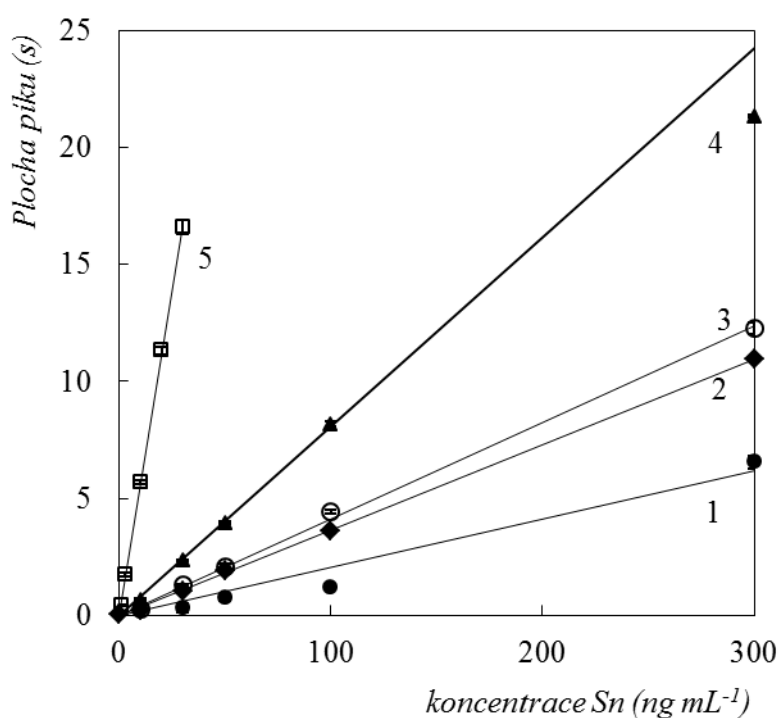
**Obrázek 4.8** - Vliv plazmového plynu při optimálních podmínkách pro REF-SIN bez sušicí trubice. (Standard cínu  $100 \text{ ng mL}^{-1}$ )



**Obrázek 4.9** - Vliv plazmového plynu při optimálních podmínkách pro CC-RECT se sušící trubicí. (Standard cínu  $100 \text{ ng mL}^{-1}$ )

### 4.2.3 Kalibrační závislosti

Pro jednotlivá uspořádání DBD atomizátorů a jejich napájecích zdrojů i pro MMQTA byly naměřeny kalibrační závislosti a určeny hodnoty citlivosti stanovení cínu a detekční limity. Kalibrační závislosti pro různá uspořádání DBD atomizátorů byly měřeny v koncentračním rozmezí 0 až 300 ng mL<sup>-1</sup> Sn. Citlivost MMQTA je oproti DBD atomizátorům ve všech uspořádáních několikrát vyšší, z tohoto důvodu byla kalibrační závislost v MMQTA měřena v koncentračním rozmezí 0-30 ng mL<sup>-1</sup> Sn. Všechny kalibrační závislosti jsou vyneseny na Obrázku 4.10. Analytické parametry (detekční limit, citlivost) vypočtené z kalibračních závislostí jsou v Tabulce 4.2.



**Obrázek 4.10** - Kalibrační závislosti pro jednotlivé atomizátory (1 - REF SIN bez sušení, 2 - CC SIN se sušením, 3 - REF SIN se sušením, 4 - CC RECT se sušením, 5 - MMQTA se sušením).

**Tabulka 4.2** - Parametry získané z kalibračních závislostí (Obrázek 4.10) pro jednotlivá uspořádání atomizátorů.

uspořádání atomizátoru	rovnice kalibrační závislosti	Interval spolehlivosti $R^2$	LOD $\text{ng mL}^{-1}$	citlivost $\text{s ng}^{-1}$
REF-SIN bez sušení	$y = 0,0206x$	0,9652	6,1	0,007
CC-SIN se sušením	$y = 0,0366x$	0,9995	3,0	0,020
REF-SIN se sušením	$y = 0,0413x$	0,9987	3,2	0,025
CC-RECT se sušením	$y = 0,0809x$	0,9991	1,1	0,048
MMQTA se sušením	$y = 0,5583x$	0,9996	0,3	0,320

### 4.3 Interference

Byly zkoumány interferenční vlivy dalších hydridotvorných prvků na stanovení cínu. Prvky, pro které byla interference zkoumána, jsou arsen, selen, bismut, antimon a rtuť tvořící studené páry. Hydridy (u rtuti studené páry) těchto prvků mohou být generovány společně s  $\text{SnH}_4$  a způsobovat interference. Interferenční vlivy byly sledovány jak v MMQTA, tak i v DBD s naprašovanými kompaktními elektrodami (CC) s použitím rektangulárního zdroje vysokého napětí. Pro měření v obou typech atomizátorů byla použita sušící trubice naplněná peckami hydroxidu sodného, aby byly výsledky plně srovnatelné.

V první části experimentů byl signál získaný pro standard cínu v nepřítomnosti interferentu porovnán se signálem získaným měřením standardu cínu o stejné koncentraci s přidavkem  $1000 \text{ mg mL}^{-1}$  interferentu. Pro experimenty prováděné v MMQTA byla koncentrace standardu  $20 \text{ ng mL}^{-1}$  Sn a pro DBD atomizátor konstrukce CC činila  $100 \text{ ng mL}^{-1}$  Sn. Výsledky jsou shrnuty v Tabulce 4.3. Ze získaných výsledků je zřejmé, že MMQTA je mnohem méně náchylný k vlivům způsobených interferencemi vybraných hydridotvorných prvků než DBD atomizátor konstrukce CC.

V CC nebyla pozorována žádná interference bismutu, rtuti a selenu. Pro standardy cínu obsahující arsen a antimon byl signál cínu potlačen o 36 a 46 % oproti signálu standardu cínu bez interferentu. V důsledku toho byl podrobně studován vliv koncentrace arsenu a antimonu na signál cínu v DBD atomizátoru konstrukce CC. Byla provedena druhá část experimentů se sadou standardních roztoků obsahujících vždy

konstantní koncentraci 100 ng mL<sup>-1</sup> Sn, a koncentraci interferentů arsenu a antimonu 0; 10; 100 a 1000 ng mL<sup>-1</sup> (Tabulka 4.4.). Z výsledků je patrné, že koncentrace do 10 ng mL<sup>-1</sup> interferentu arsenu nebo antimonu významně neovlivňuje signál standardu cínu, zatímco koncentrace nad 100 ng mL<sup>-1</sup> způsobuje potlačení signálu standardu cínu o 25 % a více.

**Tabulka 4.3** - Relativní signál cínu (%) v přítomnosti 1 000 ng mL<sup>-1</sup> interferentů. Koncentrace standardu cínu 20 ng mL<sup>-1</sup> pro experimenty v MMQTA a 100 ng mL<sup>-1</sup> Sn v CC s rektangulárním zdrojem.

interferent	relativní signál Sn (%)	
	MMQTA	CC- SIN
<b>As</b>	92 ± 1	64 ± 4
<b>Se</b>	104 ± 4	94 ± 2
<b>Sb</b>	87 ± 2	54 ± 5
<b>Bi</b>	97 ± 2	101 ± 1
<b>Hg</b>	104 ± 1	101 ± 2

**Tabulka 4.4** - Relativní signál cínu (%) v přítomnosti různých koncentrací arsenu a antimonu jako interferentů. Koncentrace standardu cínu 20 ng mL<sup>-1</sup> pro experimenty v MMQTA a 100 ng mL<sup>-1</sup> Sn v CC s rektangulárním zdrojem.

Koncentrace (ng cm <sup>-3</sup> )	As		Sb	
	relativní signál Sn (%)		relativní signál Sn (%)	
	CC-SIN	CC-RECT	CC-SIN	CC-RECT
<b>0</b>	100 ± 1	100 ± 0	100 ± 1	100 ± 1
<b>10</b>	99 ± 1	100 ± 3	96 ± 2	95 ± 1
<b>100</b>	74 ± 1	82 ± 2	76 ± 2	87 ± 2
<b>1000</b>	55 ± 2	67 ± 1	55 ± 1	75 ± 2



#### 4.4 Reálné vzorky

Pro ověření použitelnosti systému HG-DBD-AAS, který byl v rámci této práce optimalizován, bylo provedeno stanovení cínu v reálném vzorku - v nálevu z mandarinkového kompotu značky Clever v plechovce. Měření bylo provedeno v uspořádání CC-RECT při nalezených optimálních podmínkách, tj. napětí 7 kV a průtoku Ar 120 mL min<sup>-1</sup>.

Pro srovnání byl obsah cínu ve stejném vzorku stanoven s použitím hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) se zmlžováním kapalného vzorku a atomovou absorpční spektrometrií s grafitovou kytetou (GF-AAS) opět s dávkováním kapalného vzorku (viz kapitola 3.6.5). Obě tyto metody byly použity pouze jako referenční.

Výsledky získané všemi třemi uvedenými analytickými metodami jsou uvedeny v Tabulce 4.5. Díky dobré shodě získaných výsledků lze metodu HG-DBD-AAS aplikovat na stanovení cínu v reálných vzorcích.

**Tabulka 4.5** - Výsledky stanovení koncentrace cínu v reálném vzorku

<b>analytická metoda</b>	<b>koncentrace Sn nalezená v reálném vzorku (mg L<sup>-1</sup>)</b>
<b>ICP-MS</b>	46,3 ± 0,6
<b>GF-AAS</b>	43,8 ± 1,2
<b>HG-DBD-AAS</b>	46,2 ± 1,2

#### 4.5 Výluhové experimenty – mechanistické studie

Cílem výluhových experimentů bylo zjistit, jak závažná je interakce cínu s povrchem atomizátoru pro jednotlivá experimentální uspořádání. Bylo stanoveno množství cínu zachyceného po atomizaci na vnitřních stěnách jednotlivých DBD atomizátorů. Koncentrace cínu nalezená ve výluzích technikou GF-AAS (postup viz kapitola 3.6.2) byla porovnána s teoretickým množstvím cínu prošlého atomizátorem. Výsledky těchto experimentů jsou uvedeny v Tabulce 4.6 jako frakce celkového množství cínu prošlého atomizátorem.

Obdobné pilotní experimenty byly provedeny již v práci [39], ale pouze pro MMQTA a DBD s lepenými elektrodami se sinusovým vysokonapětovým zdrojem bez použití sušidla. V rámci této práce byly studovány další kombinace DBD atomizátoru a vysokonapětového zdroje v uspořádání se zařazeným sušidlem či v jeho nepřítomnosti.

V MMQTA došlo k zachycení 18 % frakce cínu, což je nejméně ze všech studovaných uspořádání. Naopak nejvyšší frakce zachyceného cínu, cca 50 %, byly nalezeny v DBD atomizátoru s lepenými elektrodami (REF) napájeného SIN zdrojem, a to v přítomnosti i nepřítomnosti sušidla. DBD atomizátory s naprašovanými elektrodami ve tvaru obdélníku i mřížky napájené jak SIN, tak i RECT zdrojem, vždy s použitím sušicí trubice, poskytovaly výsledky v rozmezí zachycené frakce cínu 35 až 44 %. V případě MMQTA lze usuzovat, že díky vysoké teplotě vnitřního křemenného povrchu tohoto atomizátoru, která dosahuje 900 °C v centrální části optického ramene a klesá směrem k jeho koncům k cca 200 °C, je možnost zachycení cínu malá. Naopak v plazmových DBD atomizátorech, kde teplota vnitřního povrchu optického ramene nepřesahuje 100 °C, dochází k depozici 35 až 50 % zaváděného hydridu cínu. Ačkoli signál v AAS se mezi jednotlivými uspořádáními experimentů s DBD atomizátory liší téměř o řád, kdy nejnižších signálů je dosahováno v uspořádání REF-SIN bez sušidla a nejvyšších v uspořádání CC-RECT se sušidlem, frakce zachyceného cínu v těchto uspořádáních dosahuje téměř stejných hodnot 50 %, respektive 44 %.

Nevýhodou provedených výluhových experimentů je skutečnost, že neumožňují získat informaci o prostorové distribuci zachyceného analytu v atomizátoru. Pro studium mechanismů atomizace je totiž důležité vědět, zda k depozici dochází v oblasti, kde se hydrid analytu atomizuje, tj. v horké zóně MMQTA, či v oblasti

hořícího plazmatu (mezi elektrodami) v případě DBD, nebo zda k usazování depozitů dochází až v okrajových částech optického ramene atomizátoru. Přesto je i tato kvantifikace depozice cínu v MMQTA a DBD bez prostorového rozlišení užitečná a může být srovnávána s chováním jiných hydridotvorných prvků. V případě analytu selenu byla frakce deponovaná v MMQTA 15 %, v DBD dosahovala cca 40 % [41]. Dalšími experimenty s využitím radioaktivně značeného indikátoru  $^{75}\text{Se}$  bylo zjištěno, že k depozici selenu v DBD dochází i v oblasti hořícího plazmatu, zatímco v MMQTA se oblast depozitů omezuje na okrajové chladné části MMQTA. Podobná studie byla provedena pro bismut jako analyt [30], přičemž frakce bismutu usazená jak v DBD, tak i QTA, byla vysoká, dosahovala více než 90 % analytu prošlého atomizátorem. Ani v této práci nebyla prostorová distribuce bismutu blíže studována. Výsledky dosažené v DBD pro cín v této práci se více podobají těm dosaženým pro selen než pro bismut, jelikož frakce usazeného analytu v DBD činí pro oba prvky 40-50 %. Naopak citlivost dosahovaná s AAS detekcí v DBD atomizátoru je pro cín několikrát horší než v MMQTA. Podobných výsledků bylo dosaženo i pro bismut, kdy citlivost v DBD byla asi 4krát horší než v QTA [30]. Naopak citlivost pro stanovení selenu v DBD byla poloviční ve srovnání s citlivostí v MMQTA.

**Tabulka 4.6** - Výsledky stanovení obsahu cínu ve vyluzích pro jednotlivé druhy atomizátorů.

atomizátor	frakce Sn zachycená v atomizátoru %
REF SIN se sušením	50
REF SIN bez sušení	49
GG RECT se sušením	40
GG SIN se sušením	35
CC SIN se sušením	36
CC RECT se sušením	44
MMQTA bez sušení	18

## 4.6 Optická emisní spektrometrie

Pro získání představy o prostorové distribuci volných atomů cínu v excitovaném stavu v DBD atomizátoru byla provedena měření OES. Pro tato měření byl použit DBD atomizátor s naprašovanými elektrodami ve tvaru mřížky (GG), jelikož tento umožňuje měření nejen v podélné ose optického ramene DBD, ale i ve směru na ni kolmém, tj. skrz mřížku elektrody (viz kapitola 3.6.3). Měření provedená a diskutovaná v kapitole 4.2.1 ukázala, že optimální hodnoty experimentálních podmínek i dosažené citlivosti AAS měření jsou pro DBD atomizátory v uspořádání CC i GG srovnatelné. Lze tedy usuzovat, že děje probíhající během atomizace stannanu jsou v CC i GG konstrukcích DBD atomizátorů obdobné.

Pomocí OES byla nejprve změřena spektra čistého argonového plazmatu, tj. bez zapnutého hydridového generátoru, vždy v podélné ose optického ramene DBD pro RECT a SIN zdroj. V grafu na Obrázku 4.11 je zobrazeno toto emisní spektrum pro SIN zdroj, zatímco stejné spektrum s buzením RECT zdrojem je uvedeno na Obrázku 4.12. Z porovnání těchto dvou grafů je patrné, že při použití RECT zdroje je v OES dosaženo vyšších intenzit signálu než při použití SIN zdroje, avšak poměry intenzit emisních čar Ar, N<sub>2</sub> a OH pásů zůstávají zachovány.

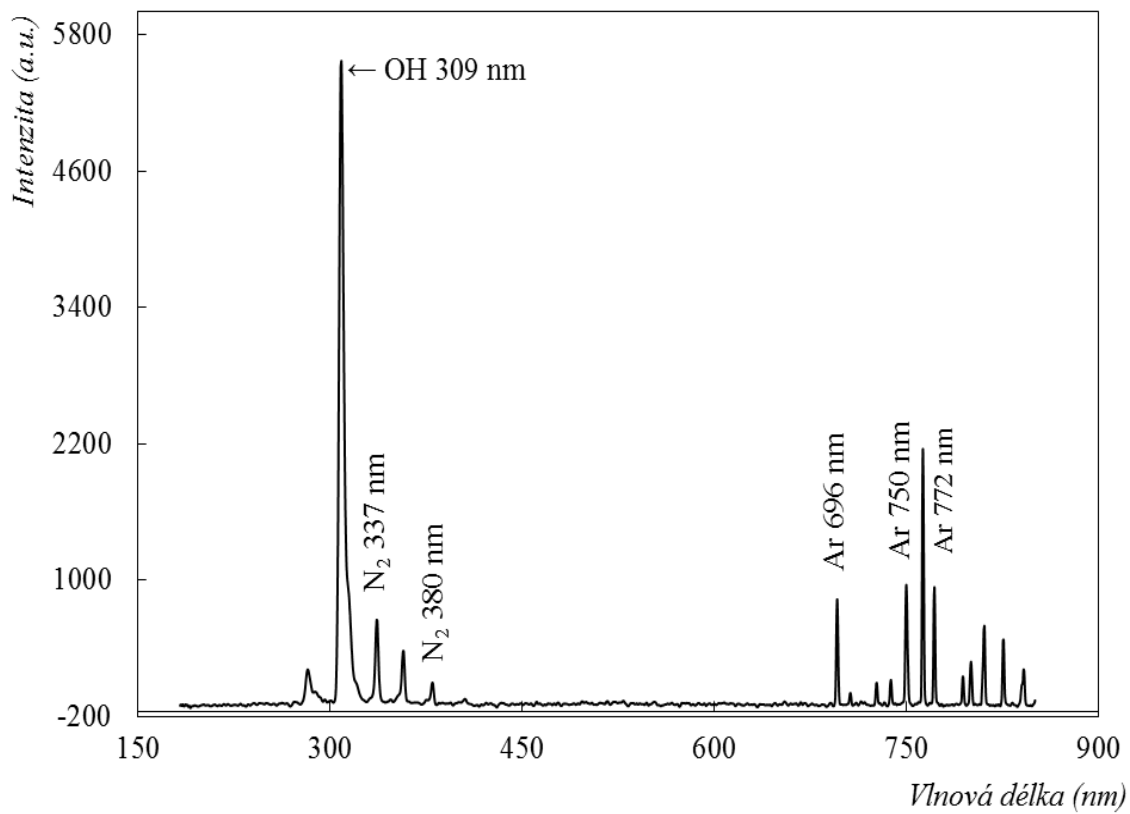
Po zapnutí generátoru hydridů se čistě argonové plazma mění v plazma argonvodíkové, jelikož se do DBD atomizátoru dostává vodík vznikající v generátoru hydridů. Přítomnost vodíku má za následek výrazný pokles intenzity všech emisních čar ve spektru. Dále se ve spektru objevuje široké kontinuum v oblasti 200 až 450 nm, které přísluší disociaci molekuly vodíku [34]. Kromě vodíku obsahuje plynná fáze nezanedbatelné množství vodní páry a kapiček aerosolu. Pro ilustraci je emisní spektrum se zapnutým generátorem hydridů (generování slepého pokusu) znázorněno na Obrázku 4.13.

Z důvodu přesnějšího určení signálů v OES spektru odpovídajících emisním čarám cínu, byla porovnána spektra získaná pro HG slepého pokusu a 1 mg L<sup>-1</sup> Sn v uspořádání GG-RECT se sušením (Obrázek 4.14). Nalezené hodnoty emisních čar cínu 317,5 nm a 326 nm souhlasí s tabelovanými hodnotami [44].

Dále byl pomocí OES v uspořádání GG-SIN studován vliv přítomnosti sušidla (Obrázek 4.15). V nepřítomnosti sušidla jsou do atomizátoru vnášeny kapky vody. Z tohoto důvodu je ve spektru měřeném bez sušicí trubice výrazný OH pás (309 nm).

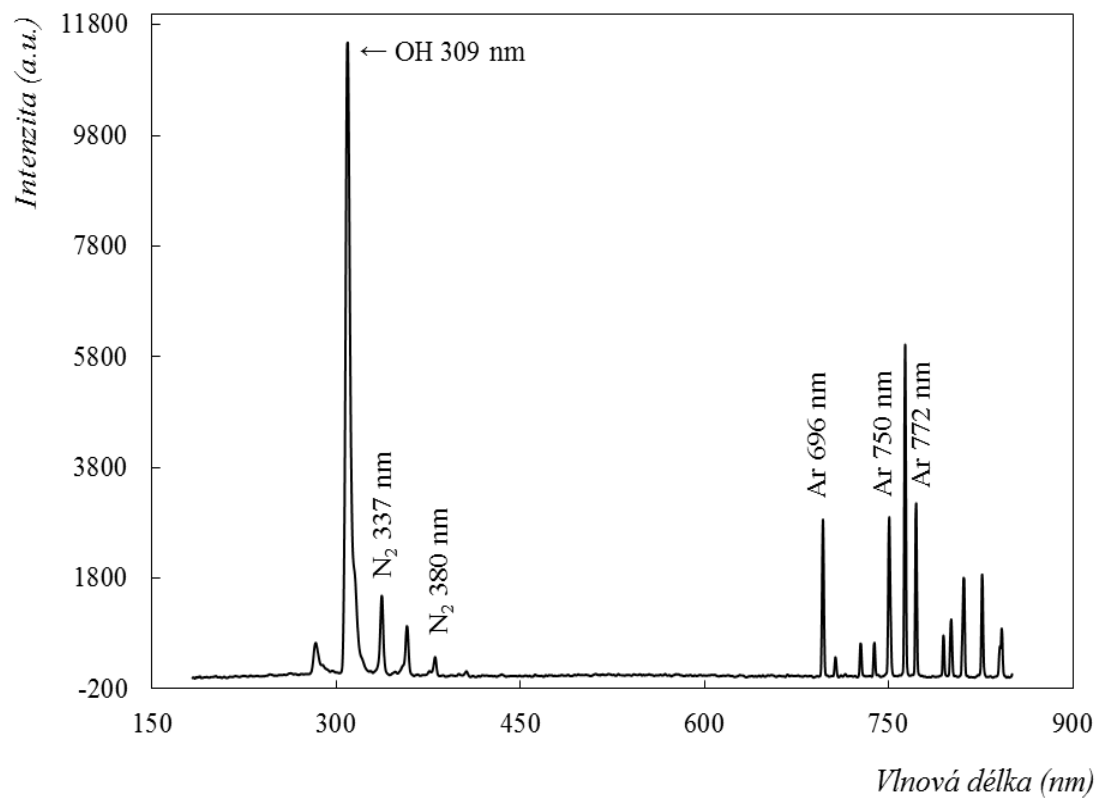
V přítomnosti sušidla je OH pás podstatně méně intenzivní. Tento poznatek koreluje s výsledky získanými při měření v AAS. Vysoká koncentrace vodní páry může snižovat účinnost atomizace stannanu či zkracovat dobu života volných atomů cínu.

Hlavním záměrem experimentů s OES bylo získání představ o prostorové distribuci excitovaných atomů cínu podél elektrody. Proto byl v uspořádání GG-RECT se sušidlem měřen signál standardu  $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Sn}$  skrz mřížkovou elektrodu. Měření byla provedena v několika polohách, kdy bylo optické vlákno spektrometru posouváno podél elektrody a signál byl registrován ve třech pozicích, tj. uprostřed mřížkové elektrody nad přívodním ramenem (pozice 1), zhruba v polovině délky elektrody (pozice 2) a nakonec poblíž jejího okraje (pozice 3). Umístění pozic měření je schematicky naznačeno v grafu na Obrázku 4.16. společně s registrovanými emisními spektry. Čím dále je emisní signál cínu měřen od středu DBD, tím menší je jeho intenzita. Emisní signál v pozici 3 je nejnižší, nenalézají se zde atomy cínu v excitovaném stavu v takovém množství jako ve středu GG, není ale vyloučeno, že zde mohou existovat atomy cínu v základním stavu. Výsledky dosažené pro cín v této diplomové práci lze porovnat s výsledky dosaženými v konstrukci GG atomizátoru pro arsen ve stejné laboratoři obdobnými detekčními technikami. V případě měření arsenu bylo zjištěno, že emisní signál excitovaných stavů arsenu je podél elektrody téměř neměnný [34], tj. že excitované stavy arsenu existují i v okrajových částech plazmatu. Z toho lze nepřímo usuzovat, že i volné atomy arsenu v základním stavu existují po celé délce DBD plazmatu, zatímco u cínu tomu tak být nemusí, i když provedená OES měření ze svého principu nemohou podat informaci o existenci atomů analytu v základním stavu. Citlivost pro arsen dosahovaná v DBD atomizátoru byla srovnatelná s citlivostí pro arsen v MMQTA - kolem  $0,5 \text{ s ng}^{-1}$ . Citlivost v DBD pro cín je řádově horší ( $0,048 \text{ s ng}^{-1} \text{ Sn}$ ), zatímco v MMQTA dosahuje  $0,32 \text{ s ng}^{-1} \text{ Sn}$ . Jedním z důvodů může být rychlý zánik volných atomů cínu v základním stavu v DBD plazmatu. Pro potvrzení této domněnky by však bylo nutné provést další experimenty, které výrazně přesahují rámec této diplomové práce.

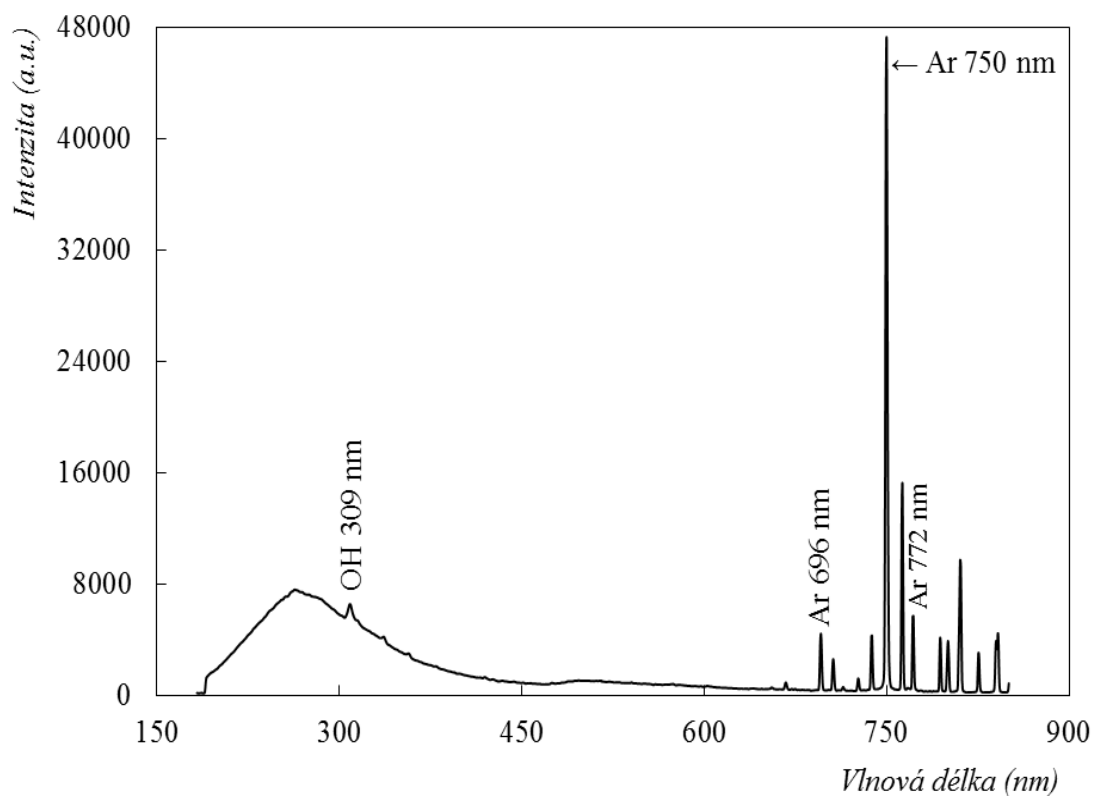


**Obrázek 4.11** - Emisní spektrum argonového plazmatu měřené v uspořádání GG-SIN se sušidlem. Měřeno v podélné ose optického ramene DBD atomizátoru.

Integrační doba detektoru 10 ms.

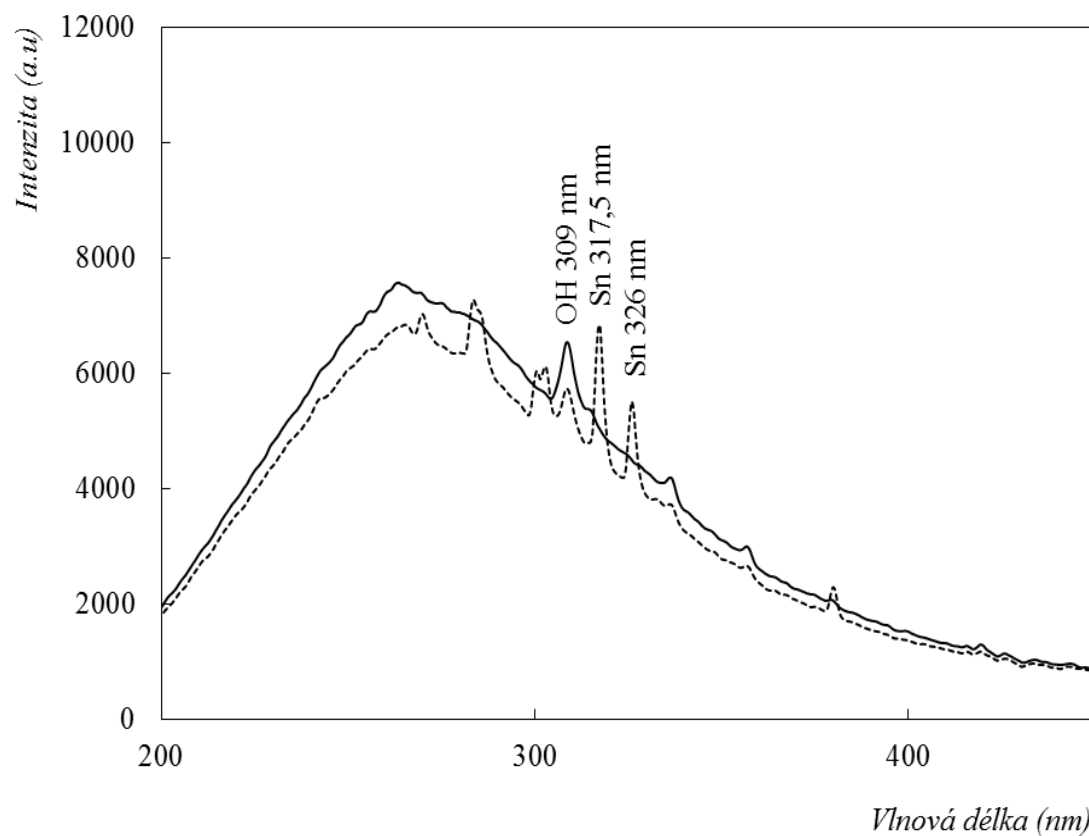


**Obrázek 4.12** - Emisní spektrum argonového plazmatu měřené v uspořádání GG-RECT se sušidlem. Měřeno v podélné ose optického ramene DBD atomizátoru. Integrační doba detektoru 10 ms.

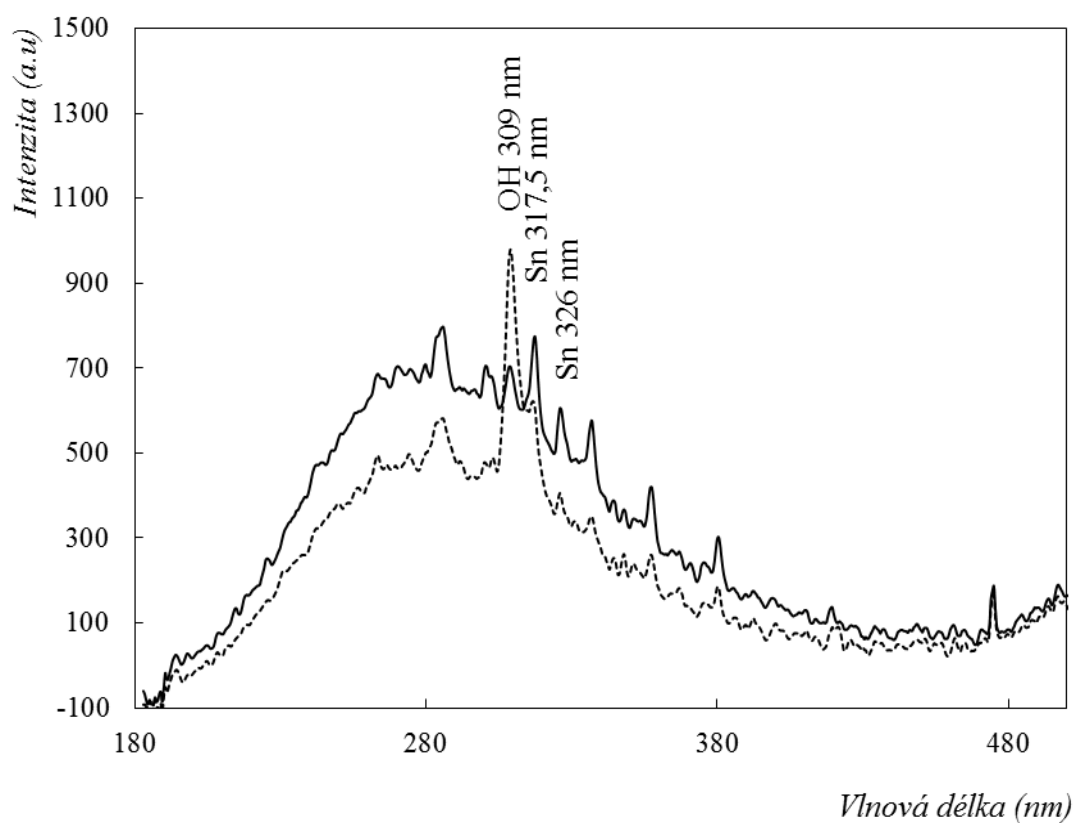


**Obrázek 4.13** - Emisní spektrum generování slepého pokusu měřené v uspořádání GG-RECT se sušidlem. Měřeno v podélné ose optického ramene DBD atomizátoru. Integrační doba detektoru 250 ms.

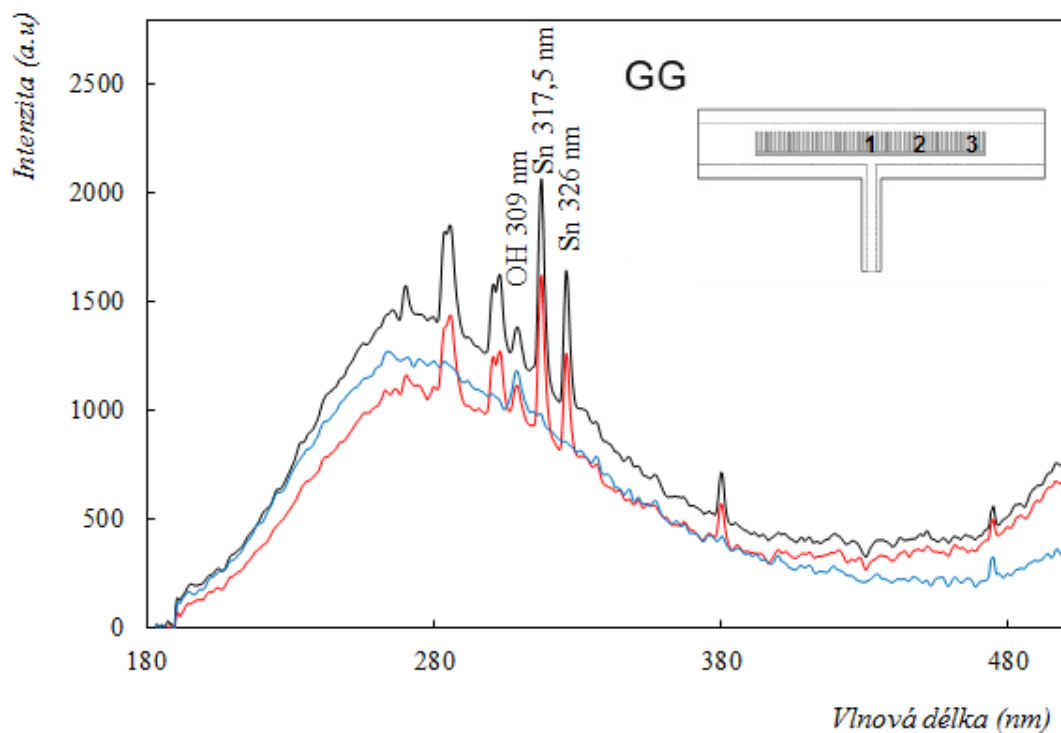




**Obrázek 4.14** - Emisní spektrum  $1 \text{ mg L}^{-1} \text{ Sn}$  ( --- ) a emisní spektrum slepého pokusu ( — ) měřené v uspořádání GG-RECT se sušidlem. Měřeno v podélné ose optického ramene DBD atomizátoru. Integrační doba detektoru 250 ms.



**Obrázek 4.15** - Emisní spektrum 1 mg L<sup>-1</sup> Sn měřené v GG-SIN (.....) bez sušící trubice, (—) se sušící trubicí. Měřeno v podélné ose optického ramene DBD atomizátoru. Integrační doba detektoru 250 ms.



**Obrázek 4.16** - Emisní spektrum  $1 \text{ mg L}^{-1}$  Sn měřené v GG-RECT se sušidlem. Integrační doba detektoru 250 ms. Obrázek GG převzat a upraven z [32]. Měřeno přes mřížku (—) v části č. 1, (—) v části č. 2, (—) v části č. 3.

## 5 Závěr

V této diplomové práci byla podrobně zkoumána atomizace  $\text{SnH}_4$  v planárním DBD atomizátoru. Bylo testováno několik uspořádání planárních DBD atomizátorů: atomizátor s kompaktními elektrodami nalepenými na křemenné tělo, atomizátor s kompaktními elektrodami naprašovanými a atomizátor s naprašovanými elektrodami ve tvaru mřížky. Pro tato uspořádání byly provedeny optimalizace základních parametrů, tedy optimalizace hodnoty vysokého napětí vloženého na elektrody pro sinusový a rektangulární zdroj napětí. Byl studován vliv sušidla na signál cínu a optimalizován druh použitého plazmového plynu a jeho průtok.

V případě stanovení cínu technikou HG-DBD-AAS má významný pozitivní vliv zařazení sušidla před DBD atomizátor. Vložení sušicí trubice naplněné peckami hydroxidu sodného do systému HG-DBD-AAS vedlo až k 4násobnému zvýšení signálu. Nejvyšších signálů cínu bylo dosaženo pro uspořádání CC-RECT v přítomnosti sušidla. Uspořádání CC-RECT se sušidlem za optimálních podmínek poskytlo přibližně 2,5krát vyšší signál než experimentální uspořádání CC-SIN se sušidlem. Přítomnost sušidla a použití rektangulárního zdroje jsou parametry, které významně zvýšily signál cínu. Naopak jiné parametry, jako je způsob uchycení elektrod ke křemennému tělu lepením nebo naprašováním, neměly na signál cínu výrazný vliv.

Optimalizací techniky HG-DBD-AAS se v této práci podařilo zvýšit signál cínu 8krát, pokud porovnáme signály v původním uspořádání REF-SIN bez sušidla a v nejlepším uspořádání CC-RECT se sušidlem. V uspořádání CC-RECT se sušidlem bylo dosaženo detekčního limitu  $1,1 \text{ ng mL}^{-1}$ . Ačkoli DBD atomizátor nemůže soupeřit s MMQTA ani z hlediska citlivosti, ani z hlediska odolnosti vůči interferenčním vlivům, může být tento atomizátor použit pro stanovení cínu v reálných vzorcích.

Provedené mechanistické studie naznačují, že v DBD atomizátoru dochází k výrazné depozici cínu, která dosahuje cca 40-50 % veškerého cínu prošlého atomizátorem. Pro detailnější porozumění dějům probíhajícím při atomizaci stannanu by bylo vhodné znát prostorovou distribuci těchto depozitů, což však přesahuje rámec této diplomové práce. Měření s pomocí optické emisní spektrometrie potvrdila, že v nepřítomnosti sušidla je množství vodní páry v DBD výboji znatelně vyšší než při jeho zařazení. Přítomnost vodní páry může snižovat účinnost atomizace stannanu či zkracovat dobu života volných atomů cínu. Díky použití DBD konstrukce s mřížkovými

elektrodami bylo možné sledovat emisi excitovaných stavů cínu podél optického ramene v různých místech od středu DBD. Emisní signál v okrajových částech plazmatu výrazně klesá, což dokazuje, že excitované stavy volných atomů cínu existují jen v centrální části plazmatu.

## 6 Literatura

- [1] H.J. Lehmler, M. Gadogbe, B. Liu, W. Bao, Environmental tin exposure in a nationally representative sample of U.S. adults and children: The National Health and Nutrition Examination Survey 2011–2014, *Environmental Pollution* 240 (2018) 599–606.
- [2] S. Blunden, T. Wallace, Tin in canned food: a review and understanding of occurrence and effect, *Food and Chemical Toxicology* 41 (2003) 1651–1662.
- [3] I. Trandafir, V. Nour, M. E. Ionica, Determination of Tin in Canned Foods by Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, *Polish Journal of Environmental Studies* 21 (2012) 749–754.
- [4] H. Rüdél, Case study: bioavailability of tin and tin compounds, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 56 (2003) 180–189.
- [5] Trace elements in human nutrition and health, WHO, <http://www.who.int/nutrition/publications/micronutrients/9241561734/en/> (cit. 17.2.2019).
- [6] J. Knápek, V. Herman, R. Buchtová, D. Vošmerová, Determination of Tin in Canned Foods by Atomic Absorption Spectrometry, *Czech Journal of Food Sciences* 27 (2009) 407–409.
- [7] K.A. Winship, Toxicity of tin and its compounds, *Adverse Drug Reactions and Acute Poisoning Reviews* 7 (1988) 19–38.
- [8] A.M. Florea, D. Büsselberg, Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds, *Biometals* 19 (2006) 419–427.
- [9] L. Průša, J. Dědina, J. Kratzer, Ultratrace determination of tin by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry, *Analytica*

*Chimica Acta* 804 (2013) 50–58.

- [10] T. Černohorský, V. Červený, B. Dočekal, J. Komárek, J. Kratzer, V. Spěváčková, J. Sysalová, Atomová absorpční spektrometrie kurz AAS 1, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci a Vysoká škola chemicko-technologická, 2015.
- [11] A. D'Ulivo, M. Onor, R. Spiniello, E. Pitzalis, Mechanisms involved in chemical vapor generation by aqueous tetrahydroborate(III) derivatization: Role of hexacyanoferrate(III) in plumbane generation, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 835–842.
- [12] J. Kratzer, Ultratrace determination of lead by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry: Optimization of plumbane generation and analyte preconcentration in a quartz trap-and-atomizer device, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 71–72 (2012) 40–47.
- [13] U.M. Grüter, M. Hitzke, J. Kresimon, A.V. Hirner, Derivatization of organometal(loid) species by sodium borohydride: Problems and solutions, *Journal of Chromatography A* 938 (2001) 225–236.
- [14] A. D'Ulivo, J. Dědina, Z. Mester, R.E. Sturgeon, Q. Wang, B. Welz, Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC Technical Report), *Pure and Applied Chemistry* 83 (2011) 1283–1340.
- [15] Z. Zhu, S. Zhang, Y. Lv, X. Zhang, 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 (2006) 865–872.
- [16] V. Červený, P. Rychlovský, J. Hraníček, J. Šíma, Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod, *Chemické Listy* 103 (2009) 652 - 660.

- [17] C. Zheng, Q. Ma, L. Wu, X. Hou, R.E. Sturgeon, UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements, *Microchemical Journal* 95 (2010) 32–37.
- [18] A. D’Ulivo, Mechanisms of chemical vapor generation by aqueous tetrahydridoborate. Recent developments toward the definition of a more general reaction model, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 119 (2016) 91–107.
- [19] O. Duben, J. Boušek, J. Dědina, J. Kratzer, Dielectric barrier discharge plasma atomizer for hydride generation atomic absorption spectrometry—Performance evaluation for selenium, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 111 (2015) 57–63.
- [20] J. Kratzer, J. Dědina, Stibine and bismuthine trapping in quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry — Method optimization and analytical applications, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 843–849.
- [21] Z. Zhu, S. Zhang, J. Xue, X. Zhang, Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma for the determination of Se, Sb and Sn with atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*. 61 (2006) 916–921.
- [22] J.E. Cantle, *Atomic Absorption Spectrometry*, Elsevier, 1986.
- [23] J. Komárek, *Atomová absorpční spektrometrie*, Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, Brno, 2000.
- [24] I. Rubeška, B. Moldan, *Atomová absorpční spektrometrie*, SNTL - nakladatelství technické literatury, Praha, 1967.



- [25] J. Dědina, 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 (2007) 846–872.
- [26] O. Řezáčová, J. Dědina, Modular L-design of hydride atomizers for atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64 (2009) 717–720.
- [27] T. Matoušek, J. Dědina, A. Selecká, Multiple microflame quartz tube atomizer - further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 57 (2002) 451–462.
- [28] S. Brandt, A. Schütz, F.D. Klute, J. Kratzer, J. Franzke, Dielectric barrier discharges applied for optical spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 123 (2016) 6–32.
- [29] C. Meyer, S. Müller, E. L. Gurevich, J. Franzke, Dielectric barrier discharges in analytical chemistry, *Analyst* 136 (2011) 2427–2440.
- [30] J. Kratzer, O. Zelina, M. Svoboda, R.E. Sturgeon, Z. Mester, J. Dědina, Atomization of Bismuthane in a Dielectric Barrier Discharge: A Mechanistic Study, *Analytical Chemistry* 88 (2016) 1804–1811.
- [31] Z. Zhu, J. Liu, S. Zhang, X. Na, X. Zhang, Determination of Se, Pb, and Sb by atomic fluorescence spectrometry using a new flameless, dielectric barrier discharge atomizer, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63 (2008) 431–436.
- [32] M. Straka, S. Burhenn, K. Marschner, S. Brandt, U. Marggraf, J. Dědina, J. Franzke, J. Kratzer, Novel designs of dielectric barrier discharge hydride atomizers for atomic spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 146 (2018) 69–76.

- [33] C. Guo, F. Tang, J. Chen, X. Wang, S. Zhang, X. Zhang, Development of dielectric-barrier-discharge ionization, *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 407 (2015) 2345–2364.
- [34] S. Burhenn, J. Kratzer, F.D. Klute, J. Dědina, J. Franzke, Atomization of arsenic hydride in a planar dielectric barrier discharge: Behavior of As atoms studied by temporally and spatially resolved optical emission spectrometry, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 152 (2019) 68–73.
- [35] J. Poděbradský, Fyzikální terapie, Grada Publishing a.s., 2009.
- [36] W.E. Van Der Linden, Definition and classification of interferences in analytical procedures, *Pure and Applied Chemistry* 61 (1989) 91–95.
- [37] A.R. Kumar, P. Riyazuddin, Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry, *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 29 (2010) 166–176.
- [38] I. Němcová, L. Čermáková, P. Rychlovský, Spektrometrické analytické metody I, Karolinum, Praha, 1997.
- [39] L. Hemidi, Stanovení cínu atomovou absorpční spektrometrií s generováním hydridů (HG-AAS) a atomizací v plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou (DBD), Bakalářská práce, Univerzita Karlova v Praze, 2017.
- [40] P. Novák, J. Dědina, J. Kratzer, Preconcentration and Atomization of Arsane in a Dielectric Barrier Discharge with Detection by Atomic Absorption Spectrometry, *Analytical Chemistry* 88 (2016) 6064–6070
- [41] J. Kratzer, S. Musil, K. Marschner, M. Svoboda, T. Matoušek, Z. Mester, R.E. Sturgeon, J. Dědina, Behavior of selenium hydride in heated quartz tube and dielectric barrier discharge atomizers, *Analytica Chimica Acta* 1028 (2018) 11–21.

- [42] M. Straka, Miniature plasma DBD atomizer for AAS and AFS, Bakalářská práce, Univerzita Karlova v Praze, 2018.
- [43] B. Štádlarová, Optimalizace podmínek atomizace hydridů bismutu, olova a cínu pro účely vývoje atomizátorů hydridů, Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, 2018.
- [44] C. Suplee, Atomic Spectroscopy Databases, NIST (2009).  
<https://www.nist.gov/pml/atomic-spectroscopy-databases> (cit. 14.4.2019).