

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Petr Novák

NOVÝ ATOMIZÁTOR PRO AAS NA PRINCIPU PLAZMOVÉHO
VÝBOJE TYPU DIELECTRIC BARRIER DISCHARGE

A novel AAS atomizer based on a dielectric barrier
plazma discharge

Diplomová práce

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

Praha 2015

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

Tato práce byla finančně podporována výzkumným záměrem Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i. (projekt RVO: 68081715), programem interní podpory projektů mezinárodní spolupráce AVČR (projekt M200311202) a Grantovou agenturou České republiky (projekt č. P206/14-23532S). Konzultanty této práce byli prof. RNDr. Jiří Dědina, DSc. a RNDr. Václav Červený, Ph.D .

Prohlášení

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

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

V Praze dne 24.července 2015.

Poděkování

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

Dále bych rád poděkoval své rodině a blízkým za veškerou podporu při vypracování práce a během průběhu celého dosavadního studia.

Abstrakt

Byla provedena podrobná optimalizace podmínek atomizace arsenovodíku v novém typu atomizátoru pro atomovou absorpční spektrometrii s generováním hydridů (HG-AAS). Jedná se o plasmový atomizátor pracující na principu plasmového výboje s dielektrickou bariérou (DBD). Použití Ar jako plasmového plynu o průtoku 60 ml min^{-1} při výkonu DBD atomizátoru 17 W jsou optimální podmínky pro atomizaci arsenovodíku. Citlivost ($0,48 \text{ s ng}^{-1} \text{ As}$) i detekční limit ($0,16 \text{ ng ml}^{-1}$) dosažené v DBD jsou srovnatelné s externě vyhřívaným křemenným multiatomizátorem (MMQTA), který byl zvolen jako model běžně používaných atomizátorů hydridotvorných prvků v HG-AAS. Byl zkoumán vliv hydridotvorných prvků (Se, Sb, Bi) na stanovení As v MMQTA a DBD. DBD atomizátor vykazuje lepší odolnost vůči interferencím než MMQTA. Dále byl optimalizován a validován způsob prekoncentrace arsenu přímo v DBD atomizátoru, kdy je dosaženo zachytu analytu přidávkem kyslíku do DBD plazmatu a následně je zachycený analyt uvolněn po uzavření přívodu kyslíku. Bylo dosaženo 100 % účinnosti prekoncentrace a dosaženo řádového zlepšení detekčního limitu ($0,01 \text{ ng ml}^{-1} \text{ As}$, doba prekoncentrace 300 s).

Klíčová slova:

atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů, dielectric barrier discharge, atomizace, arsen, prekoncentrace

Abstract

Atomization of arsine in a novel hydride atomizer for atomic absorption spectrometry (HG-AAS) was thoroughly optimized. This plasma atomizer is based on a dielectric barrier discharge (DBD). Sensitivity and detection limit reached $0.48 \text{ s ng}^{-1} \text{ As}$ and $0.16 \text{ ng ml}^{-1} \text{ As}$, respectively, under optimum atomization conditions (Ar discharge using a flow rate of $60 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$, DBD power 17 W). Analytical figures of merit reached in DBD are comparable to those found in an externally heated quartz tube multiatomizer (MMQTA) that was chosen as a model of conventional approach to hydride atomization in HG-AAS. An extent of interferences (Se, Sb, Bi) during As determination was investigated comparing both MMQTA and DBD atomizers. The later one was found to be more resistant towards interferences. A simple preconcentration of As in a DBD atomizer was reached after oxygen introduction into the Ar plasma in the DBD resulting in analyte retention in the atomizer followed by its volatilization once the oxygen flow is switched off. Preconcentration efficiency of 100 % was reached and detection limit improvement by a factor of ten was achieved ($0.01 \text{ ng ml}^{-1} \text{ As}$, preconcentration period 300 s).

Key words:

hydride generation, atomic, absorption, spectrometry, dielectric barrier discharge, atomization, arsenic, preconcentration

Seznam zkratek

AAS- atomová absorpční spektrometrie

AFS- atomova fluorescenční spektrometrie

CRM- certifikovaný referenční materiál

DBD- dielektrický bariérový výboj

DMDCS- dimethyldichlorsilan

EHPA- externě vyhřívaný křemenný planární atomizátor

FAAS- atomová absorpční spektrometrie s atomizací v plameni

FIA- dávkování do proudu

GD- doutnavý výboj

HG- generování hydridů

HG-AAS- atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů

iAs^{III}- standard trojmocného anorganického arsenu

ICP-MS- hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

i.d.- vnitřní průměr

LOD- limit detekce

LOQ- mez stanovitelnosti

MMQTA- křemenný atomizátor typu multiatomizátor

o.d.- vnější průměr

QTA- konvenční křemenný atomizátor

SD- směrodatná odchylka

t_A- teplota atomizace

Obsah

Abstrakt	4
Abstract.....	5
Seznam zkratek.....	6
Obsah.....	7
1. Úvod a cíle.....	9
2. Teoretická část.....	10
2.1 Arsen.....	10
2.2 Ultrastopová stanovení As.....	11
2.3 Přístupy ke generování těžkých sloučenin.....	11
2.4 Atomizace hydridů.....	13
2.4.1 Křemenné atomizátory	14
2.4.2 Dielektrický bariérový výboj (DBD).....	15
2.5 Prekoncentrace hydridotvorných prvků v atomizátorech	17
2.6 Interference	20
3. Experimentální část	22
3.1 Chemikálie	22
3.2 Přístroje.....	23
3.3 Generátor hydridů	23
3.4.1. Multiatomizátor (MMQTA).....	25
3.4.2 DBD atomizátor.....	26
3.4.3 Externě vyhřívaný planární atomizátor (EHPA).....	28
3.5 Pracovní procedury	29
3.5.1 Přímý přenos.....	29
3.5.2 Prekoncentrace v DBD	30
3.6 Statistické vyhodnocení	31
4. Výsledková část.....	33
4.1 Optimalizace stanovení multiatomizátorem(MMQTA)	33
4.1.1 Optimalizace průtoku vzduchu a kyslíku do MMQTA.....	33
4.1.2 Vliv sušidla.....	36

4.2 Optimalizace EHPA.....	37
4.2.1 Optimalizace průtoku vzduchu a kyslíku kapilárou	37
4.3 Optimalizace podmínek atomizace v DBD	39
4.3.1 Optimalizace průtoku argonu	39
4.3.2 Optimalizace výkonu DBD	40
4.3.3 Vliv typu plazmového plynu	42
4.3.4 Vliv přídavku kyslíku na odezvu analytu v Ar.....	43
4.3.5 Vliv sušidla.....	44
4.3.6 Vliv modifikace povrchu pomocí DMDCS.....	46
4.4 Analytické charakteristiky atomizátorů	47
4.4.1 Porovnání analytických charakteristik atomizátorů	47
4.4.2 Opakovatelnost měření v DBD	49
4.4.3 Interference v DBD a MMQTA	50
4.5 Prekoncentrace v DBD	53
4.5.1 Vliv průtoku kyslíku na signál v režimu prekoncentrace.....	53
4.5.2 Vliv doby prekoncentrace.....	54
4.5.3 Prekoncentrace 300 s	56
5. Závěr.....	58
Citovaná literatura	60

1. Úvod a cíle

Stopové a ultrastopové stanovení arsenu je významné zejména kvůli toxicitě jeho sloučenin. V dnešní době se arsen stanovuje zejména spektrometrickými metodami, mezi kterými má atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů (HG-AAS) zásadní postavení, jelikož se jedná o techniku relativně jednoduchou, spolehlivou a finančně nenáročnou, i když neumožňuje dosažení extrémně nízkých detekčních limitů tak jako například metoda hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Zlepšení detekčních limitů HG-AAS lze dosáhnout předřazením jednoduchého a účinného prekoncentračního kroku před vlastní detekci.

Mezi cíle této diplomové práce patří:

- nalézt optimální podmínky atomizace arsenovodíku v atomizátoru hydridů založeném na plazmovém výboji s dielektrickou bariérou (DBD)
- porovnat analytické charakteristiky DBD atomizátoru s těmi běžně používanými v HG-AAS
- ověřit možnost prekoncentrace As v DBD atomizátoru a využitelnost tohoto přístupu pro ultrastopová stanovení arsenu metodou HG-AAS

2. Teoretická část

2.1 Arsen

Arsen je jedním z nejdéle známých prvků (od roku 1492 [1]) a v přírodě se vyskytuje vázaný v minerálech, nejčastěji jako realgar (As_4S_4), arsenolit (As_2O_3) a auripigment (As_2S_3) [1]. Díky vysoké toxicitě svých sloučenin zastával arsen v historii roli známého jedu. Již od roku 1836 se používá takzvaná Marshova zkouška, která se stala první uznávanou analytickou zkouškou na přítomnost arsenu (konkrétně As_2O_3) [2]. Další použití našel arsen a jeho sloučeniny v barvířství a léčitelství [1].

I v moderní době jsou sloučeniny arsenu častým kontaminantem v životním prostředí. Člověk je arsenu exponován nejčastěji užíváním kontaminovaného zdroje pitné vody nebo častou konzumací některých složek potravy obsahujících vysoké koncentrace různých forem arsenu. Nejznámějšími příklady jsou mořské plody [3], rýže [4] a česnek [5]. Ke kontaminaci zdrojů pitné vody dochází zejména díky přirozenému výskytu anorganického arsenu v podloží [6], nejvíce zasažené lokality jsou v Indii a Bangladéši, kde se průměrné množství arsenu v pitné vodě pohybuje kolem $500 \mu\text{g l}^{-1}$. V populaci vystavené této zátěži statisticky trpí 1 z 10 osob do věku 60 let jednou z forem rakoviny [7] způsobenou toxicitou arsenu. Další cestou expozice arsenu jsou riziková zaměstnání (skláři, výrobci polovodičů, papírenský průmysl) a expozice pracovníků manipulujících s materiály obsahující vysoké koncentrace sloučenin As. Mezi tyto patřila dříve i krmiva pro dobytek a dnes jde převážně o pesticidy, konzervanty dřeva a léčiva, která cíleně využívají toxicity těchto sloučenin jako např. antiparazitika či chemoterapeutika [5].

Pokud dojde k akutní otravě organismu arsenem nastává nevolnost, křeče v oblasti žaludku, periferní neuropatie až selhání ledvin a plic. V těchto případech lze otravu zjistit z moči do 2 dní od expozice [8]. Naopak chronické otravy zanechávají následky genotoxické, karcinogenní a působí dlouhodobý oxidativní stres, který poškozují za čas kůži, játra a další vnitřní orgány. Afinita k jednotlivým orgánům závisí na míře, do které byl arsen organismem metabolizován, produkty metabolických drah při odbourávání anorganických sloučenin As jsou u člověka mono- až tri-methyl substituované deriváty kyseliny arsenité a arseničné. Dosavadní zjištění ukazují, že trivalentní formy arsenu jsou v některých buněčných systémech spouštěčem

apoptotického děje [5]. Jelikož je arsen schopen překonat placentární bariéru, lze ho považovat i za teratogenní. Jedním ze známých příznaků otravy arsenem je tvorba tzv. Meesových proužků na nehtech [9].

2.2 Ultrastopová stanovení As

Na základě faktů známých o toxicitě arsenu lze usoudit, že je žádoucí provádět rutinní stanovení tohoto prvku dokonce i na ultrastopových koncentračních úrovních, proto byl arsen zvolen jako zájmový prvek pro tuto práci. Ke stanovení As je možno využít řadu analytických metod založených na různých fyzikálně chemických principech. Avšak pokud má metoda sloužit jako rutinní, měla by splňovat jistá kritéria, kterými jsou nízké pořizovací a provozní náklady použité instrumentace, dobrá opakovatelnost, jednoduchost a rychlost analýzy a v neposlední řadě samozřejmě dostatečně nízké detekční limity postačující pro tento typ stanovení. Mezi takovéto postupy lze zařadit stanovení arsenu atomovou absorpční spektrometrií (AAS) spojenou s generováním těkavých hydridů (HG) [10] [11] [12].

2.3 Přístupy ke generování těkavých sloučenin

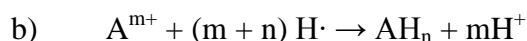
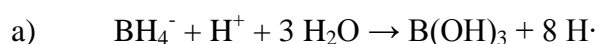
Generování těkavých sloučenin je derivatizační metoda, kterou lze analyt převést s vysokou účinností z kapalně do plynné fáze. Těkavé sloučeniny lze poměrně snadno atomizovat, což tuto techniku činí vhodnou pro spojení s atomovou absorpční (AAS) či atomovou fluorescenční (AFS) spektrometrií. V analytické atomové spektrometrii se nejvíce využívá generování těkavých hydridů, tj. binárních hydridů As, Pb, Bi, Sn, Se, Sb, Ge a Te [11] [13]. Mezi další analyticky užitečné těkavé sloučeniny patří alkyl-substituované formy hydridů, karbonyly, alkyly a cheláty analytu [11] [14]. V nedávné době byly popsány i úspěšné pokusy o generování těkavých forem, patrně nanočástic, z přechodných kovů [15] [16] [17] [18] [19]. Příkladem je generování těkavých sloučenin stříbra [18] [19], zlata [17] [18] a kadmia [15]. Ačkoliv jsou tyto výsledky působivé, generování binárních hydridů zůstává stále nejběžnější metodou generování těkavých sloučenin.

Technika atomové absorpční spektrometrie ve spojení s generováním hydridů (HG-AAS) je v analytické praxi poměrně běžná a lze s ní pro daný analyt dosáhnout řádově

nižších detekčních limitů v porovnání se zmlžováním kapalných vzorků do plamene (FAAS), kde se účinnost zmlžování pohybuje pouze v jednotkách procent a analyt je dále ředěn vysokými průtoky paliva a okysličovadla v plameni. Lepších detekčních limitů je technikou HG-AAS dosahováno i v porovnání s atomovou absorpční spektrometrií s elektrotermickou atomizací (ETA-AAS) a dávkováním kapalných vzorků.

Existují různé přístupy ke generování plyných hydridů, principiálně je lze rozdělit na chemické [11], fotochemické [20] [21] a elektrochemické [15] [22] [23].

Chemické generování hydridů je v současnosti nejrozšířenějším způsobem především kvůli snadnosti experimentálního provedení. Reakce se účastní tetrahydridoboritan sodný (NaBH_4), sloužící jako redukční činidlo a roztok analytu v kyselém prostředí. Hlavní výhodou této reakce je její rychlost a 100% účinnost převodu analytu na hydrid za optimálních experimentálních podmínek [11] [14]. Dříve byl mechanismus vzniku hydridu analytu vysvětlován jeho redukcí vznikajícím atomárním vodíkem, jenž je produktem dekompozice NaBH_4 v kyselém prostředí [24] [25]. Tento mechanismus vystihují rovnice a) a b), kde A je daný analyt, m a n jsou stechiometrické koeficienty:



Podle nejnovějších poznatků je redukce analytu pomocí NaBH_4 složitější než uvádí reakce a) a b), probíhá několikasupňovým mechanismem přes vícero reakčních intermediátů, kterými jsou boranové komplexy analytu [24] [25]. Během rozkladu tetrahydridoboritanu v kyselém prostředí vzniká značné množství plyného vodíku, který napomáhá k uvolnění hydridu z reakční směsi [11].

Generátory hydridů jsou konstruovány jako dávkové nebo průtokové. Do dávkového generátoru realizovaného například vialkou se šroubovacím víčkem s otvory je pipetou či peristaltickou pumpou nadávkováno dané množství okyseleného vzorku a nádobka je uzavřena. Následně je přidáno opět pomocí pipety či pumpy definované množství NaBH_4 . Nádobka je promývána proudem nosného plynu. Výhodou dávkového uspořádání generování je, že reakční aparatura zároveň slouží jako separátor fází, avšak zásadním nedostatkem je potřeba vyčištění nádoby a doplnění reagentů před každým dalším měřením [14]. Z důvodu pracnosti a obtížnosti

automatizace není tento přístup příliš rozšířen. Průtokové generátory hydridů jsou konstrukčně řešeny buď jako kontinuální, nebo na principu dávkování do proudu. Kontinuální uspořádání je založeno na stálém čerpání vzorku a roztoku redukčního činidla a je měřen signál analytu po dosažení ustáleného stavu. Aby nedocházelo k nadměrné spotřebě vzorku, lze použít dávkování do proudu (FIA). Toto uspořádání je velice podobné kontinuálnímu, avšak má navíc zařazen injekční ventil, kterým lze po nutnou dobu zaměnit soustavný tok nosného činidla za tok vzorku. V praxi nosným roztokem bývá zpravidla slepý vzorek ve formě kyseliny [26].

Jedním z úskalí chemického generování hydridů je závislost rychlosti a účinnosti generování hydridu na oxidačním stavu analytu ve vzorku. Převedení specií analytu ve vyšší valenci na příslušný hydrid je pomalejší (As^{V} , Sb^{V}) či neproveditelné (Se^{VI} , Te^{VI}). V takovém případě se před chemickým generováním provádí předredukce analytu do nižších oxidačních stavů (As^{III} , Sb^{III} , Se^{IV} , Te^{IV}) [27] [28]. V případě arsenu lze použít například předredukci vzorku směsí 0,1% KI / 0,02% kyselina L-askorbové v 1M HCl alespoň hodinu před stanovením [29] [30].

Generování hydridů lze v praxi provádět ve dvou režimech: přímého přenosu a kolekce (prekoncentrace). V režimu přímého přenosu je vygenerovaný hydrid ihned veden s nosným plynem přímo do atomizátoru. Výhodou tohoto režimu je především snadné provedení a instrumentální i časová nenáročnost. V kolekčním režimu je vygenerovaný hydrid po určitou dobu prekoncentrován buď přímo v atomizátoru, či ve speciální části aparatury mezi separátorem fázi a atomizátorem, teprve poté je analyt detegován. Prekoncentrací lze snížit detekční limity, v některých případech i omezit vliv matrice. Nevýhodou prekoncentračního režimu, který je blíže popsán v kapitole 2.5, je pracnější procedura, komplikovanější aparatura a delší doba analýzy.

2.4 Atomizace hydridů

V této kapitole jsou popsány nejběžnější typy atomizátorů hydridů a dále atomizátory použité v této práci, tedy křemenné atomizátory a atomizátor založený na dielektrickém bariérovém výboji. V době vzniku a zavedení techniky generování hydridů do analytické praxe se k jejich atomizaci používaly stejné plameny a hořáky, které sloužily pro techniku FAAS se zmlžováním kapalných vzorků. Později byly používány difuzní plameny hořící na klasickém štěrbinovém hořáku používaném

v FAAS či na miniaturizovaných hořácích. V případě difuzního plamene je do hořáku zaváděn hydrid analytu spolu s inertním nosným plynem a vodíkem, který slouží jako palivo. Jako okysličovadlo slouží kyslík z okolní atmosféry. Miniaturizované difuzní plameny mají přijatelnou hodnotu šumu a jsou odolné vůči interferencím. Jejich použití v AAS je však spíše okrajové kvůli horším detekčním limitům oproti křemenným atomizátorům.

2.4.1 Křemenné atomizátory

Nejběžnějšími atomizátory hydridů jsou křemenné atomizátory (QTA) vyhřívané externě na teplotu kolem 900 °C [31]. V QTA se předpokládá radikálový mechanismus atomizace, kdy vodíkové radikály vznikající ve střední části atomizátoru reagují vodíku (vznikajícího rozkladem NaBH_4) se stopami kyslíku a atomizují hydrid analytu. Modifikací křemenného atomizátoru je tzv. multiatomizátor (MMQTA) [32] [12], který byl použit i v této práci jako referentní. Jeho konstrukce vychází z QTA s tím rozdílem, že optické rameno MMQTA je dvouplášťové, tvořené dvěma koncentrickými trubicemi, přičemž vnitřní z nich je děrovaná. Do prostoru mezi tyto dvě trubice je přiváděno kontrolované množství kyslíku. Optické rameno MMQTA je opět vyhříváno na atomizační teplotu kolem 900 °C. Přiváděný kyslík vstupuje z prostoru mezikruží mezi koncentrickými trubicemi všemi otvory vnitřní trubice do jejího vnitřního objemu, kam je zaváděn nosný plyn a hydrid analytu stejně jako v případě QTA. V blízkosti každého otvoru vnitřní trubice optického ramene dochází při atomizační teplotě k tvorbě oblaku vodíkových radikálů reakcí kyslíku s přítomným vodíkem. Na rozdíl od QTA, kdy je ve středu optického ramene lokalizován jeden oblak vodíkových radikálů, je vyplnění optického ramene MMQTA vodíkovými radikály homogennější. Výhodou MMQTA oproti QTA je, lepší linearita kalibračních závislostí a vyšší odolnost vůči interferencím při zachování vynikající citlivosti.

Ve snaze vylepšit robustnost MMQTA homogennějším vyplnění vnitřní trubice vodíkovými radikály, bylo v nedávné době provedeno množství studií zaměřených na vlastnosti vnitřní trubice a celkovou konstrukci multiatomizátoru. Příkladem je L-konstrukce MMQTA s výměnnými vnitřními trubicemi [33]. Tento design umožňuje snadno testovat trubice z různých materiálů s proměnným počtem, tvarem a velikostí otvorů vnitřní trubice, včetně použití trubic z porézních materiálů [33]. Další

modifikovaný design umožnil použití trubic ze safíru [34]. I přes tyto možnosti však bohužel dosud nebylo docíleno výraznějšího zlepšení funkce multiatomizátoru. Křemenné atomizátory lze využít i k prekoncentraci hydridotvorných prvků, které se budeme podrobněji věnovat v kapitole 2.5.

2.4.2 Dielektrický bariérový výboj (DBD)

Dielektrický bariérový výboj [35], [36], je příkladem netermálního plazmatu provozovaného za atmosférického tlaku. Pod pojmem netermální plazma. se rozumí částečně ionizované prostředí, ve kterém se tepelná rovnováha vytváří zvlášť pro elektronovou složku a zvlášť pro ionty a neutrální částice. Většina energie exponované do výboje je využita na ohřev elektronové složky. Typická střední energie elektronů je v rozmezí 2-10 elektronvoltů. Teplota iontů a neutrálních částic je ve výboji zvýšena pouze o několik desítek až stovek kelvinů.

Dielektrický bariérový výboj je definován jako výboj vznikající mezi dvěma elektrodami, jež jsou odděleny minimálně jednou vrstvou dielektrika. Vzniklé vysokoenergetické elektrony kolidují s plyny za vzniku různých iontů a radikálů a tím podporují molekulární disociaci nebo produkci radikálů a další chemické reakce [37].

Díky své vlastnosti produkovat ozón byl DBD výboj poprvé průmyslově využit Siemensem v roce 1857 [38] jako generátor ozónu. Tímto byla iniciována vlna dalšího výzkumu, jež vedla k mnoha průmyslovým a analytickým aplikacím a vývoji zařízení založených na této technologii. Velké zastoupení má tato technologie v již zmíněných ozonizátorech, kde je využito až desítek takovýchto jednotek v jednom zařízení, které se využívají převážně pro sterilizaci nebo čištění vzduchu [39]. Další průmyslové aplikace tohoto atmosférického plazmatu zahrnují například rozklad exhalátů v tepelných elektrárnách [40] [41], povrchovou úpravu materiálů [42], plasmové nanášení za nízké teploty [43], depozice tenkého filmu plasmovou polymerizací [44], v neposlední řadě pak čištění a aktivaci substrátů citlivých na teplotu [45].

V analytické chemii byl dielektrický bariérový výboj použit poprvé ke stanovení fluorovaných a chlorovaných uhlovodíků pomocí atomové absorpční spektrometrie s laserovou diodou (DLAAS) [46]. Energie DBD výboje byla využita k disociaci molekul halogenovaných uhlovodíků a tvorbu volných atomů F a Cl, které byly detegovány, účinnost atomizátoru byla srovnatelná s mikrovlnnými zdroji plazmatu [46]. V porovnání s ostatními zdroji netermálního plazmatu jako je například doutnavý

výboj (GD) [47], vykazuje DBD výboj dobrou účinnost při disociaci molekulárních specií [37], umožňuje pracovat s různými plyny [48], konstrukce a provoz zařízení je jednoduchý, vykazuje nízkou teplotu a je finančně nenáročný na provoz i konstrukci. Další výhodou je možnost udržet stabilní plazma za atmosférického tlaku při velice nízkém výkonu (od 5W [37]), což ho činí velice atraktivním pro spektrální analytické aplikace, zejména ve spojení s generováním těkavých sloučenin, jak bude podrobněji diskutováno níže. Další aplikace DBD v analytické chemii budou zmíněny jen stručně, energii DBD plazmatu lze využít i k excitaci analytů s detekcí pomocí optické emisní spektrometrie [49] či desorpci a ionizaci analytů v kombinaci s hmotnostní spektrometrií [50]. V technice generování těkavých sloučenin bylo popsáno využití DBD-asistovaného generování těkavých specií As, Te, Sb a Se [51], Cd [52], Hg [48] [53] a Zn, častější je však využití DBD jako atomizátoru těkavých sloučenin s AAS a AFS detekcí.

Spojení generování těkavých sloučenin a AAS či AFS detekce bylo doposud popsáno pro generování studených par rtuti [54] a hydridů As [37] [55], Sb [56] [57], Sn [57], Se [58] [57] [59], Pb [58] a Bi [60]. Důležitým faktorem při atomizaci hydridů je přítomnost vodíku v plazmatu, neboť bylo prokázáno, že bez něj k atomizaci nedochází, což je třeba brát v úvahu zejména při použití techniky prekoncentrace vymrazováním [37] (viz kapitola 2.5).

DBD atomizátory pro AFS využívají cylindrického (tubulárního) uspořádání elektrod, kdy je vnitřní tyčová elektroda umístěna v trubičce ze skla či křemenného skla a kolem je koncentricky umístěna další skleněná (křemenná) trubice, na níž je zvenku umístěna druhá elektroda prstencového tvaru. Plazmový prostor je vymezen mezikružím mezi těmito dvěma trubicemi. Fluorescenční signál je registrován nad ústím trubic, tedy již mimo oblast plazmatu. Ke zlepšení citlivosti se používá stínící jednotka realizovaná další koncentricky uspořádanou trubicí kryjící vnější z trubic DBD atomizátoru. Do této trubice je zaváděn proud inertního plynu (Ar) o průtoku v jednotkách $l \text{ min}^{-1}$ a tento proud plynu chrání vzniklé atomy před reakcemi s okolní atmosférou, které by vedly k jejich rychlejšímu zániku [61] [58] [55]. Atomizátory pro AAS používají planární uspořádání elektrod, atomizátor má tvar pláště kvádrů zhotoveného ze skla či křemenného skla, přičemž plošné elektrody obdélníkového tvaru jsou umístěny na dvou protilehlých větších stěnách kvádrů. Plášť DBD

atomizátoru vymezuje velikost plazmového kanálu [37]. Tento design sloužil jako základní vzor pro DBD atomizátor zkoumaný v této práci. Zmíněné atomizátory pracují efektivně za malého výkonu, při teplotách nepřesahujících 100 °C, za atmosférického tlaku a vykazují též dobrý lineární dynamický rozsah měření [61] [37]. Tyto vlastnosti jsou velice dobrým předpokladem pro tvorbu miniaturizovaných [55] a přenosných kompaktních analytických systémů, příkladem může být miniaturizovaný systém typu „lab-on-valve“ [55]. Parametry, které mají největší vliv na funkci těchto zařízení jsou vkládaný výkon, hodnota průtoku a typ plazmového plynu [37] [61]. Za zmínku stojí i pokusy zvýšit citlivost stanovení modifikací vnitřního povrchu výbojové komory [60] [62].

2.5 Prekoncentrace hydridotvorných prvků v atomizátorech

Za účelem dosažení výrazně lepších detekčních limitů při udržení nízkých investičních a provozních nákladů se jeví jako velmi atraktivní postupy spojující ekonomicky nenáročnou, avšak méně citlivou detekční techniku s jednoduchým a účinným prekoncentračním krokem. Proto se již od zavedení techniky HG v ultrastopové prvkové analýze využívá ke stanovení hydridotvorných prvků, kombinace AAS jako rutinního, spolehlivého a cenově dostupného detektoru s různými prekoncentračními postupy. K prekoncentraci dochází buď přímo v atomizátoru, nebo ve speciálním prekoncentračním zařízení (pasti) mezi separátorem fází a atomizátorem, jak již bylo zmíněno v kapitole 2.3. Během posledních 20 let bylo popsáno množství prekoncentračních zařízení zhotovených z grafitu, kovů a křemenného skla [31] [10] [63] [64]. Nejstaršími přístupy k prekoncentraci hydridů byly dnes již nevyužívané metody kolekce v absorpčních médiích [11] [65] a prekoncentrace tlaková.

Jedním z nejběžnějších postupů prekoncentrace hydridotvorných prvků je in-situ záchyt hydridů v grafitových atomizátorech. Pro tuto techniku prekoncentrace existuje i komerčně dostupná instrumentace [11] [31]. Grafitové atomizátory byly v minulosti již využity k in situ záchytu hydridů As, Bi, Ge, In, Pb, Sb, Se, Sn, Te a Tl [11] [66] a studených par Hg [66]. Záchyt probíhá v atmosféře inertního plynu (He, Ar) v grafitové kyvetě vyhřáté na 200-800°C. Teplota záchytu závisí na stanovovaném

prvku, například pro hydrid As je tato teplota 600°C [66]. Po ukončení generování pak probíhá rychlý ohřev grafitové kyvety na teplotu 2000°C, kdy je zachycený analyt uvolněn a současně atomizován [66]. Teplota uvolnění/atomizace je v zásadě stejná i pro většinu ostatních hydridotvorných prvků. Pro zlepšení citlivosti stanovení některých prvků včetně As bylo provedeno četné množství pokusů s modifikací vnitřního povrchu grafitové kyvety vzácnými kovy jako Pd [67], Ag, Ir a Au [66]. Nejeфективněji se jeví přístup, jenž popsali Shuttler et al. [68], kdy použití směšného modifikátoru 50 µg Ir a 50 µg Pd na vnitřní prostor grafitové kyvety zlepšilo provozní schopnosti na 300 cyklů bez poklesu účinnosti záchytu. I přes veškeré modifikace jsou některé prvky stále obtížně stanovitelné pomocí grafitových atomizátorů. Dobrým příkladem je stanovení As, u kterého bylo s použitím izotopu ⁷⁶As jako radioaktivního indikátoru zjištěno, že dochází jak k nedokonalému záchytu, tak k nedokonalému uvolnění a atomizaci [69]. I při využití postupu kombinujícího průtokové injekční metody a modifikaci vnitřního povrchu kyvety Pd v činidlo TritonX-100 bylo docíleno 45% a 58% účinnosti prekoncentrace pro arsen a antimon, s dosaženým limitu detekce 2.8 pg.ml⁻¹ pro As a 1.7 pg.ml⁻¹ pro Sb [70].

Na rozdíl od grafitových atomizátorů je většina ostatních přístupů k prekoncentraci limitována pouze na laboratorní prototypy. Zástupci takového prototypu jsou například upravené křemenné atomizátory s wolframovou spirálou nebo wolframovou trubicí [71]. Pro zachycení analytu se wolframové součásti zahřejí na teplotu záchytu a po ukončení kolekce analytu jsou vyhřátý na teplotu uvolnění, po jejímž dosažení je vpuštěn proud vodíku a dochází k atomizaci a detekci. Atomizátory využívající wolframových spirál byly otestovány pro stanovení Se [72], Sb [73] a Bi [74], zatímco pro stanovení As a Se [71] byla použita vyhřívaná wolframová trubice [71]. Ačkoliv tyto metody jsou rutinně využitelné, jejich citlivost pro většinu prvků je podstatně nižší než při použití grafitových kyvet.

V posledních letech byla zkoumána prekoncentrace hydridů na křemenném povrchu díky jednoduché možnosti spojení křemenných atomizátorů a prekoncentračními zařízeními ze stejného materiálu. Mezi takové patří prekoncentrační a atomizační zařízení založené na křemenném multiatomizátoru [75] [14] [76], jež je popsáno v kapitolách 2.4.1 a 3.4.1. Pro prekoncentraci je využito přírodní rameno multiatomizátoru. Toto je kryto spirálou z odporového drátu, která

umožňuje jeho ohřev nezávisle na teplotě optického ramene. Do přívodního ramene je zavedena kapilára pro přívod kyslíku. V kroku záchytu je přívodní rameno vyhřáto na teplotu záchytu za současného zavádění kyslíku skrz kapiláru ve stechiometrickém nadbytku nad vodíkem vznikajícím v generátoru. Za těchto podmínek dojde v přívodním rameni ke vzplanutí směsi vodíku a kyslíku, přičemž tento kyslíko-vodíkový plamínek hoří vždy, tj. nezávisle na teplotě přívodního ramene, na špičce křemenné kapiláry sloužící pro přívod kyslíku. Hydrid analytu je v plamínku rozložen (předpokládá se převedení na příslušný oxid) a zachycen na křemenném povrchu přívodního ramene. Po skončení kroku záchytu je uzavřen přívod kyslíku, zvýšena teplota přívodního ramene a dávkován vodík pomocným kanálem. Za těchto podmínek dochází k uvolnění zachyceného analytu, jeho transportu do optického ramene atomizátoru, atomizaci a detekci pomocí AAS. Takovéto uspořádání již bylo použito při stanovení Sb a Bi [77], As a Se [75] [76], Pb [13] i Sn [78]. Pro analyty Bi, Sb, Sn a Pb bylo dosaženo velmi dobrých výsledků, neboť celková účinnost kroku záchytu a uvolnění činila 100% [13] [77] [78]. Nicméně výsledky pro analyticky i toxikologicky významné prvky Se a As se jeví podstatně méně příznivě, neboť prekoncentrace dosahuje účinnosti kolem 70% pro Se a kolem 50% pro As [75]. Za účelem zvýšení účinnosti pro tyto obtížně stanovitelné prvky byla vytvořena modulární verze tohoto systému umožňující použití vnitřně modifikovaných přívodních ramen nebo použití přívodních ramen z jiných materiálů než křemenné sklo. Byla provedena záměna křemenného přívodního ramene za safírové ve snaze najít povrch vhodnější pro prekoncentraci As [76]. Ani v tomto uspořádání však nebylo dosaženo 100% prekoncentrační účinnosti. V případě Sb a Bi byly nalezeny podmínky umožňující jejich prekoncentraci přímo v optickém rameni QTA, tj. in situ bez nutnosti použití pasti [79] [80].

První a zatím jediná práce popisující prekoncentraci hydridotvorných analytů v DBD se zabývá Bi jako analytem [60]. Prekoncentrace Bi bylo dosaženo dávkováním podstechiometrického množství kyslíku (vůči generovanému vodíku) do Ar jako plazmového plynu, uvolnění prekoncentrovaného analytu bylo dosaženo pouhým uzavřením přívodu kyslíku, přičemž hydridový generátor byl zapnutý tak, aby mohl být čerpán roztok slepého pokusu a byl generován vodík. Prekoncentrace byla prováděna přímo v plazmatu a bylo dosaženo prekoncentrační účinnosti $62 \pm 5 \%$ [60].

Studium prekoncentrace As v DBD atomizátoru bylo i součástí této práce a výsledky jsou diskutovány v kapitole 4.5.

Vysoké citlivosti stanovení lze dosáhnout použitím kryogenního záchytu [11] [81] [82] [83], kdy je hydrid zachycen v U-trubici ponořené do kapalného dusíku, kdežto vodík a nosný plyn projdou. Po skončení redukce se U-trubice ohřeje a hydrid je proudem plynu veden do atomizátoru. Kryogenní záchyt nachází širší uplatnění, neboť hydrid analytu lze prekoncentrovat z velkého objemu vzorku a tím dosáhnout výrazného snížení detekčních limitů. Celý postup lze automatizovat. Navíc lze tento přístup použít i pro speciální analýzu na ultrastopových úrovních, kdy trubice chlazená kapalným dusíkem neslouží jen k prekoncentraci analytu, ale i k rozdělení jednotlivých specií (typicky hydridů analytu a jejich methyl-substituovaných derivátů). K separaci specií dochází podle jejich hodnot bodu varu na principu plynové chromatografie, U-trubice slouží jako jednoduchá chromatografická kolona. Zásadní nevýhodou tohoto přístupu je nekompatibilita s nestabilními hydridy prvků jako například olovo, tellur a cín [14].

2.6 Interference

Podle definice IUPAC "je interferující substance v analytických procesech tou, jež při dané koncentraci způsobí systematickou chybu v analytickém výsledku [84]". Při měření metodami atomové absorpční spektrometrie lze vznikající interference rozdělit na interference spektrální a interference nespektrální. Interferenci lze označit jako spektrální pokud je zapříčiněna absorpcí záření jinou látkou než jsou volné atomy analytu [85]. Interference nespektrálního původu jsou způsobeny maticí vzorku.

S použitím techniky generování hydridů dochází k výraznému omezení spektrálních interferencí, jelikož tato technika je dostatečně selektivní a do plynné fáze převede pouze analyt a další generovatelné těkavé sloučeniny. Potenciálními interferenty tak mohou být zejména ostatní hydridotvorné prvky. V technice HG mohou vznikat nespektrální interference v plynné nebo kapalné fázi během generování či následného uvolnění hydridu analytu z roztoku [11].

Interferenty přítomné v roztoku vzorku jsou příčinou pro interference v kapalné fázi, která se může projevit změnou rychlosti či účinnosti uvolnění hydridu z roztoku do

plynné fáze. Interference se mohou projevit ihned, tedy během generování, nebo mít charakter paměťových efektů.

Nejčastější příčinou interferencí v plynné fázi je přítomnost jiných hydridotvorných prvků a spreje vznikajícího v hydridovém generátoru. Tyto interference se mohou projevovat buď během transportu hydridu analytu ze separátoru fázi do atomizátoru, nebo během atomizace [14]. Přítomnost spreje lze omezit zařazením propustných membrán či sušících patron před atomizátor [86].

Interference v plynné fázi se mohou projevit během transportu analytu do atomizátoru nebo až přímo v atomizátoru reakcí interferentu s volnými atomy analytu. Lze je tedy rozdělit na transportní interference a interference v atomizátoru. Transportní interference mohou způsobit zpoždění signálu analytu anebo jeho pokles. Interference v atomizátoru mohou snížit počet vznikajících volných atomů analytu nebo negativně ovlivnit dobu života volných atomů, což má za následek pokles sledovaného signálu. Míra interference v atomizátoru je závislá na typu atomizátoru. Největší odolnost vůči interferencím vykazuje miniaturní difúzní plamen [31].

3. Experimentální část

3.1 Chemikálie

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

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

Pracovní roztok standardu arsenu o koncentraci $0,01$ až 30 ng ml^{-1} As byl připravován denně čerstvý ředěním ze standardního roztoku o koncentraci 1 g l^{-1} As^{III} . Tento standard byl připraven přímo v laboratoři rozpuštěním oxidu arsenitého čistoty p.a. (Lach-ner, Česká republika) v $2,5 \text{ ml}$ 10% NaOH a poté doplněním 1 mol l^{-1} HNO_3 do 25 ml .

Použity byly následující plyny (SIAD, ČR) o čistotě: Ar (99,996%), He (99,998%), H_2 (99,95%), O_2 (99,5%), N_2 (99,99%). Zdrojem vzduchu byl kompresor v laboratoři. Jako náplň sušící patrony sloužily perly NaOH čistoty p.a. (Lach-ner, Česká republika) o průměru 3 mm .

Pro čištění křemenných atomizátorů byla používána směs 38% HF čistoty p.a. (Spolchemie, ČR) a 65% HNO_3 čistoty p.a. (Lach – Ner, ČR) v poměru 7:3. Na čištění DBD atomizátoru byla použita 65% HNO_3 čistoty p.a. (Lach – Ner, ČR) zředěná deionizovanou vodou v poměru 1:2.

V interferenční studii byly použity zásobní roztoky o koncentraci 1000 mg l^{-1} Se^{IV} (Fluka, Německo), Sb^{III} (Fluka, Německo) a Bi^{III} (Sigma Aldrich, Německo). Pro modifikaci vnitřního povrchu křemenného DBD atomizátoru byl použit 5% roztok dimethyldichlorsilanu (DMDCS) v toluenu (Sylon CT solution, Supelco, USA), methanol o čistotě $\geq 99,99\%$ (Sigma Aldrich, Německo) a toluen p.a. (Lachema a.s., Neratovice, Česká republika).

K ověření správnosti a přesnosti vyvinutých analytických metod byl použit certifikovaný referenční materiál TM-RAIN-04 (Environment Canada, Kanada, typ matrice dešťová voda) s deklarovaným obsahem As $1,14 \pm 0,18 \text{ ng ml}^{-1}$.

K předredukci referenčního materiálu byla použita kyselina L(+)-askorbová čistoty p.a. (Riedel-de Haën, Čína) a KI o čistotě $\geq 99,5\%$ (Sigma-Aldrich, Německo).

3.2 Přístroje

Byl použit atomový absorpční spektrometr GBC SavantAA (GBC Scientific Equipment, Austrálie) s těmito parametry měření:

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

Zdroj záření: As výbojka s vysokou září, tzv. superlampa (Photron Ltd., Austrálie)

Napájecí proud: 20 mA

Pomocný proud: 7-15 mA

Režim měření: plocha píku

Šířka štěrby: 2,0 nm

Vlnová délka: 193,7 nm

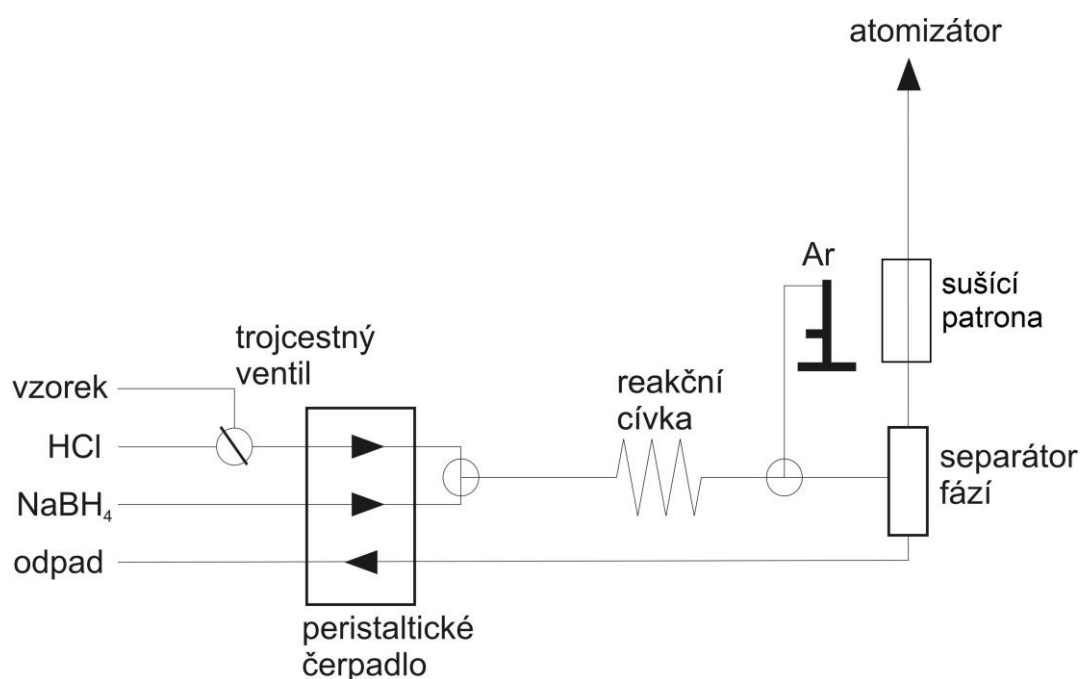
Pro regulaci průtoku plynů byly použity regulátory hmotnostního průtoku (Omega Engineering, USA a Cole-Parmer, USA), jejichž kalibrace průtoku byly pravidelně ověřovány.

Pro měření teploty byl použit digitální teploměr (Digi Sense Thermocouple Thermometer model 8528-20, ColeParmer, USA) s termočlánkem typu K (Jakar electronics, CZ) a infračervený teploměr IR-260-8S (Votcraft, Německo).

3.3 Generátor hydridů

V této práci byl použit průtokový generátor hydridů se separátorem fází s nuceným odtahem (obrázek 1). Tento systém byl použit pro veškerá měření jak v křemenných atomizátorech, tak v DBD atomizátoru. Hydridový generátor tvořila programovatelná multikanálová peristaltická pumpa (Ismatec, Švýcarsko) s hadičkami z TYGONu o vnitřním průměru (i.d.) 0,51 mm pro čerpání redukčního činidla, 1,02 mm pro čerpání roztoku standardu či slepého vzorku a 1,85 mm pro odtah kapalně fáze ze separátoru

fází do odpadu. Záměnu toku vzorku a slepého pokusu umožňoval zařazený trojcestný ventil. Kapaliny a plyny byly vedeny teflonovými hadičkami o vnitřním průměru 1,0 mm spojené T spoji z materiálu PEEK (polyether ether keton). Jako separátor fází sloužil skleněný separátor s nuceným odtahem s vnitřním objemem cca 3 ml. Pro omezení vstupu drobných kapiček (spreje) ze separátoru fází do atomizátoru byla za separátor zařazena sušicí patrona naplněná pevným NaOH, jejíž náplň byla měněna dle potřeby. Sušicí patrona byla zhotovena z polyethylenového pouzdra o délce 150 mm s vnitřním průměrem 17 mm. Pro zajištění dostatečné doby průběhu chemické reakce byla před separátor fází zařazena reakční cívka o délce 100 cm. Schéma použitého generátoru hydridů je znázorněno na obrázku 1.



Obr. 1: Schéma hydridového generátoru, upraveno z [76]

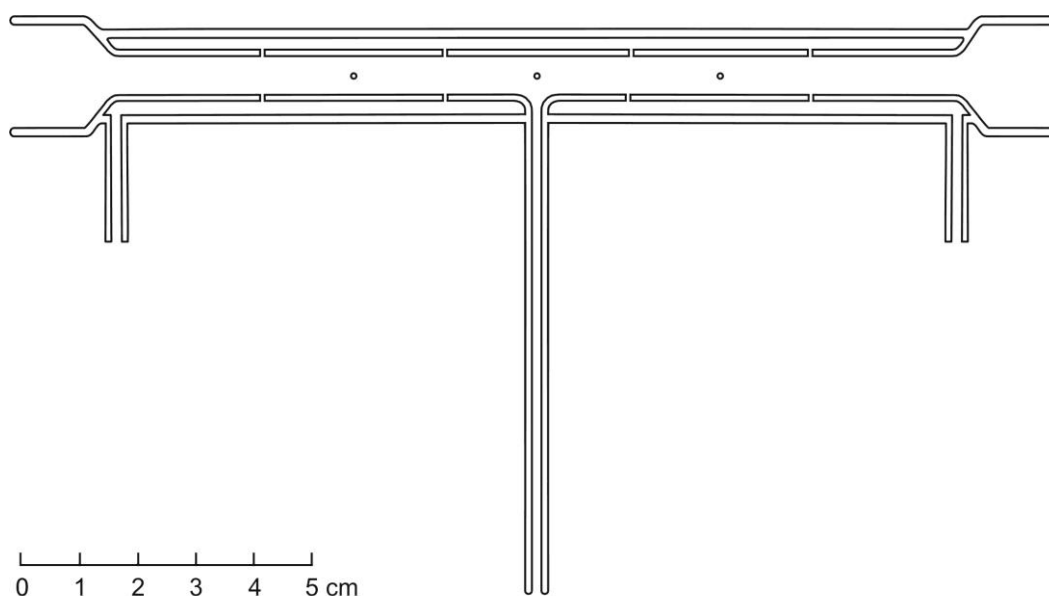
3.4 Atomizátory

Atomizátory použitými v této práci byly externě vyhřívané křemenný multiatomizátor (MMQTA), DBD atomizátor a dále externě vyhřívaný planární atomizátor (EHPA) s rozměry a geometrií totožnou s DBD. Testovaný atomizátor byl nastaven do optické osy atomového absorpčního spektrometru a připojen k hydridovému generátoru.

3.4.1. Multiatomizátor (MMQTA)

Multiatomizátor využívaný v této práci byl již popsán v předchozích studiích [80] [75] [77]. Jeho konstrukce má tvar písmene T, kde horizontální rameno je dlouhé 150 mm a je tvořeno dvouplášťovou trubicí z křemenného skla, přičemž vnitřní průměr trubice je 6 mm a vnější 14 mm. Schéma multiatomizátoru je uvedeno na obrázku 2. Vnitřní trubice je děrovaná 14 rovnoměrně rozmístěnými otvory pro zavádění vzduchu či kyslíku do optické osy (tzv. vnější plyn), za účelem rovnoměrného vyplnění trubice vodíkovými radikály. Vnější trubice je na každém konci opatřena vstupem pro plyny do vnitřního prostoru. Přívodní rameno je dlouhé 100 mm s vnitřním průměrem 2 mm a vnějším průměrem 4 mm. Atomizátor bylo vyhříván odporovou páčkou AEHT-01 se zpětnou vazbou (RMI Lázně Bohdaneč, ČR). V některých experimentech byla středem přívodního ramene až do oblasti T spoje zavedena kapilára o vnitřním průměru 0,53 mm. V tomto režimu byly zároveň zaslepeny otvory pro přístup plynů skrze vnější plášť.

V případě poklesu citlivosti nebo po měření interferencí ostatních hydridotvorných prvků bylo provedeno čištění MMQTA. Oba konce optického ramene MMQTA byly utěsněny zátkami a celý atomizátor byl naplněn směsí koncentrované HF a HNO₃ na dobu 10 minut. Poté byla kyselina vylita a atomizátor propláchnut deionizovanou vodou a následně sušen na vzduchu.



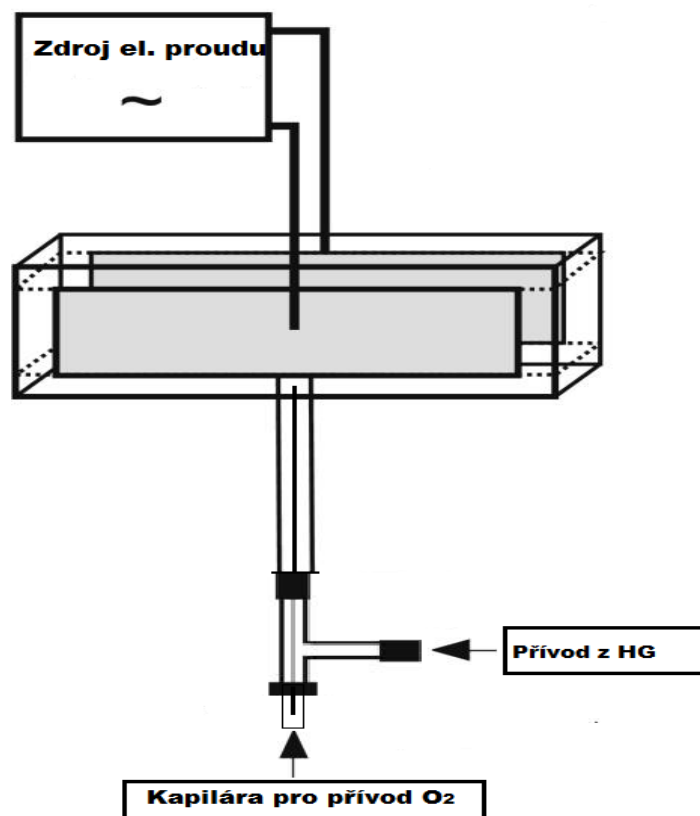
Obr.2: Zjednodušené schéma multiatomizátoru převzato z [76]

3.4.2 DBD atomizátor

DBD atomizátor použitý v této práci vychází svou koncepcí z práce Zhu et al [37]. Podstatným rozdílem oproti původní práci, kdy byl využit jednoduchý napájecí zdroj komerčně dostupného ozonizátoru, je konstrukce nového napájecího zdroje (Lifetech s r.o., Brno) umožňující regulaci vkládaného výkonu. Napájecí zdroj se skládá z generátoru budícího napětí a vysokonapětového transformátoru. Vysokonapětový transformátor je napájen generátorem budícího napětí, který umožňuje regulaci výkonu a kmitočtu budícího napětí. Proměnná frekvence a proměnný výkon umožňují nastavit pro každé měření optimální intenzitu výboje v DBD atomizátoru. Elektrody DBD atomizátoru jsou napájeny střídavým napětím s polaritou napětí na elektrodách vzájemně posunutou o polovinu periody. Elektrody jsou tedy buzeny napětím se vzájemně opačnou polaritou. Tím se dosáhne přibližně dvojnásobné intenzity elektrického pole ve srovnání se systémem s jednou uzemněnou elektrodou, což umožňuje pracovat s větší šířkou plazmového kanálu atomizátoru. Díky tomu je usnadněno nastavení atomizátoru do optické osy atomového absorpčního spektrometru a je minimalizováno stínění paprsku atomizátorem. Kmitočet generátoru je laditelný v úzkém rozsahu kolem 25 kHz. Konstrukce DBD atomizátoru a jeho napájecího zdroje použitá v této práci byla nedávno zapsána k ochraně duševního vlastnictví jako užitný vzor [87].

Tělo atomizátoru z křemenného skla bylo zhotoveno sklářem ze dvou podložních sklíčků pro mikroskopii o tloušťce 1 mm a rozměrech 75x15 mm a dvou křemenných kvádrů tloušťky 3 mm o rozměrech 75x3 mm. Plazmový kanál DBD atomizátoru vymezený stěnami jeho optického ramene měl rozměry 7x3x75 mm a obdélníkový průřez. Veškeré komponenty z křemenného skla byly zakoupeny od firmy UQG Optics Ltd., Anglie. Do středu optického ramene bylo přitaveno přívodní rameno z křemenného skla ve tvaru trubičky o následujících rozměrech: i.d. 2 mm, o.d. 4 mm a délce 20 mm. Vnější plochy optického ramene byly osazeny měděnými plošnými elektrodami o rozměru 50x12mm a tloušťce 0,15mm překrytými zevnějšku vrstvou nevodivé epoxidové pryskyřice, aby bylo zabráněno tvorbě nežádoucích parazitních výbojů. Atomizátor je vsazen do podpůrné konstrukce ve tvaru rámečku z PVC, která chrání křehké součásti atomizátoru před mechanickým poškozením a zároveň slouží k jeho upevnění do optické osy spektrometru. Jako chlazení výbojové komory slouží

malý počítačový ventilátor umístěný na spodní části této konstrukce. V režimu prekoncentrace byla do přívodního ramene upevněna pomocí T spoje křemenná kapilára o vnitřním průměru 0,53 mm (Supelco, Německo). Jako DBD atomizátor je v dalším textu označována celá konstrukce včetně nosného rámečku a ventilátoru. Podstatné části DBD atomizátoru jsou znázorněny na obrázku 3.



Obr.3 Schéma DBD atomizátoru, převzato a upraveno z [59]

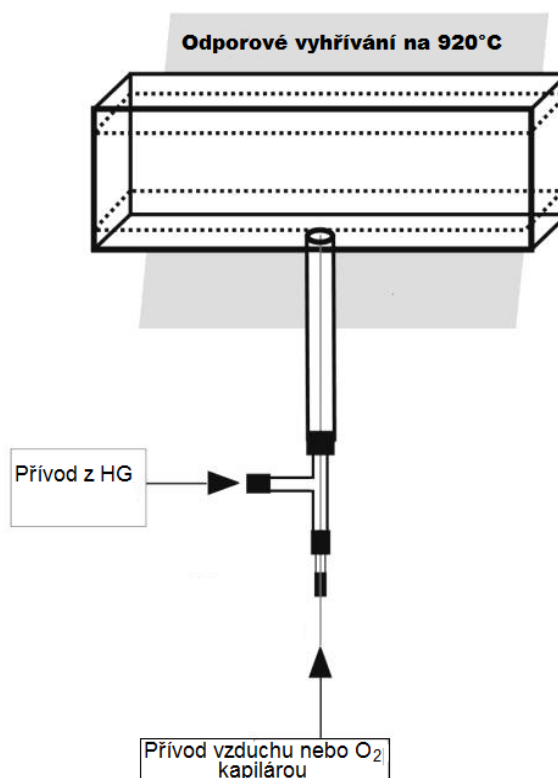
V případě poklesu citlivosti nebo po měření interferencí ostatních hydridotvorných prvků bylo provedeno čištění DBD atomizátoru roztokem zředěné kyseliny dusičné. Oba konce optického ramene DBD atomizátoru byly utěsněny parafilmem a rameno naplněno roztokem kyseliny dusičné na dobu 10 minut. Poté byla kyselina vylita a atomizátor propláchnut deionizovanou vodou.

V případě modifikace vnitřního povrchu DBD atomizátoru silanizací bylo nejprve provedeno čištění kyselinou dusičnou podle popisu výše. Poté byl atomizátor naplněn 5% roztokem DMDCS v toluenu po dobu dvou minut. Poté byl silanizační roztok vylit a atomizátor třikrát promyt čistým toluenem a následně třikrát methanolem. Po odstranění parafilmu z konců optického ramene byl atomizátor usušen na vzduchu.

3.4.3 Externě vyhříváný planární atomizátor (EHPA)

Externě vyhříváný planární atomizátor, neboli EHPA, byl zkonstruován za účelem přímého srovnání DBD atomizátoru s vyhříváním křemenným atomizátorem. Rozměry EHPA jsou proto totožné s křemennou částí DBD atomizátoru. EHPA atomizátor byl vyroben sklářem ze stejných komponent a stejným postupem jako křemenná část DBD. EHPA atomizátor nebyl opatřen elektrodami ani rámečkem z PVC s ventilátorem.

EHPA byl vyhříván odporovým drátem z kanthalu (Ni-Cr) délky 150 cm o průměru 0,65 mm s měrným odporem $4.17 \Omega \text{ m}^{-1}$, který obepínal rameno EHPA umístěné v optické ose. Vinutí odporového vyhřívání bylo pokryto vrstvou tkaniny z keramických vláken Rescor® (CotronicsCorp., USA) a z vnějšku obaleno vrstvou hliníkové fólie tak, aby byly minimalizovány tepelné ztráty a bylo dosaženo rovnoměrnějšího rozložení teploty v optickém rameni EHPA. Pro přívod kyslíku resp. vzduchu byla středem přívodního ramene do těsné blízkosti optického ramene zavedena křemenná kapilára o vnitřním průměru 0,53 mm (Supelco, Německo). Zjednodušené schéma EHPA je znázorněno na obrázku 4.



Obr.4: Schéma EHPA, převzato a upraveno z [59]

V tabulce 1 jsou shrnuty rozměry všech použitých atomizátorů.

Tabulka. 1: Rozměry jednotlivých atomizátorů

Parametr	MMQTA	DBD	EHPA
délka optického ramene (mm)	150	75	75
rozměry optického ramene (mm)	6	3x7	3x7
délka přívodního ramene (mm)	95	20	20
o.d. přívodního ramene (mm)	4	4	4
i.d. přívodního ramene (mm)	2	2	2

3.5 Pracovní procedury

Všechny atomizátory byly provozovány v režimu přímého přenosu za účelem nalezení optimálních podmínek atomizace a následně pro srovnání jejich analytických charakteristik. DBD atomizátor byl provozován i v režimu prekoncentrace. Měření v režimu prekoncentrace nebyla provedena v křemenných atomizátorech z důvodu nízké účinnosti prekoncentrace prokázané v literatuře [75] [76]. Peristaltická pumpa byla nastavena na čerpání vzorku či HCl o koncentraci 1 mol l^{-1} rychlostí 4 ml min^{-1} a redukčního činidla rychlostí 1 ml min^{-1} .

Měření byla prováděna minimálně ve 3 opakováních. Byla-li některá z naměřených hodnot odlehlá, bylo provedeno dodatečné měření. Každé opakování je následováno slepým pokusem. Veškeré statistické zpracování údajů je popsáno v kapitole 3.6. Vyhodnocovány byly plochy i výšky píků, závislosti prezentované v této práci jsou z ploch píků. Chybové úsečky reprezentují směrodatnou odchylku měření .

3.5.1 Přímý přenos

V režimu přímého přenosu je vygenerovaný hydrid společně se vzniklým vodíkem unášen nosným plynem skrze sušicí patronu do atomizátoru, kde je atomizován. Při měření v režimu přímého přenosu je do aparatury zaváděno 75 ml min^{-1} Ar jako nosného plynu pro MMQTA a 60 ml min^{-1} Ar pro EHPA a DBD. V DBD slouží Ar zároveň jako plasmový plyn. Do vnějšího pláště multiatomizátoru vyhřátého na atomizační teplotu 920°C je přiváděno 25 ml min^{-1} vzduchu pomocným kanálem. Je-li to v textu výslovně uvedeno je kapilárou do středu optického ramene MMQTA

dávkován kyslík nebo vzduch, za těchto podmínek již není do MMQTA zaváděno 25 ml min^{-1} vzduchu pomocným kanálem. Do EHPA je kapilárou přidáváno 1.5 ml min^{-1} kyslíku. Pro měření s DBD je nastaven výkon na 17 W a po zapnutí peristaltické pumpy v režimu slepého vzorku je nastavením vhodné frekvence zažehnuto argon-vodíkové plazma. Pomocný kanál pro přívod kyslíku (obrázek 3) není zapojen a kapilára pro přívod kyslíku není zavedena. Zapojení s přívodem kyslíku skrz kapiláru je používáno jen v prekoncentračním režimu (kapitola 3.5.2).

Po celou dobu měření je zapnuta peristaltická pumpa, v DBD hoří plazma a křemenné atomizátory jsou vyhřáté na teplotu atomizace. Signál je integrován po dobu 90 s . Hydrid analytu je z roztoku vzorku generován po dobu 30 s . Následně je přepnut trojcestný ventil (obrázek 1) a po dobu 30 s je prováděno generování ze slepého pokusu za účelem propláchnutí separátoru fází.

3.5.2 Prekoncentrace v DBD

Režim prekoncentrace v DBD atomizátoru je založen na změně složení plynné fáze v DBD a lze jej rozdělit na dva navazující kroky: záchyt a uvolnění. V průběhu prvního dochází k zachycení analytu uvnitř DBD atomizátoru v atmosféře obsahující kyslík. Kyslík je do DBD přiváděn kapilárou. Zachycený analyt je ve druhém kroku vypnutím přívodu kyslíku uvolněn a detegován. V obou krocích je zachována neměnná hodnota průtoku nosného/plazmového plynu ($60 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$) a vkládaný výkon 17 W . Prekoncentrační účinnost byla stanovena porovnáním signálů v režimu s prekoncentrací a bez prekoncentrace.

Krok záchytu

Je zapnuta peristaltická pumpa s generováním slepého pokusu, zažehnuto plazma a zaváděno 7 ml min^{-1} kyslíku skrz kapiláru. Po stabilizaci plazmatu je peristaltická pumpa přepnuta na čerpání vzorku po dobu 30 až 300 sekund. Po uplynutí této doby je pumpa přepnuta zpět na generování slepého vzorku po dobu 30 s . Po celou dobu provádění kroku záchytu je kapilárou zaváděn kyslík. Doba čerpání vzorku se označuje jako doba prekoncentrace. Doba 30 s , po kterou se čerpá roztok slepého pokusu, se do doby prekoncentrace nezapočítává.

Krok uvolnění

Ihned po dokončení kroku záchytu je v rychlém sledu nejprve zapnut záznam spektrometru s nastavenou dobou integrace 60 s a poté je okamžitě vypnut přívod kyslíku kapilárou pomocí trojcestného ventilu, přičemž po celou dobu musí být zapnuta peristaltická pumpa v režimu slepého stanovení, neboť pro uvolnění a atomizaci prekoncentrovaného arsenu je nutná přítomnost vodíku vznikajícího v generátoru.

3.6 Statistické vyhodnocení

Odlehlost naměřených hodnot byla zpracována Dean-Dixonovým testem (Q-testem) dle následujících vztahů po seřazení hodnot (x) od nejmenší po největší:

$$Q_1 = (x_2 - x_1) / (x_n - x_1)$$

$$Q_n = (x_n - x_{n-1}) / (x_n - x_1)$$

Pokud hodnota Q pro daný údaj přesahuje tabelovanou kritickou hodnotu Q odpovídající velikosti dané množiny, pak je tato hodnota odlehlá a je vyloučena. Pokud dojde k vyloučení hodnoty, je test zopakován bez vyloučené hodnoty.

Z výsledků opakovaných měření při totožných podmínkách ve všech režimech byla stanovena střední hodnota aritmetickým průměrem na základě tohoto vztahu:

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

V tomto vztahu n reprezentuje počet provedených měření plochy píku (po vyloučení odlehlých hodnot) a x_i vyjadřuje hodnotu i -tého měření. Pro stanovení přesnosti měření byly zaznamenané hodnoty ploch píku zpracovány z hlediska směrodatné odchylky na základě tohoto vztahu:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}$$

kde n reprezentuje počet provedených měření, x_i -tou hodnotu plochy píku a \bar{x} je aritmetický průměr ze všech naměřených hodnot. Pro určení meze stanovení (LOQ) a meze detekce (LOD) byly použity tyto vztahy :

$$LOD = \frac{3 \cdot s_{s.p.}}{k}$$

$$LOQ = \frac{10 \cdot s_{s.p.}}{k}$$

$s_{s.p.}$ reprezentuje směrodatnou odchylku vypočtenou z hodnot ploch píku minimálně deseti po sobě následujících měření slepého vzorku a k je směrnice získaná z kalibrační přímky pro daný režim a atomizátor.

4. Výsledková část

Nejprve byly provedeny optimalizace vybraných experimentálních parametrů jednotlivých atomizátorů tak, aby bylo dosaženo maximálního signálu. V případě MMQTA a EHPA byly optimalizovány jen základní parametry a některé hodnoty byly převzaty z literatury, v případě DBD byla provedena podrobnější studie.

4.1 Optimalizace stanovení v multiatomizátoru (MMQTA)

Před použitím MMQTA jako referenčního atomizátoru pro srovnání s DBD bylo potřeba optimalizovat parametry, kterými byly atomizační teplota, průtok vnějšího vzduchu a průtoku argonu.

Optimální teplota atomizace a průtok Ar byly převzaty z literatury [76] [75] a nastaveny na 920 °C a 75 ml min⁻¹ Ar. Dále bylo nezbytné určit optimální průtok vzduchu do vnějšího pláště, který zajišťuje vyplnění optického ramene MMQTA vodíkovými radikály, jak bylo diskutováno v kapitole 2.4.1. Jelikož v této práci je MMQTA srovnáván také s EHPA atomizátorem, do kterého lze zavádět kyslík nebo vzduch pouze pomocí kapiláry vložené do T-spoje přívodního a optického ramene (obrázek 4), bylo testováno zavádění vzduchu/kyslíku do MMQTA i tímto způsobem, tj. skrz kapiláru, aby byly výsledky plně srovnatelné.

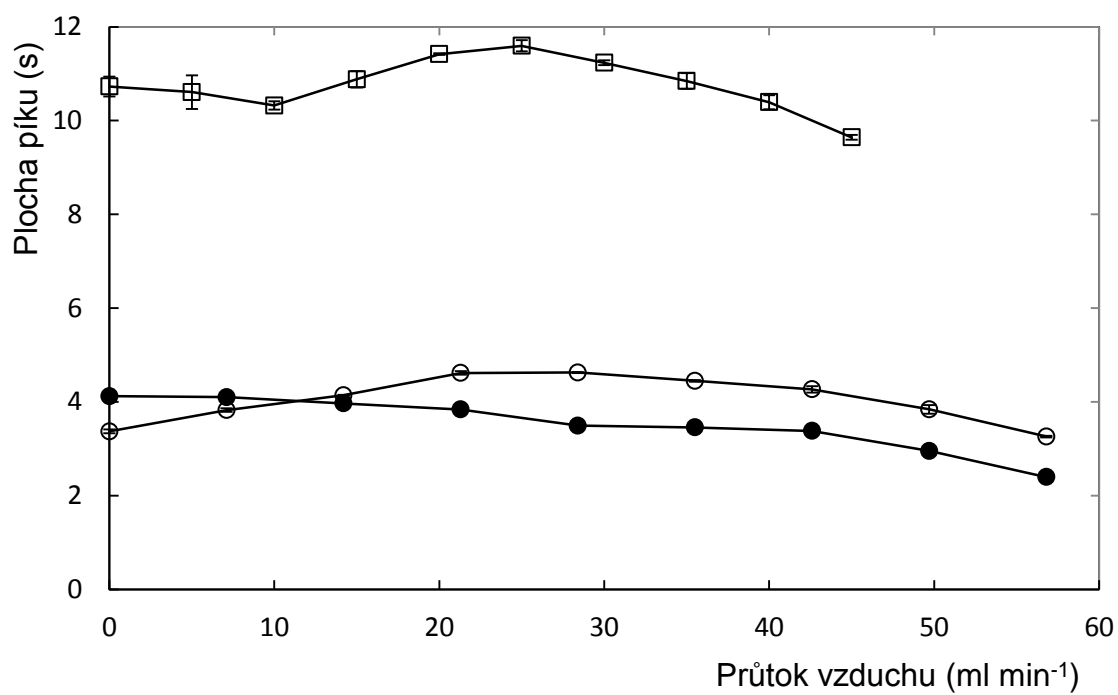
4.1.1 Optimalizace průtoku vzduchu a kyslíku do MMQTA

Pro arsen jako analyt je typické, že přidavek vzduchu (cca 15-25 ml min⁻¹) jako vnějšího plynu zvyšuje citlivost stanovení o 20-30 %, závislost prochází optimem a při vyšších průtocích dochází k poklesu signálu. Takováto závislost je znázorněna v grafu na obrázku 5 A prázdnými kolečky a byla naměřena pro MMQTA, který nebyl v této práci dále využíván, s použitím standardu 5 ng ml⁻¹ As. MMQTA používaný nadále v této práci vykazoval s použitím standardu o stejné koncentraci netypickou závislost, která je zobrazena na obrázku 5 A plnými kolečky. Tento kus MMQTA nevykazoval signifikantní nárůst signálu s přidavkem kyslíku, citlivost stanovení však byla srovnatelná s druhým kusem MMQTA (dále nepoužívaným v této práci), jehož výsledky jsou uvedeny v grafu na obrázku 5 A. Rozdílné nároky na přívod kyslíku mezi těmito dvěma atomizátory mohou být dány odlišnými

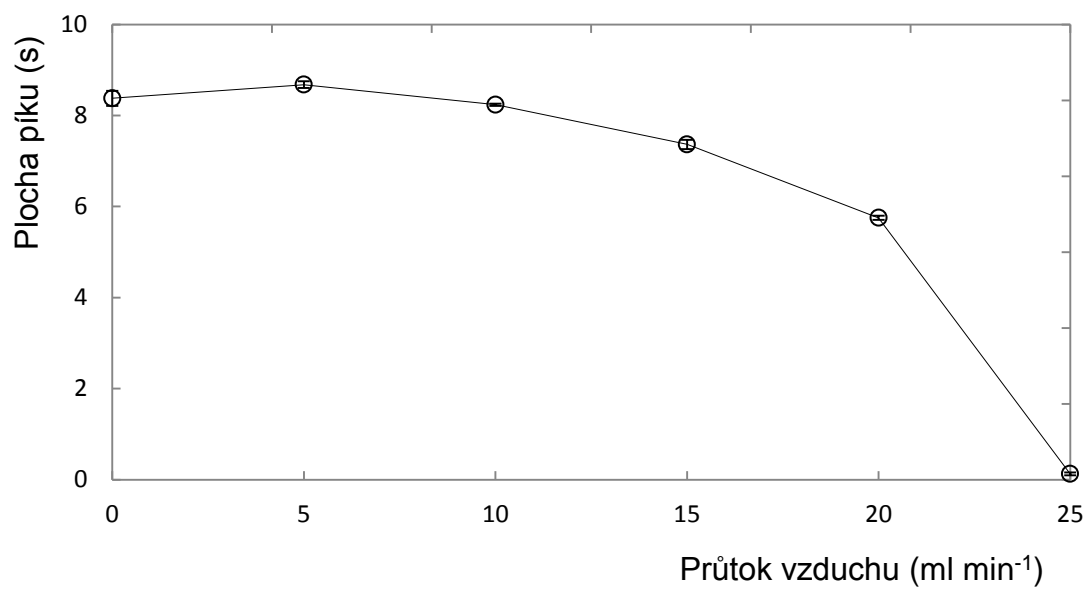
vlastnostmi jejich vnitřního povrchu či různou mírou difúze kyslíku z okolního vzduchu do těchto atomizátorů. Potřeba přívodu kyslíku je tedy závislá na konkrétním kusu MMQTA a musí být pro každý kus optimalizována. To je jednou z nevýhod MMQTA. Závislost signálu na průtoku vzduchu jako vnějšího plynu byla v kusu MMQTA používaném v této práci proměřena v jiný den s použitím standardu 10 ng ml^{-1} As za účelem ověření opakovatelnosti výsledků. Tato závislost je uvedena rovněž v grafu na Obrázku 5 A a je zobrazena prázdnými čtverci. Z grafu je zřejmé, že opakovatelnost výsledků je velmi dobrá.

Kvůli porovnatelnosti výsledků mezi MMQTA a EHPA byl do MMQTA vzduch zaváděn rovněž skrz kapiláru umístěnou do přívodního ramene MMQTA. Závislost signálu na takto přiváděném vzduchu je zobrazena v grafu na obrázku 5 B. Závislost má podobný trend jako ta uvedená pro stejný kus MMQTA na obrázku 5 A. Jediný rozdíl je v tom, že k poklesu signálu při vyšších průtocích vzduchu dochází dříve tehdy, je-li vzduch přiváděn kapilárou do středu MMQTA, než je-li tento zaváděn jako vnější plyn. Vysvětlení tohoto jevu je logické, zatímco veškerý kyslík obsažený ve vzduchu zaváděném kapilárou do horké zóny MMQTA může zreagovat s kyslíkem za vzniku vodíkových radikálů, v případě zavádění vzduchu jako vnějšího plynu část vzduchu penetrující do vnitřní trubice optického ramene MMQTA v jeho okrajových částech s vodíkem nezreaguje, neboť okrajové zóny MMQTA k této reakci nemají dostatečnou teplotu. Pokud je proud vzduchu zaváděný do této kapiláry zaměněn za proud kyslíku získáme závislost uvedenou v grafu na obrázku 6. Ze srovnání grafů na obrázcích 5 B a 6 vyplývá, že optimálního signálu je dosahováno v rozsahu 0 až 15 ml min^{-1} vzduchu zaváděného kapilárou (obrázek 5B) či 0 až 3 ml min^{-1} kyslíku zaváděného rovněž kapilárou, což je ve shodě s obsahem kyslíku ve vzduchu.

A)



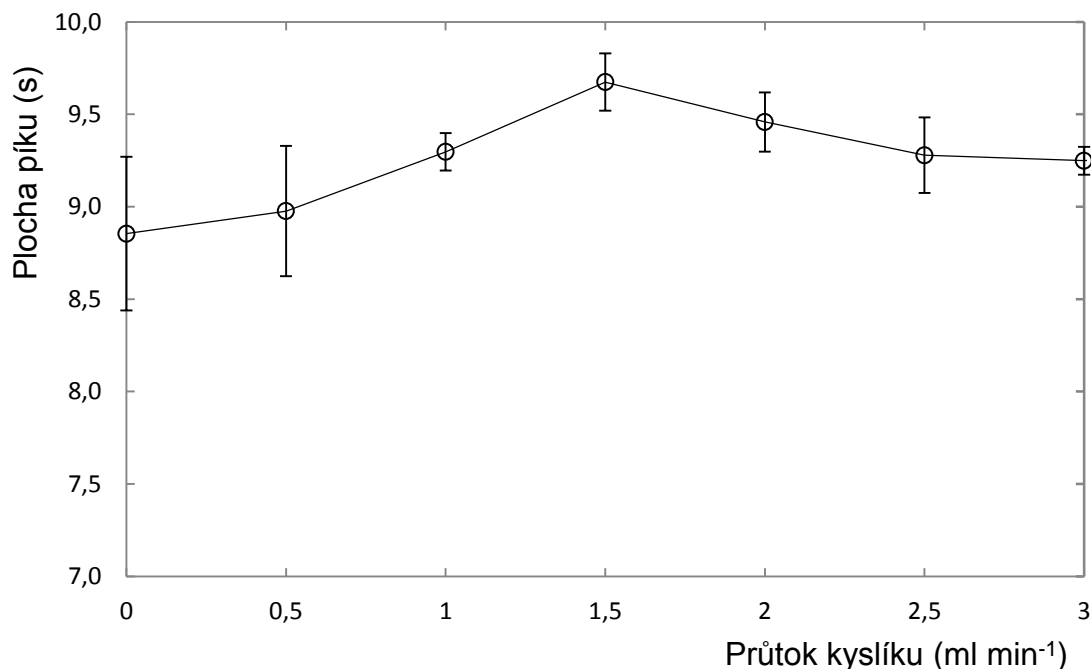
B)



Obr.5: A) Závislost plochy píku standardu iAs^{III} na průtoku vzduchu do MMQTA (dávkaného jako vnější plyn), MMQTA používaný v této práci s použitím standardu

5 ng ml⁻¹ iAs^{III} (●) a 10 ng ml⁻¹ iAs^{III} (□); MMQTA dále nepoužívaný v této práci s použitím standardu 5 ng ml⁻¹ iAs^{III} (○).

B) Závislost plochy píku standardu 10 ng ml⁻¹ iAs^{III} na průtoku vzduchu do MMQTA dávkovaného kapilárou

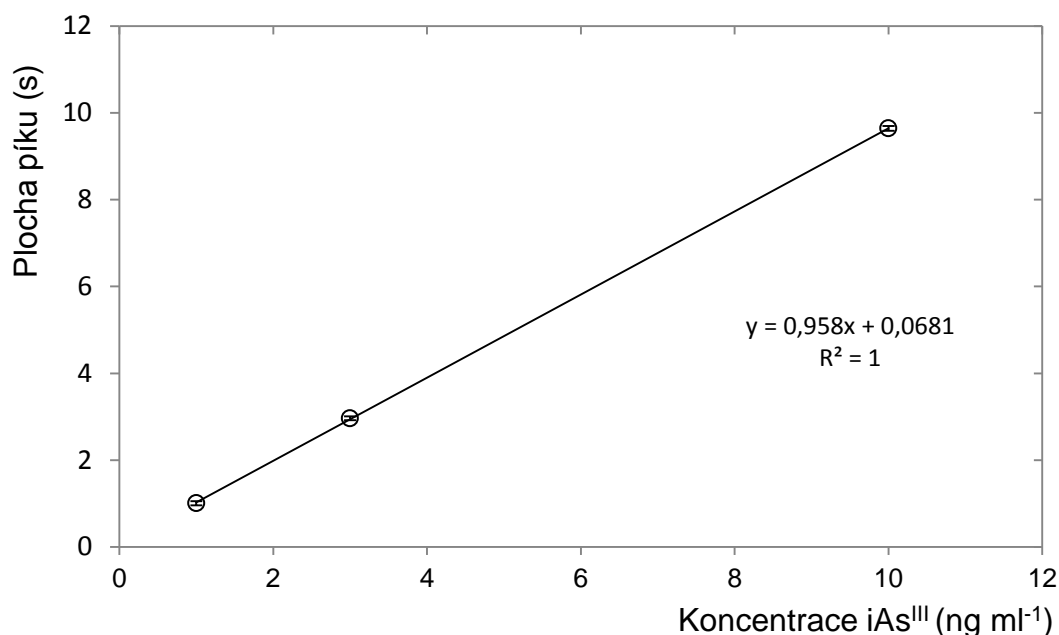


Obr.6: Závislost plochy píku standardu 10 ng ml⁻¹ iAs^{III} na průtoku kyslíku kapilárou v přívodním rameni MMQTA

4.1.2 Vliv sušidla

Jelikož bylo pro stanovení DBD žádoucí zařadit do aparatury patronu s NaOH jako sušidlem (kapitola 4.3.5), byl za optimálních podmínek zkoumán i vliv sušicí patrony na signál arsenu v MMQTA. Bylo zjištěno, že sušidlo nemá na signál žádný vliv, což je i v souladu s literaturou [86]. I bez zařazeného sušidla dochází v případě vniknutí malého množství spreje do MMQTA díky vysoké teplotě v tomto atomizátoru k rychlému odpaření kapiček spreje bez ovlivnění signálu. V DBD je situace jiná, neboť teplota atomizátoru je výrazně nižší, jak je diskutováno v kapitole 4.3.5. Pro dosažení co nejpodobnějších podmínek stanovení však bylo sušidlo zařazeno při všech měřeních s MMQTA a poté i EHPA.

V MMQTA byla proměřena kalibrační závislost v rozsahu 1 až 10 ng ml⁻¹As, jež je uvedena na obrázku 7.



Obr.7: Kalibrační závislost pro stanovení iAs^{III} v MMQTA

4.2 Optimalizace EHPA

EHPA je novou konstrukcí externě vyhřívaného křemenného atomizátoru vytvořenou pro účely srovnání vyhřívaných křemenných atomizátorů a DBD atomizátorů. Hodnoty teploty atomizace a průtoku argonu v EHPA byly zvoleny stejně jako v MMQTA a činily 920 °C, resp. 75 ml min⁻¹Ar. Důležitým faktorem pro stanovení v EHPA byla optimalizace kyslíku či vzduchu dodávaného kapilárou skrz přívodní rameno.

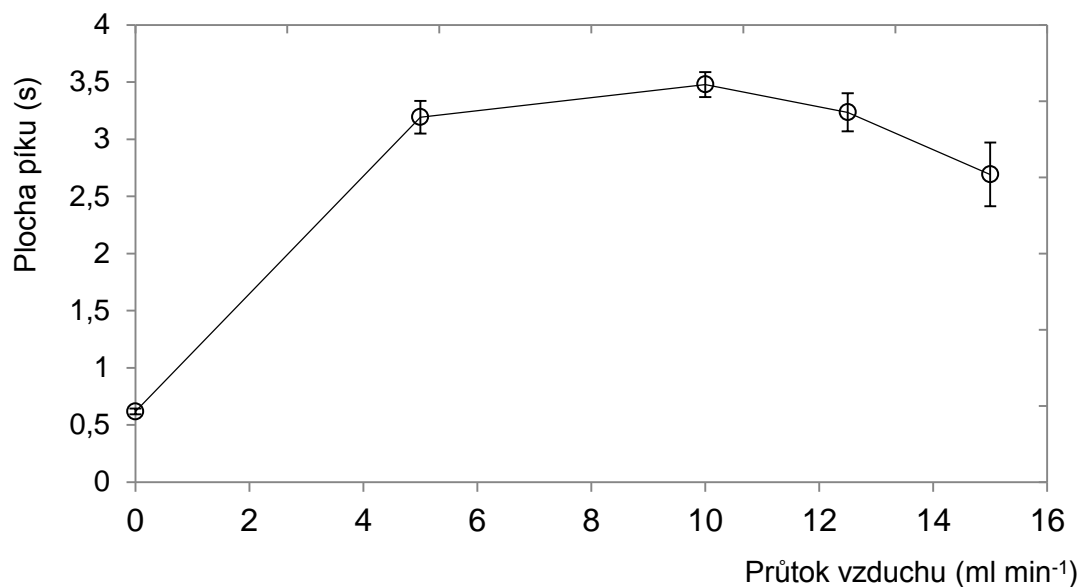
4.2.1 Optimalizace průtoku vzduchu a kyslíku kapilárou

Byl optimalizován průtok vzduchu a kyslíku kapilárou do, odpovídající závislosti jsou uvedeny na obrázku 8 A pro vzduch a 8 B pro kyslík.

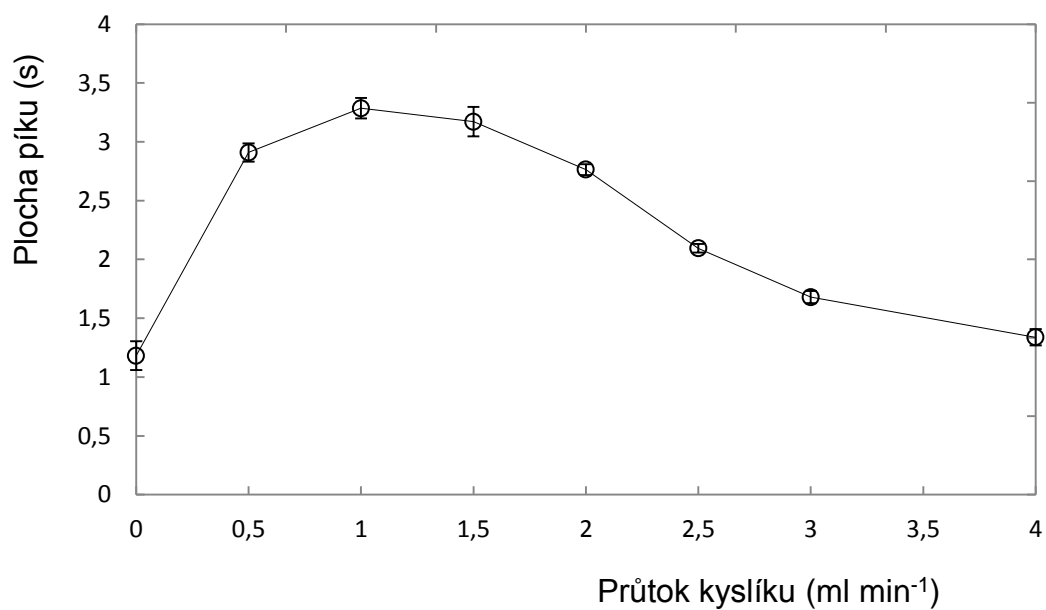
Z grafu na obrázku 8 A vyplývá, že optimální průtok vzduchu je v rozmezí 5 až 12 ml min⁻¹, zatímco v případě kyslíku leží optimum průtoku mezi 0,5 až 2 ml min⁻¹

(obrázek 8 B). Optimální hodnoty jsou vzájemně v poměru obsahu kyslíku ve vzduchu. V dalších experimentech s EHPA byl používán kyslík s průtokem 1 ml min^{-1} .

A)



B)



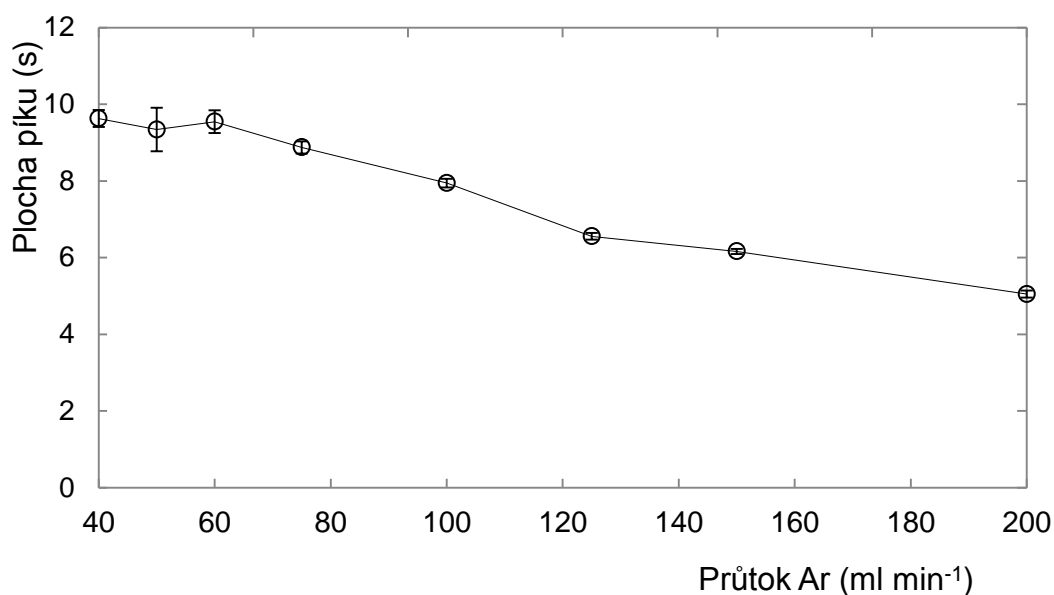
Obr.8: Závislost plochy píku standardu 10 ng ml^{-1} $i\text{As}^{\text{III}}$ na průtoku vzduchu kapilárou (A) a kyslíku kapilárou (B).

4.3 Optimalizace podmínek atomizace v DBD

V DBD atomizátoru byly optimalizovány následující parametry: průtok a typ plasmového plynu, používaný výkon a vliv modifikace vnitřního povrchu DBD. Stanovení arsenu metodou DBD-HG-AAS již bylo v literatuře popsáno [37], avšak optimalizovány byly jen některé parametry (výkon a průtok Ar).

4.3.1 Optimalizace průtoku argonu

Ve vyhřívaných křemenných atomizátorech slouží argon jako nosný plyn unášející plynné hydridy ze separátoru fází do atomizátoru. V DBD však argon slouží též jako plasmový plyn. Je zapotřebí zdůraznit, že i když je do aparatury zaváděn čistý argon, plazma v DBD je argon-vodíkové, neboť v generátoru vzniká cca $15 \text{ ml min}^{-1} \text{ H}_2$ při rozkladu NaBH_4 . Vliv průtoku Ar na stanovení As byl zkoumán při konstantní hodnotě výkonu 19 W se standardním roztokem $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ As}$. Závislost plochy píku na průtoku argonu je graficky znázorněna na obrázku 9.



Obr.9: Závislost plochy píku standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ iAs}^{\text{III}}$ na průtoku argonu při výkonu 19 W

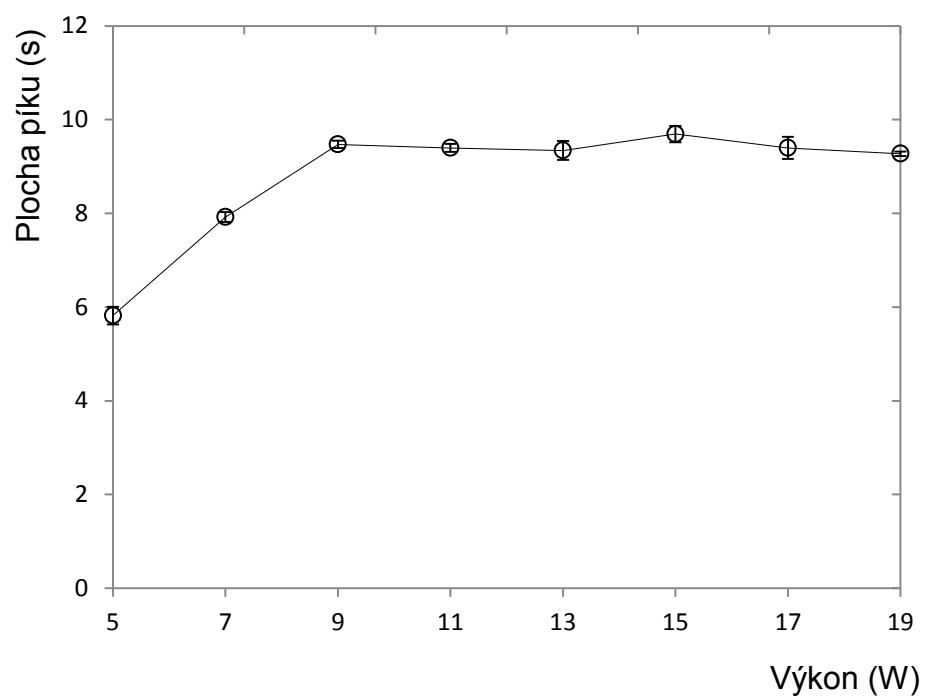
Při průtok Ar pod 40 ml min^{-1} nebylo vznikající plazma stabilní a docházelo k nestabilním filamentárním výbojům. Zvýšení průtoku ze 40 na 60 ml min^{-1} není doprovázeno změnou velikosti signálu, avšak vizuálně dochází k výrazné stabilizaci plazmatu a zlepšení opakovatelnosti jednotlivých měření. Při dalším zvyšování

průtoku nad 60 ml min^{-1} již dochází k poklesu citlivosti, přičemž zvýšením průtoku z 60 na 125 ml min^{-1} dochází k zhruba 30% poklesu plochy píku.

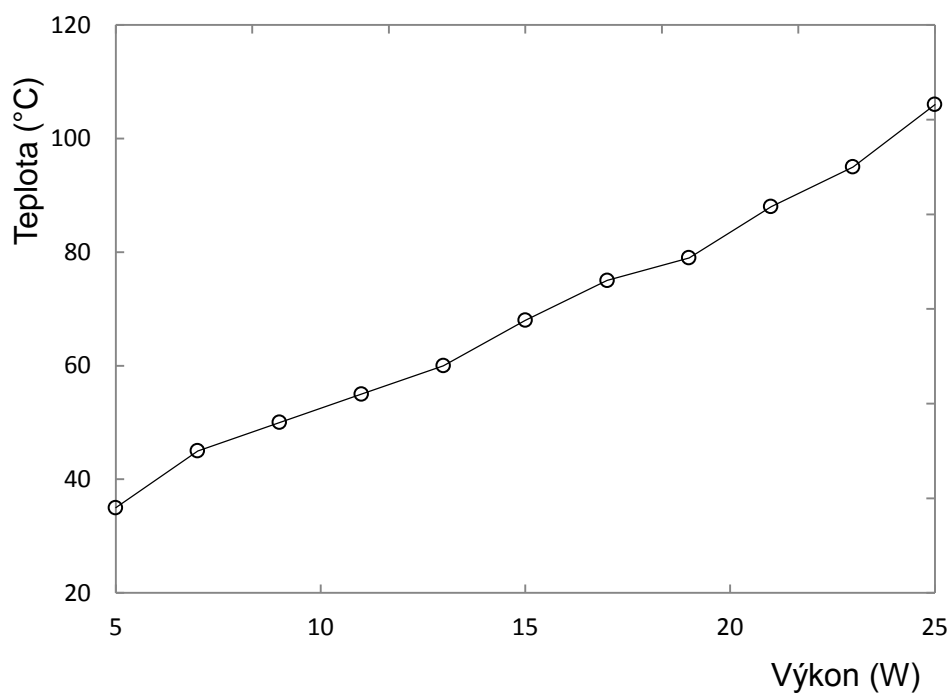
Změnou průtoku argonu dochází v atomizátoru ke dvěma dějům. Jednak se mění relativní zastoupení vodíku v plazmatu, přičemž s rostoucím průtokem Ar relativní zastoupení H_2 klesá. Za druhé se mění doba setrvání volných atomů v optické ose spektrometru, přičemž s rostoucím průtokem Ar dochází k rychlejšímu transportu volných atomů analytu mimo atomizátor. Rostoucí průtok Ar tedy způsobuje dva děje, které jdou proti sobě. Na jednu stranu má za následek snížení relativní frakce vodíku, což má na signál pozitivní vliv, jelikož citlivost pro As je ve vodíkovém plazmatu nižší než v argonovém (blíže viz kapitola 4.3.3), dochází na straně druhé s rostoucím průtokem Ar k většímu naředění volných atomů, což má za následek pokles citlivosti. Závislost na obrázku 9 odráží kombinaci obou těchto dějů. Další jev, který může nastat při nízkých průtocích Ar, je nezanedbatelná difúze okolního vzduchu do prostoru DBD atomizátoru skrze jeho otevřené konce. Za předpokladu výraznější difúze vzduchu do DBD by došlo k vytvoření plazmatu argon-vodík-vzduch, jehož vlastnosti mohou být odlišné od plazmatu argon-vodík. V plazmatu s použitím vzduchu nebyl signál volných atomů As pozorován (viz kapitola 4.3.3). Jako optimální pro další experimenty byl zvolen průtok Ar 60 ml min^{-1} .

4.3.2 Optimalizace výkonu DBD

Vliv výkonu DBD na výslednou plochu píku byl zkoumán v rozsahu 5 až 19 W při průtoku 60 ml min^{-1} (obrázek 10). Při výkonu nižším než 5 W nedocházelo k zažehnutí plazmatu nebo vznikala nestabilní výboj.



Obr.10: Závislost plochy píku roztoku $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ iAs}^{\text{III}}$ a teploty DBD na výkonu DBD při průtoku $60 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$.



Obr.11: Závislost teploty DBD na používaném výkonu

Ačkoliv bezpečný rozsah výkonu pro daný kus DBD byl výrobcem stanoven na 0 až 25 W, byl kvůli zahřívání DBD při vyšších hodnotách výkonu omezen maximální testovaný výkon na 19 W, kdy teplota atomizátoru při dlouhodobém užívání dosahovala cca 80°C. Vliv výkonu DBD atomizátoru na teplotu jeho vnějšího povrchu v centrální části je znázorněn na obrázku 11. Signál arsenu s rostoucím výkonem DBD stoupá až do hodnoty 9 W a poté zůstává konstantní až do maximální hodnoty použitého výkonu, jež činila 19 W (obrázek 10). Jako optimální pro další experimenty byla zvolena hodnota výkonu 17 W. Ačkoli se signál mezi 9 a 19 W významně nemění, byla jako optimální zvolena spíše vyšší hodnota výkonu, neboť plazma je za podmínek vyššího výkonu robustnější. Za těchto podmínek se lze lépe vyrovnat s přítomností drobných kapiček spreje pocházejících z generátoru hydridů, které mohou způsobit náhlý a krátkodobý pokles výkonu. K eliminaci průniku spreje do DBD byla mezi separátor a atomizátor vložena také patrona se sušidlem (kapitola 4.3.5).

4.3.3 Vliv typu plazmového plynu

Argon, vodík, helium, dusík a vzduch byly testovány jako plazmové plyny pro atomizaci arsenu za průtoku 60 ml min^{-1} a výkonu 17 W v režimu přímého přenosu. Vliv jednotlivých plazmových plynů na signál As je znázorněn v grafu na obrázku 12. Z tohoto grafu je rovněž patrné, jak vyplývá z porovnání signálu v argonovém plazmatu měřeném na začátku a úplném konci celé experimentální série, že opakovatelnost měření v rámci celé série byla velmi dobrá.

Nejvyšší citlivost a dobrou opakovatelnost vykazuje atomizátor při použití argonu. Vznikající argon-vodíkové plazma je stabilní, vyplňuje homogenně prostor atomizátoru a je proto žádoucí ho používat pro stanovení arsenu.

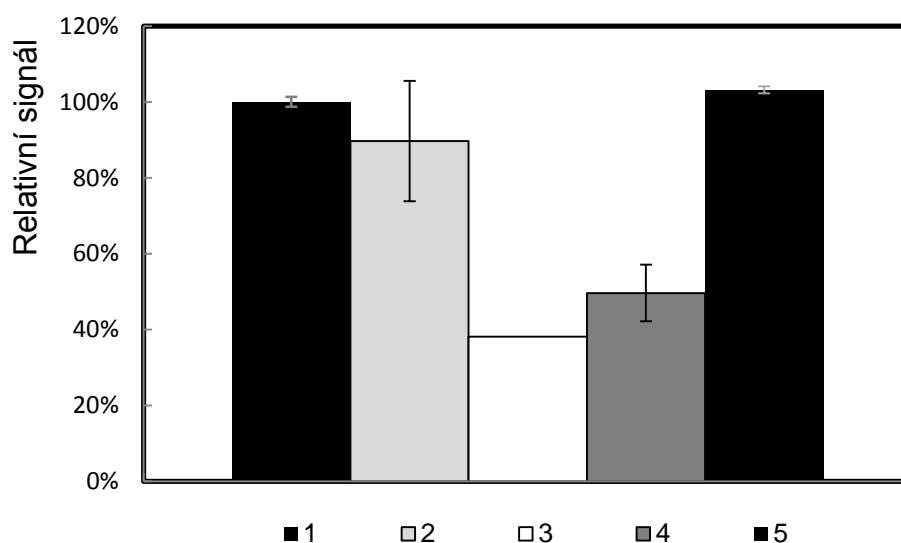
Záměnou argonu za dusík dochází k poklesu citlivosti o zhruba 10 %, avšak oproti argonu dochází k výraznému zhoršení opakovatelnosti měření. Dusík-vodíkové plazma vyplňuje atomizátor na první pohled nehomogenně.

Použitím vodíku dochází ke vzniku čistě vodíkového plazmatu. Vodíkové plazma vyplňuje homogenně atomizátor bez pozorovatelného vzniku zón či filamentárních výbojů, avšak měřený signál má neakceptovatelně vysoký šum. Směrodatné odchylky

ve vodíkovém plazmatu dosahují až 1,5-násobku velikosti samotného signálu. Proto nejsou vyneseny v grafu na obrázku 12.

Zavedením helia do DBD vzniklo stabilní homogenní plazma vykazující cca 50% citlivost oproti argon-vodíkovému plazmatu. Opakovatelnost měření poklesla oproti argonu podstatně, avšak ne tak výrazně jako při použití dusíku.

Při zavedení vzduchu je vzniklé plazma poměrně stabilní, nicméně není v něm detegován žádný signál analytu. Po přepnutí na slepý vzorek a záměnou toku vzduchu za tok argonu byl pozorován vznik transientních signálů, které dokazují, že v přítomnosti vzduchu docházelo k akumulaci analytu v DBD. Důležitým poznatkem je také fakt, že zachycený analyt lze opět uvolnit a následně detegovat v argon-vodíkovém plazmatu. Podobné chování bylo pozorováno již při stanovení bismutu [60] a lze ho využít pro prekoncentraci analytu v DBD. Prekoncentrace As v DBD byla studována v rámci této práce a je popsána v kapitole 4.5.

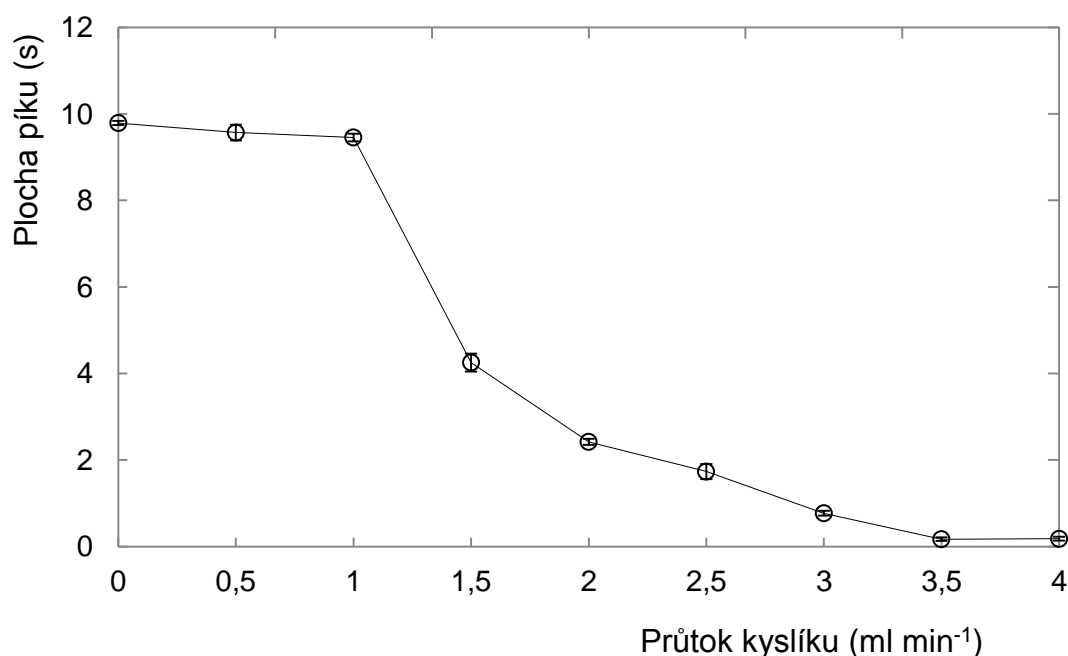


Obr.12: Vliv plasmových plynů na relativní signál standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ iAs}^{\text{III}}$ v DBD-HG-AAS. 1-argon, 2-dusík, 3-vodík, 4-helium, 5-argon (opakované měření po sérii), průtok plasmových plynů 60 ml min^{-1} , výkon DBD plazmatu 17 W

4.3.4 Vliv přídavku kyslíku na odezvu analytu v Ar

Experimenty s atomizací arsanu v DBD plazmatu obsahujícím vzduch a vodík prokázaly, že dochází k záchytu analytu v prostoru atomizátoru, který je možné

následně změnou složení plazmatu opět uvolnit. V následujícím experimentu byla ověřována hypotéza, že kyslík obsažený ve vzduchu je zodpovědný za záchyt analytu. Byl sledován vliv přidavku kyslíku na signál v argon-vodíkovém plazmatu za optimálních podmínek. Kyslík byl přimícháván do proudu Ar v T spoji umístěném před přívodní rameno DBD atomizátoru. Průtok kyslíku se pohyboval v rozmezí 0 až 4 ml min⁻¹. Grafické znázornění závislosti plochy píku na přidavku kyslíku je znázorněno na obrázku 13. Po přidavku více než 1 ml min⁻¹ kyslíku začalo postupně docházet k úbytku signálu až do jeho úplného vymizení při průtoku 4 ml min⁻¹. Po vypnutí proudu kyslíku se současným generováním slepého pokusu byl vždy pozorován transientní signál, jehož výška a plocha se zvyšovaly s množstvím přidaného kyslíku a počtem měření analytu. Toto chování je důkazem, že prekoncentrace změnou složení plazmatu v DBD je možná.

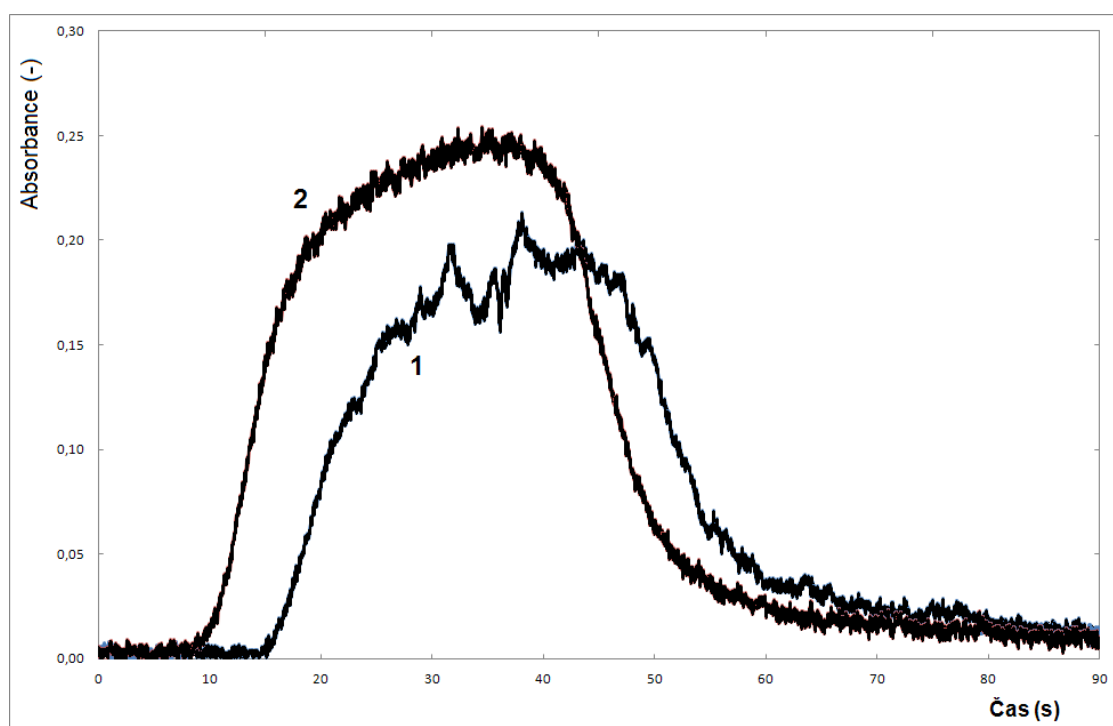


Obr.13: Vliv přidavku kyslíku na přímé stanovení standardu 10 ng ml⁻¹ iAs^{III} metodou DBD-HG-AAS, průtok 60 ml min⁻¹ Ar, výkon DBD plazmatu 17 W

4.3.5 Vliv sušidla

Prvotní experimenty s DBD atomizátorem byly prováděny bez použití sušicí patrony. Po několika hodinách kontinuální činnosti systému DBD-HG-AAS se zhoršovala opakovatelnost měření, měnil se tvar píků, někdy docházelo k poklesům

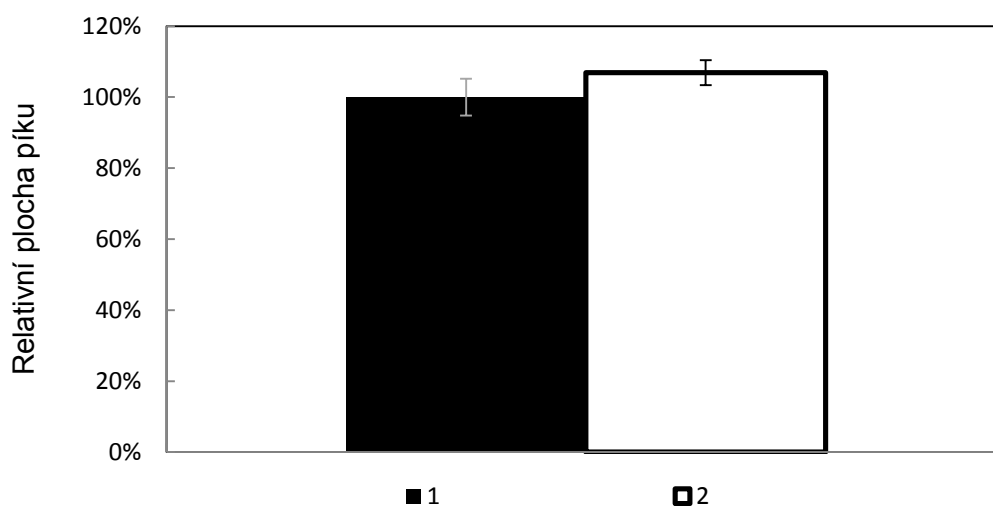
výkonu a vzniku nahodilých krátkodobých fluktuací signálu (“spike“). Bylo zjištěno, že v DBD atomizátoru dochází ke kondenzaci vlhkosti a tvorbě kapiček jako důsledek průniku spreje z hydridového generátoru. Vznikající kapičky v DBD atomizátoru způsobovaly změny v plazmatu, plazma se vizuálně jeví jako méně homogenní a nestabilní. Po vyschnutí kapek vznikaly v atomizátoru viditelné nánosy solí, jež postupně snižovaly citlivost. Po vyčištění atomizátoru (kapitola 3.4.2) bylo dosaženo původních hodnot citlivosti. Eliminací průniku spreje do křemenného vyhřívaného atomizátoru při generování arsanu se již zabývala Taurková et al. [86], adekvátním řešením bylo zařazení sušící patrony z HDPE plněné sférickým NaOH. Použité sušidlo nezpůsobovalo ztráty analytu a účinně odstraňovalo sprej z plynné fáze. Zařazením sušidla stoupla citlivost v DBD o zhruba 30 % a došlo k úplné eliminaci výše popsaných problémů a artefaktů. Díky sušidlu je tak možné provozovat atomizátor po dobu řádové měsíců bez nutnosti čištění a stačí pouze udržovat a částečně obměňovat náplň (NaOH) patrony. Na obrázku 14 je vyobrazen záznam měření se sušidlem a bez sušidla. Veškeré experimenty diskutované v této práci byly změřeny již s použitím sušidla.



Obr.14: Grafický záznam měření standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ iAs}^{\text{III}}$ za optimálních podmínek (průtok $60 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$, výkon DBD plazmatu 17 W) 1- Bez sušidla 2- Se sušidlem

4.3.6 Vliv modifikace povrchu pomocí DMDCS

Modifikace vnitřního povrchu DBD atomizátoru pomocí DMDCS měla při stanovení Bi technikou DBD-HG-AAS za následek 2-4 násobné zvýšení signálu [60], pro analyt Se jako nebyl vliv modifikace na signál prokázán [59]. V této práci je zkoumán vliv DMDCS modifikace na stanovení arsenu. Měření byla provedena za optimálních podmínek nejprve v nemodifikovaném DBD a následně ve stejném kusu DBD atomizátoru, avšak po provedení jeho modifikace pomocí DMDCS (kapitola 3.4.2). Při atomizaci arsanu se modifikace DMDCS projevila zvýšením signálu o 5 až 10%. (obrázek16). Jelikož modifikace nepřinesla podstatné zlepšení, nebyla dále používána.



Obr.16 Vliv modifikace vnitřního povrchu DBD na signál; 1-bez modifikace, 2-modifikované DMDCS, průtok $60 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$, výkon DBD plazmatu 17 W, standardní roztok $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ iAs}^{\text{III}}$.

4.4 Analytické charakteristiky atomizátorů

Na úvod této kapitoly jsou v tabulce 2 shrnuty experimentálně nalezené optimální podmínky atomizace arsenovodíku v jednotlivých atomizátorech.

Tabulka 2: Přehled optimálních podmínek pro stanovení As v MMQTA, DBD a EHPA.

Atomizátor	t_A (°C)	Průtok argonu (ml min ⁻¹)	Průtok vzduchu do pláště (ml min ⁻¹)	Průtok kapilárního kyslíku (ml min ⁻¹)	Výkon (W)
MMQTA	920	75	25	1,5	
EHPA	920	75	-	1,0	-
DBD	-	60	-	-	17

4.4.1 Porovnání analytických charakteristik atomizátorů

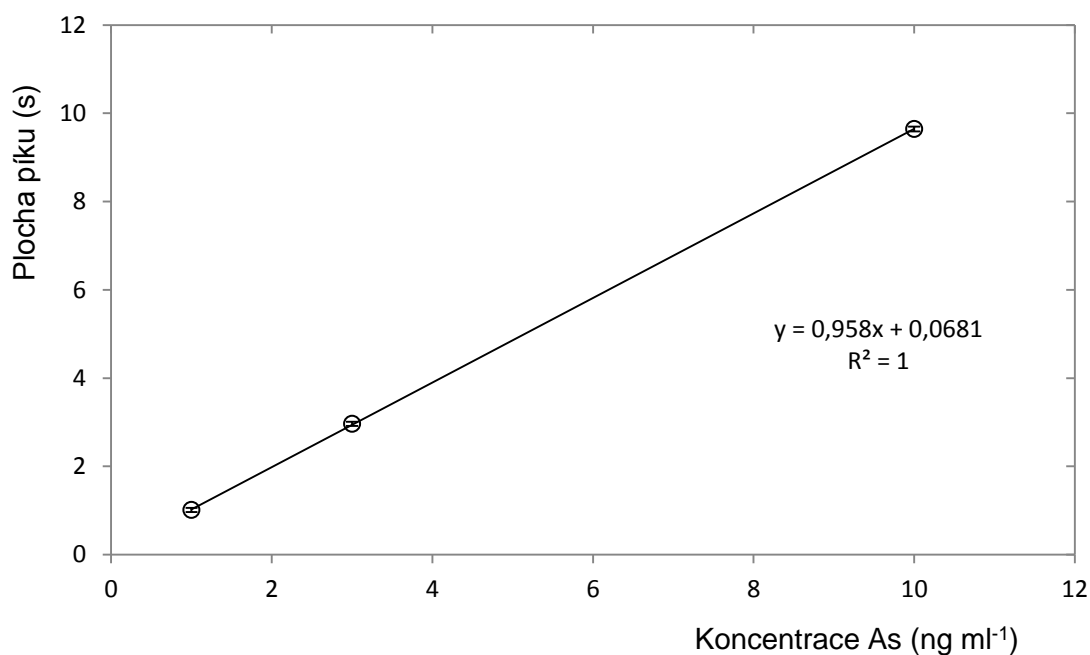
Všechny tři testované atomizátory byly porovnány během jednoho měřicího dne. Byly změřeny kalibrační křivky a určeny citlivost stanovení, LOD, LOQ a s použitím CRM TM-RAIN 04 i přesnost a správnost. Při měření byly použity optimální podmínky pro jednotlivé atomizátory podle tabulky 2. Stanovené analytické charakteristiky jsou shrnuty v tabulce 3. V grafu na obrázku 15 je pro ilustraci znázorněna kalibrační závislost pro As v DBD. Stejná kalibrační závislost pro MMQTA je pro srovnání uvedena na obrázku 7. Z tabulky 3 vyplývá, že DBD vykazuje téměř stejnou citlivost a meze detekce jako MMQTA. Při srovnání DBD a MMQTA je zapotřebí vzít v potaz fakt, že podmínky atomizace v těchto dvou atomizátorech se od sebe výrazně liší. Zatímco v MMQTA převyšuje teplota atomizace 900 °C a mechanismus atomizace je radikálový [32], atomizační teplota v DBD nedosahuje ani 100 °C a konkrétní atomizační mechanismus není znám. Hodnoty atomového absorpčního koeficientu se za takto odlišných experimentálních podmínek budou lišit. Odhad účinnosti atomizace arsanu v DBD ve srovnání s MMQTA a EHPA je nad rámec této diplomové práce. Dále je také potřeba při srovnání DBD a MMQTA atomizátorů vzít do úvahy, že délka a průřez jejich optických ramen se výrazně liší. Přímější může být srovnání MMQTA a EHPA,

neboť podmínky atomizace v těchto dvou atomizátorech jsou srovnatelné. EHPA vykazuje cca 40 % citlivost oproti MMQTA, což je v dobré shodě s poměrem délek jejich optických ramen, která činí 1:2 (tabulka 1). Geometrie i délka optického ramene DBD a EHPA je stejná, výsledky dosažené v těchto dvou atomizátorech lze tedy jednoduše srovnávat a i bez znalosti mechanismu atomizace je možné činit závěr o potenciální analytické využitelnosti DBD v praxi. DBD dosahuje srovnatelné citlivosti a opakovatelnosti jako MMQTA a jeví se tak jako perspektivní atomizátor.

S použitím certifikovaného referenčního materiálu byla ověřena přesnost a správnost stanovení arsenu v jednotlivých atomizátorech. V MMQTA a DBD bylo dosaženo srovnatelných výsledků, které se statisticky neliší od certifikované hodnoty. V EHPA byla stanovená hodnota cca o 10 % nižší než certifikovaná a byla pozorována horší opakovatelnost měření než v MMQTA a DBD, i tak lze považovat výsledek stanovení As v CRM za uspokojivý.

Tabulka 3: Souhrn analytických charakteristik pro MMQTA, DBD a EHPA v režimu přímého přenosu.

Atomizátor	EHPA	DBD	MMQTA
LOD (ng ml⁻¹)	0,27	0,16	0,15
LOQ (ng ml⁻¹)	0,90	0,60	0,49
Citlivost (s ng⁻¹)	0,186 ± 0,002	0,475 ± 0,016	0,482 ± 0,003
CRM TM-RAIN 04 (ng ml⁻¹)	0,91 ± 0,16	1,08 ± 0,01	1,09 ± 0,03
Certifikovaný obsah As v CRM (ng ml⁻¹)		1,14 ± 0,18	

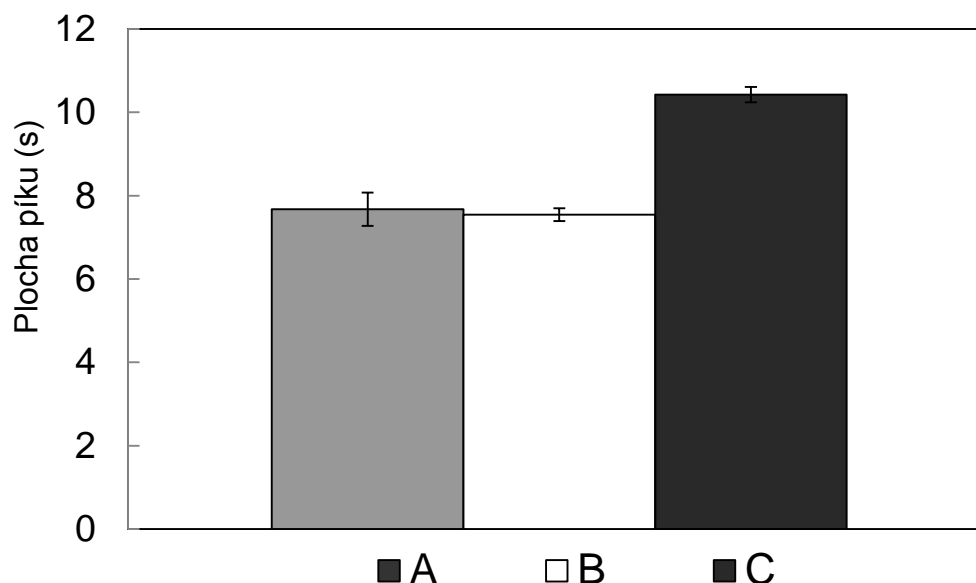


Obr.15: Kalibrační závislost pro stanovení As v DBD, průtok 60 ml min⁻¹ Ar, výkon DBD plazmatu 17 W

4.4.2 Opakovatelnost měření v DBD

Opakovatelnost analytických výsledků byla stanovena měřením standardu 10 ng ml⁻¹ As za optimálních experimentálních podmínek ve třech exemplářích DBD, přičemž dva, A a B, byly konstrukčně naprosto totožné ten třetí, C, byl mírně odlišný. Atomizátor C byl využíván ve všech měřeních této práce. A a B se od C liší tím, že mají o cca 10 % kratší elektrody a k zabránění vzniku parazitních výbojů byl použit jiný izolační materiál. Výsledky jsou znázorněny na obrázku 17. Identické atomizátory vykazují totožnou citlivost i srovnatelnou opakovatelnost, avšak pravděpodobně díky kratším elektrodám mají citlivost o cca 20 % nižší než atomizátor C, Shodnost výsledků dvou identických atomizátorů svědčí o dobré opakovatelnosti výsledků kus od kusu, což je dobrým předpokladem pro budoucí aplikace a prokazuje robustnost dané konstrukce DBD. Obdobné výsledky byly pozorované při stanovení Bi [60] a Se [59] metodou DBD-HG-AAS. V případě MMQTA bylo pozorováno, že citlivost mezi stejně konstruovanými kusy atomizátorů

se může lišit i o 30 %, dále v konkrétním kusu MMQTA citlivost výrazně závisí na momentálním stavu vnitřního povrchu křemenného skla [11].



Obr.17: Stanovení standardu 10ng ml^{-1} As ve třech kusech DBD (A,B- identické atomizátory, C-odlišný atomizátor) průtok 60 ml min^{-1} Ar, výkon DBD plazmatu 17 W

Ve DBD atomizátoru C byl na začátku a konci měřícího dne po dobu 3 měsíců měřen standardní roztok As o koncentraci 10 ng ml^{-1} za optimálních podmínek atomizace. Během tohoto časového úseku, který zahrnuje 23 měřících dnů a, činila plocha píku pro tento standard $9,779 \pm 0,369\text{ s}$ ($n=23$). Tento výsledek svědčí o dobré dlouhodobé opakovatelnosti výsledků v DBD atomizátoru při stanovení arsenu. Z výsledků získaných v této práci i v předchozích studiích vyplývá [59], [60], že opakovatelnost měření v DBD atomizátorech není horší než v běžně používaných QTA a MMQTA.

4.4.3 Interference v DBD a MMQTA

Byl testován vliv Se, Sb a Bi interferentů během atomizace arsenovodíku v MMQTA a DBD atomizátorech. Byly vybrány právě tyto prvky, jelikož jsou generovány s účinností vyšší než 90 % za experimentálních podmínek odpovídajících optimu pro generování As [14], [77]. Ostatní prvky, mezi které patří například Sn a Pb, nebyly jako interferenty zkoumány, jelikož účinnost jejich generování je za

stejných podmínek velice nízká [14], [78]. V obou atomizátorech byly postupně změřeny roztoky standardů o konstantní koncentraci As (5 ng ml^{-1} v MMQTA a 10 ng ml^{-1} v DBD) a s proměnným obsahem jednotlivých interferentů vždy 0, 5, 50, 500 a 5000 ng ml^{-1} . Vezmeme-li v úvahu dobu čerpání a průtokovou rychlost, pak lze množství interferentu vstupující do atomizátoru během jednoho experimentu vyjádřit absolutně jako 0, 10, 100, 1 000 a 10 000 ng. Signál standardu As bez přidaného interferentu byl brán jako referentní, k němuž byly vztahovány signály naměřené v přítomnosti interferentu. Jelikož se interference projevují zpravidla při řádovém nadbytku interferentu vůči analytu [11], je interference nezávislá na koncentraci analytu, ale závisí jen na koncentraci interferentu.

Podle literatury by se interference Sb a Se na As měly při koncentraci interferentů do $1 \text{ } \mu\text{g ml}^{-1}$ odehrávat jen v plynné fázi (atomizační interference), neboť je prokázáno, že za těchto koncentrací nedochází k interferencím v kapalně fázi [88]. V případě Bi byla při vyšších koncentracích interferentu pozorována i interference v kapalně fázi, která se projevila tvorbou černé sraženiny. Je třeba zdůraznit, že interferenční studie v MMQTA i DBD atomizátorech byla provedena se stejným hydridovým generátorem. Jsou-li naměřené výsledky při dané koncentraci interferentu pro tyto atomizátory odlišné, jedná se jednoznačně o projev interference v plynné fázi, neboť interference v kapalně fázi by se projevila stejně v obou atomizátorech. Často se definuje tzv. toleranční limit, což je koncentrace interferentu, která způsobí 10 % změnu (zpravidla potlačení) signálu analytu.

Výsledky interferenční studie jsou pro oba atomizátory shrnuty v tabulce 4. Z této tabulky je patrné, že při koncentraci interferentu 50 ng ml^{-1} (100 ng absolutně) a nižší nedochází k interferenci pro žádný ze studovaných interferentů ani atomizátorů. V MMQTA dochází u všech interferentů k výrazné interferenci při koncentraci interferentu 500 ng ml^{-1} (1000 ng absolutně), kdy je v závislosti na interferentu pozorováno potlačení signálu o 33 – 53 % oproti referentnímu signálu v nepřítomnosti interferentu. V DBD nebyla interference na této koncentrační úrovni pozorována pro žádný ze studovaných interferentů, což naznačuje lepší odolnost DBD vůči interferencím ve srovnání s MMQTA. Při nejvyšší studované koncentraci interferentu 5000 ng ml^{-1} bylo v MMQTA pozorováno potlačení signálu o 74 až 88 %. Interference byly pozorovány i v DBD, i když v menší míře, v případě Se jako

interferentu byl signál potlačen o 15 %. V případě Bi se projevila interference v kapalně fázi (vznik černé sraženiny koloidního Bi v separátoru fází). Tato interference v kapalně fázi má za následek, že je snížena účinnost generování arsenovodíku a signály v MMQTA i DBD jsou shodně potlačeny o cca 70 %. V případě Sb došlo v DBD při nejvyšší studované koncentraci interferentu ke zvýšení signálu o 22 %.

Výsledky této interferenční studie potvrzují, že DBD vykazuje velkou odolnost proti interferencím Sb, Se a Bi. DBD dokonce převyšuje odolnost MMQTA, jenž je prokazatelně o jeden až dva řády odolnější nežli konvenční externě vyhřívané křemenné atomizátory [32] [12].

Tabulka 4: Interference vybraných hydridotvorných prvků (Se, Sb a Bi) na stanovení As s atomizací v MMQTA a DBD

		Relativní signál (%) v přítomnosti interferentu (absolutní množství, ng)				
Interferent/ Atomizátor		0	10	100	1000	10000
	MMQTA	100 ± 1,3	103 ± 1,4	98 ± 0,9	49 ± 1,7	15 ± 1,0
Sb	DBD	100 ± 2,6	97 ± 1,3	99 ± 1,3	109 ± 3,2	122 ± 1,9
	MMQTA	100 ± 1,4	97 ± 0,4	93 ± 1,6	47 ± 1,4	12 ± 0,5
Se	DBD	100 ± 2,0	91 ± 2,2	102 ± 1,1	95 ± 1,5	84 ± 1,4
	MMQTA	100 ± 1,8	99 ± 1,1	93 ± 2,1	67 ± 0,8	26 ± 0,7
Bi	DBD	100 ± 2,0	96 ± 2,2	98 ± 1,1	94 ± 1,5	32 ± 1,4

4.5 Prekoncentrace v DBD

Vzhledem k výsledkům a faktům zjištěným v DBD atomizátoru v režimu přímého přenosu při použití vzduchu jako plasmového plynu (kapitola 4.3.3) nebo přidavku kyslíku do Ar jako plasmového plynu (kapitola 4.3.4) byla provedena řada experimentů za účelem optimalizace podmínek prekoncentrace As v DBD a určení její účinnosti. Výsledky týkající se prekoncentrace v DBD atomizátoru jsou shrnuty v této kapitole. Prekoncentrace As v DBD byla prováděna podle postupu uvedeného v kapitole 3.5.2 v uspořádání aparatury znázorněném na obrázku 3.

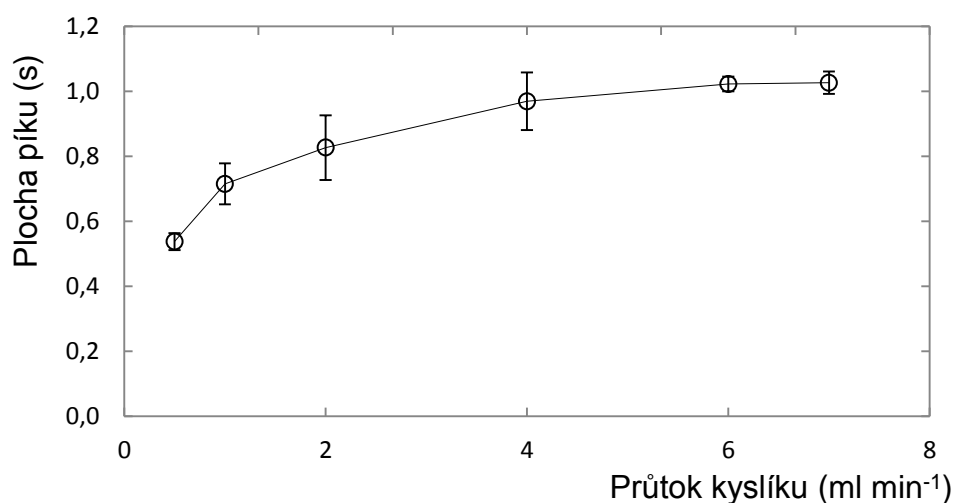
4.5.1 Vliv průtoku kyslíku na signál v režimu prekoncentrace

Vliv přidavku kyslíku do plasmového kanálu na signál As v režimu přímého přenosu byl zkoumán v kapitole 4.3.4 (obrázek 13) s použitím standardu o koncentraci 10 ng ml^{-1} As. Rostoucí přídavek kyslíku potlačoval postupně signál analytu až při průtoku cca 4 ml min^{-1} kyslíku došlo k úplnému vymizení signálu.

Prekoncentrační režim má sloužit ke stanovení analytu na nižších koncentračních úrovních proto byl podobný experiment proveden v prekoncentračním režimu se standardem As o řádově nižší koncentraci (1 ng ml^{-1} As). Byl studován vliv přidavku kyslíku kapilárou do DBD s použitím Ar jako plasmového plynu na signál As v prekoncentračním režimu. Doba prekoncentrace As činila 30 s, kyslík byl zaváděn jak během generování standardu, tak i po dobu následujících 30 s, kdy je do systému čerpán roztok slepého pokusu, aby došlo k promytí systému. Signál analytu byl sledován pomocí atomového absorpčního spektrometru po celou dobu měření, tj. i během kroku záchytu. Vliv přidaného kyslíku na signál As v kroku uvolnění je znázorněn v grafu na obrázku 18.

Signál prekoncentrovaného As s rostoucím průtokem kyslíku postupně roste až do průtoku 6 ml min^{-1} O_2 . Naopak signál analytu pozorovaný během kroku záchytu postupně klesá až při hodnotách kolem 6 ml min^{-1} O_2 úplně vymizí. Fakt, že při průtocích kyslíku nad 6 ml min^{-1} O_2 je signál arsenu v kroku uvolnění stejný jako signál analytu pozorovaný pro stejný standard v režimu přímého přenosu v nepřítomnosti kyslíku dokazuje, že účinnost prekoncentrace za těchto podmínek dosahuje 100 %. Dalším nepřímým důkazem kompletní prekoncentrace je vymizení

signálu analytu pozorovaného v kroku záchytu při průtocích kyslíku nad $6 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$. Pro další měření v režimu prekoncentrace byl jako optimální zvolen průtok 7 ml min^{-1} kyslíku.



Obr. 18: Závislost plochy píku pro standard $1 \text{ ng ml}^{-1} \text{ As}$ na množství kyslíku v režimu prekoncentrace, průtok $60 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$, při 17 W

Průběh závislosti na obrázku 18 může být srovnán se závislostí na obrázku 13. Tyto závislosti znázorňují dva související děje, v závislosti na přidavku kyslíku do DBD atomizátoru dochází k potlačení signálu As v režimu přímého přenosu (obrázek 13), naopak signál arsenu uvolněný v druhém kroku prekoncentrační procedury s rostoucím průtokem As roste (obrázek 18). Za experimentálních podmínek, kdy je prekoncentrace As neúplná (průtok kyslíku menší než 6 ml min^{-1}) je ve shodě s očekáváním dosahováno výrazně horší opakovatelnosti měření (obrázek 18)

4.5.2 Vliv doby prekoncentrace

Výhodou prekoncentračního režimu je fakt, že lze analyt generovat z velkého objemu vzorku po delší dobu, dokud není prekoncentrované množství analytu dostatečné, aby po následném uvolnění a detekci poskytlo dobře měřitelný signál. Prekoncentrační režim je proto vhodný pro takové vzorky, jejichž objem není omezen na malá množství. Během vývoje metodiky prekoncentrace je třeba ověřit, že při prodloužení doby prekoncentrace nedochází k nežádoucím ztrátám analytu.

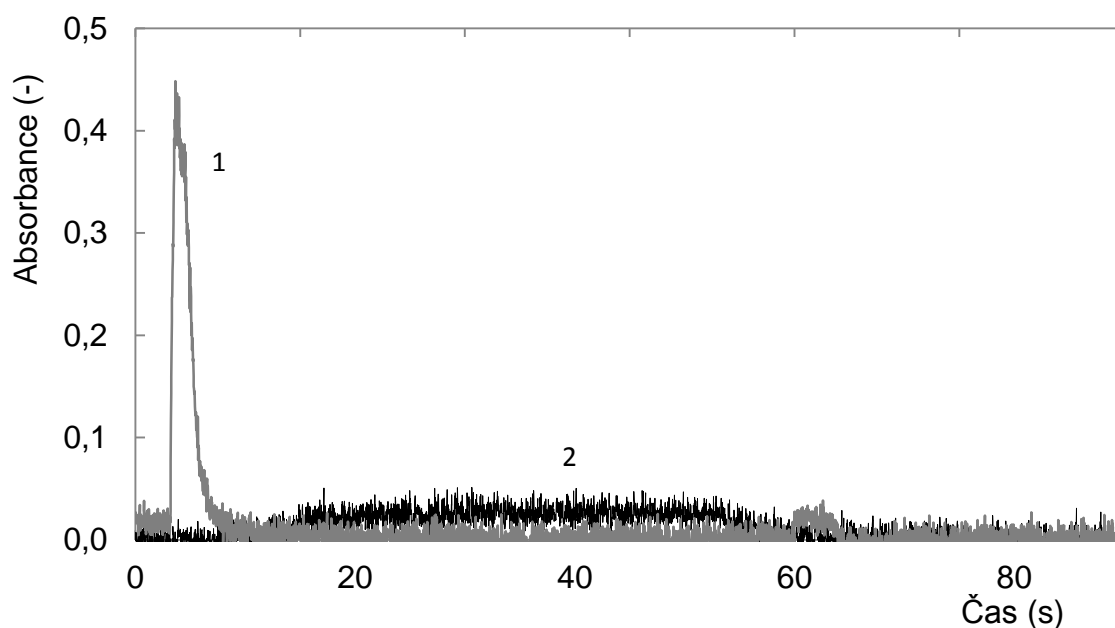
Za tímto účelem byla provedena série experimentů se standardy As o různé koncentraci s použitím různé délky doby prekoncentrace. Podmínky byly zvoleny tak,

aby ve všech experimentech bylo absolutní množství vygenerovaného As stejné. Byly použity standardy As o koncentraci 0,1; 0,25 a 1 ng ml⁻¹ As, které byly prekoncentrovány po dobu 300; 120 a 30 s. V každém experimentu byly vygenerovány 2 ng As. Výsledky byly srovnány s režimem bez prekoncentrace s použitím doby čerpání standardu 1 ng ml⁻¹ As po dobu 30 s, absolutní množství vygenerovaného As tak opět činilo 2 ng. Jelikož jsou plochy píků nezávislé na době prekoncentrace, lze konstatovat, že rovněž prekoncentrační účinnost je nezávislá na době prekoncentrace a dosahuje 100 % pro doby prekoncentrace v rozmezí minimálně 30 – 300 s. Delší doba prekoncentrace než 300 s nebyla studována z důvodu časové náročnosti analýzy. Zjištění, že analyt lze v DBD kvantitativně prekoncentrovat po dobu řádově minut činí tento přístup velice slibným pro potřeby ultrastopového stanovení arsenu.

Tabulka 5: Vliv doby prekoncentrace na účinnost prekoncentrace iAs^{III}

Doba prekoncentrace/ Koncentrace standardu	Plocha píku (s)	SD (s)	Účinnost (%)
Přímý přenos (1ng ml⁻¹)	0,907	0,044	100 ± 4.9
30 s (1ng ml⁻¹)	0,997	0,067	110 ± 6.7
120 s (0,25 ng ml⁻¹)	0,922	0,063	102 ± 6.9
300 s (0,1 ng ml⁻¹)	0,928	0,036	102 ± 3.9

Na obrázku 19 jsou pro ilustraci znázorněny záznamy měření standardu 1 ng ml⁻¹ v režimu prekoncentrace po dobu 30 s a v režimu přímého přenosu jasně demonstrující potenciál prekoncentračního režimu. Z tohoto obrázku je patrné, že v režimu přímého přenosu se standard 1 ng ml⁻¹ As svou koncentrací blíží detekčnímu limitu metody (0,16 ng ml⁻¹, viz tabulka 3) a je dosahováno špatného odstupů signálu od šumu. Oproti tomu v režimu s prekoncentrací je s použitím standardu o stejné koncentraci dosaženo úzkého a vysokého píku.

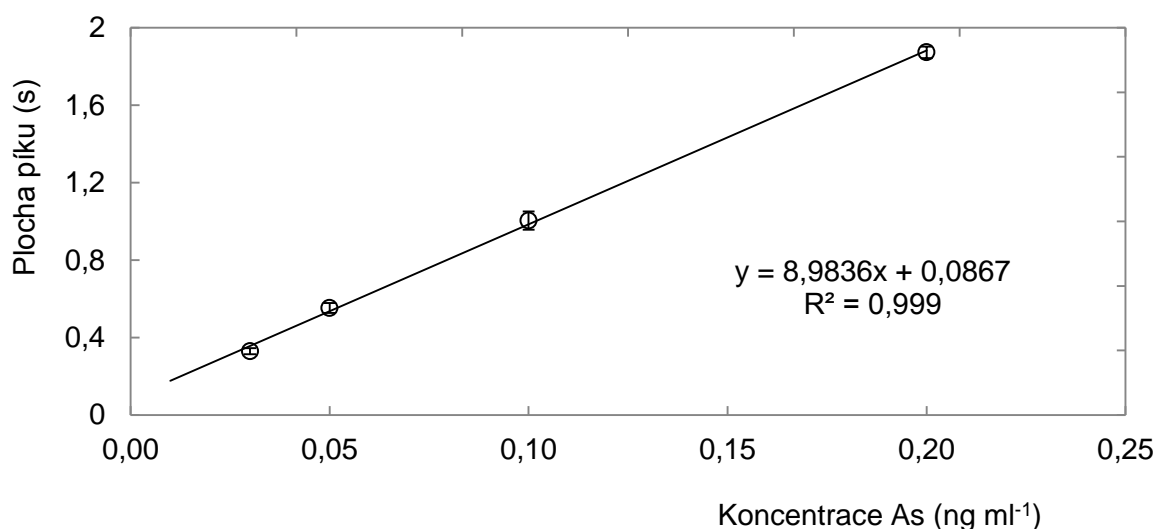


Obr.19: Záznam měření standardu 1 ng ml^{-1} v režimu prekoncentrace po dobu 30 s a v režimu přímého přenosu (1-prekoncentrace, 2-přímý přenos), průtok 60 ml min^{-1} Ar výkon 17W

4.5.3 Prekoncentrace 300 s

Nejdelší studovaná doba prekoncentrace 300 s byla použita pro stanovení analytických charakteristik prekoncentračního režimu. Byla proměřena kalibrační křivka s použitím standardů o koncentraci 0,03; 0,05; 0,1 a $0,2 \text{ ng ml}^{-1}$ As, která je znázorněna na obrázku 20. Byly určeny meze detekce a stanovitelnosti a ověřena přesnost a správnost metody v prekoncentračním režimu stanovením As v CRM. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 6. Z porovnání analytických charakteristik pro režim přímého přenosu (tabulka 3) a režim prekoncentrace (tabulka 6) lze vyvodit, že s použitím doby prekoncentrace 300 s, která je 10-krát delší než doba zavádění vzorku v režimu přímého přenosu (30 s) lze dosáhnout řádového snížení detekčního limitu, což je ve shodě s očekáváním. Z porovnání směrnic kalibračních závislostí i citlivosti vyjádřené v s ng^{-1} je zřejmé, že účinnost prekoncentrace je 100 %. Jak je patrné z tabulky 6, nalezená hodnota obsahu As v CRM je v dobré shodě s hodnotou certifikovanou ($1,14 \pm 0,18 \text{ ng ml}^{-1}$ As).

Prekoncentrace arsenu v DBD nebyla zatím v literatuře popsána. Tento přístup umožňuje dosažení 100% prekoncentrace, což ho činí velmi atraktivním pro stanovení ultrastopových koncentrací arsenu metodou HG-AAS.



Obr.20: Kalibrační závislost pro stanovení iAs^{III} v prekoncentračním režimu, průtok Ar 60 ml min^{-1} , kyslík dávkovaný kapilárou 7 ml min^{-1} , výkon 17 W , doba prekoncentrace 300 s

Tabulka 6: Analytické charakteristiky DBD pro stanovení As s prekoncentrací po dobu 300 s

LOD (ng ml ⁻¹)	LOQ (ng ml ⁻¹)	Citlivost (s ng ⁻¹)	Stanovení CRM (ng ml ⁻¹)
0,011	0,037	$0,483 \pm 0,023$	$1,026 \pm 0,021$

5. Závěr

Cílem této práce byla optimalizace podmínek atomizace hydridu arsenu v atomizátoru na bázi dielektrického bariérového výboje a následné využití tohoto atomizátoru pro stanovení stopových koncentrací As metodou HG-AAS. DBD atomizátor byl provozován v režimu přímého přenosu a porovnán s externě vyhřívanými křemennými atomizátory dvou konstrukcí (MMQTA a EHPA). Optimalizovanými parametry v DBD atomizátoru byly: typ plasmového plynu a jeho průtok, výkon přiváděný do plazmatu, vliv spreje a modifikace vnitřního povrchu DBD atomizátoru. Doposud publikovaná optimalizace [37] se omezila pouze na optimalizaci výkonu a průtoku Ar bez srovnání analytických charakteristik s dalšími běžně používanými atomizátory hydridů.

Takovéto srovnání detekčních limitů a dalších analytických charakteristik umožňující určit použitelnost DBD atomizátoru pro rutinní měření bylo provedeno až v rámci této diplomové práce. V režimu přímého přenosu bylo dosaženo meze detekce $0,16 \text{ ng ml}^{-1}$ při citlivosti $0,48 \text{ s ng}^{-1} \text{ As}$, což jsou hodnoty srovnatelné s referenčním multiatomizátorem, jenž se stejným generátorem vykazoval mez detekce $0,15 \text{ ng ml}^{-1}$ a citlivost $0,48 \text{ s ng}^{-1} \text{ As}$. Z hlediska detekčních limitů se DBD atomizátor jeví jako slibná alternativa k vyhřívaným křemenným atomizátorům. Dalším důležitým předpokladem pro rutinní použití atomizátoru je jeho dobrá odolnost vůči interferencím. Ačkoliv je MMQTA atomizátor znám svou odolností vůči atomizačním interferencím způsobených ostatními hydridotvornými prvky, vykazuje nově testovaný DBD atomizátor odolnost ještě vyšší. Robustnost měření v DBD atomizátoru byla potvrzena jak dlouhodobým měřením standardu As ve stejném kuse DBD atomizátoru, tak i porovnáním signálu standardu As měřeného ve třech různých kusech DBD atomizátorů. Experimenty provedené v rámci této práci poskytují dostatečný důkaz o rutinní použitelnosti DBD atomizátoru v analytické praxi.

Zjištění, že přidavek kyslíku kapilárou do argon-vodíkového plazmatu způsobuje reverzibilní záchyt analytu umožnilo použití DBD v jednoduchém prekoncentračním režimu kontrolovaném výhradně přítomností kyslíku. Přidavek dostatečného množství

kyslíku způsobuje kvantitativní záchyt analytu přímo uvnitř optického ramene DBD atomizátoru. V okamžiku vypnutí přívodu kyslíku je analyt okamžitě a účinně uvolněn. Dosažená účinnost prekoncentrace tímto postupem činí 100 %, což vede k eliminaci paměťových efektů a dosažení dobré opakovatelnosti výsledků. Prekoncentrační účinnosti dosahované v jiných doposud popsaných prekoncentračních zařízeních spojovaných s AAS detektorem, snad kromě in-situ prekoncentrace v grafitovém atomizátoru, nabývaly výrazně horších hodnot. S použitím této jednoduché prekoncentrační procedury lze dosáhnout při době prekoncentrace 300 s detekčního limitu $0,01 \text{ ng ml}^{-1} \text{ As}$, tj. o řád nižšího oproti režimu přímého přenosu.

V MMQTA byla dosud prekoncentrace As v křemenném přívodním rameni prováděna pouze s účinností kolem 50 % při době záchytu 30 s, srovnatelných výsledků bylo dosaženo i při použití přívodního ramene ze safíru [76]. Výsledky dosažené v této práci pro prekoncentraci As (300 s, 20 ml vzorku, $0,01 \text{ ng ml}^{-1} \text{ As}$, resp. charakteristická hmota m_0 0,5 pg) lze srovnat s těmi dosaženými jinými technikami. Spojením technik generování hydridů s kryogenní prekoncentrací (HG-CT) a detekcí ICP-MS bylo dosaženo detekčního limitu $3,4 \text{ pg ml}^{-1} \text{ As}$ (spotřeba 0,5 ml vzorku) [89], in-situ prekoncentrací arsenovodíku v grafitové kyvetě se dosahuje detekčního limitu v řádu desítek $\text{pg ml}^{-1} \text{ As}$ [66], při prekoncentraci arsenovodíku na wolframové spirálce s následnou AAS detekcí bylo dosaženo detekčního limitu $110 \text{ pg ml}^{-1} \text{ As}$ [90].

Citovaná literatura

1. **Greenwood, N. N.; Earnshaw, A.** *Chemistry of the Elements*. Second Edition. Boston : Butterworth-Heinemann, 1997.
2. **Campbell, W.A.** Some landmarks in the history of arsenic testing. *Chemistry in Britain 1: 198-202*. 1965.
3. **Cullen, W.R.; Reimer, K.J.** "Arsenic speciation in the environment". *Chemical Reviews 89 (4): 713–764*. 1989.
4. **Peplow, M.** "US rice may carry an arsenic burden". *Nature News, 2 August 2005*.
5. **Florea, A. M.; Büsselberg, D.** Occurrence, use and potential toxic effects of metals and metal compounds. *BioMetals 19*. 2006, pp. 419-427.
6. **Meharg, A.** Venomous Earth – How Arsenic Caused The World's Worst Mass Poisoning. 2005.
7. **Smith, A. H.; Lingas, E. O.; Rahman, M.** Contamination of drinking-water by arsenic in Bangladesh: a public health emergency. *Bulletin of the World Health Organization 78*. 2000, p. 1093-1103.
8. **Ratnaike, R. N.** Acute and chronic arsenic toxicity. *Postgrad Med J 2003;79:391–396*.
9. **Hall, A.H.** "Chronic arsenic poisoning" . *Toxicol. Lett. 128 (1–3): 69–72*. 2002.
10. **Ataman, O.Y.** Vapor generation and atom traps: Atomic absorption spectrometry at ng/L level. *Spectrochimica Acta Part B 63*. 2008, pp. 825-834.
11. **Dědina, J.; Tsalev, D.L.** *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Chichester : Wiley, 1995.
12. **Matoušek, T.; Dědina, J.; Selecká, A.** Multiple microflame quartz tube atomizer- further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B 57*. 2002, pp. 451-462.
13. **Kratzer, J.** Ultratrace determination of lead by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry: Optimization of plumbane generation and analyte preconcentration in a quartz trap-and-atomizer device. *Spectrochimica Acta Part B 71-72*. 2012, pp. 40-47.

14. **Dědina, J.** Generation of Volatile Compounds for Analytical Atomic Spectroscopy. [ed.] R. A. Meyers. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*. Chichester : John Wiley & Sons, 2010, pp. 1-39.
15. **Arbab-Zavar, M.H.; Chamsaz, M.; Youssefi, A.; Aliakbari, M.** Electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry for determination of cadmium. *Analytica Chimica Acta* 127. 2005, pp. 126-132.
16. **Pohl, P.; Prusisz, B.** Chemical vapor generation of noble metals for analytical spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 388. 2007, pp. 753–762.
17. **Arslan, Y.; Matousek, T.; Kratzer, J.; Musil, S.; Benada, O.; Vobecky, M.; Ataman, O. Y.; Dedina, J.** Gold volatile compound generation: optimization, efficiency and characterization of the generated form. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 26. 2011, pp. 828-837.
18. **Feng, Y. L.; Sturgeon, R. E.; Lam, J. W.; D'Ulivo, A.** Insights into the mechanism of chemical vapor generation of transition and noble metals. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20. 2005, pp. 255-265.
19. **Musil, S.; Kratzer, J.; Vobecky, M.; Hovorka, J.; Benada, O.; Matousek, T.** . Chemical vapor generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: Radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 64. 2009, pp. 1240-1247.
20. **Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.** Photochemical alkylation of inorganic arsenic : Part 1. Identification of volatile arsenic species. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 20. 2005, pp. 702-708.
21. **He, Y.; Hou X.; Zheng, C.; Sturgeon, R. E.** Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388. 2007, pp. 769-774.
22. **Hraniček, J.; Červený, V.; Rychlovský, P.** Miniaturizace elektrolytických průtokových cel pro elektrochemické generování těkavých sloučenin v metodě AAS. *Chemické Listy* 102. 2008, pp. 200-204.
23. **Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo, J. R.** Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* 388. 2007, pp. 743-751.

24. **D'Ulivo, A.** Chemical vapor generation by tetrahydroborate(III) and other borane complexes in aqueous media A critical discussion of fundamental processes and mechanisms involved in reagent decomposition and hydride formation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 59. 2004, pp. 793-825.
25. **D'Ulivo, A.; Onor, M.; Pitzalis, E.** Role of Hydroboron Intermediates in the Mechanism of Chemical Vapor Generation in Strongly Acidic Media. *Analytical Chemistry* 76. 2004, pp. 6342-6352.
26. **Anthemidis, A. N. ; Kalogiouri, N.P.** Advances in On-Line Hydride Generation Atomic Spectrometric Determination of Arsenic. *Analytical Letters* 46. 2013, pp. 1672–1704.
27. **Chen, H.; Brindle, I.D.; Le, X.C.** Prereduction of arsenic(V) to arsenic(III), enhancement of the signal, and reduction of interferences by L-cysteine in the determination of arsenic by hydride generation. *Analytical Chemistry* 1992 64 (6), 667-672.
28. **Musil, S.; Matoušek, T.** On-line pre-reduction of pentavalent arsenicals by thioglycolic acid for speciation analysis by selective hydride generation–cryotrapping–atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 63, 2008, 685-691.
29. **Dreihaus, W.; Jekel, M.** Determination of As(III) and total inorganic arsenic by on-line pretreatment in hydride generation atomic absorption spectrometry. *J Anal Chem* 343, 343, 1992.
30. **Nielsen, S.; Hansen, E.H.** Determination of As(III) and As(V) by flow injection-hydride generation-atomic absorption spectrometry via on-line reduction of As(V) by KI. *Anal Chim Acta* 343, 5, 1997.
31. **Dědina, J.** Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B* 62. 2007, pp. 846-872.
32. **Dědina, J.; Matoušek, T.** Multiple microflame - a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 15. 2000, pp. 301-304.
33. **Řezáčová, O.; Dědina, J.** Modular L-design of hydride atomizers for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 64. 2009, pp. 717-720.

34. **Musil, S.; Dědina, J.** A sapphire tube atomizer for on-line atomization and in-situ collection of bismutine for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 28. 2013, pp. 593-600.
35. **Yasui, K.; Kuzumoto, M.; Ogawa, S.; Tanaka, M.; Yagi, S.** Silent-discharge excited TEM/sub 00/ 2. 5 kW CO/sub 2/ laser. *IEEE. J. Quantum Electron.* 25, 836 (1989).
36. **Meyer, C.; Müller, S.; Gurevich, E.L.; Franzke, J.** Dielectric barrier discharges in analytical chemistry. *Analyst* 136 (2011) 2427-2440.
37. **Zhu, Z.; Zhang, S.; Lv, Y. Zhang, X.** Atomization of Hydride with a Low-Temperature, Atmospheric Pressure Dielectric Barrier Discharge and Its Application to Arsenic Speciation with Atomic Absorption Spectrometry. *Anal. Chem.* 2006, 78, 865-872.
38. **Kogelschatz, U.; Eliasson, B.; Egli, W.** From ozone generators to flat television screens: history and future potential of dielectric-barrier discharges. *Pure Appl. Chem., Vol. 71, No. 10, pp. 1819±1828, 1999.*
39. **Haverkamp, R. G.; Miller, B. B.** Ozone Production in a High Frequency Dielectric Barrier Discharge Generator. *Ozone-Sci. Eng.* 2002, 24 (5), 321-32.
40. **Mok, Y. S.; Nam, C. M.; Cho, M. H.; Nam, I. S.** Decomposition of volatile organic compounds and nitric oxide by nonthermal plasma discharge processes. *IEEE Trans. Plasma Sci* 2002, 30 (1), 408-416.
41. **Chen, Z.; Mathur, V. K.** Nonthermal Plasma Electrocatalytic Reduction of Nitrogen Oxide. *Ind. Eng. Chem. Res.* 2003, 42, 6682-6687.
42. **Borcia, G.; Anderson, C. A.; Brown, N.M.D.** Dielectric barrier discharge for surface treatment: application to selected polymers in film and fibre form. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2003, 12, 335-344.
43. **Hubicka, Z.; Cada, M.; Sícha, M.; Churpita, A.; Pokorný, P.; Soukup, L.** Barrier-torch discharge plasma source for surface treatment technology at atmospheric pressure. *Plasma Sources Sci. Technol.* 2002, 11, 195-202.
44. **Jiang, N.; F., Qian S.; Wang, L.; Zhang, H. X.** Localized material growth by a dielectric barrier discharge. *Thin Solid Films* 2001, 390, 119-122.

45. **Goossensa, O.; Dekempeneera, E.; Vangeneugdena, D.; Van de Leesta, R.** Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation. *Surf. Coat. Technol.* 2001, 142-144.
46. **Miclea, M.; Kunze, K.; Musa, G.; Franzke, J.; Niemax, K.** The dielectric barrier discharge - a powerful microchip plasma for diode laser spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B* 2001, 56, 37-43.
47. **Feldman, C.** Improvements in the arsine accumulation-helium glow detector procedure for determining traces of arsenic. *Anal. Chem.*, 1979, 51 (6), pp 664–669.
48. **Wu, Q; Zhu, Z.; Liu, Z.; Zheng, H.** Dielectric barrier discharge-plasma induced vaporization for the determination of thiomersal in vaccines by atomic fluorescence spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2012, 27, 496.
49. **Yu, Y.L.; Zhuang, Y.T; Wang, J.H.; et. al.** "Advances in dielectricbarrierdischarge-optical emission spectrometry for the analysis of trace species,". *Anal. Methods* 7(5), 1660 (2015).
50. **Guo, G.; Tang, F.; Chen, J.; Wang, X.; Zhang, S.; Zhang, X.** Development of dielectric-barrier-discharge ionization. *Anal. Bioanal. Chem.* 407: 2345-2364.
51. **Yang, M.; Xue, J.; Li, M.; Han, G.; Xing, Z.; Zhang, S.; Zhang, X.** Low temperature hydrogen plasma assisted chemical vapor generation for Atomic Fluorescence Spectrometry. *Talanta* 126 (2014) 1 –7.
52. **Zhu, Z.; Wu, Q.; Liu, Z.; Liu, L.; Zheng, H.; Hu, S.** Dielectric Barrier Discharge for High Efficiency Plasma-Chemical Vapor Generation of Cadmium. *Anal. Chem.* 2013, 85, 4150 –4156.
53. **Liu, Z.; Zhu, Z.; Wu, Q.** Dielectric barrier discharge-plasma induced vaporization and its application to the determination of mercury by atomic fluorescence spectrometry. *Analyst*, 2011, 136, 4539.
54. **Zhu, Z.; Liu, Z.; Zheng, H.; Hu, S.** Non-chromatographic determination of inorganic and total mercury by atomic absorption spectrometry based on a dielectric barrier discharge atomizer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2010, 25, 697–703 | 697.
55. **Yu, Y.-L.; Du, Z.; Chen, M.-L.; Wang, J.-H.** A miniature lab-on-valve atomic fluorescence spectrometer integrating a dielectric barrier discharge atomizer demonstrated for arsenic analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23, 493–499 | 493.

56. **Xing, Z.; Kuermait, B.; Wang, J.; Han, G.; Zhang, S.** Simultaneous determination of arsenic and antimony by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with dielectric barrier discharge atomizer. *Spectrochimica Acta Part B* 65 (2010) 1056–1060.

57. **Zhu, Z.; Zhang, S.; Xue, J.; Zhang, X.** Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma for the determination of Se, Sb and Sn with atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* 61 (2006) 916–921.

58. **Zhu, Z.; Liu, J.; Zhang, S.; Na, X.; Zhang, X.** Determination of Se, Pb, and Sb by atomic fluorescence spectrometry using a new flameless, dielectric barrier discharge atomizer. *Spectrochimica Acta Part B* 63 (2008) 431–436.

59. **Duben, O.; Boušek, J.; Dědina, J.; Kratzer, J.** Dielectric barrier discharge plasma atomizer for hydride generation atomic absorption spectrometry - Performance evaluation for selenium. *Spectrochim. Acta Part B*, 2015, doi:10.1016/j.sab.2015.07.00.

60. **Kratzer, J.; Boušek, J.; Sturgeon, R.E.; Mester, Z.; Dědina, J.** Determination of Bismuth by Dielectric Barrier Discharge Atomic Absorption Spectrometry Coupled with Hydride Generation: Method Optimization and Evaluation of Analytical Performance. *Anal. Chem.* 86 (2014) 9620-9625.

61. **Zhu, Z.; Liu, J.; Zhang, S.; Na, X.** Evaluation of a hydride generation-atomic fluorescence system for the determination of arsenic using a dielectric barrier discharge atomizer. *Analytica Chimica Acta* 607 (2008), 136-141.

62. **Chenghui, Li; , Xue Jiang; Hou, Xiandeng.** Dielectric barrier discharge molecular emission spectrometer as gas chromatographic detector for amines. *Microchemical Journal* 119 (2015) 108–113.

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

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

65. **Madsen, R. E.** Atomic absorption determination of arsenic subsequent to arsine reaction with 0.01M silver nitrate. *Atomic Absorption Newsletter* 10, 1971, 57-58.

66. **Matusiewicz, H.; Sturgeon, R.E.** Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace. *Spectrochimica Acta Part B* 51 (1996) 377-397.

67. **Doidge, P.S.; Sturman, B.T.; Rettberg, T.M.** Hydride generation atomic absorption spectrometry with in situ pre-concentration in a graphite furnace in the presence of palladium. *J. Anal. At. Spectrom.*, 4 (1989) 251.

68. **Shuttler, I.L.; Feuerstein, M.; Schlemmer, G.** Communication. Long-term stability of a mixed palladium-iridium trapping reagent for in situ hydride trapping within a graphite electrothermal atomizer. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1992,7, 1299-1301.

69. **Whitley, J.E.; Hannah, R. ; Littlejohn, D.** Radioanalytical studies of electrothermal atomisation atomic absorption spectrometry. *Anal. Proc.*, 25 (1988) 246.

70. **Walcerz, M.; GarboL, S.; Bulska, E.; Hulanicki, A.** Continuous flow hydride generation for the preconcentration and determination of arsenic and antimony by GFAAS. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 350 (1994) 662.

71. **Dočekal, B.; Marek, P.** Investigation of in situ trapping of selenium and arsenic hydrides within a tungsten tube atomiser. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 16,2001, 831-837.

72. **Barbosa, F.; de Souza, S. S.; Krug, F. J.** In situ trapping of selenium hydride in rhodium-coated tungsten coil electrothermal atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17, 2002, 382-388.

73. **Alp, O.; Ertas, N. .** In situ trapping of antimony hydride on iridium-coated tungsten coil and interference studies. . *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 23,2008, 976-980.

74. **Cankur, O.; Ertas, N.; Ataman, O. Y. .** Determination of bismuth using on-line preconcentration by trapping on resistively heated Wcoil and hydride generation atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17, 2002, 603-609.

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

76. **Novák, P.** *Modular design for in-atomizer preconcentration of hydride forming elements with AAS detection.* Praha : Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova v Praze, 2013.

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

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

79. **Kratzer, J.; Dědina, J.** *In situ trapping of stibine in externally heated quartz tube atomizers for atomic.* místo neznámé : *Spectrochimica Acta Part B*, 60, 859-864, (2005).

80. **Kratzer, J.; Dědina, J.** *In situ trapping of bismuthine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry.* místo neznámé : *J. Anal. At. Spectrom.*, 2006,21, 208-210.

81. **Zhang, B.; Wang, Y.; Wang, X.; Chen, X.; Feng, J.** Determination of antimony, arsenic, bismuth, selenium, tellurium and tin by low pressure atomic absorption spectrometry with a quartz tube furnace atomizer and hydride generation with air addition. *Talanta* 42, 1995, 1095-1098.

82. **Howard, A. G.; Salou, C.** Arsenic speciation by cryogenic trap hydride generation atomic absorption spectroscopy: performance enhancement by pre-derivatization. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 13, 1998, 683-686.

83. **Ellwood, M. J.; Maher, W. A.** An automated hydride generation-cryogenic trapping-ICP-MS system for measuring inorganic and methylated Ge, Sb and As species in marine and fresh waters. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* 17, 2002,197-203.

84. **Van Der Linden, W. E.** Definition and classification of interferences in analytical procedures . *Pure & Appl. Chem.*, Vol. 61, No. 1, pp. 91-95, 1989.

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

86. **Taurková, P.; Svoboda, M.; Musil, S.; Matoušek, T.** Loss of di- and trimethylarsine on Nafion membrane dryers following hydride generation. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2011, 26, 220.

87. **Kratzer, J.; Boušek, J.; Dřímál, J.; Dědina, J.** Atomizátor těkavých specií na bázi dielektrického bariérového výboje. *Úřad průmyslového vlastnictví, přihláška užitého vzoru PUV 2015-30618, podáno 22.1. 2015. Číslo zápisu 28416, 7. 7. 2015. 7 7, 2015.*

88. **Walcerz, M.; Bulska, E.; Hulanicki, A.** Study of some interfering processes in the arsenic, antimony and selenium determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Fres. J. Anal. Chem.* 346 (1993) 622-626.

89. **Matoušek, T.; Currier, J.M.; Trojánková, J.; Saunders, R. J.** Selective hydride generation-cryotrapping-ICP-MS for arsenic speciation analysis at picogram levels: analysis of river and sea water reference materials and human bladder epithelial cells. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2013, 28, 1456.

90. **de Souza, S. S.; Santos, D. Jr.; Kruga, F. J.; Barbosa, F. Jr.** Exploiting in situ hydride trapping in tungsten coil atomizer for Se and As determination in biological and water samples. *Talanta* 73 (2007) 451–457.