

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Analytická chemie



Bc. Pavla Zurynková

HG-AAS S ATOMIZACÍ V PLAZMOVÉM VÝBOJI
S DIELEKTRICKOU BARIÉROU: OPTIMALIZACE METODY
A ANALYTICKÉ APLIKACE

HG-AAS with atomization in a dielectric barrier plasma discharge:
method optimization and analytical applications

Diplomová práce

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

Praha, 2016

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

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

V Praze dne 15. května 2016

.....
podpis

Poděkování

Ráda bych touto cestou poděkovala svému školiteli RNDr. Janu Kratzerovi, Ph.D. za cenné rady a připomínky, odborné vedení a vstřícné jednání. Dále děkuji svým konzultantům prof. RNDr. Jiřímu Dědinovi, DSc. a RNDr. Václavu Červenému, Ph.D. za ochotu a porozumění. Také bych ráda poděkovala všem ostatním členům oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i., především pak RNDr. Milanu Svobodovi, Ph.D. za jeho ochotu a pomoc na začátku měření.

Na závěr bych chtěla poděkovat své rodině a blízkým za jejich podporu během celého mého studia.

Abstrakt:

Cílem této diplomové práce bylo optimalizovat podmínky atomizace hydridu antimonu v novém plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou (DBD) s následnou detekcí atomovou absorpční spektrometrií. Bylo zjištěno, že nejvhodnějším plazmovým plynem pro atomizaci stibanu v DBD atomizátoru je argon, jeho optimalizovaný průtok byl 50 ml min^{-1} při výkonu DBD plazmatu 30 W. Dále byly určeny základní analytické charakteristiky DBD atomizátoru, které byly porovnány s charakteristikami běžně používaného křemenného atomizátoru (QTA). Sledována byla také odolnost těchto atomizátorů vůči interferencím arsenu, selenu a bismutu. Mez detekce dosažená v DBD atomizátoru ($0,15 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}$) byla srovnatelná s mezí detekce v QTA ($0,14 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}$). V závěrečné části této práce byla studována možnost prekoncentrace antimonu v DBD atomizátoru. Účinnost prekoncentrace činila $102 \pm 6 \%$.

Klíčová slova:

HG-AAS, dielektrický bariérový výboj, atomizace, antimon, prekoncentrace

Abstract:

The aim of this diploma thesis was to optimize in detail atomization conditions for antimony hydride in a novel plasma atomizer based on a dielectric barrier discharge (DBD) with atomic absorption spectrometric detection. Argon was found as the best DBD discharge gas employing a flow rate of 50 ml min⁻¹ Ar while the DBD power was optimized at 30 W. Analytical figures of merit including interference study of As, Se and Bi have been subsequently investigated and the results compared to those found in an externally heated quartz tube atomizer (QTA). The limit of detection reached in DBD (0.15 ng ml⁻¹ Sb) is comparable to that observed in QTA (0.14 ng ml⁻¹ Sb). Finally, possibility of stibane preconcentration in a DBD atomizer was studied. Preconcentration efficiency of 102 ± 6 % was found under optimized conditions.

Key words:

HG-AAS, dielectric barrier discharge, atomization, antimony, preconcentration

OBSAH

1	ÚVOD A CÍLE.....	9
2	TEORETICKÁ ČÁST.....	10
2.1	Antimon.....	10
2.1.1	Výskyt, vlastnosti, použití	10
2.1.2	Toxicita.....	10
2.2	Atomová absorpční spektrometrie	11
2.3	Generování hydridů.....	12
2.4	Metody generování hydridů a používané separátory	14
2.5	Atomizace hydridů	15
2.5.1	Křemenné atomizátory.....	15
2.5.2	Dielektrický bariérový výboj	15
2.6	Interference.....	17
2.7	Prekoncentrace analytů v metodě HG-AAS.....	17
3	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	21
3.1	Použité chemikálie	21
3.2	Přístrojové vybavení.....	22
3.3	Generátor hydridů	22
3.4	Atomizátory.....	23
3.4.1	Konvenční křemenný atomizátor (QTA).....	23
3.4.2	Plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou (DBD)	25
3.4.3	Externě vyhřívaný planární atomizátor (EHPA).....	27
3.5	Pracovní postupy	28
4	VÝSLEDKOVÁ ČÁST.....	29
4.1	Optimalizace podmínek generování.....	29

4.1.1	Vliv předredukce na signál antimonu	29
4.1.2	Vliv šarže kyseliny chlorovodíkové	31
4.2	Optimalizace podmínek atomizace v DBD	32
4.2.1	Vliv plazmových plynů	33
4.2.2	Vliv filtru	40
4.2.3	Vliv modifikace povrchu pomocí DMDCS	40
4.3	Optimalizace podmínek atomizace v MMQTA	41
4.3.1	Vliv teploty	41
4.3.2	Vliv filtru a přídavku vzduchu	42
4.4	Optimalizace podmínek atomizace v EHPA	43
4.4.1	Optimalizace teploty atomizace	43
4.4.2	Optimalizace průtoku argonu	44
4.4.3	Vliv přídavku kyslíku	45
4.5	Porovnání analytických charakteristik atomizátorů	46
4.5.1	Kalibrační závislosti v různých atomizátorech	46
4.5.2	Interference v DBD a QTA	48
4.6	Prekoncentrace v DBD	50
4.6.1	Vliv přídavku kyslíku na signál v režimu přímého přenosu	50
4.6.2	Prekoncentrační účinnost	51
5	ZÁVĚR	53
	CITOVANÁ LITERATURA	55

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

A	Absorbance
AAS	Atomová absorpční spektrometrie
CRM	Certifikovaný referenční materiál
DBD	Výboj s dielektrickou bariérou
DMDCS	Dimethyldichlorsilan
EHPA	Externě vyhřívaný křemenný planární atomizátor
HG-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů
LOD	Mez detekce
LOQ	Mez stanovitelnosti
MMQTA	Externě vyhřívaný křemenný multiatomizátor
n	Počet měření
QTA	Externě vyhřívaný křemenný atomizátor

1 ÚVOD A CÍLE

Antimon a jeho sloučeniny jsou dnes hojně využívány v mnoha průmyslových odvětvích. Do životního prostředí se antimon dostává jak přírodními ději, tak i prostřednictvím lidské činnosti. Vzhledem k podobnému toxickému působení jako v případě arzenu je vhodné mít k dispozici dostatečně spolehlivou a rychlou analytickou metodu, která umožní stanovení antimonu na stopových i ultrastopových koncentračních úrovních. Předmětem této diplomové práce bylo stanovení antimonu atomovou absorpční spektrometrií s generováním hydridů (HG-AAS). K atomizaci byl použit nový plazmový atomizátor hydridotvorných prvků, který pracuje na bázi dielektrického bariérového výboje (DBD).

Hlavními cíli této práce bylo:

- Nalézt optimální podmínky atomizace hydridu antimonu v novém plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou (DBD) a AAS detekcí.
- Stanovit analytické charakteristiky DBD atomizátoru a porovnat je s těmi dosaženými v běžně používaném externě vyhřívaném křemenném atomizátoru (QTA).
- Ověřit možnost prekoncentrace hydridu antimonu v DBD atomizátoru.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Antimon

2.1.1 Výskyt, vlastnosti, použití

Antimon patří k nejdéle známým prvkům [1, 2]. Řadí se mezi metaloidy. Je to přirozeně se vyskytující prvek, který není v zemské kůře příliš rozšířen (0,2 mg/kg). Nejdůležitější rudou antimonu je minerál antimonit (Sb_2S_3) a valentinit (Sb_2O_3), dalšími minerály jsou například ullmanit (NiSbS), chalkostibit (CuSbS_2) a skinnerit (Cu_3SbS_3) [1].

Antimon může existovat v několika oxidačních stavech (-III, 0, III, V). V životním prostředí je zastoupen převážně ve formě Sb (III) a Sb (V) [2]. Do životního prostředí se dostává vlivem lidské činnosti a přírodními ději, jako jsou např. sopečné erupce a lesní požáry [3].

Antimon dokáže rozpouštět mnoho jiných kovů včetně zlata. Této jeho vlastnosti bylo využíváno až do 18. století pro čištění zlata od mědi a stříbra [2]. Současná světová produkce antimonu je asi 165 000 tun ročně [4]. Antimon se používá při výrobě polovodičů, infračervených detektorů, diod a baterií [2, 3]. Uplatnění také našel při výrobě pájek, plechů, kovových trubek, výbušnin a pigmentů [3]. V poslední době se antimon používá zejména jako složka snižující hořlavost materiálů. Pomocí sloučenin antimonu se stále léčí i některé tropické nemoci způsobené prvky jako leishmanióza, schistosomóza a askarióza [2].

2.1.2 Toxicita

Obecně nejsou sloučeniny antimonu příliš toxické. Jsou méně toxické než sloučeniny arsenu, ale více toxické než sloučeniny bismutu. Výjimkou je stiban (SbH_3), což je vysoce toxický plyn, který může vzniknout, když se vodík ve stavu zrodu dostane do kontaktu s kovovým antimonem, například během svařování, pájení a leptání [5]. Toxikologické vlastnosti antimonu se podobají vlastnostem arsenu. Trojmocný antimon je obecně více toxický než pětímocný [2, 5, 6]. Široká veřejnost je vystavena působení antimonu spíše výjimečně. Toxické působení se projevuje zejména při expozici na pracovišti (inhalace a kontakt s pokožkou) a při léčebném využití [3, 6].

Sloučeniny antimonu mohou vyvolat různá respirační onemocnění. Mezi tyto onemocnění lze zařadit chronickou bronchitidu, neaktivní formu tuberkulózy a obecné podráždění horních cest dýchacích projevující se převážně kašlem a sípáním [3].

Působení vysokých koncentrací antimonitých solí vede k podráždění kůže a sliznice. Po požití mohou sloučeniny antimonu vyvolat zvracení a poruchy zažívacího traktu. Známý jsou také negativní účinky na kardiovaskulární systém způsobující některá srdeční onemocnění. Toto nežádoucí působení bylo nejspíše hlavní příčinou smrti u několika pacientů, kteří byli léčeni léky obsahujícími antimon. Na druhou stranu sloučeniny antimonu mají obecně velmi malou schopnost se absorbovat a v těle kumulovat [5].

Oxid antimonitý je klasifikován jako potenciální karcinogen. Sloučeniny antimonu mají pravděpodobně mutagenní účinky na lidský organismus. Výsledky studií o mutagenitě a karcinogenitě je obtížné hodnotit vzhledem k souběžnému působení i jiných mutagenních prvků během experimentů. [3, 5, 6]. Je jisté, že antimon představuje mnohem menší toxikologické riziko než některé jiné kovy, jako např. arsen, chrom a nikl [5].

2.2 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie je jednou z nejrozšířenějších metod prvkové analýzy [7, 8]. Je založena na měření specifické absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků. Při absorpci tohoto záření přecházejí atomy do vyšších energetických stavů.

Měřenou veličinou je tzv. absorbance, která je dle Lambertova-Beerova zákona funkcí koncentrace stanovovaného prvku. Pro zředěné roztoky pak platí vztah:

$$A = -\log(\Phi/\Phi_0) = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad (2.1)$$

kde A je absorbance, Φ intenzita záření po průchodu absorbujícím prostředím, Φ_0 intenzita záření zdroje, ε atomový absorpční koeficient, c koncentrace analytu a l je délka absorpčního prostředí.

Vlastní měření se provádí atomovým absorpčním spektrometrem, což je vysoce selektivní a citlivý přístroj, který se skládá ze čtyř hlavních částí: zdroje primárního záření, atomizátoru, který produkuje volné atomy analytu, monochromátoru a detektoru.

Metodu lze dělit do tří skupin: plamenová AAS (F-AAS), AAS s elektrotermickou atomizací (ETA-AAS) a AAS s generováním hydridů (HG-AAS).

Při plamenové atomizaci je kapalný vzorek zmlžován a zaváděn do plamene realizovaného směsí paliva a okysličovadla (nejčastěji acetylén-vzduch). Tento způsob atomizace se vyznačuje vysokou rychlostí analýzy, jednoduchým uspořádáním a nízkými provozními náklady. Nevýhodou je, že je při ní dosahováno poměrně vysokých detekčních limitů.

U elektrotermické atomizace je dávkováno malé množství vzorku do odporově vyhřívané, nejčastěji grafitové, kyvety. V porovnání s plamenovou technikou je možné dosáhnout nižších detekčních limitů až o několik řádů. Mezi nevýhody lze zařadit vyšší riziko interferencí, delší dobu analýzy a také vyšší pořizovací a provozní náklady.

V technice generování hydridů je analyt převáděn nejčastěji pomocí chemické reakce z kapalné do plynné fáze. Hydrid se poté dostává do atomizátoru umístěného v optické ose spektrometru. Tato technika je vhodná pouze pro prvky, které tvoří analyticky užitečné těkavé hydridy. Výhodou je oddělení analytu od matrice vzorku, tj. omezení vlivu interferencí, dále pak vynikající citlivost metody a nízké detekční limity.

2.3 Generování hydridů

Generování hydridů je populární technika umožňující snadné oddělení analytu od matrice vzorku [9, 10]. Tímto postupem je potlačen vliv možných interferencí. Další výhodou je vysoká účinnost transportu analytu ze vzorku do detektoru a možnost prekoncentrace analytu, jež vede k mimořádným detekčním limitům.

Nejčastějšími generovanými hydridy jsou binární hydridy arsenu, bismutu, selenu, antimonu, cínu, germánia, olova a telluru [9, 11]. Kromě generování hydridů má velký význam také generování studených par rtuti [12]. V nedávné době přibylo i generování těkavých forem vzácných a přechodných prvků: zlata [13], stříbra [14], zinku [15], kadmia [16], india [17] a thallia [18].

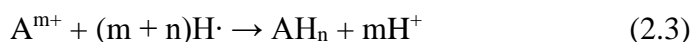
Generování hydridů spočívá v převedení analytu z kapalné do plynné fáze, vzniklý těkavý hydrid je pak přenesen proudem nosného plynu do atomizátoru [9], kde je hydrid atomizován a analyt detegován.

Dle způsobu konverze analytu na hydrid rozlišujeme generování chemické [9, 11], elektrochemické [19, 20] a fotochemické [21, 22]. V případě elektrochemického generování je analyt na hydrid převeden redukcí elektrickým proudem v elektrochemické cele [19].

Poměrně novou metodou je fotochemické generování, při kterém je konverze zajištěna ozáření analytu ultrafialovým zářením v prostředí organických kyselin s nízkou molekulovou hmotností [22].

Nejrozšířenější metodou je chemické generování. K vytvoření hydridu analytu dochází během reakce analytu s redukčním činidlem v kyselém prostředí. Jako redukční činidlo je dnes nejčastěji používán tetrahydridoboritan sodný [9].

Mechanismus redukce analytu byl původně vysvětlován reakcí analytu s vodíkem ve stavu zrodu, který vzniká rozkladem tetrahydridoboritanu. Mechanismus popisují rovnice (2.2) a (2.3), kde A je daný analyt, m a n jsou stechiometrické koeficienty [15, 16].



Až studie [23–26] provedené v poslední době ukazují na složitější mechanismus redukce. Tento mechanismus je založen na postupné hydrolyze tetrahydridoboritanu v kyselém prostředí až na kyselinu boritou. Analyt je na příslušný hydrid redukován postupně meziprodukty hydrolyzy.

Chemické generování hydridotvorných prvků je omezeno pouze na některé formy (specie) těchto prvků, zpravidla jejich nižší oxidační stavy. V některých případech (As, Sb) záleží na valenci analytu pouze kinetika reakce vzniku hydridu, u některých analytů (Se, Te) je hydridově aktivní jen analyt v nižším oxidačním stupni. Selen a telur se generují jen tehdy, jsou-li v roztoku přítomny v oxidačním stavu +IV, hydrid z jejich šestimocné formy nelze generovat. V případě stanovení Se a Te v oxidačních stavech +VI je třeba vzorek předem redukovat zahřátím v HCl (6 M HCl, 30 min, 95-100 °C). V případě As a Sb se hydrid generuje reakcí s NaBH₄ jak z oxidačního stavu +III, tak i +V, avšak trojmocné specie reagují rychleji než ty pětimocné. I v takovém případě se zpravidla předřazuje předredukční krok, při kterém je analyt převeden z vyššího do nižšího oxidačního stavu [27]. Fakt, že rozdílné oxidační stavy jednoho prvku se generují s rozdílnou účinností, lze obrátit ve výhodu a využít ve speciální analýze. U antimonu je při stanovení celkového obsahu Sb ve vzorku nezbytné před vlastním generováním hydridů provést předredukci Sb(V) na Sb(III). K předredukci se používá směs jodidu draselného s kyselinou askorbovou nebo thiomocovinou nebo L-cystein [28].

2.4 Metody generování hydridů a používané separátory

Hydridy mohou být generovány v dávkovém nebo průtokovém uspořádání.

Při dávkovém uspořádání probíhá generování hydridů v plastové nebo skleněné nádobě, která současně slouží jako reaktor a separátor fází. Vzorek je umístěn do generátoru a pomocí peristaltické pumpy nebo injekční stříkačky je přidáno redukční činidlo. Nosný plyn usnadňuje uvolnění hydridu z kapalně fáze a transportuje vzniklý hydrid do atomizátoru. Další vzorek může být nadávkován až po odstranění zreagované směsi a vypláchnutí nádoby [9].

Průtokové uspořádání může být realizováno v kontinuálním uspořádání nebo v režimu dávkování do proudu.

V kontinuálním uspořádání je konstantní tok vzorku přímo mísen s konstantním tokem redukčního činidla. Reakční směs je vedena přes reakční cívku do separátoru fází. Signál analytu je měřen po dosažení ustáleného stavu [11].

Experimentální uspořádání pro dávkování do proudu je obdobné jako uspořádání pro kontinuální generování. Rozdíl spočívá v nahrazení proudu vzorku proudem nosiče, do kterého je vzorek injektován pomocí injekčního ventilu [9].

Reakční směs je ve všech konstrukcích průtokových generátorů dále vedena do separátoru fází, kde se rozděluje na plynnou fázi, která postupuje dále do atomizátoru, a kapalnou fázi, která je odstraňována do odpadu. Nejčastěji jsou používány hydrostatické separátory fází či separátory s nuceným odtahem. Hydrostatický separátor funguje v principu jako sifon. Výhodou je jeho jednoduchá konstrukce, nevýhodou schopnost vyrovnávat jen malé fluktuace v tlaku v aparatuře. Separátor s nuceným odtahem je konstrukčně složitější, avšak zvládá i vznik většího přetlaku v aparatuře. Méně běžné jsou membránové separátory.

2.5 Atomizace hydridů

Hydrid z generátoru je veden do atomizátoru, který produkuje volné atomy analytu. Existují dva přístupy k využívání atomizátorů: on-line atomizace a "in-atomizer" prekoncentrace.

2.5.1 Křemenné atomizátory

K on-line atomizaci hydridů se nejčastěji používají křemenné atomizátory (QTA) [10]. Jedná se o křemennou trubici ve tvaru T, složenou z užšího přívodního a širšího optického ramene. Atomizátory jsou vyhřívány elektrotermicky nebo plamenem na teplotu kolem 900 °C. Atomizace hydridů probíhá radikálovým mechanismem, při kterém vodíkové radikály vznikající reakcí kyslíku s vodíkem reagují s hydridy za vzniku volných atomů analytu. Vodík je zde přítomen jako produkt rozkladu tetrahydridoboritanu sodného v kyselém prostředí. Stopy kyslíku se do aparatury dostávají vlivem difuze přes stěny hadiček či mohou být rozpuštěny v roztocích. K tvorbě vodíkových radikálů dochází pouze na začátku vyhřívaného prostoru atomizátoru, v místě spojení přívodního a optického ramene. Homogennější vyplnění optického ramene vodíkovými radikály umožňuje zvýšit atomizační účinnost. Pro tento účel byl sestaven tzv. multiatomizátor (MMQTA) [29, 30].

Multiatomizátor má na rozdíl od QTA dvouplášťové externě vyhřívané optické rameno, tj. tvořené dvěma koncentrickými trubicemi, přičemž vnitřní z trubic je děrovaná. Do prostoru mezikruží mezi trubicemi je přiváděn kyslík (vzduch). Kyslík následně vstupuje všemi otvory vnitřní trubice do jejího vnitřního objemu. Hydrid analytu i nosný plyn je zaváděn, stejně jako u křemenného atomizátoru, přívodním ramenem. V místě každého otvoru vnitřní trubice dochází reakcí mezi kyslíkem a vodíkem ke vzniku vodíkových radikálů, které pak lépe vyplňují celý vnitřní prostor trubice. Multiatomizátory se oproti křemenným atomizátorům vyznačují vyšší odolností vůči interferencím i lepší linearitou kalibračních závislostí.

2.5.2 Dielektrický bariérový výboj

Dielektrický bariérový výboj (DBD) je příkladem miniaturizovaného plazmového zdroje pracujícího za atmosférického tlaku [31, 32]. Toto plazma vzniká mezi dvěma elektrodami,

z nichž alespoň jedna je pokryta vrstvou dielektrika. Na elektrody je vloženo vysoké střídavé napětí.

Dielektrický bariérový výboj byl poprvé představen Siemensem v roce 1857 za účelem generování ozónu [31, 33]. Na počátku sedmdesátých let 20. století byl proveden rozsáhlý výzkum zaměřený na lepší porozumění fyzikálním i chemickým plazmovým procesům v ozonizátorech. Toto počínání vedlo nejen ke zlepšení generátorů ozónu, ale i k vývoji celé řady dalších aplikací založených na dielektrickém bariérovém výboji [33].

Díky svým unikátním vlastnostem je DBD výboj široce průmyslově využíván. Kromě již zmíněných ozonizátorů je možné ho použít pro povrchovou úpravu materiálů [31, 33–35], pro depozice tenkých vrstev [33–35] nebo k čištění a aktivaci substrátů [34, 35]. Používá se rovněž při výrobě plazmových obrazovek [31, 33, 34] a monitorování znečištění životního prostředí [31–33].

V posledních letech se dielektrický bariérový výboj začal používat také v analytické chemii, kde se uplatňují některé jeho výjimečné vlastnosti. Obecně platí, že DBD výboj se vyznačuje nízkou teplotou, může být provozován s různými plyny, konstrukce zařízení je jednoduchá, pořizovací i provozní náklady jsou nízké [31, 34, 35] a DBD plazma je možné udržet i za nízkého výkonu a při atmosférickém tlaku [34].

DBD se používá jako excitační zdroj v atomové emisní spektrometrii [36] a také k ionizaci a desorpci analytů v hmotnostní spektrometrii [37]. Jsou známy studie, při kterých byl DBD výboj použit přímo ke generování těkavých specií Se, Sb, As a Te [38], Zn [39], Cd [40] a Hg [41–43]. Nicméně častější je použití DBD výboje jako on-line atomizátoru těkavých sloučenin pro atomovou absorpční [34, 35, 44–48] a atomovou fluorescenční [49–55] spektrometrii.

DBD atomizátory se liší uspořádáním elektrod. Atomizátory pro AAS mají planární uspořádání elektrod a elektrody v AFS atomizátorech jsou v cylindrickém uspořádání.

Ve srovnání s jinými atomizátory těkavých sloučenin se zmíněné plazmové atomizátory vyznačují malými rozměry, nízkou teplotou při atomizaci, nízkou spotřebou energie a mohou pracovat za atmosférického tlaku. Tyto vlastnosti mohou být uplatněny při vývoji miniaturních a mobilních analytických systémů [34, 35].

2.6 Interference

V atomové absorpční spektrometrii obecně rozlišujeme dva druhy interferencí: spektrální a nespektrální. Spektrální interference jsou způsobeny absorpcí záření jinými látkami, než jsou volné atomy analytu [11]. V HG-AAS dochází k oddělení analytu od matrice vzorku, což umožňuje výrazně omezit či zcela vyloučit možné spektrální interference [56].

Druhý typ interferencí, nespektrální interference, jsou zapříčiněny matricí vzorku [11]. Při generování hydridů se nespektrální interference dále rozdělují na interference v kapalně a plynné fázi [11, 56]. Interference v kapalně fázi nastávají během vzniku hydridu nebo při jeho uvolňování (generování) z roztoku vzorku. Důvodem jsou změny v rychlosti uvolnění hydridu nebo ve snížení účinnosti jeho generování [56]. Interference v plynné fázi jsou obvykle způsobeny jinými hydridotvornými prvky nebo sprejem, který je veden z generátoru hydridů [11, 56]. V plynné fázi může docházet k interferencím při transportu do atomizátoru nebo přímo v samotném atomizátoru [10]. K transportním interferencím dochází v průběhu přenosu hydridu z generátoru do atomizátoru, výsledkem je zpoždění tohoto přenosu nebo ztráta hydridu. Interference v atomizátoru se objevují při reakci volných atomů analytu s příslušným interferentem. Tento jev vede ke snížení počtu volných atomů v atomizátoru [10].

Rozsah interferencí závisí na typu použitého atomizátoru, konstrukci hydridového generátoru a použitých reakčních podmínkách [56]. Interference je také možné omezit například volbou atomizátoru, zředěním vzorku či zvýšením průtoku nosného plynu [11].

2.7 Prekoncentrace analytů v metodě HG-AAS

Prekoncentrace v metodě HG-AAS umožňuje dosáhnout výrazně nižších detekčních limitů. Jednoduchý prekoncentrační krok ve spojení s metodou HG-AAS vytváří spolehlivou, citlivou a účinnou metodu, kterou je možné provozovat i s nízkými investičními a provozními náklady. Prekoncentrační krok se skládá ze dvou částí – nejprve dochází k zachycení analytu a poté k jeho uvolnění a detekci. Prekoncentrace se provádí buď přímo v generátoru hydridů, nebo v atomizátoru (in-atomizer prekoncentrace).

K prekoncentraci hydridů v generátoru se používala prekoncentrace tlaková, kryogenní a prekoncentrace v absorpčním médiu [11]. Při absorpční technice je hydrid analytu

zachycen (absorbován) v absorpčním médiu a následně stanoven vhodnou detekční metodou. V tlakové prekoncentraci se jímá generovaný hydrid spolu s vodíkem do uzavřené nádoby či balonu a po skončení generování se všechn hydrid vypustí do atomizátoru. Při použití kryogenní metody dojde k záchytu analytu v U-trubici, která je chlazená kapalným dusíkem. Po ukončení generování se U-trubice zahřeje, analyt se uvolní a následně vstupuje do atomizátoru. Touto technikou je možné dosáhnout vysoké citlivosti stanovení [11, 57] a lze také celý proces automatizovat [57, 58]. Kryogenní prekoncentrace se dnes využívá i pro speciální analýzu [58, 59], kdy v chlazené U-trubici plněné chromatografickou náplní nejprve dojde k prekoncentraci jednotlivých specií analytu a následně během kroku uvolnění i k jejich separaci vlivem rozdílných bodů varu těchto specií. Metoda není vhodná pro méně stabilní hydridy, jako je například olovo a cín [9].

Během posledních let byla popsána zařízení vyrobená z kovu, grafitu a křemenného skla sloužící k "in-atomizer" prekoncentraci [60]. Jeden z nejpoužívanějších přístupů je in-situ záchyt v grafitových atomizátorech běžně používaných v technice elektrotermické atomizace. K záchytu hydridu dochází v grafitové kyvetě vyhřívané na teplotu 200-800 °C. Po ukončení generování hydridu je grafitová kyveta ještě více ohřáta a to až na teplotu kolem 2500 °C. Tímto krokem je zachycený analyt uvolněn a poté atomizován. Pro zlepšení citlivosti stanovení bývá povrch grafitového atomizátoru modifikován sloučeninami Pd, Ir, Ag a Au [61]. Detekční limity pro prekoncentraci antimonu se pohybovaly kolem 1 ng ml⁻¹ [62, 63].

K prekoncentraci také slouží speciální křemenné atomizátory s vloženou wolframovou spirálkou. Při této technice je analyt zachycen na vyhřívané wolframové spirálce upevněné uvnitř optického ramene atomizátoru z křemenného skla. Po ukončení záchytu je wolframová spirálka vyhřáta ještě na vyšší teplotu – teplotu uvolnění, díky čemuž může být analyt z prekoncentračního zařízení uvolněn a následně atomizován a detegován.

Wolframová spirála modifikovaná vrstvou Ir byla použita k prekoncentraci stibanu [64]. Detekční limit prekoncentračního režimu byl 0,028 ng ml⁻¹. Dle této publikace lze modifikaci iridiem použít nejméně pro 200 měření bez ztráty citlivosti stanovení. Pro prekoncentraci stibanu [65] byla opět použita wolframová spirála (tentokrát bez Ir modifikace). Optimální teplota záchytu stibanu činila 370 °C, teplota uvolnění byla 895 °C a dosažený limit detekce byl 16 ng ml⁻¹.

Možnosti prekoncentrace hydridu Sb byly studovány na molybdenovém pásku s modifikovaným povrchem (Pt, Ir, Rh) i bez modifikace s detekcí pomocí AAS a atomizací v miniaturním difúzním plamínku [66].

Pro elektrochemické generování stibanu s jeho prekoncentrací v křemenné pasti bylo dosaženo detekčního limitu 53 pg ml^{-1} [67].

V poslední době se prekoncentrace hydridotvorných prvků na křemenných površích obvykle provádí s křemennými atomizátory. Pro tento účel bylo sestrojeno prekoncentrační a atomizační zařízení na bázi křemenného multiatomizátoru [68, 69]. K prekoncentraci slouží přívodní rameno multiatomizátoru, které je možné odporově vyhřívát na požadovanou teplotu záchyty a uvolnění. Přívod kyslíku je realizován kapilárou zavedenou do přívodního ramene. Analyt je zachycen při dávkování stechiometrického nadbytku kyslíku vůči vodíku, jež vzniká v generátoru hydridů. Za těchto podmínek dochází ve vyhřátém přívodním rameni ke vzplanutí směsi kyslíku a vodíku. Tento kyslíko-vodíkový plamínek hoří na špičce křemenné kapiláry umožňující přívod kyslíku. Plamínek vzniká za daných podmínek pokaždé, není závislý na teplotě přívodního ramene. Plamínek rozkládá hydrid analytu a ten je následně zachycen na křemenném povrchu přívodního ramene. Pro uvolnění analytu je nutné uzavřít přívod kyslíku, zvýšit teplotu přívodního ramene a dodat větší množství vodíku pomocným kanálem. V dalším kroku je analyt z přívodního ramene převeden do optické trubice atomizátoru, kde dochází k jeho atomizaci a detekci.

V roce 2004 bylo poprvé zveřejněno použití tohoto zařízení, avšak ještě bez přídavku stechiometrického nadbytku kyslíku vůči vznikajícímu vodíku během prekoncentrace, pro prekoncentraci antimonu [70]. Účinnost prekoncentrace byla 65 % a detekční limit činil $3,9 \text{ pg ml}^{-1}$. V roce 2008 se za použití zmíněného křemenného multiatomizátoru a přídavku stechiometrického nadbytku kyslíku podařilo dosáhnout dokonce 100 % prekoncentrační účinnosti pro antimon [68]. 100 % účinnost prekoncentrace byla zaznamenána například i pro Bi a Pb [68, 71]. V případě As a Se byla prekoncentrační účinnost stanovena přibližně na 50 % pro As a 70 % pro Se [69].

Antimon a bismut je také možné účinně prekoncentrovat in-situ přímo v optickém rameni konvenčního vyhřívání křemenného atomizátoru (QTA). Experimentální uspořádání QTA atomizátoru je při této metodě velmi jednoduché – k prekoncentraci stačí pouze QTA atomizátor. Není třeba použít past ani jiné přídavné topné zařízení [72, 73].

Prekoncentraci hydridotvorných prvků lze nově provádět i v plazmovém DBD atomizátoru. První publikovaný článek zabývající se touto problematikou se věnuje prekoncentraci Bi v DBD atomizátoru s planárním uspořádáním elektrod [44]. Prekoncentrační účinnost byla 62 ± 5 %. Celá prekoncentrační procedura závisí jen na složení plynné fáze v DBD atomizátoru. Analyt je zachycen při přidání malého množství kyslíku, k uvolnění analytu pak stačí pouhé uzavření tohoto kyslíkového přívodu. Druhá práce se zabývala prekoncentrací hydridu arsenu v podobné aparatuře. Bylo dosaženo 100% účinnosti prekoncentrace a zlepšení detekčního limitu o jeden řád oproti režimu bez prekoncentrace [48]. Současně byla popsána i prekoncentrace hydridu arsenu v cylindrickém DBD atomizátoru a AFS detekcí [54]. Možnost prekoncentrace antimonu v DBD atomizátoru byla studována i v rámci této diplomové práce. Dosažené výsledky jsou uvedeny v kapitole 4.6.

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Použité chemikálie

Na přípravu všech roztoků byla použita deionizovaná voda z přístroje Watrex Ultrapure (Watrex, USA) a roztok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1 mol l^{-1} , který byl připraven z 37% kyseliny chlorovodíkové p.a. (Merck, Německo). Tato kyselina byla před ředěním přečištěna podvarovou destilací na přístroji BSB-939-IR (Berghof, Německo).

Jako redukční činidlo pro chemické generování hydridů byl použit roztok 0,5% NaBH_4 (Sigma Aldrich, Německo) v 0,4% (m/v) KOH (Merck, Německo). Roztok byl po přípravě zfiltrován (nylonový filtr, $0,45 \mu\text{m}$, Whatman, Velká Británie) a poté ihned použit nebo zamražen a v den použití rozmražen.

Pracovní roztoky antimonu o požadované koncentraci byly připraveny ředěním ze standardního roztoku Sb (Fluka, Německo) o koncentraci 1 g l^{-1} .

Ke studiu předredukce antimonu byly použity pracovní roztoky $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$ a Sb^{V} čerstvě připravené ze zásobních $10 \mu\text{g ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$ a Sb^{V} standardů, které byly připraveny rozpuštěním pevné navážky oxidu antimonitého (čistota p.a., Merck, Německo), resp. oxidu antimoničného (čistota p.a., BDH Laboratory reagents, UK) v $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ za horka. Pro předredukci pětimocných forem antimonu byla použita směs 8 % KI (čistota p.a., Sigma-Aldrich, Německo) / 0,5 % kyselina L(+)-askorbová (čistoty p.a., Riedel-de Haën, Čína) v roztoku $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$.

Pro čištění křemenných atomizátorů byla použita směs 38 % HF (Spolchemie, ČR) a 65 % HNO_3 (Lach – Ner, ČR) v poměru 7:3. DBD atomizátor byl čištěn roztokem koncentrované kyseliny dusičné zředěným deionizovanou vodou v poměru 1:2.

Pro modifikaci vnitřního povrchu DBD atomizátoru byl použit 5% roztok dimethyldichlorsilanu (DMDCS) v toluenu (Sylon CT, Supelco, USA), methanol o čistotě $\geq 99,99 \%$ (Sigma Aldrich, Německo) a toluen p. a. (Lachema a.s., Neratovice, ČR).

V interferenční studii byly použity zásobní roztoky o koncentraci $1 \text{ g l}^{-1} \text{ Se}^{\text{IV}}$ (Fluka, Německo), Bi^{III} (Sigma Aldrich, Německo) a As^{III} (Fluka, Německo).

Pro kontrolu správnosti a přesnosti výsledků byl použit certifikovaný referenční materiál stopových prvků ve vodné matici 1643e (NIST, USA).

Při práci byly použity následující plyny (SIAD, ČR): Ar (99,996%), He (99,998%), H₂ (99,95%), N₂ (99,99%) a O₂ (99,5%). Zdrojem vzduchu byl kompresor v laboratoři.

3.2 Přístrojové vybavení

Byl použit atomový absorpční spektrometr SavantAA (GBC Scientific Equipment, Austrálie). Zdrojem primárního záření byla Sb výbojka s vysokou září, tzv. superlampa (Photron Ltd., Austrálie). Použitá vlnová délka, napájecí proud, pomocný proud a šířka spektrálního intervalu jsou uvedeny v tabulce 3.1. Některá měření v prekoncentračním režimu byla provedena s deuteriovou korekcí pozadí.

Tabulka 3.1: Nastavení přístroje

Vlnová délka	217,6 nm
Šířka spektrálního intervalu	0,2 nm
Napájecí proud	15 mA
Pomocný proud	8-15 mA

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

Teplota byla měřena pomocí infračerveného teploměru IR-260-8S (Voltcraft, Německo) a digitálního teploměru (Digi Sense Thermocouple Thermometer model 8528-20, ColeParmer, USA) s termočlánkem typu K (Jakar Electronics, Česká republika).

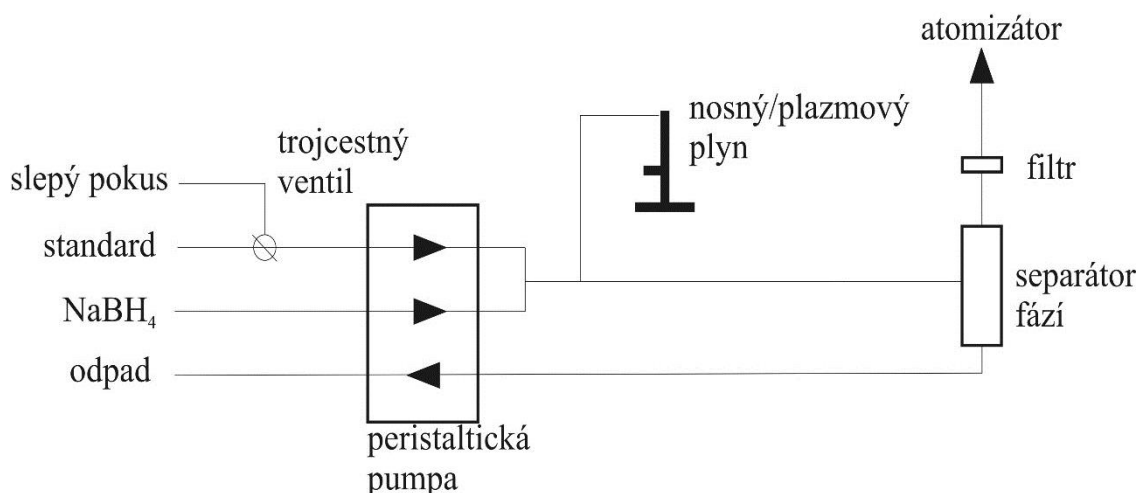
3.3 Generátor hydridů

Byl používán průtokový generátor se separátorem fází s nuceným odtahem (obrázek 3.1). Všechny roztoky byly do aparatury čerpány pomocí peristaltické pumpy (Ismatec, Švýcarsko). Kapalná fáze byla do odpadu rovněž čerpána touto peristaltickou pumpou.

K čerpání reagentů byly použity hadičky z materiálu Tygon o vnitřním průměru: 1,02 mm pro čerpání vzorku nebo slepého pokusu, 0,51 mm pro čerpání NaBH₄ a 1,85 mm pro odtah kapalné fáze do odpadu. Plyny a kapaliny za peristaltickou pumpou byly vedeny

teflonovými hadičkami o vnitřním průměru 1,0 mm. Průtok vzorku či slepého pokusu byl 4 ml min^{-1} a průtok redukčního činidla byl $1,2 \text{ ml min}^{-1}$. Zaměnit tok mezi vzorkem a slepým pokusem umožňoval trojcestný ventil. Mísení redukčního činidla a roztoku vzorku nebo slepého pokusu bylo realizováno pomocí T spoje z materiálu PEEK (polyether ether keton). Stejný spoj byl použit i pro zavedení nosného / plazmového plynu. Vedení plynné fáze bylo realizováno teflonovými hadičkami o vnitřním průměru 1,0 mm.

K oddělení kapalně a plynné fáze byl použit křemenný separátor fází s nuceným odtahem o vnitřním objemu cca 3 ml. Mezi separátor fází a atomizátor byl v některých experimentech zařazen teflonový semipermeabilní filtr (Whatman, Velká Británie) o průměru 30 mm a porozitě $0,45 \text{ }\mu\text{m}$, propustný pouze pro plynnou fázi.



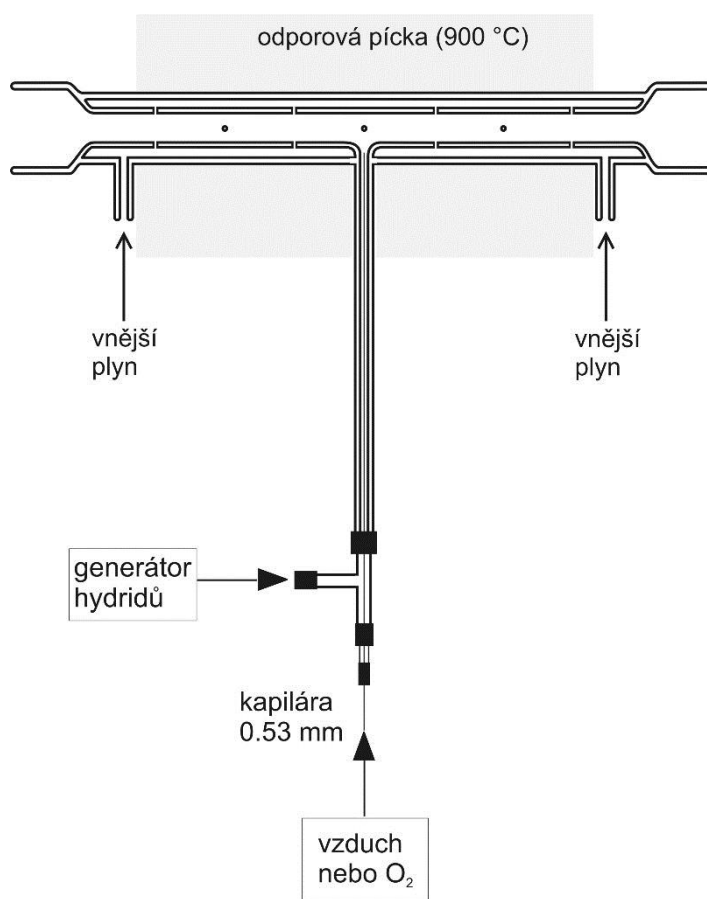
Obr. 3.1: Schéma aparatury pro HG-AAS

3.4 Atomizátory

3.4.1 Konvenční křemenný atomizátor (QTA)

V současnosti se k atomizaci hydridů nejčastěji používají komerčně dostupné externě vyhřívané křemenné atomizátory (QTA). V této práci byl využit křemenný multiatomizátor (MMQTA) [29], který však na základě dosažených výsledků (viz kapitola 4.3.2), pracoval v režimu konvenčního křemenného atomizátoru (QTA).

Multiatomizátor má tvar písmene T, skládá se z přívodního a optického ramene. Přívodní rameno je dlouhé 100 mm s vnitřním průměrem 2 mm a vnějším průměrem 4 mm. Délka optického ramene je 150 mm a je tvořeno dvěma koncentrickými trubicemi. Vnitřní trubice tohoto ramene má průměr 6 mm a vnější 14 mm. Ve vnitřní trubici je rovnoměrně rozmístěno 14 otvorů, kterými je přiváděn vzduch či kyslík do optické osy (tzv. vnější plyn). V místě každého otvoru dochází ke vzniku vodíkových radikálů, které pak lépe vyplňují prostor trubice a zlepšují průběh atomizace. Schéma multiatomizátoru je znázorněno na obrázku 3.2. V této práci nebyl prokázán pozitivní vliv přídavku vzduchu ani kyslíku jako vnějších plynů na signál antimonu. Proto nebyl kanál pro vnější plyn používán a multiatomizátor pracoval v režimu konvenčního QTA.



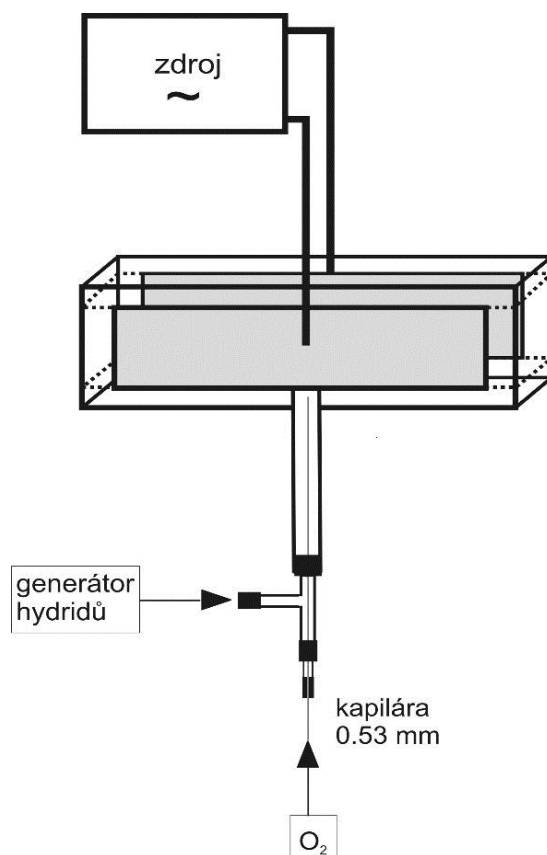
Obr. 3.2 Schéma MMQTA, převzato a upraveno z [45]

K vyhřívání atomizátoru byla použita odporová pícka AEHT-01 se zpětnou vazbou (RMI Lázně Bohdaneč, ČR). U některých experimentů byla do přívodního ramene atomizátoru

zavedena křemenná kapilára o vnitřním průměru 0,53 mm (Supelco, Německo). Kapilárou mohl být přiváděn vzduch nebo kyslík. Čištění MMQTA bylo uskutečněno v případě poklesu citlivosti nebo po každé sérii měření v interferenčních studiích. K tomuto účelu byla využívána směs koncentrované HF a HNO₃ v poměru 7:3. Atomizátor byl směsí naplněn po dobu 10 minut, poté byla tato směs vylita a atomizátor byl propláchnut deionizovanou vodou a sušen na vzduchu.

3.4.2 Plazmový atomizátor s dielektrickou bariérou (DBD)

DBD atomizátor vychází svou koncepcí z publikace [34]. Křemenné optické rameno obdélníkového tvaru s délkou 75 mm, výškou 15 mm a šířkou 3 mm bylo uprostřed spojeno s přívodním ramenem, které mělo tvar křemenné trubičky o délce 2 cm, vnějším průměru 4 mm a vnitřním průměru 2 mm. Veškeré komponenty z křemenného skla byly zakoupeny od firmy UQG Optics, UK. Do střední části optického ramene byly z vnějšku umístěny měděné plošné elektrody o délce 50 mm, šířce 12 mm a tloušťce 0,15 mm. Elektrody byly z vnějšku pokryty vrstvou nevodivé epoxidové pryskyřice, aby bylo zabráněno vzniku nežádoucích parazitních výbojů. DBD atomizátor byl vsazen do nosného rámečku z PVC, který jej chránil před mechanickým poškozením a také umožňoval jeho upevnění do optické osy spektrometru. Chlazení bylo zajištěno pomocí malého ventilátoru umístěného ke spodní části této konstrukce. Zjednodušené schéma DBD atomizátoru je znázorněno na obrázku 3.3.



Obr. 3.3 Schéma DBD atomizátoru, převzato a upraveno z [45]

Nově zkonstruovaný napájecí zdroj od firmy Lifetech s r.o., Brno umožňoval buzení výboje v DBD atomizátoru. Napájecí zdroj je složen z generátoru budícího napětí a vysokonapěťového transformátoru. Vysokonapěťový transformátor je napájen generátorem budícího napětí, který umožňuje regulaci výkonu a kmitočtu budícího napětí. Napájení obou elektrod DBD atomizátoru je realizováno střídavým napětím s polaritou napětí vzájemně posunutou o polovinu periody. Elektrody jsou tedy buzeny napětím se vzájemně opačnou polaritou, čímž lze při dané hodnotě budícího napětí dosáhnout přibližně dvojnásobné intenzity elektrického pole ve srovnání s běžně používaným systémem s jednou uzemněnou elektrodou. Konstrukce DBD atomizátoru i jeho napájecího zdroje používaná v této práci je chráněna užitným vzorem [74]. Do přívodního ramene byla v prekoncentračním režimu (kapitola 3.5) umístěna křemenná kapilára o vnitřním průměru 0,53 mm (Supelco, Německo). Při experimentech v režimu přímého přenosu (bez prekoncentrace) nebyla kapilára v přívodním rameni DBD atomizátoru vložena.

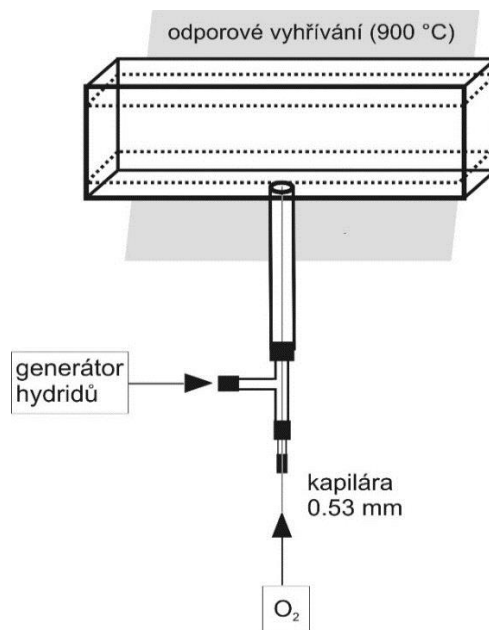
V případě poklesu citlivosti a po každé sérii interferenčních měření bylo provedeno čištění DBD atomizátoru. Atomizátor byl naplněn zředěnou kyselinou dusičnou na dobu 10 minut a poté byl propláchnut deionizovanou vodou a sušen na vzduchu.

Pasivace vnitřního povrchu DBD atomizátoru byla provedena pomocí silanizačního činidla: 5% dimethyldichlorsilan v toluenu. Atomizátor byl nejprve vyčištěn zředěnou kyselinou dusičnou podle popisu výše a poté byl naplněn zmíněným silanizačním činidlem po dobu dvou minut. Po uběhnutí této doby byl silanizační roztok vylit, vnitřek atomizátoru třikrát vypláchnut toluenem a poté třikrát methanolem. Sušení probíhalo na vzduchu.

3.4.3 Externě vyhřívaný planární atomizátor (EHPA)

Za účelem přímého srovnání DBD atomizátoru a konvenčního křemenného atomizátoru byl použit externě vyhřívaný planární atomizátor, neboli EHPA. Rozměry tohoto atomizátoru jsou shodné s křemennou částí DBD atomizátoru. EHPA na rozdíl od DBD atomizátoru nemá žádné elektrody a nehoří v něm plazma.

Vyhřívání EHPA bylo zajištěno pomocí odporového drátu z kanthalu ($4,17 \Omega \text{ m}^{-1}$, i. d. 0,65 mm), který byl rovnoměrně navinut kolem optického ramene EHPA. Vinutí odporového vyhřívání bylo obaleno vrstvou křemenné vaty Rescor® (Cotronics Corp., USA) a z vnějšku překryto hliníkovou fólií pro zamezení tepelných ztrát. Přívod kyslíku do přívodního ramene EHPA byl realizován křemennou kapilárou s vnitřním průměrem 0,53 mm (Supelco, Německo). Schéma EHPA atomizátoru je uvedeno na obrázku 3.4.



Obr. 3.4 Schéma EHPA, převzato a upraveno z [45]

3.5 Pracovní postupy

Experimenty byly většinou prováděny v režimu on-line atomizace. DBD atomizátor byl také provozován v režimu "in-atomizer" prekoncentrace. Standardní roztok Sb nebo vzorek byly v režimu on-line atomizace čerpány po dobu 30 sekund a poté byl přepnut trojcestný ventil na generování z roztoku slepého pokusu za účelem propláchnutí separátoru fází generován. Doba integrace signálu činila 110 sekund. Optimální průtokové rychlosti činidel jsou uvedeny v kapitole 3.3 a byly převzaty z předchozí studie [68]. Vyhodnocovány byly plochy i výšky píků, předložené výsledky jsou z ploch píků. V práci jsou uváděny aritmetické průměry alespoň pěti opakovaných měření, nejistota výsledků je vyjádřena pomocí směrodatné odchylky daných měření.

V režimu on-line atomizace byl generovaný hydrid spolu s vodíkem veden nosným plynem do atomizátoru, kde docházelo k jeho atomizaci a detekci signálu.

Režim "in-atomizer" prekoncentrace v DBD atomizátoru se skládal ze dvou kroků: z kroku záchytu a kroku uvolnění. K záchytu analytu v DBD atomizátoru docházelo přidavkem 2 ml min^{-1} kyslíku přiváděného skrz křemennou kapiláru do argonu jako plazmového plynu (Obr. 3.3). Následně byl zachycený analyt z vnitřního povrchu DBD atomizátoru uvolněn vypnutím přívodu kyslíku. Prekoncentrační účinnost byla vypočítána jako poměr plochy signálu prekoncentračního režimu a plochy signálu režimu on-line atomizace.

4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST

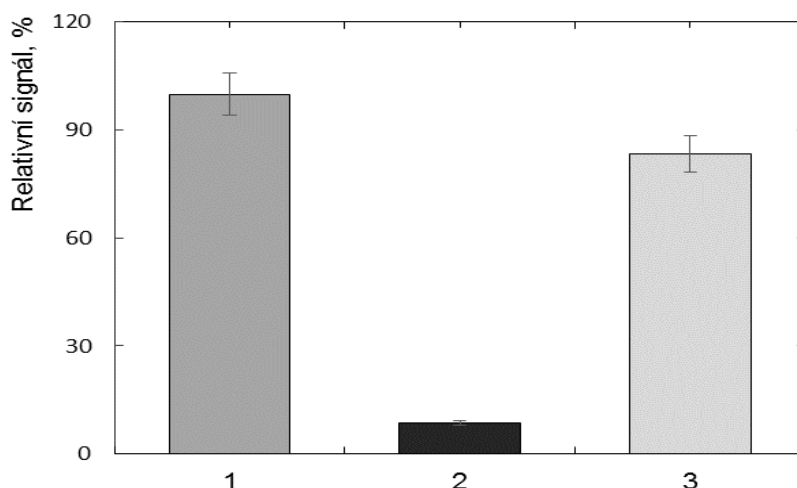
4.1 Optimalizace podmínek generování

Optimalizace podmínek generování stibanu nebyla předmětem této diplomové práce a experimentální podmínky byly převzaty z předchozích prací [68, 72]. V předběžných experimentech byla ověřena čistota používaného standardu Sb, resp. poměr Sb^{III} a Sb^{V} v něm, jelikož je známo, že generování stibanu z Sb^{V} má pomalejší kinetiku a nižší účinnost než v případě Sb^{III} . Výsledky jsou stručně popsány v kapitole 4.1.1. Také byl studován vliv nečistot přítomných v HCl na generování stibanu. Během experimentů bylo totiž pozorováno, že změna šarže HCl od jednoho výrobce měla za následek, že s použitím čerstvě naředěné (1 mol l^{-1}) kyseliny této šarže nebylo možné dosáhnout dostatečně vysoké účinnosti generování stibanu. Delším stáním HCl naředěné z této šarže, případně přečištěním koncentrované HCl podvarovou destilací, bylo možné tento problém eliminovat. Výsledky jsou diskutovány v kapitole 4.1.2. Tyto předběžné experimenty byly prováděny s použitím QTA.

4.1.1 Vliv předredukce na signál antimonu

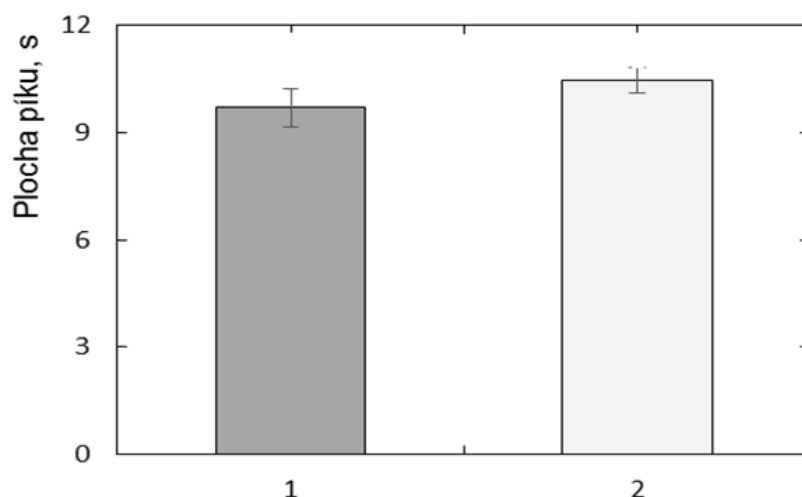
Zásobní standard 1000 mg l^{-1} Sb používaný v této práci byl výrobcem deklarovaný jako Sb^{III} . Z literatury je známo, že specie Sb (stejně jako As) mohou v roztoku v závislosti na podmínkách skladování poměrně jednoduše přecházet mezi svými dvěma oxidačními stavy +III a +V. Jelikož byl zásobní standard Sb v laboratoři skladován otevřený už delší dobu, byl určen poměr zastoupení Sb^{III} a Sb^{V} v tomto standardu. Ještě před tím byla experimentálně ověřena účinnost předredukce Sb^{V} na Sb^{III} systémem KI/kyselina askorbová. Proto byly připraveny čerstvé modelové standardní roztoky Sb^{III} a Sb^{V} s použitím pevných Sb_2O_3 a Sb_2O_5 (kapitola 3.1) tak, aby nebylo pochyb o koncentraci specií antimonu v těchto standardech. Ke studiu předredukce byla použita směs 8 % KI / 0,5 % kyselina askorbová v prostředí 1 mol l^{-1} HCl. Koncentrace činidel vychází z publikace [68]. Vliv předredukce na signál antimonu v těchto modelových roztocích je znázorněn na obrázku 4.1. Z obrázku je patrné, že roztok pětimocného antimonu o koncentraci 10 ng ml^{-1} bez předredukce poskytuje ve srovnání s roztokem trojmocného antimonu o stejné koncentraci velmi nízký signál (méně než 10 %), což je v souladu s očekávaným výsledkem. Následná předredukce

pětímocného roztoku antimonu vedla ke zvýšení signálu na 85 % hodnoty pozorované pro standard Sb^{III} o stejné koncentraci. Tyto výsledky v souladu s literaturou [28, 75, 76] dokazují nezbytnost předredukce Sb^{V} na Sb^{III} . Ačkoli nebylo dosaženo 100% účinnosti předredukce, nebyla účinnost předredukce změnou experimentálních podmínek dále studována a účinnost předredukce cca 85 % je považována za dostatečnou pro účely provedené studie.



Obrázek 4.1: Vliv předredukce na relativní signál antimonu v QTA-HG-AAS; 1 - roztok Sb^{III} připravený z navážky pevného Sb_2O_3 , 2 - roztok Sb^{V} připravený z navážky pevného Sb_2O_5 : bez předredukce, 3 - roztok Sb^{V} připravený z navážky pevného Sb_2O_5 : s předredukci; standardní roztoky Sb^{III} a Sb^{V} o koncentraci 10 ng ml^{-1} ; průtok Ar: 75 ml min^{-1} , atomizace v QTA ($900 \text{ }^\circ\text{C}$)

Další experiment se zabýval nutností předredukce zásobního roztoku Sb^{III} o koncentraci 1 g l^{-1} (Fluka, Německo). Jak zobrazuje obrázek 4.2, po předredukci standardního roztoku došlo jen k nepatrnému zvýšení signálu antimonu. Tímto měřením bylo ověřeno, že standardní roztok antimonu, který byla následně použit pro všechna další měření, není nutné předredukovat.



Obrázek 4.2: Vliv předredukce na plochu píku standardního roztoku antimonu o koncentraci 10 ng ml^{-1} ; 1 - standardní roztok antimonu bez předredukce, 2 - standardní roztok antimonu s předredukci; atomizátor: QTA ($900 \text{ }^\circ\text{C}$), průtok Ar: 75 ml min^{-1}

4.1.2 Vliv šarže kyseliny chlorovodíkové

Pro přípravu všech roztoků byla používána kyselina chlorovodíková o koncentraci 1 mol l^{-1} . Tato kyselina byla připravena ředěním z 37 % kyseliny chlorovodíkové (Merck, Německo). Po změně šarže kyseliny od tohoto výrobce na číslo šarže: K46584817518 se během experimentů občas vyskytl problém, že bylo dosahováno velmi nízkých signálů antimonu, které dosahovaly méně než 10 % očekávané hodnoty. Tato pozorování byla učiněna jak s QTA, tak s DBD atomizátorem, proto mohla být vyloučena hypotéza, že dochází ke změně účinnosti atomizace a byl hledán problém během generování stibanu. Po čase bylo vyzpozorováno, že se tyto nízké signály objevují bezprostředně po přípravě $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ ředěním z koncentrované HCl, kdežto u $1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$ připravené dříve, alespoň o týden před plánovaným měřením tento problém nenastal nebo nebyl tak závažný. Dále bylo zjištěno, že pozorovaná ztráta citlivosti nenastává ani s použitím čerstvě naředěné HCl, pokud je ke standardu přidán KI a kyselina askorbová jako v případě předredukce. Jelikož v předchozích experimentech (kapitola 4.1.1) bylo ověřeno, že používaný standard antimonu s jistotou obsahuje trojmocný Sb, byla testována hypotéza, že některá z používaných reagentů, pravděpodobně HCl nebo deionizovaná voda může obsahovat nečistoty, které by mohly mít oxidační účinky. Kromě změny šarže HCl byly v období, kdy

se problémy s citlivostí měření vyskytly (listopad 2015), také vyměněny v rámci pravidelné roční údržby iontoměničové patrony pro dočišťování deionizované vody v laboratoři, proto byla čistotě deionizované vody věnována také zvýšená pozornost.

Pozorování bylo nutné ověřit několika experimenty vždy za následujících experimentálních podmínek: $c_{\text{Sb}^{\text{III}}}$: 10 ng ml^{-1} , atomizátor: QTA, průtok Ar: 75 ml min^{-1} . Nejprve byl změřen roztok antimonu v čerstvě připravené 1 mol l^{-1} HCl. Plocha signálu činila $0,66 \pm 0,05 \text{ s}$, ($n = 5$). Poté byl změřen signál se stejnou kyselinou chlorovodíkovou o koncentraci 1 mol l^{-1} , její roztok však byl před přípravou standardu probublán proudem dusíku z tlakové láhve po dobu asi 30 minut. Plocha píku standardu o koncentraci 10 ng ml^{-1} Sb následně byla $5,73 \pm 0,09 \text{ s}$, ($n = 5$). Signifikantní rozdíl těchto signálů vedl k dalšímu měření – tentokrát byla při přípravě 1 mol l^{-1} HCl probublána stejným způsobem pouze deionizovaná voda, kdežto koncentrovaná 37 % HCl byla ponechána v původním stavu. Výsledná plocha tohoto měření byla $0,63 \pm 0,04 \text{ s}$, ($n = 5$), což jednoznačně dokazuje, že nízké signály byly zapříčiněny kyselinou chlorovodíkovou, patrně nečistotou v ní přítomnou s oxidačními účinky a těkavou povahou. Po vytěkání některé látky / látek z této kyseliny, ať už díky probublání inertním plynem či delšímu stání zředěné kyseliny za laboratorních podmínek, došlo k výraznému zvýšení účinnosti generování hydridu antimonu. V posledním experimentu byl změřen signál antimonu v prostředí 1 mol l^{-1} HCl, jež byla připravena z 37 % HCl stejné šarže, avšak předem přečištěná podvarovou destilací. Výsledná plocha píku činila $6,08 \pm 0,30 \text{ s}$, ($n=5$).

Z výsledků je zřejmé, že v dané 37 % HCl (číslo šarže: K46584817518) se vyskytuje těkavá chemická látka (případně látky) blíže neznámé povahy a struktury, která ruší vlastní chemické generování hydridu antimonu. Touto látkou by mohl být např. volný chlor. U jiných prvků (např. arsen a selen) nebyl během generování jejich příslušných hydridů tento problém pozorován. V této práci byla pro všechna další měření používána kyselina chlorovodíková přečištěná podvarovou destilací.

4.2 Optimalizace podmínek atomizace v DBD

V DBD atomizátoru byl studován vliv pěti plazmových plynů na signál antimonu. Pro každý z těchto plynů byl optimalizován jeho průtok a výkon přiváděný do DBD plazmatu. Dále byl sledován vliv filtru zařazeného mezi separátor fází a DBD atomizátor, tj. vliv

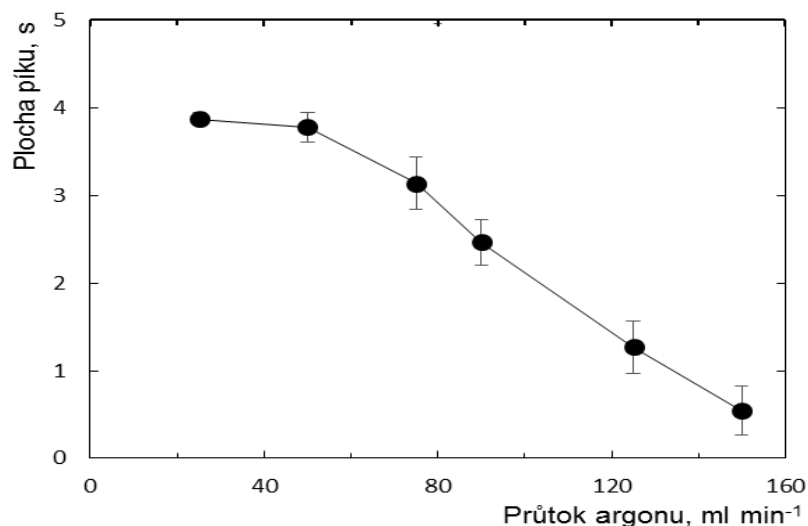
přítomnosti spreje v plynné fázi na signál antimonu a testována byla také možnost modifikace vnitřního povrchu DBD. V publikaci [34] bylo sice již stanovení antimonu metodou DBD-HG-AAS popsáno, ale optimalizovány byly jen některé parametry (výkon DBD) s použitím Ar jako plazmového plynu.

4.2.1 Vliv plazmových plynů

Optimalizace podmínek atomizace v argonu

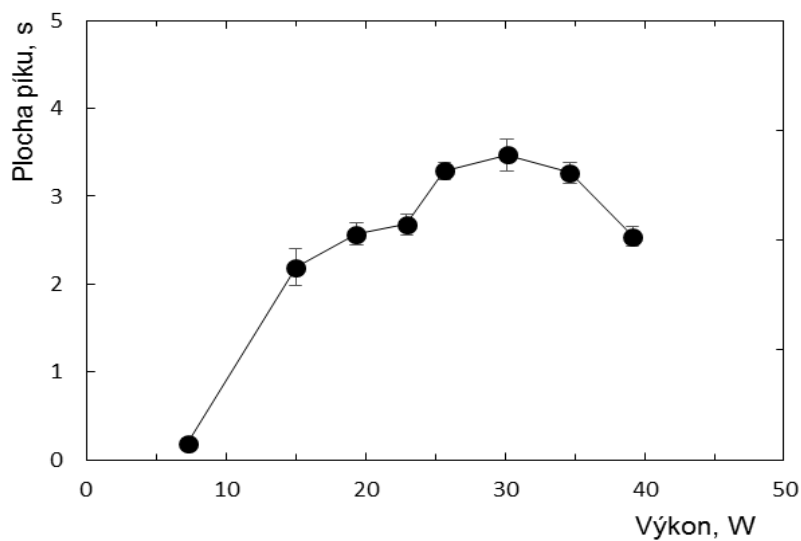
Plazma v DBD atomizátoru je možné zažehnout s použitím různých plynů. Nejprve byl optimalizován průtok a výkon s plazmovým plynem argonem. Argon a ostatní testované plyny nepůsobí pouze jako plazmový plyn, ale také umožňují transport hydridu analytu ze separátoru fází do atomizátoru. Vliv průtoku argonu na signál antimonu byl sledován při konstantním výkonu DBD plazmatu 30 W (viz obrázek 4.3.A).

Nižší průtoky argonu (30 ml min^{-1} a méně) vedly ke vzniku nehomogenního a nestabilního plazmatu. Po zvýšení průtoku přibližně na 40 ml min^{-1} Ar došlo k výrazné stabilizaci plazmatu a homogennímu vyplnění optického ramene DBD atomizátoru plazmatem. Do průtoku 50 ml min^{-1} Ar byl signál antimonu poměrně konstantní. S dalším zvyšováním průtokové rychlosti Ar začal signál klesat a to až o 87 % při 150 ml min^{-1} Ar. Zvyšováním průtokové rychlosti Ar (i dalších inertních plazmových plynů) dochází ke dvěma dějům. Jednak rostoucí průtok plazmového plynu způsobuje pokles relativního zastoupení vodíku, což vede k vyšším signálům, protože antimon ve vodíkovém plazmatu poskytuje nižší signály než v plazmatu argonovém (viz dále). Na druhou stranu s rostoucím průtokem plazmového plynu dochází k většímu naředění volných atomů analytu a jejich rychlejšímu transportu mimo atomizátor i optickou osu spektrometru, což naopak způsobuje snížení signálu. Jako optimální byl zvolen průtok 50 ml min^{-1} Ar.



Obrázek 4.3 A: Závislost plochy píku standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$ na průtoku argonu při výkonu DBD 30 W

Vliv výkonu DBD atomizátoru na plochu píku antimonu byl studován při průtoku $50 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$. Při výkonu pod 5 W nedocházelo ke vzniku stabilního plazmatu, s vyššími výkony bylo již plazma stabilní. Jak je znázorněno na obrázku 4.3. B, stoupal s rostoucím výkonem signál antimonu a to až do hodnoty výkonu 30 W. S použitím vyšších výkonů již došlo k výraznému poklesu signálu. Jako optimální pro další experimenty byl zvolen výkon DBD atomizátoru 30 W.

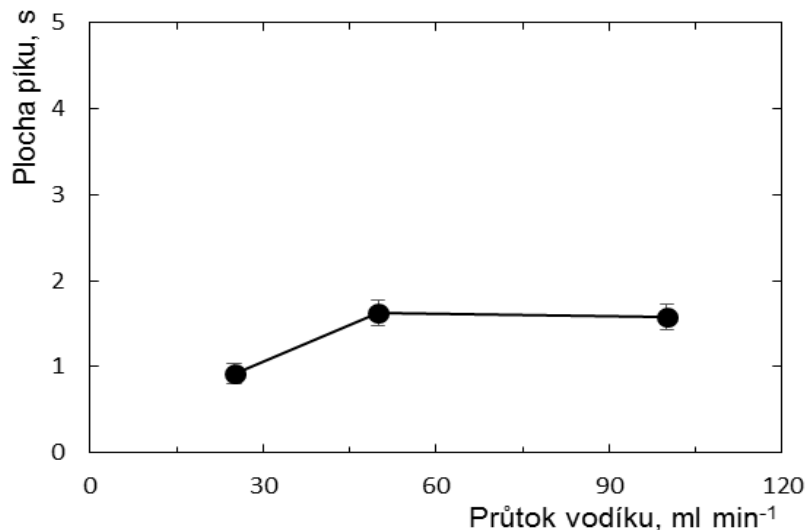


Obrázek 4.3 B: Závislost plochy píku standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$ na výkonu DBD při průtoku $50 \text{ ml min}^{-1} \text{ Ar}$

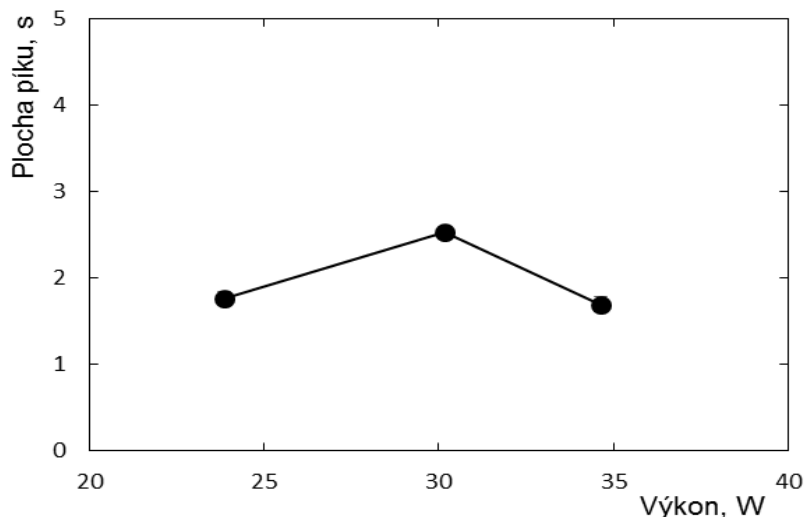
Optimální hodnota výkonu se shoduje s dříve publikovanou prací [34], ačkoli experimentální podmínky generování stibanu se výrazně liší a také konstrukce planárního DBD atomizátoru byla mírně odlišná. Nalezená optimální hodnota průtoku se s publikací [34] neshoduje, protože v této studii byla nalezena optimální hodnota průtoku Ar 150 ml min⁻¹.

Optimalizace podmínek atomizace ve vodíku

Byl optimalizován výkon DBD atomizátoru a průtok plazmového plynu vodíku. Příslušné závislosti jsou uvedeny na obrázku 4.4.A pro průtok a 4.4.B pro výkon. Je patrné, že maximálního signálu je dosaženo při hodnotě průtoku 50 ml min⁻¹ H₂. Obrázek 4.4.B naznačuje, že největšího signálu antimonu lze dosáhnout při výkonu 30 W. Optimální hodnoty průtoku a výkonu s použitím vodíku jsou stejné jako optimální hodnoty nalezené v argonu jako plazmovém plynu. V případě vodíku jsou však nalezené signály zhruba poloviční.



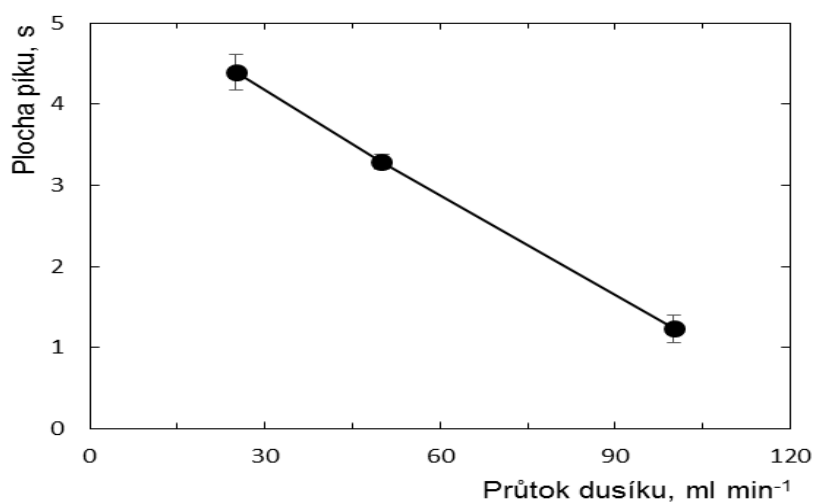
Obrázek 4.4 A: Závislost plochy píku standardu 10 ng ml⁻¹ Sb^{III} na průtoku vodíku při výkonu DBD 30 W



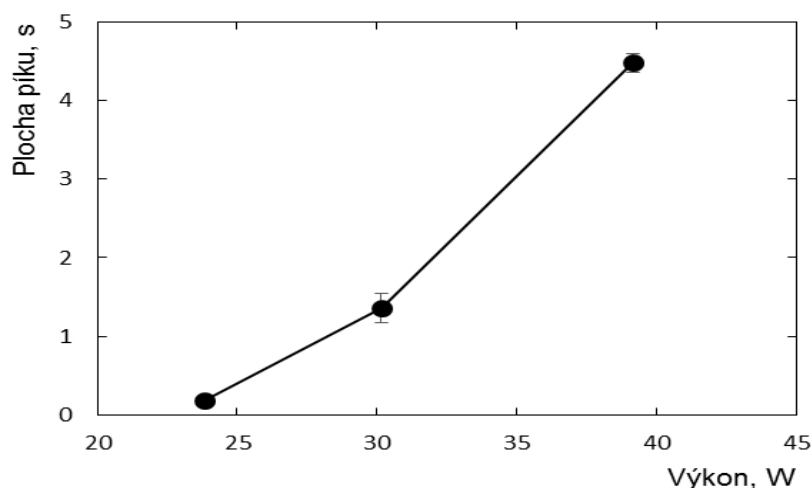
Obrázek 4.4 B: Závislost plochy píku standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$ na výkonu DBD při průtoku H_2 50 ml min^{-1}

Optimalizace podmínek atomizace v dusíku

U dusíku jako nosného / plazmového plynu se signály i po malé změně experimentálních podmínek výrazně lišily. Na základě prvního orientačního měření byl zvolen výkon DBD plazmatu 40 W. Tato hodnota výkonu byla poté použita pro optimalizaci průtokové rychlosti dusíku (viz obrázek 4.5.A). Signál antimonu s rostoucím průtokem strmě klesal. Hodnota průtokové rychlosti $30 \text{ ml min}^{-1} \text{ N}_2$ byla zvolena jako optimální pro další měření.



Obrázek 4.5 A: Závislost plochy píku standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$ na průtoku dusíku při výkonu DBD 40 W

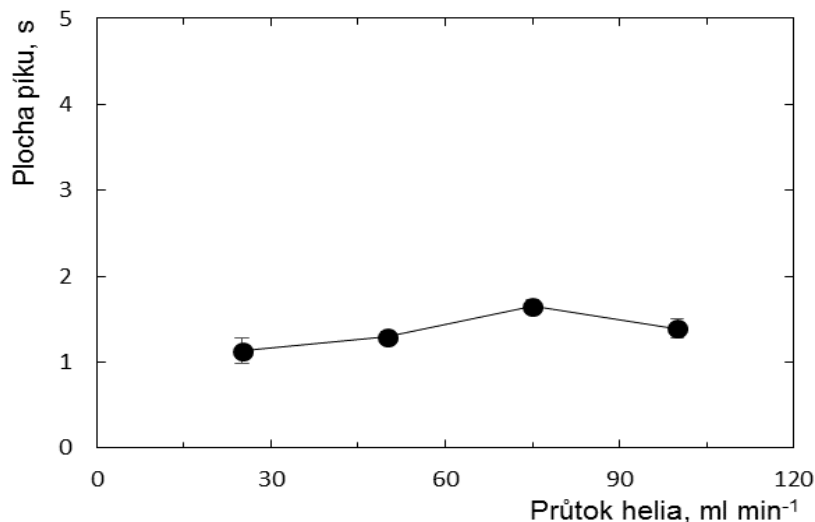


Obrázek 4.5 B: Závislost plochy píku standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$ na výkonu DBD při průtoku N_2 30 ml min^{-1}

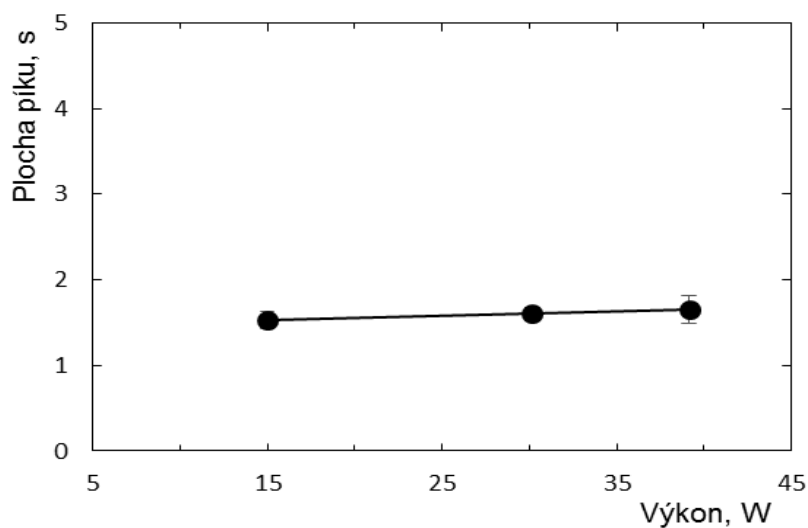
Graf na obrázku 4.5.B znázorňuje závislost plochy píku antimonu na výkonu DBD atomizátoru, která má opačný trend než závislost plochy signálu na průtoku. S rostoucí hodnotou výkonu výrazně rostl signál antimonu a to až do maximální studované hodnoty 40 W. Další zvýšení výkonu nebylo možné, protože při takto vysokých hodnotách výkonu již nelze DBD atomizátor dlouhodobě provozovat, neboť dochází k poškození vnitřního i vnějšího prostoru DBD atomizátoru. Lze konstatovat, že měření prováděná v dusíku jako plazmovém plynu nejsou pro rutinní stanovení použitelná, i když je dosahováno mírně vyšších signálů než s použitím argonu, neboť metoda by nebyla robustní ani vůči parametru výkonu DBD atomizátoru, ani vůči průtokové rychlosti dusíku.

Optimalizace podmínek atomizace v heliu

Dalším studovaným plazmovým plynem bylo helium. Závislost plochy píku na průtoku helia je znázorněna na obrázku 4.6.A. Závislost vykazuje široké plato v celém studovaném rozsahu od hodnot průtokové rychlosti 25 až do $100 \text{ ml min}^{-1} \text{ He}$. Nevýrazného maxima signálu bylo dosaženo při průtoku $75 \text{ ml min}^{-1} \text{ He}$. Tato hodnota byla v následujícím experimentu použita při optimalizaci výkonu viz obrázek 4.6.B. Signál antimonu byl ve studovaném rozsahu hodnot výkonu od 15 do 40 W konstantní. Plochy signálu naměřené v heliu jako plazmovém plynu jsou srovnatelné s těmi pozorovanými ve vodíku.



Obrázek 4.6 A: Závislost plochy píku standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$ na průtoku helia při výkonu 30 W



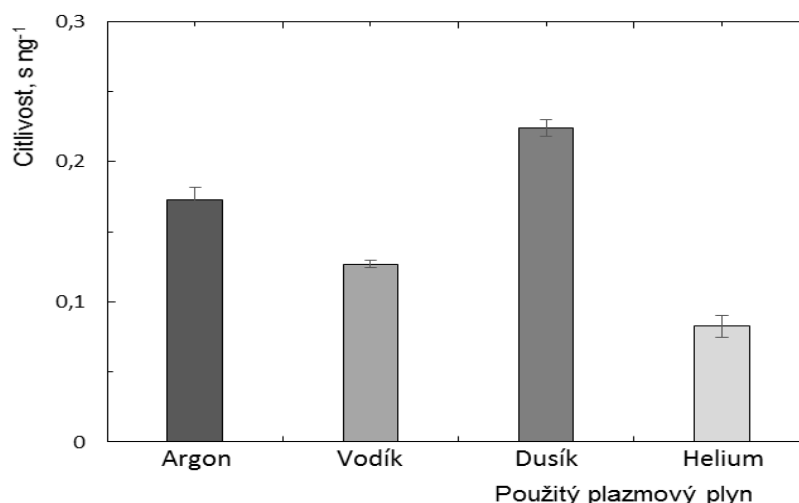
Obrázek 4.6 B: Závislost plochy píku standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$ na výkonu DBD při průtoku helia 75 ml min^{-1}

Optimalizace podmínek atomizace ve vzduchu

Při použití plazmového plynu vzduchu nebyl v DBD atomizátoru pozorován žádný signál analytu. Teprve po záměně toku vzduchu za tok argonu bylo možné, a to i s generováním z roztoku slepého pokusu, pozorovat vznik transientních signálů, které naznačují, že v přítomnosti vzduchu dochází k záchytu analytu v DBD atomizátoru. Zachycený analyt lze uvolnit v plazmovém plynu argonu za přítomnosti vodíku vznikajícího při generování

z roztoku slepého pokusu. Podobné chování bylo pozorováno i při stanovení bismutu [44] a arsenu [48] a je možné ho výhodně využít pro prekoncentraci antimonu v DBD (viz kapitola 4.6).

Porovnání plazmových plynů



Obrázek 4.7: Vliv použitého plazmového plynu na citlivost stanovení Sb v DBD atomizátoru; průtok plazmového plynu: 50 ml min⁻¹ - argon, vodík; 30 ml min⁻¹ - dusík; 75 ml min⁻¹ - helium; Výkon DBD atomizátoru: 30 W - argon, vodík; 40 W - dusík, helium; standard Sb: 10 ng ml⁻¹

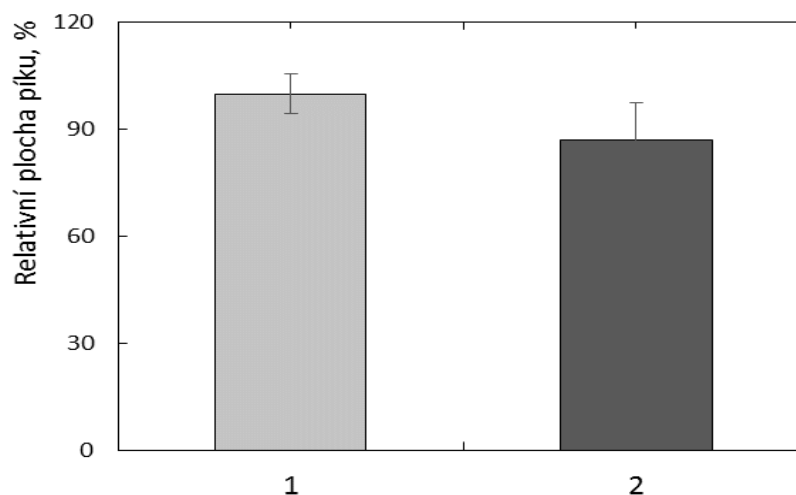
Vliv jednotlivých plazmových plynů na signál antimonu, resp. citlivost, zobrazuje obrázek 4.7. Citlivosti byly vypočítány z ploch píků zjištěných s použitím daného plazmového plynu za optimálních experimentálních podmínek. Dobrou citlivost i opakovatelnost vykazuje atomizátor při použití argonu. Vzniklé plazma je stabilní a také homogenní. U dusíku je sice dosaženo vyšší citlivosti (zhruba o 30 %), ale metoda není robustní. Navíc při dlouhodobém použití vysokých hodnot výkonu, které byly jako optimální nalezeny u dusíku, již dochází k poškození DBD atomizátoru. Plazma ve vodíku i heliu bylo stabilní, nicméně v porovnání s argonem (případně s dusíkem) bylo dosaženo výrazně nižších signálů. Jako optimální plazmový plyn pro další experimenty byl zvolen argon s průtokem 50 ml min⁻¹ Ar a výkonem DBD atomizátoru 30 W.

4.2.2 Vliv filtru

Sprej z generátoru hydridů se v průběhu měření může dostat do vnitřního prostoru DBD atomizátoru a tam pak způsobovat změny v plazmatu, které mají za následek změny signálu a zhoršenou opakovatelnost měření. Plazma v DBD atomizátorech může být totiž díky svému malému výkonu nadměrně zatěžováno přísunem drobných kapiček. Zaschlé kapičky uvnitř atomizátoru mohou také modifikovat vnitřní povrch atomizátoru a snížit citlivost metody. K sušení plynné fáze a odlučování aerosolu mohou být využívány různé přístupy (sušící patrony, kryogenní vymrazování či membránové filtry). Použitelnost těchto přístupů je individuální a záleží na studovaném analytu, každopádně je zapotřebí vyloučit nebo aspoň minimalizovat ztráty analytu na použitém sušicím zařízení. V případě atomizace arsenu v DBD atomizátoru bylo prokázáno, že zařazením sušící patrony s náplní pevného NaOH došlo ke zvýšení signálu arsenu v DBD atomizátoru asi o 30 % a navíc došlo ke zlepšení tvaru signálu a poměru signál/šum [48]. Při stanovení bismutu v totožném systému s atomizací hydridu bismutu v DBD atomizátoru zařazený membránový teflonový filtr o porozitě 0,45 μm neměl výrazný vliv na tvar signálu, pouze snižoval plochu píku přibližně o 12 % [44]. V rámci této diplomové práce byl sledován vliv zařazení teflonového filtru (0,45 μm) na signál antimonu. Po zařazení filtru byl signál přibližně o 2 % nižší než signál bez filtru. Na základě tohoto měření nebyl filtr pro další experimenty používán a vliv aerosolu transportovaného ze separátoru fází do atomizátoru lze považovat za zanedbatelný.

4.2.3 Vliv modifikace povrchu pomocí DMDCS

Pasivace vnitřního povrchu DBD atomizátoru dimethyldichlorsilanem (DMDCS) vedla ke 2-4 násobnému zvýšení signálu bismutu s použitím techniky HG-DBD-AAS [44]. Předběžné výsledky nasvědčují tomu, že pozitivní vliv DMDCS projevující se dvojnásobným zvýšením citlivosti se uplatní i v případě atomizace plumbanu v DBD [77]. V případě selenu a arsenu nebyl vliv modifikace prokázán [45, 48]. V této práci byl studován vliv modifikace vnitřního povrchu na signál antimonu. Nejprve byl změřen signál Sb v nemodifikovaném DBD atomizátoru a poté i signál v modifikovaném atomizátoru (obrázek 4.8). Z porovnání ploch těchto dvou signálů je zřejmé, že modifikace povrchu pomocí DMDCS nevedla ke zvýšení signálu antimonu a proto nebyla dále využívána.



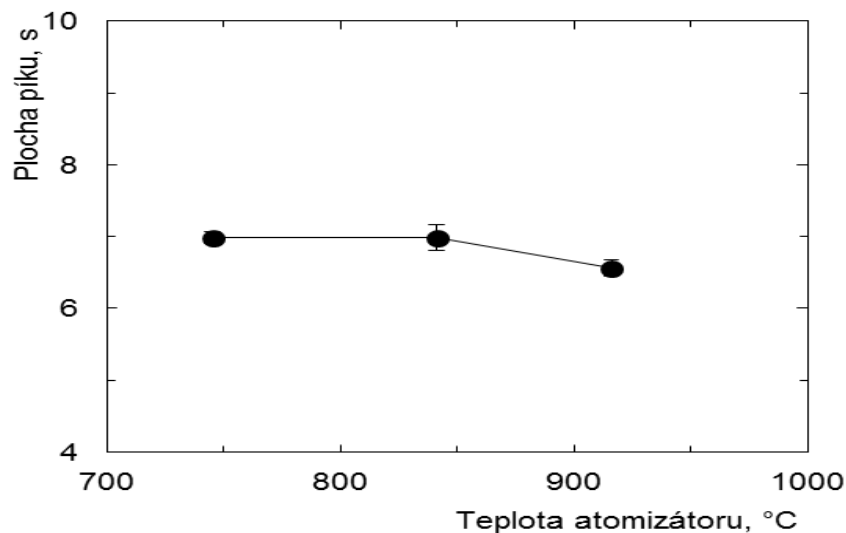
Obrázek 4.8: Vliv modifikace vnitřního povrchu DBD atomizátoru na signál antimonu; 1 - bez modifikace, 2 - s modifikací pomocí DMDCS; průtok Ar 50 ml min⁻¹; výkon plazmatu 30 W; standardní roztok 10 ng ml⁻¹ Sb^{III}

4.3 Optimalizace podmínek atomizace v MMQTA

V křemenném multiatomizátoru (MMQTA), který byl později použit pro porovnání s DBD atomizátorem, byly sledovány následující parametry: atomizační teplota, průtok vnějšího vzduchu a také vliv filtru. Optimální průtok argonu (75 ml min⁻¹) byl převzat z literatury [68, 72].

4.3.1 Vliv teploty

Byl sledován vliv atomizační teploty na signál antimonu v MMQTA atomizátoru bez přídavku vzduchu jako vnějšího plynu. Příslušná závislost je znázorněna na obrázku 4.9. Je patrné, že signál antimonu se v celém rozmezí sledovaných teplot výrazně neměnil. Naměřené výsledky jsou v souladu s údaji publikovanými v literatuře, kdy za předpokladu, že je v atomizátoru dostatečná koncentrace kyslíku pro tvorbu vodíkových radikálů, bývá odezva signálu v závislosti na teplotě atomizátoru konstantní v intervalu cca od 700 °C až do maximální použitelné atomizační teploty 1 100 °C. Případně odezva mírně klesá s rostoucí teplotou kvůli teplotní expanzi plynné fáze. I s ohledem na předchozí studie [68, 72] provedené na zdejším pracovišti byla zvolena teplota atomizace stibanu 900 °C.



Obrázek 4.9: Vliv teploty MMQTA atomizátoru na plochu píku standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$, průtok Ar 75 ml min^{-1} , bez přidavku vnějšího plynu

4.3.2 Vliv filtru a přidavku vzduchu

Jak bylo uvedeno v kapitole 3.4.1, přívod vzduchu do vnějšího pláště multiatomizátoru zajišťuje lepší vyplnění optického ramene vodíkovými radikály. V případě As [48], Se [30, 45], i Sn [78] byl pozorován pozitivní vliv přidavku vzduchu nebo kyslíku jako vnějšího plynu na signál těchto analytů, naopak v případě Bi [79], Sb [79] a Pb [71] nebyl vliv vnějšího plynu obsahujícího kyslík na signál prokázán. Při stanovení antimonu v MMQTA byl v dřívějších studiích používán vzduch jako vnější plyn pouze tehdy, pokud se jednalo o prekoncentraci v křemenném atomizátoru. Za podmínek prekoncentrace byly nalezeny optimální průtokové rychlosti vzduchu dávkané do MMQTA kanálu pro vnější plyn v závislosti na konstrukci MMQTA: 10 ml min^{-1} [80], 20 ml min^{-1} [79] a 25 ml min^{-1} [81]. V této práci byl sledován signál Sb při zavádění vzduchu až do hodnoty průtoku 50 ml min^{-1} . Signál se s přidavkem vzduchu významně neměnil. Použití vzduchu jako vnějšího plynu tedy nemělo na stanovení antimonu vliv a proto nebyl vzduch jako vnější plyn v této práci dále používán. Pokud není do multiatomizátoru (MMQTA) zaváděn vzduch, tak atomizátor pracuje v režimu konvenčního křemenného atomizátoru (QTA) [11]. Proto je křemenný multiatomizátor bez využití kanálu pro přívod vnějšího plynu v této práci označován jako QTA.

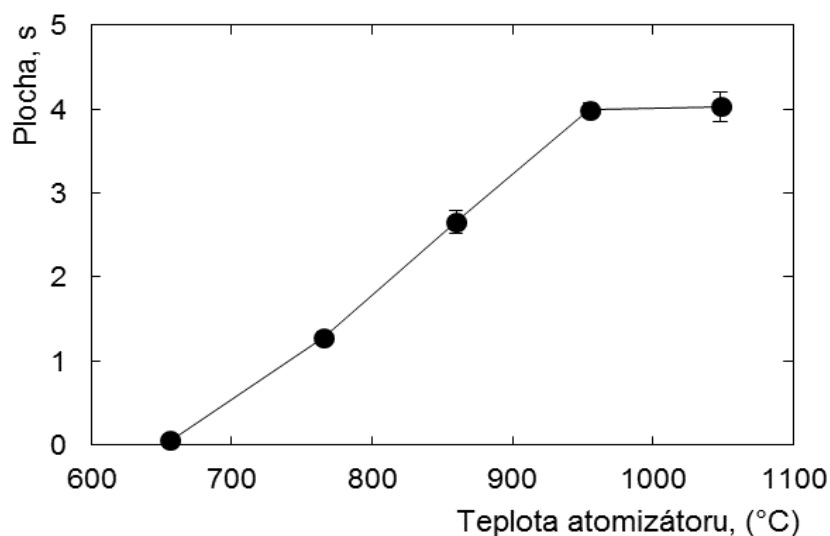
Stejně jako v DBD atomizátoru (kapitola 4.2.2) byl i v QTA atomizátoru testován vliv aerosolu pronikajícího do atomizátoru na signál Sb. V případě vyhřívaných křemenných atomizátorů typu QTA či MMQTA se předpokládá, že průnik spreje do atomizátoru nemá na citlivost atomizátoru až tak zásadní vliv jako u DBD atomizátorů, jelikož malé množství spreje se díky vysoké teplotě atomizátoru rychle odpaří. Po zařazení teflonového filtru o porozitě 0,45 μm mezi separátor fází a QTA atomizátor byl pozorován (obdobně jako u DBD) nesignifikantní pokles signálu o 2 %. Další měření byla proto pro jednoduchost prováděna bez zařazeného filtru.

4.4 Optimalizace podmínek atomizace v EHPA

Pro možnost přímého porovnání vyhřívaných křemenných atomizátorů s DBD atomizátory, zejména co se analytických charakteristik týče, byl sestrojen externě vyhřívaný křemenný atomizátor označovaný dále v této práci jako EHPA. V tomto atomizátoru byl optimalizován průtok nosného plynu argonu, vliv přídavku kyslíku na signál a také byla optimalizována teplota atomizace.

4.4.1 Optimalizace teploty atomizace

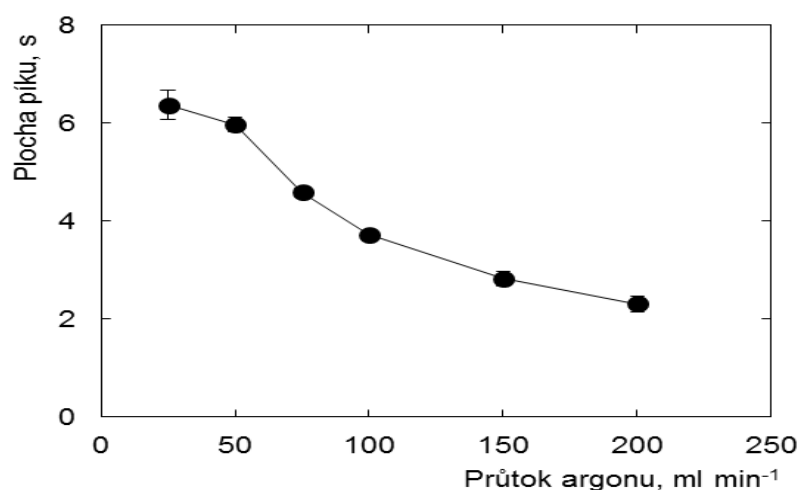
Vliv atomizační teploty na signál antimonu je znázorněn na obrázku 4.10. Z obrázku je patrné, že s rostoucí teplotou prudce rostl také signál antimonu. Po dosažení teploty cca 950 $^{\circ}\text{C}$ se růst tohoto signálu zastavil a s dalším zvýšením teploty byl již signál konstantní. K dalším měřením byla použita teplota atomizace 1010 $^{\circ}\text{C}$.



Obrázek 4.10: Vliv teploty EHPA atomizátoru na plochu píku standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$; průtok $\text{Ar } 75 \text{ ml min}^{-1}$

4.4.2 Optimalizace průtoku argonu

V EHPA atomizátoru byl také optimalizován průtok nosného plynu argonu. Jak lze vidět na obrázku 4.11, maximálního signálu bylo dosaženo při průtoku 25 ml min^{-1} . Opakovatelnost tohoto měření však nebyla příliš dobrá a proto byl pro další experimenty zvolen, stejně jako u DBD atomizátoru, průtok argonu 50 ml min^{-1} .

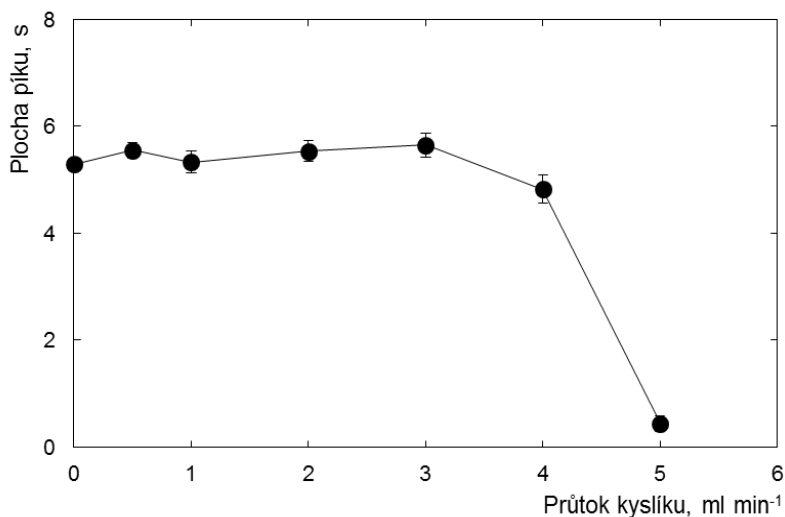


Obrázek 4.11: Závislost plochy píku standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$ na průtoku argonu v EHPA atomizátoru

4.4.3 Vliv přídavku kyslíku

Vliv přídavku kyslíku na atomizaci stibanu v EHPA je znázorněn v grafu na obrázku 4.12. Kyslík byl přiváděn přímo do spojení přívodního a optického ramene EHPA atomizátoru samostatnou kapilárou (viz obr. 3.4). Z obrázku 4.12 vyplývá, že v rozmezí průtokových rychlostí 0 až 3,5 ml min⁻¹ nemá přídavek kyslíku na signál antimonu vliv. Lze konstatovat, že stejně jako v MMQTA, ani v EHPA není zapotřebí přidávat do atomizátoru kyslík. Množství kyslíku pocházející z kontaminace nosného plynu či difundující do atomizátoru z okolní atmosféry je evidentně postačující pro tvorbu množství vodíkových radikálů nutného pro účinnou atomizaci stibanu. Další měření byla prováděna bez přídavku kyslíku.

S přídavkem kyslíku vyšším než 4 ml min⁻¹ dochází k signifikantnímu poklesu signálu antimonu, což je způsobeno faktem, že ve středu optického ramene EHPA dochází za daných podmínek lokálně ke vzniku oblastí se stechiometrickým nadbytkem kyslíku vůči vodíku, čímž dochází k záchytu stibanu místo jeho atomizace, čehož se využívá při prekoncentraci stibanu v křemenném prekoncentračním zařízení [68].



Obrázek 4.12: Vliv přídavku kyslíku na plochu píku standardu 10 ng ml⁻¹ Sb^{III} v EHPA atomizátoru

4.5 Porovnání analytických charakteristik atomizátorů

V úvodu této kapitoly jsou v tabulce 4.1 shrnuty optimální podmínky atomizace stibanu, jež byly nalezeny pro jednotlivé atomizátory.

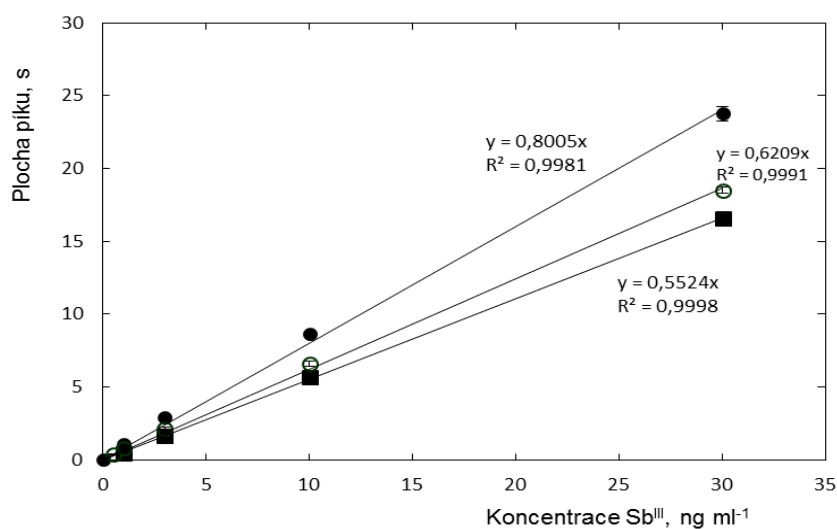
Tabulka 4.1: Souhrn optimálních podmínek atomizace antimonu v DBD, QTA a EHPA

Optimální podmínky atomizace	QTA	EHPA	DBD
Teplota atomizace (°C)	900	1010	-
Průtok argonu (ml min ⁻¹)	75	50	50
Průtok vnějšího vzduchu (ml min ⁻¹)	0	-	-
Průtok kapilárního kyslíku (ml min ⁻¹)	-	0	-
Výkon DBD zdroje (W)	-	-	30

4.5.1 Kalibrační závislosti v různých atomizátorech

Za optimálních podmínek atomizace (tab. 4.1) byly naměřeny kalibrační závislosti v režimu přímého přenosu v DBD, QTA i EHPA atomizátoru, viz obrázek 4.13. Z tohoto obrázku vyplývá, že nejvyšší citlivosti je dosaženo v DBD atomizátoru, citlivost v QTA je při porovnání s DBD atomizátorem přibližně 78 % a EHPA vykazuje oproti DBD 69 % citlivost. Porovnávání DBD a QTA je z hlediska rozdílné geometrie obou atomizátorů obtížné. Oba atomizátory se navíc také mohou lišit atomizačním mechanismem. Zatímco QTA atomizátor je vyhříván na atomizační teplotu 900 °C a mechanismus atomizace je prokázán jako radikálový, teplota u DBD atomizátoru nepřesahuje 100 °C a konkrétní mechanismus atomizace není znám, ačkoli se také předpokládá, že se ho aktivně účastní vodíkové radikály. Vhodnější je z hlediska stejného způsobu atomizace porovnávat

atomizátor QTA a EHPA. Jak naznačuje obrázek 4.13 v QTA bylo dosaženo vyšší citlivosti než v EHPA, tento trend je ve shodě s faktem, že vyhřívané optické rameno je v QTA delší než v EHPA. Dle teoretického očekávání by měla být citlivost v EHPA zhruba poloviční v porovnání s QTA, experimentální hodnoty se od sebe liší pouze o 11 %. DBD a EHPA atomizátory mají sice stejnou geometrii, ale přímé srovnání atomizační účinnosti stibanu v EHPA a DBD je komplikované, neboť atomový absorpční koeficient je závislý na teplotě a pro Sb nejsou jeho hodnoty v literatuře dostupné. Výpočty provedené pro As prokázaly, že atomizace arsenu v DBD probíhá se stejnou účinností jako v MMQTA [48], zatímco pro selan byla účinnost atomizace v DBD odhadnuta na 75 % účinnosti dosahované pro tento prvek v MMQTA [45]. Odhad účinnosti atomizace v DBD atomizátoru v porovnání s QTA je nad rámec této diplomové práce.



Obrázek 4.13: Kalibrační závislosti stanovení antimonu v DBD (●); QTA (◊) a EHPA (■); standard 10 ng ml⁻¹ Sb^{III}; DBD: průtok Ar - 50 ml min⁻¹, výkon 30 W; QTA: průtok Ar - 75 ml min⁻¹; EHPA: průtok Ar - 50 ml min⁻¹

Tabulka 4.2 uvádí souhrn analytických charakteristik všech použitých atomizátorů. Tabulka rovněž zahrnuje výsledky stanovení antimonu v certifikovaném referenčním materiálu, který byl měřen pomocí DBD a QTA. Naměřené výsledky (n=10) byly u obou atomizátorů srovnatelné a statisticky se významně nelišily od certifikované hodnoty.

Použití DBD k atomizaci hydridů antimonu se na základě výše uvedených skutečností jeví jako slibné.

Tabulka 4.2: Srovnání analytických charakteristik v QTA, DBD a EHPA

	DBD	EHPA	QTA
LOD (ng ml ⁻¹)	0,15	0,14	0,14
LOQ (ng ml ⁻¹)	0,39	0,51	0,45
Citlivost (s ng ⁻¹)	0,46 ± 0,01	0,28 ± 0,01	0,36 ± 0,01
CRM 1643e (ng ml ⁻¹)	59,2 ± 1,64	—	59,2 ± 1,69
	Certifikovaná hodnota 58,3 ± 0,61		

4.5.2 Interference v DBD a QTA

Byl sledován vliv ostatních analyticky významných hydridotvorných prvků - arsenu, selenu a bismutu na stanovení antimonu v QTA a DBD atomizátorech. Koncentrace jednotlivých interferentů byla vždy 0, 5, 50, 500 a 5000 ng ml⁻¹, přičemž koncentrace analytu byla v těchto roztocích konstantní: 5 ng ml⁻¹ Sb. Signál roztoku antimonu bez přidaného interferentu byl brán jako referenční. Při popisu interferenčních studií se v literatuře často objevuje termín toleranční limit. Toleranční limit je koncentrace interferentu, která způsobuje 10% změnu signálu analytu v porovnání s referenční hodnotou. Dle publikace [82] by se na daných koncentračních úrovních měly v případě As a Se odehrávat pouze interference v plynné fázi. Při stanovení antimonu v přítomnosti bismutu byla pozorována také interference v kapalně fázi. Během této práce se interference v kapalně fázi neprojevila, ale pokud by se tak stalo, tak by tato interference ovlivnila stejně výsledky u DBD i QTA, protože během experimentů byl použit totožný generátor hydridů. V tabulce 4.3 jsou pro oba atomizátory shrnuty dosažené výsledky zmíněné interferenční studie. Z tabulky vyplývá, že již při koncentraci interferentu 5 ng ml⁻¹ se v DBD atomizátoru projevuje výrazná interference u bismutu, kdy dochází k potlačení signálu asi o 35 % a v menší míře také u selenu, kdy je interference pozitivní a má za následek zvýšení signálu o 16 %. Slabá pozitivní interference se projevuje v DBD i u arsenu a to od koncentrace 50 ng ml⁻¹ As. QTA vykazuje

vyšší odolnost vůči interferencím pro všechny tři studované interferenty. Interference v QTA se v případě As a Se objevuje až při koncentraci těchto interferentů 50 ng ml^{-1} , přičemž změna signálu antimonu je do 20 % v porovnání s referentní hodnotou. V případě Bi nastává interference dokonce až při koncentraci 500 ng ml^{-1} Bi, kdy bylo pozorováno potlačení signálu antimonu téměř na polovinu referentní hodnoty. Z naměřených výsledků je patrné, že odolnost QTA vůči interferencím je o poznání lepší než v případě DBD atomizátoru. Tento poznatek limituje použitelnost DBD pro vzorky s komplikovanou matricí v rutinních aplikacích. V doposud zveřejněných interferenčních studiích zaměřených na hydridy Bi, As a Se jako analyty a hydridy Sb, Bi, As, a Se jako interferenty bylo zjištěno, že odolnost DBD atomizátorů vůči interferencím byla většinou řádově lepší nebo srovnatelná s QTA atomizátory [44, 45, 48].

Tabulka 4.3: Vliv vybraných hydridotvorných prvků (As, Se a Bi) jako interferentů na stanovení Sb v QTA a DBD atomizátoru

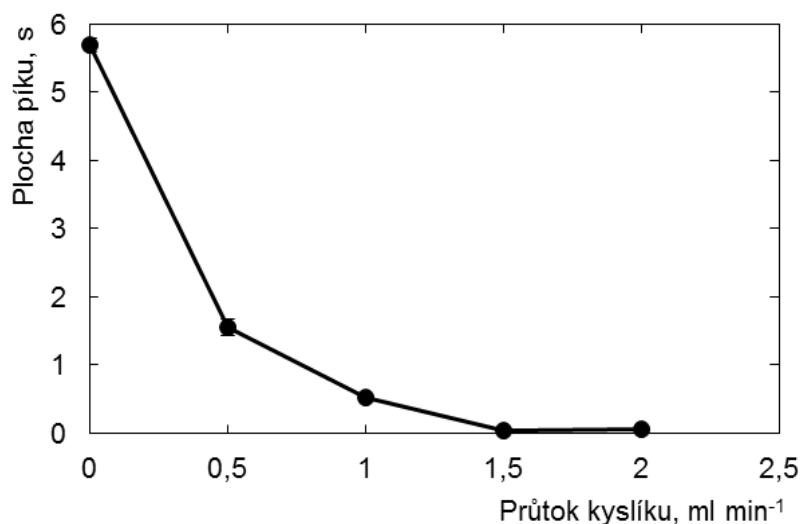
Interferent	Atomizátor	Relativní signál (%) v přítomnosti interferentu (koncentrace interferentu, ng ml^{-1})				
		0	5	50	500	5000
Bi	QTA	$100 \pm 4,4$	$96 \pm 3,3$	$92 \pm 2,0$	$57 \pm 3,3$	$5 \pm 6,2$
	DBD	$100 \pm 6,5$	$66 \pm 6,1$	$53 \pm 5,8$	$17 \pm 8,8$	12 ± 15
Se	QTA	$100 \pm 3,7$	$91 \pm 6,9$	$81 \pm 2,2$	$36 \pm 2,4$	$20 \pm 2,8$
	DBD	$100 \pm 2,0$	$116 \pm 6,5$	$126 \pm 5,5$	$120 \pm 5,5$	$89 \pm 7,0$
As	QTA	$100 \pm 2,0$	$93 \pm 2,5$	$92 \pm 2,4$	$78 \pm 1,8$	$71 \pm 2,8$
	DBD	$100 \pm 4,4$	$106 \pm 1,0$	$114 \pm 3,1$	$125 \pm 1,7$	$117 \pm 3,1$

4.6 Prekoncentrace v DBD

Možnost prekoncentrace antimonu v DBD atomizátoru byla již zmíněna v kapitole 4.2.1. Pokud je jako plazmový plyn použit vzduch, pak dochází k záchytu analytu v DBD atomizátoru. Po přepnutí na slepý pokus a po záměně toku vzduchu za tok argonu je možné zachycený analyt uvolnit. V této kapitole byla prekoncentrace antimonu v DBD atomizátoru studována podrobněji a optimalizována s použitím postupu uvedeného v kapitole 3.5.

4.6.1 Vliv přídavku kyslíku na signál v režimu přímého přenosu

Před vlastním stanovením prekoncentrační účinnosti je nutné nalézt optimální podmínky prekoncentrace. Účinnost záchytu stibanu v optickém rameni DBD je řízena zejména množstvím kyslíku přidaného do plazmového plynu. Byl sledován vliv přídavku kyslíku do plazmového argonu na signál antimonu v režimu on-line atomizace (Obr. 4.14). Již po přidání malého množství kyslíku dochází k výraznému úbytku signálu. Od hodnoty průtoku $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ signál antimonu zcela vymizí. Po vypnutí proudu kyslíku a při současném generování slepého pokusu byl pozorován vznik transientních signálů, jejichž plocha i výška se s rostoucím průtokem kyslíku zvětšovala. Pro další měření v režimu in-atomizer prekoncentrace byl zvolen průtok kyslíku 2 ml min^{-1} .

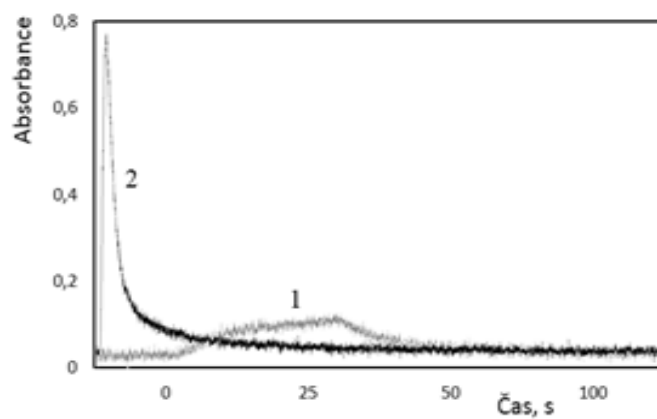


Obrázek 4.14: Vliv přídavku kyslíku na plochu píku standardu $10 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$ v režimu on-line atomizace; průtok Ar - 50 ml min^{-1} ; výkon DBD 30 W

4.6.2 Prekoncentrační účinnost

Prekoncentrační účinnost lze snadno kvantifikovat srovnáním ploch signálů v režimu on-line atomizace a v režimu in-atomizer prekoncentrace za použití stejných podmínek atomizace (složení plynné fáze) a za předpokladu, že v obou režimech měření bylo vygenerované množství analytu stejné. Pro porovnání jsou na obrázku 4.15 znázorněny záznamy měření standardu $5 \text{ ng l}^{-1} \text{ Sb}$ v režimu přímého přenosu a v prekoncentračním režimu. V obou případech byla doba generování ze standardu 30 s a množství vygenerovaného analytu tedy činilo 10 ng Sb. Při měření v prekoncentračním režimu je dosaženo úzkého a vysokého píku, který lze snadno vyhodnotit. Dosažená účinnost prekoncentrace antimonu činila $102 \pm 6 \%$. Jelikož bylo dosaženo kvantitativního zachytu stibanu a následně i kompletního uvolnění zachyceného analytu z DBD atomizátoru, je vyvinutá prekoncentrační procedura rutinně využitelná.

Procedura využívající prekoncentraci hydridu v DBD atomizátoru stejným postupem jako v této práci byla popsána pro As, kdy bylo dosaženo 100% účinnosti prekoncentrace [48]. V případě Se a Bi byla prekoncentrace těchto analytů v DBD neúplná, prekoncentrační účinnost dosahovala 62 % pro Bi [44] a 75 % pro Se [45]. V případě As bylo navíc také prokázáno, že dobu prekoncentrace lze prodlužovat bez poklesu prekoncentrační účinnosti minimálně až na 300 s, čímž je dosaženo detekčního limitu $0,01 \text{ ng ml}^{-1} \text{ As}$. Z časových důvodů již nebylo možné v rámci této diplomové práce provést takto detailní studii, tedy ověřit, zda je možné prodloužit dobu prekoncentrace bez poklesu prekoncentrační účinnosti či určit analytické charakteristiky prekoncentrační procedury z kalibrační křivky změřené v režimu prekoncentrace. Tyto experimenty budou provedeny v blízké budoucnosti. I tak lze z prozatím dosažených výsledků konstatovat, že prekoncentrace antimonu v DBD jeví díky své 100% účinnosti a jednoduchosti provedení vysoký potenciál pro využití v analytické praxi.



Obr. 4.15: Porovnání záznamu standardu $5 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}^{\text{III}}$ v režimu on-line atomizace - 1 a v prekoncentračním režimu - 2; průtok Ar - 50 ml min^{-1} ; výkon DBD 30 W

5 ZÁVĚR

Předložená diplomová práce byla věnována optimalizaci podmínek atomizace hydridu antimonu v novém plazmovém atomizátoru s dielektrickou bariérou (DBD) s detekcí atomovou absorpční spektrometrií.

V úvodu práce bylo ověřeno, že používaný standardní roztok antimonu není nutné před jeho použitím předredukovat, protože výsledné signály předredukováného a původního roztoku se od sebe příliš nelišily. Dále bylo zjištěno, že před použitím kyseliny chlorovodíkové určité šarže je nutné provést její přečištění podvarovou destilací, jinak dochází k výraznému snížení účinnosti generování stibanu. Ačkoli se nepodařilo vysvětlit přesný mechanismus rušivého účinku, byl nalezen postup, jak tento děj eliminovat.

DBD atomizátor byl v rámci této práce porovnáván s běžně používaným externě vyhřívaným křemenným atomizátorem (QTA). Pro jednodušší porovnání byl využit ještě externě vyhřívaný planární atomizátor (EHPA). V DBD atomizátoru byly optimalizovány následující parametry: typ plazmového plynu a jeho průtok, výkon DBD zdroje, vliv filtru a modifikace vnitřního povrchu DBD atomizátoru. Stanovením antimonu metodou DBD-HG-AAS se doposud zabývala pouze jedna publikace [34], ve které však byly optimalizovány jen některé parametry (průtok a výkon Ar). Navíc nebylo provedeno srovnání analytických charakteristik s jinými atomizátory hydridotvorných prvků.

Na základě podrobné optimalizační studie provedené v této diplomové práci bylo zjištěno, že nejvhodnějším plazmovým plynem pro stanovení antimonu v DBD atomizátoru je argon s průtokem 50 ml min^{-1} a výkon DBD zdroje 30 W. Modifikace vnitřního povrchu DBD atomizátoru pomocí DMDCS neměla na stanovení signifikantní vliv, stejně jako zařazení teflonového filtru mezi separátor fází a DBD atomizátor za účelem odstranění aerosolu generovaného společně s hydridem analytu. V MMQTA atomizátoru byl studován vliv přídavku vzduchu, vliv teflonového filtru a optimalizována byla také atomizační teplota. Bylo zjištěno, že při zavádění vzduchu do MMQTA nedochází ke zvýšení citlivosti metody. Multiatomizátor (MMQTA) tedy pracoval v režimu konvenčního křemenného atomizátoru (QTA). Optimální teplota atomizace činila $900 \text{ }^\circ\text{C}$. Vliv zařazení teflonového filtru pro odstranění aerosolu nebyl v QTA stejně jako v případě DBD atomizátoru prokázán. V EHPA atomizátoru byla nalezena optimální teplota atomizace $1010 \text{ }^\circ\text{C}$, optimální průtok argonu činil 50 ml min^{-1} a optimalizován byl také průtok přiváděného kyslíku. Pozitivní vliv přídavku kyslíku na stanovení antimonu nebyl v EHPA, stejně jako v QTA, prokázán.

Za optimálních podmínek atomizace hydridu antimonu byly pro jednotlivé atomizátory naměřeny kalibrační závislosti. Nejvyšší citlivosti měření bylo dosaženo v DBD atomizátoru. QTA atomizátor vykazoval v porovnání s DBD atomizátorem citlivost přibližně o 30 % nižší. Mez detekce zjištěná v DBD atomizátoru ($0,15 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}$) byla srovnatelná s mezí detekce v QTA atomizátoru ($0,14 \text{ ng ml}^{-1} \text{ Sb}$). Přesnost metody byla ověřena použitím certifikovaného referenčního materiálu a v obou atomizátorech byla zjištěna velmi dobrá shoda stanovených hodnot s certifikovanou hodnotou. Experimenty provedené v rámci této práce naznačují velký potenciál DBD atomizátoru pro rutinní využití v analytické praxi. Dále byl sledován vliv arsenu, selenu a bismutu jako interferentů na stanovení antimonu v QTA a DBD atomizátorech. Odolnost QTA vůči interferencím je řádově lepší než v případě DBD atomizátoru, což limituje použitelnost DBD atomizátoru pro vzorky s komplikovanou maticí v rutinních aplikacích.

V závěrečné části práce byla studována možnost prekoncentrace antimonu v DBD atomizátoru. Bylo zjištěno, že přídavek kyslíku do argonu jako plazmového plynu umožňuje zachycení analytu přímo uvnitř optického ramene DBD atomizátoru. Průtok kyslíku v kroku záchytu byl optimalizován, přičemž bylo zjištěno, že při přídavku $2 \text{ ml min}^{-1} \text{ O}_2$ dochází ke kvantitativnímu záchytu stibanu. Pouhým vypnutím přívodu kyslíku dochází k uvolnění zachyceného analytu. Za optimálních podmínek prekoncentrace byla stanovena prekoncentrační účinnost $102 \pm 6 \%$. Popsaný způsob prekoncentrace v DBD atomizátoru je jednoduchý, rychlý a díky 100% účinnosti prekoncentrace bude možné s jeho použitím dosáhnout snížení meze detekce techniky HG-AAS při zachování dobré opakovatelnosti měření.

CITOVANÁ LITERATURA

- [1] GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A.: *Chemistry of the elements*. Butterworth-Heinemann 1997.
- [2] FILELLA, Montserrat; BELZILE, Nelson; CHEN, Yu-Wei. Antimony in the environment: a review focused on natural waters: I. Occurrence. *Earth-Science Reviews*, 2002, 57.1: 125-176.
- [3] SUNDAR, Shyam; CHAKRAVARTY, Jaya. Antimony toxicity. *International journal of environmental research and public health*, 2010, 7.12: 4267-4277.
- [4] WILSON, Susan C., et al. The chemistry and behaviour of antimony in the soil environment with comparisons to arsenic: a critical review. *Environmental Pollution*, 2010, 158.5: 1169-1181.
- [5] LÉONARD, Albert; GERBER, G. B. Mutagenicity, carcinogenicity and teratogenicity of antimony compounds. *Mutation Research/Reviews in Genetic Toxicology*, 1996, 366.1: 1-8.
- [6] DE BOECK, Marlies; KIRSCH-VOLDERS, Micheline; LISON, Dominique. Cobalt and antimony: genotoxicity and carcinogenicity. *Mutation Research/Fundamental and Molecular Mechanisms of Mutagenesis*, 2003, 533.1: 135-152.
- [7] WELZ, B., M. Sperling: *Atomic Absorption Spectrometry*. Wiley-VCH, Weinheim, 1999.
- [8] NĚMCOVÁ, I.; RYCHLOVSKÝ, P.; ČERMÁKOVÁ, L.: *Spektrometrické analytické metody*. 1. vyd. Praha, Karolinum 1997.
- [9] DĚDINA, Jiří. Generation of volatile compounds for analytical atomic spectroscopy. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2010.
- [10] DĚDINA, Jiří. Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62.9: 846-872.
- [11] DĚDINA, J.; TSALEV, D.L. *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Chichester : Wiley, 1995.
- [12] LEOPOLD, Kerstin; FOULKES, Michael; WORSFOLD, Paul. Methods for the determination and speciation of mercury in natural waters—a review. *Analytica chimica acta*, 2010, 663.2: 127-138.
- [13] ARSLAN, Y., et al. Gold volatile compound generation: optimization, efficiency and characterization of the generated form. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26.4: 828-837.

- [14] MUSIL, Stanislav, et al. Silver chemical vapor generation for atomic absorption spectrometry: minimization of transport losses, interferences and application to water analysis. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25.10: 1618-1626.
- [15] SUN, Hanwen; SUO, Ran; LU, Yunkai. Determination of zinc in food using atomic fluorescence spectrometry by hydride generation from organized media. *Analytica Chimica Acta*, 2002, 457.2: 305-310.
- [16] SANZ-MEDEL, A., et al. The use of surfactants to obtain cadmium atoms at room temperature and its application for the cold vapour AAS determination of the metal. In: *Analytical Proceedings including Analytical Communications*. Royal Society of Chemistry, 1995. p. 49-52.
- [17] BUSHEINA, I. S.; HEADRIDGE, J. B. Determination of indium by hydride generation and atomic-absorption spectrometry. *Talanta*, 1982, 29.6: 519-520.
- [18] CLIVEÁTHOMPSON, K., et al. Improved thallium hydride generation using continuous flow methodologies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1995, 10.4: 317-320.
- [19] ČERVENÝ, Václav, et al. Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chem. Listy*, 2009, 103: 652-660.
- [20] ŠÍMA, J., et al. The efficiency of the electrochemical generation of volatile hydrides studied by radiometry and atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59.1: 125-133.
- [21] HE, Yihua, et al. Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388.4: 769-774.
- [22] YIN, Yongguang; LIU, Jingfu; JIANG, Guibin. Photo-induced chemical-vapor generation for sample introduction in atomic spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2011, 30.10: 1672-1684.
- [23] D'ULIVO, Alessandro. 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*, 2004, 59.6: 793-825.
- [24] D'ULIVO, Alessandro; ONOR, Massimo; PITZALIS, Emanuela. Role of hydroboron intermediates in the mechanism of chemical vapor generation in strongly acidic media. *Analytical Chemistry*, 2004, 76.21: 6342-6352.

- [25] D'ULIVO, Alessandro, et al. Mechanism of generation of volatile hydrides of trace elements by aqueous tetrahydroborate (III). Mass spectrometric studies on reaction products and intermediates. *Analytical Chemistry*, 2007, 79.7: 3008-3015.
- [26] D'ULIVO, Alessandro. Mechanisms of chemical vapor generation by aqueous tetrahydridoborate. Recent developments toward the definition of a more general reaction model. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 119: 91-107.
- [27] CHEN, Hengwu; BRINDLE, Ian D.; LE, Xiao Chun. 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] QUIROZ, Waldo, et al. Antimony speciation in soils: Improving the detection limits using post-column pre-reduction hydride generation atomic fluorescence spectroscopy (HPLC/pre-reduction/HG-AFS). *Talanta*, 2011, 84.2: 593-598.
- [29] DĚDINA, Jiří; MATOUŠEK, Tomáš. Multiple microflame—a new approach to hydride atomization for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2000, 15.3: 301-304.
- [30] MATOUŠEK, Tomáš; DĚDINA, Jiří; SELECKÁ, Anna. Multiple microflame quartz tube atomizer—further development towards the ideal hydride atomizer for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57.3: 451-462.
- [31] MEYER, C., et al. Dielectric barrier discharges in analytical chemistry. *Analyst*, 2011, 136.12: 2427-2440.
- [32] XU, Xueji. Dielectric barrier discharge—properties and applications. *Thin Solid Films*, 2001, 390.1: 237-242.
- [33] KOGELSCHATZ, Ulrich. Dielectric-barrier discharges: their history, discharge physics, and industrial applications. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2003, 23.1: 1-46.
- [34] ZHU, Zhenli, et al. Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharge plasma for the determination of Se, Sb and Sn with atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61.8: 916-921.
- [35] ZHU, Zhenli, et al. Atomization of hydride with a low-temperature, atmospheric pressure dielectric barrier discharge and its application to arsenic speciation with atomic absorption spectrometry. *Analytical Chemistry*, 2006, 78.3: 865-872.
- [36] YU, Yong-Liang; ZHUANG, Yu-Ting; WANG, Jian-Hua. Advances in dielectric barrier discharge-optical emission spectrometry for the analysis of trace species. *Analytical Methods*, 2015, 7.5: 1660-1666.

- [37] ALBERT, Anastasia; SHELLEY, Jacob T.; ENGELHARD, Carsten. Plasma-based ambient desorption/ionization mass spectrometry: state-of-the-art in qualitative and quantitative analysis. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406.25: 6111-6127.
- [38] YANG, Meng, et al. Low temperature hydrogen plasma assisted chemical vapor generation for atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*, 2014, 126: 1-7.
- [39] ZHU, Zhenli, et al. Cold vapor generation of Zn based on dielectric barrier discharge induced plasma chemical process for the determination of water samples by atomic fluorescence spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2014, 406.29: 7523-7531.
- [40] ZHU, Zhenli, et al. Dielectric barrier discharge for high efficiency plasma-chemical vapor generation of cadmium. *Analytical Chemistry*, 2013, 85.8: 4150-4156.
- [41] LIU, Zhifu, et al. Dielectric barrier discharge-plasma induced vaporization and its application to the determination of mercury by atomic fluorescence spectrometry. *Analyst*, 2011, 136.21: 4539-4544.
- [42] WU, Xi, et al. Vapor generation in dielectric barrier discharge for sensitive detection of mercury by inductively coupled plasma optical emission spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26.6: 1204-1209.
- [43] WU, Qingju, et al. Dielectric barrier discharge-plasma induced vaporization for the determination of thiomersal in vaccines by atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27.3: 496-500.
- [44] KRATZER, Jan, et al. Determination of bismuth by dielectric barrier discharge atomic absorption spectrometry coupled with hydride generation: Method optimization and evaluation of analytical performance. *Analytical Chemistry*, 2014, 86.19: 9620-9625.
- [45] DUBEN, Ondřej, et al. Dielectric barrier discharge plasma atomizer for hydride generation atomic absorption spectrometry—Performance evaluation for selenium. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 111: 57-63.
- [46] ZHU, Zhenli, et al. Non-chromatographic determination of inorganic and total mercury by atomic absorption spectrometry based on a dielectric barrier discharge atomizer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25.5: 697-703.
- [47] KRATZER, Jan, et al. Atomization of Bismuthane in a Novel Dielectric Barrier Discharge—A Mechanistic Study. *Analytical Chemistry*, 2016.
- [48] NOVÁK, P.; DĚDINA, J.; KRATZER, J. Preconcentration and Atomization of Arsane in a Dielectric Barrier Discharge with Detection by Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chemistry*, přijato k publikaci.

- [49] ZHU, Zhenli, et al. Determination of Se, Pb, and Sb by atomic fluorescence spectrometry using a new flameless, dielectric barrier discharge atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63.3: 431-436.
- [50] XING, Zhi, et al. Simultaneous determination of arsenic and antimony by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with dielectric barrier discharge atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65.12: 1056-1060.
- [51] ZHU, Zhenli, et al. Evaluation of a hydride generation-atomic fluorescence system for the determination of arsenic using a dielectric barrier discharge atomizer. *Analytica Chimica Acta*, 2008, 607.2: 136-141.
- [52] XING, Zhi, et al. Determination of bismuth in solid samples by hydride generation atomic fluorescence spectrometry with a dielectric barrier discharge atomizer. *Talanta*, 2009, 80.1: 139-142.
- [53] WU, Qingju, et al. Dielectric barrier discharge-plasma induced vaporization for the determination of thiomersal in vaccines by atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27.3: 496-500.
- [54] MAO, Xuefei, et al. Ambient-Temperature Trap/Release of Arsenic by Dielectric Barrier Discharge and Its Application to Ultratrace Arsenic Determination in Surface Water Followed by Atomic Fluorescence Spectrometry. *Analytical chemistry*, 2016, 88.7: 4147-4152.
- [55] YU, Yong-Liang, et al. A miniature lab-on-valve atomic fluorescence spectrometer integrating a dielectric barrier discharge atomizer demonstrated for arsenic analysis. *J. Anal. At. Spectrom.*, 2008, 23.4: 493-499.
- [56] KUMAR, A. Ramesh; RIYAZUDDIN, P. Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2010, 29.2: 166-176.
- [57] ELLWOOD, Michael J.; MAHER, William 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*, 2002, 17.3: 197-203.
- [58] HERNÁNDEZ-ZAVALA, Araceli, et al. Speciation analysis of arsenic in biological matrices by automated hydride generation-cryotrapping-atomic absorption spectrometry with multiple microflame quartz tube atomizer (multiatomizer). *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23.3: 342-351.
- [59] 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*, 1998, 13.7: 683-686.

- [60] ATAMAN, O. Yavuz. Vapor generation and atom traps: atomic absorption spectrometry at the ng/L level. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63.8: 825-834.
- [61] MATUSIEWICZ, H.; STURGEON, R. E. Atomic spectrometric detection of hydride forming elements following in situ trapping within a graphite furnace. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1996, 51.4: 377-397.
- [62] STURGEON, R. E.; WILLIE, S. N.; BERMAN, S. S. Hydride generation-atomic absorption determination of antimony in seawater with in situ concentration in a graphite furnace. *Analytical Chemistry*, 1985, 57.12: 2311-2314.
- [63] BROVKO, I. A., et al. Atomic absorption determination of antimony and bismuth in natural materials by hydride method with accumulation of elements in a graphite tube. *J. Anal. Chem. USSR (Engl. Transl.); (United States)*, 1985, 39.10.
- [64] ALP, Orkun; ERTAŞ, Nusret. In situ trapping of antimony hydride on iridium-coated tungsten coil and interference studies. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23.7: 976-980.
- [65] TITRETİR, Serap, et al. Determination of antimony by using tungsten trap atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63.8: 875-879.
- [66] KREJČÍ, P., et al. Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices. Part 3. Investigation of collection of antimony and bismuth on a molybdenum foil strip following hydride generation. *Spectrochimica Acta B*, 2006, 61, 444-449.
- [67] MENEMENLIOĞLU, İpek; KORKMAZ, Deniz; ATAMAN, O. Yavuz. Determination of antimony by using a quartz atom trap and electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62.1: 40-47.
- [68] KRATZER, Jan; DĚDINA, Jiří. Stibine and bismuthine trapping in quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry—method optimization and analytical applications. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63.8: 843-849.
- [69] KRATZER, Jan; DĚDINA, Jiří. Arsine and selenium hydride trapping in a novel quartz device for atomic-absorption spectrometry. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 388.4: 793-800.
- [70] KORKMAZ, Deniz; DĚDINA, Jiří; ATAMAN, O. Yavuz. Stibine preconcentration in a quartz trap with subsequent atomization in the quartz multiatomizer for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19.2: 255-259.

- [71] KRATZER, Jan. Ultratrace determination of lead by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry: optimization of plumbane generation and analyte preconcentration in a quartz trap-and-atomizer device. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 71: 40-47.
- [72] KRATZER, Jan; DĚDINA, Jiří. In situ trapping of stibine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60.6: 859-864.
- [73] KRATZER, Jan; DĚDINA, Jiří. In situ trapping of bismuthine in externally heated quartz tube atomizers for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21.2: 208-210.
- [74] KRATZER J.; J. BOUŠEK; J. DŘÍMAL; J. DĚDINA. Atomizátor těkavých specií na bázi dielektrického bariérového výboje. Užité vzor CZ 28416 U1.
- [75] MIRAVET, Ricard; LÓPEZ-SÁNCHEZ, José Fermín; RUBIO, Roser. Comparison of pre-reducing agents for antimony determination by hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2004, 511.2: 295-302.
- [76] FENG, Yong-Lai, et al. Speciation of antimony (III) and antimony (V) using hydride generation inductively coupled plasma atomic emission spectrometry combined with the rate of pre-reduction of antimony. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 386.3: 297-304.
- [77] ALBRECHT, M. HG-AAS s atomizací v plazmovém výboji typu dielectric barrier discharge: optimalizace metody a analytické aplikace. Praha, 2016. *Bakalářská práce. Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta*.
- [78] PRŮŠA L., DĚDINA J., KRATZER J. Ultratrace determination of tin by hydride generation in-atomizer trapping atomic absorption spectrometry. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 804 50-58.
- [79] DE MORAES FLORES, Érico Marlon, et al. Multiple microflame quartz tube atomizer: Study and minimization of interferences in quartz tube atomizers in hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64.2: 173-178.
- [80] KORKMAZ, Deniz; DĚDINA, Jiří; ATAMAN, O. Yavuz. Stibine preconcentration in a quartz trap with subsequent atomization in the quartz multiatomizer for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19.2: 255-259.
- [81] DESSUY, Morgana B., et al. Hydride generation in-atomizer collection atomic absorption spectrometry for the determination of antimony in acetic acid leachates from pewter cups. *Talanta*, 2011, 87: 255-261.

- [82] WALCERZ, Maciej; BULSKA, Ewa; HULANICKI, Adam. Study of some interfering processes in the arsenic, antimony and selenium determination by hydride generation atomic absorption spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1993, 346.6-9: 622-626.