

UNIVERZITA KARLOVA  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Analytická chemie



Mgr. Eva Jeníková

UV-FOTOCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SPECIÍ  
TELLURU A DALŠÍCH PŘECHODNÝCH KOVŮ

UV-photochemical generation of volatile species of tellurium and  
other transition metals

Disertační práce

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

Konzultant disertační práce: RNDr. Stanislav Musil, Ph.D.

Konzultant disertační práce: RNDr. Eliška Nováková, Ph.D.

Praha 2023

Tato disertační práce byla vypracována v laboratořích týmu spektrometrických analytických metod katedry analytické chemie Přírodovědecké fakulty Univerzity Karlovy a na Ústavu analytické chemie AV ČR, v. v. i., Detašovaném pracovišti – Oddělení stopové prvkové analýzy v Praze.

Disertační práce byla finančně podporována Univerzitou Karlovou (projekt GA UK č. 516119) a projektem SVV 260560, Grantovou agenturou České republiky (projekt č. 19-17604Y a 23-06530S) a Ústavem analytické chemie AV ČR (výzkumný záměr RVO: 68081715).

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce nebyla použita k získání stejného nebo jiného akademického titulu.

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

V Praze dne .....

.....

podpis

## **Poděkování**

Na tomto místě bych ráda poděkovala svému školiteli RNDr. Jakubu Hraníčkoví, Ph.D., za vedení disertační práce a pomoc v průběhu studia. Hlavní poděkování patří konzultantovi RNDr. Stanislavu Musilovi, Ph.D., a konzultantce RNDr. Elišce Novákové, Ph.D., za cenné rady, konzultace a veškerý čas, který mi během výzkumné části studia věnovali. V neposlední řadě bych ráda poděkovala své mamince za nekonečnou podporu nejen během studia.

## Prohlášení o autorství

Jako zástupce spoluautorů prohlašuji, že se Mgr. Eva Jeníková podílela na níže uvedených publikovaných pracích mírou uvedenou v závorkách:

**Jeníková, E.**; Nováková, E.; Hraníček, J.; Musil, S.: Ultra-sensitive speciation analysis of tellurium by manganese and iron assisted photochemical vapor generation coupled to ICP-MS/MS. *Analytica Chimica Acta* **1201**, 339634 (2022), DOI: 10.1016/j.aca.2022.339634.

IF(2021): 6,911

[80 %]

**Jeníková, E.**; Nováková, E.; Ruxová, H.; Musil, S.; Hraníček, J.: UV-photochemical vapor generation of tellurium in a thin-film photoreactor with fast stripping of volatile compounds. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **153**, 811–819 (2022), DOI: 10.1007/s00706-022-02954-4.

IF(2021): 1,613

[80 %]

Musil, S.; **Jeníková, E.**; Vyhnánovský, J.; Sturgeon, RE.: Highly Efficient Photochemical Vapor Generation for Sensitive Determination of Iridium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, DOI: 10.1021/acs.analchem.2c04660.

IF(2021): 8,008

[10 %]

.....  
RNDr. Stanislav Musil, Ph.D.

Tato disertační práce je založena na výše uvedených vědeckých pracích, které byly publikovány v mezinárodních impaktovaných časopisech. Experimentální výsledky byly během doktorského studia prezentovány také formou plakátového sdělení či prezentací na mezinárodních konferencích.

*15th ISC Modern Analytical Chemistry*, Praha, Česká republika; 19.–20. 9. 2019; přednáška.

*15th Rio Symposium 2019*, Mendoza, Argentina; 6.–11. 10. 2019; poster.

*17th ISC Modern Analytical Chemistry*, Praha, Česká republika; 16.–17. 9. 2021; přednáška.

*Workshop Speciační Analýza 2022*, Skalka u Ježova, Česká republika; 13.–16. 9. 2022; přednáška.

*18th ISC Modern Analytical Chemistry*, Praha, Česká republika; 15.–16. 9. 2022; přednáška.

**Předmětová hesla**

Analytická chemie, atomová spektrometrie

**Klíčová slova**

Atomová absorpční spektrometrie, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, UV-fotochemické generování těkavých specií, speciální analýza, tellur, ruthenium, rhenium, iridium, modifikátory, interference

**Subject words**

Analytical chemistry, atomic spectrometry

**Keywords**

Atomic absorption spectrometry, inductively coupled plasma mass spectrometry, UV-photochemical generation of volatile species, speciation analysis, tellurium, ruthenium, rhenium, modifiers, interferences

## Abstrakt

Tato disertační práce je zaměřena na problematiku UV-fotochemického generování těkavých specií telluru, ruthenia, rhenia a iridia ve spojení s metodami atomové spektrometrie.

V první části byla pozornost věnována optimalizaci podmínek UV-fotochemického generování těkavých specií telluru a jeho použití pro speciální analýzu Te(IV) a Te(VI) ve vzorcích vod. UV-fotochemické generování bylo prováděno pomocí UV-fotoreaktoru, který se skládal z nízkotlaké rtuťové výbojky ovinuté polytetrafluorethylenovou reakční cívkou, která sloužila jako reaktor. Atomová absorpční spektrometrie se zdrojem spojitého záření a vysokým rozlišením a s atomizací v miniaturním difúzním plamenu byla použita pro optimalizaci podmínek generování, mezi které patřily složení reakčního media, doba ozařování a přidavek přechodných kovů jakožto modifikátorů. Za účelem dosažení vyšší citlivosti stanovení byl generátor spojen s hmotnostním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem a trojitým kvadrupólem. Jelikož účinného UV-fotochemického generování bylo dosaženo pouze z Te(IV), bez odezvy od Te(VI), byly testovány možnosti využití této techniky pro jednoduchou „nechromatografickou“ speciální analýzu a byla vyvinuta metoda pro stanovení Te(IV) a celkového anorganického Te.

Ve druhé části této práce byl zkoumán vliv nekonvenčního zapojení nosného plynu do aparatury pro UV-fotochemické generování těkavých specií telluru. V porovnání s aparaturou z první části byl nosný plyn zaváděn před UV-fotoreaktor, což vedlo k odlišnostem optimálních podmínek generování, které jsou diskutovány.

Třetí část je věnována UV-fotochemickému generování těkavých specií Ir ve spojení s hmotnostním spektrometrem indukčně vázaným plazmatem. Na rozdíl od prvních dvou částí zde bylo UV-fotochemické generování těkavých specií prováděno pomocí speciální výbojky s vnitřním reakčním kanálkem vyrobeným z křemenného skla. Pozornost byla zaměřena zejména na optimalizaci koncentrace mravenčí kyseliny v reakčním mediu bez a s přidávanými modifikátory. Na základě zjištění, že je možné účinně generovat těkavé specie Ir i z velmi zředěného reakčního media, bylo přistoupeno k detailnější studii UV-fotochemického generování nejen Ir, ale také Ru a Re. Kromě určení rozmezí nízkých koncentrací mravenčí kyseliny, v kterém dochází k nejúčinnějšímu UV-fotochemickému generování ze všech tří prvků, zkoumány byly zejména doba ozařování, přítomnost modifikátorů a vliv rozpuštěných plynů v reakčním mediu (Ar, CO a O<sub>2</sub>). Získané poznatky by mohly napomoci při navržení obecného mechanismu UV-fotochemického generování přechodných kovů.



## Abstract

This dissertation thesis is focused on UV-photochemical generation of volatile species of tellurium, ruthenium, rhenium and iridium coupled to methods of atomic spectrometry. In the first part, attention was paid to the optimization of parameters of UV-photochemical generation of volatile tellurium species and its application for speciation analysis of Te(IV) and Te(VI) in water samples. UV-photochemical generation was carried out in a UV-photoreactor, which consisted of a low-pressure mercury lamp wrapped with a polytetrafluoroethylene reaction coil that served as a reactor. Atomic absorption spectrometry with a continuum source of radiation and high resolution and atomization in a miniature diffusion flame were used to optimize the conditions of generation, which included the composition of the reaction medium, irradiation time and the addition of transition metals as modifiers. In order to achieve a higher sensitivity of determination, the generator was coupled to a triple quadrupole inductively coupled plasma mass spectrometer. Since efficient UV-photochemical generation of volatile species was achieved only from Te(IV), with no response from Te(VI), the feasibility of this technique for simple "non-chromatographic" speciation analysis was tested and a method for determination of Te(IV) and total inorganic Te was developed.

In the second part, the influence of unconventional introduction of a carrier gas to the apparatus for UV-photochemical generation of volatile tellurium species was investigated. Compared to the apparatus from the first part, the carrier gas was introduced upstream the UV-photoreactor, which led to different optimal conditions of generation that are discussed.

The third part is devoted to UV-photochemical generation of volatile iridium species coupled to a inductively coupled plasma mass spectrometer. Unlike the first two parts, UV-photochemical generation was conducted in a special lamp equipped with an internal reaction channel made of quartz glass. An attention was mainly paid to optimization of the concentration of formic acid in the reaction medium without and with added modifiers. Based on the finding that it is possible to efficiently generate volatile Ir species even from a very diluted reaction medium, a more detailed study of UV-photochemical generation of not only Ir, but also Ru and Re was undertaken. In addition to defining the range of low concentrations of formic acid, wherein the most efficient UV-photochemical generation of volatile species from all three elements occurs, the effect of irradiation time, the presence of modifiers and the effect of dissolved gases in the reaction medium (Ar, CO and O<sub>2</sub>) were examined. The knowledge gained could help to propose a general mechanism of UV-photochemical generation of volatile species of transition metals.

## Seznam použitých zkratk a symbolů

AAS	atomová absorpční spektrometrie
AES	atomová emisní spektrometrie
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
CFA	kontinuální průtoková analýza
CRM	certifikovaný referenční materiál
CVG	chemické generování těkavých specií
DDTC	diethyldithiokarbamát
$e^-_{(aq)}$	solvatovaný elektron
EcVG	elektrochemické generování těkavých specií
EHT	externě vyhřívaný atomizátor
ETAAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
FIA	průtoková injekční analýza
GC	plynová chromatografie
GLS	separátor fází (kapalina/plyn)
HG	generování hydridů
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
HR-CS-AAS	atomová absorpční spektrometrie se zdrojem spojitého záření a vysokým rozlišením
ICP-MS/MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem a trojitým kvadrupólem
ICP-OES	optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
i.d.	vnitřní průměr
IS	vnitřní standard
LS-AAS	atomová absorpční spektrometrie s čárovým zdrojem záření
LMWOA	nízkomolekulární organické kyseliny
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
LSTCE	méně studované technologicky kritické prvky (z anglického „less-studied technology-critical elements“)
MDF	miniaturní difúzní plamen
MS	hmotnostní spektrometrie
PGM	skupina platinových kovů

PN	pneumatické zmlžování
PTFE	polytetrafluorethylen
QFAAS	atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem
REE	prvky vzácných zemin
RSD	relativní směrodatná odchylka
SD	směrodatná odchylka
TCE	technologicky kritické prvky
THB	tetrahydridoboritan
UV-PVG	UV-fotochemické generování těkavých specií
VG	generování těkavých specií

<b>Obsah</b>	
<b>Abstrakt</b> .....	<b>8</b>
<b>Abstract</b> .....	<b>9</b>
<b>Seznam použitých zkratk a symbolů</b> .....	<b>10</b>
<b>1. Úvod</b> .....	<b>14</b>
<b>2. Cíle práce</b> .....	<b>15</b>
<b>3. Teoretická část</b> .....	<b>16</b>
<b>3.1 Tellur</b> .....	<b>16</b>
<b>3.2 Rhenium, ruthenium a iridium</b> .....	<b>16</b>
<b>3.3 Technologicky kritické prvky</b> .....	<b>17</b>
<b>3.4 Generování těkavých specií</b> .....	<b>18</b>
<b>3.4.1 Chemické generování</b> .....	<b>19</b>
<b>3.4.2 Elektrochemické generování</b> .....	<b>22</b>
<b>3.4.3 UV-fotochemické generování</b> .....	<b>22</b>
<b>3.5 UV-fotochemické generování těkavých specií telluru</b> .....	<b>23</b>
<b>3.6 UV-fotochemické generování těkavých specií Re, Ru a Ir</b> .....	<b>24</b>
<b>3.7 Konstrukce reaktoru pro UV-PVG a experimentální uspořádání</b> .....	<b>25</b>
<b>3.7.1 Dávkové uspořádání</b> .....	<b>25</b>
<b>3.7.2 Průtokové uspořádání</b> .....	<b>25</b>
<b>3.8 Účinnost generování těkavých specií</b> .....	<b>26</b>
<b>3.9 Detekce těkavých specií pomocí atomové spektrometrie</b> .....	<b>26</b>
<b>3.10 Speciační analýza</b> .....	<b>27</b>
<b>3.10.1 Selektivní generování těkavých specií</b> .....	<b>27</b>
<b>3.11 Interference ve fotochemickém generování těkavých specií</b> .....	<b>28</b>
<b>4. Experimentální část</b> .....	<b>30</b>
<b>4.1 Chemikálie</b> .....	<b>30</b>
<b>4.2 Certifikované referenční materiály</b> .....	<b>30</b>
<b>4.3 Stanovení reálných vzorků</b> .....	<b>31</b>
<b>4.4 Přístrojové vybavení a instrumentace použité pro generování a detekci těkavých specií</b> .....	<b>31</b>
<b>4.4.1 Instrumentace pro UV-PVG Te se standardním zaváděním nosného plynu za UV-fotoreaktor</b> .....	<b>31</b>
<b>4.4.2 Instrumentace pro UV-PVG Te s nekonvenčním zaváděním nosného plynu za, i před UV-fotoreaktor</b> .....	<b>35</b>
<b>4.4.3 Instrumentace pro UV-PVG těkavých specií Re, Ru a Ir</b> .....	<b>37</b>
<b>4.4.4 Další používané přístrojové vybavení</b> .....	<b>39</b>
<b>4.5 Popis stanovení účinnosti generování</b> .....	<b>40</b>
<b>4.6 Statistické vyhodnocení výsledků</b> .....	<b>41</b>

<b>5. Výsledky a diskuze.....</b>	<b>42</b>
<b>5.1 UV-PVG telluru s obvyklým zapojením nosného plynu Ar a speciální analýza telluru .....</b>	<b>42</b>
<b>5.1.1 Optimalizace podmínek pro UV-PVG Te(IV) .....</b>	<b>42</b>
<b>5.1.2 Interferenční studie .....</b>	<b>46</b>
<b>5.1.3 Spojení UV-PVG s ICP-MS/MS .....</b>	<b>48</b>
<b>5.1.4 Účinnost generování a stanovení základních charakteristik metody .....</b>	<b>48</b>
<b>5.1.5 Speciální analýza Te(IV) a Te(VI) a analýza reálných vzorků.....</b>	<b>49</b>
<b>5.2 UV-PVG telluru s nekonvenčním zapojením nosného plynu Ar .....</b>	<b>53</b>
<b>5.2.1 Optimalizace koncentrace reakčního média .....</b>	<b>53</b>
<b>5.2.2 Vliv průtokové rychlosti nosného plynu .....</b>	<b>55</b>
<b>5.2.3 Optimalizace podmínek atomizace .....</b>	<b>56</b>
<b>5.2.4 Interferenční studie .....</b>	<b>57</b>
<b>5.2.5 Základní analytické charakteristiky, stanovení účinnost generování a porovnání.....</b>	<b>60</b>
<b>5.3 UV-PVG Ir ve spojení s ICP-MS/MS a jeho citlivé stanovení.....</b>	<b>62</b>
<b>5.4 UV-PVG Re, Ru a Ir z prostředí zředěné kyseliny mravenčí.....</b>	<b>64</b>
<b>5.4.1 Vliv koncentrace kyseliny mravenčí a doby ozařování.....</b>	<b>64</b>
<b>5.4.2 Vliv pH.....</b>	<b>66</b>
<b>5.4.3 Vliv modifikátorů .....</b>	<b>67</b>
<b>5.4.4 Vliv kombinace modifikátorů Co(II) a Cd(II) na dobu ozařování .....</b>	<b>71</b>
<b>5.4.5 Základní analytické charakteristiky pro UV-PVG s kombinací modifikátorů</b>	<b>73</b>
<b>5.4.6 Vliv rozpuštěného CO a O<sub>2</sub> v reakčním médiu .....</b>	<b>74</b>
<b>5.4.7 Shrnutí UV-PVG Re, Ru a Ir z prostředí zředěné kyseliny mravenčí.....</b>	<b>75</b>
<b>6. Závěr .....</b>	<b>76</b>
<b>7. Použitá literatura .....</b>	<b>78</b>
<b>Seznam příloh .....</b>	<b>86</b>

# 1. Úvod

Stanovení technologicky-kritických prvků je výzvou dnešní analytické chemie. Jejich využití v moderních technologiích roste, stejně jako riziko jejich uvolňování do životního prostředí a následného vlivu na biochemické cykly. Proto je nezbytné věnovat pozornost metodám jejich stanovení a tyto metody rozvíjet a vylepšovat zejména ve smyslu citlivosti, přesnosti a toleranci vůči interferencím.

Tato disertační práce je zaměřena na studium několika nových přístupů ke generování těkavých specií telluru, ruthenia, rhenia a iridia pro ultrastopovou analýzu metodami atomové spektrometrie. Zatímco Te, Ru a Ir jednoznačně patří do skupiny technologicky-kritických prvků, Re se většinou do této skupiny nezařazuje, i když jeho koncentrace v zemské kůře jsou podobně velmi nízké. Hlavní pozornost je věnována UV-fotochemickému generování (UV-PVG) těkavých specií, což je vhodná alternativní technika k doposud více využívané technice chemického generování těkavých hydridů. Mezi výhody UV-PVG patří především jednoduchost použitého generátoru a často bývá zmiňováno i to, že je více ekologicky šetrné a finančně méně náročné díky absenci redukčních činidel (např.  $\text{NaBH}_4$ ), která mohou být navíc významným zdrojem kontaminace. V neposlední řadě umožňuje s vysokou účinností generovat těkavé specie prvků, které nelze snadno generovat technikou chemického generování.

Největší část výzkumu byla věnována optimalizaci UV-fotochemického generování těkavých specií telluru jak při klasickém, tak i nekonvenčním zapojení experimentální aparatury. Byla vyvinuta jednoduchá „nechromatografická“ speciální analýza telluru. Další část této práce se soustředila na optimalizaci UV-PVG Ir a vývoj velmi citlivé metodologie pro jeho stanovení. Popsány jsou hlavně ty experimenty, kterým se autorka osobně věnovala a na které navazují výsledky popsané v poslední části, která se týká UV-PVG Ru, Re a Ir z prostředí nízkých koncentrací mravenčí kyseliny v reakčním mediu.

## 2. Cíle práce

Hlavní cíle této disertační práce byly následující:

- Optimalizace metody UV-PVG telluru s použitím reakčních modifikátorů a validace metody UV-PVG ve spojení s hmotnostním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem a trojitým kvadrupólem (ICP-MS/MS) pro ultrastopovou speciální analýzu Te(IV) a Te(VI).
- Porovnání účinností UV-PVG telluru s využitím generátorů lišících se v zapojení nosného plynu do aparatury.
- Studium a mechanistické aspekty UV-PVG ruthenia, rhenia a iridia z prostředí nízkých koncentrací reakčního media

### 3. Teoretická část

#### 3.1 Tellur

Tellur je neesenciální prvek patřící svým výskytem k jednomu z nejvzácnějších na Zemi. Byl objeven v roce 1782 chemikem rumunského původu Franzem Josephem Muellerem von Reichenstein ve zlatých rudách [1].

Tellur existuje v různých oxidačních stavech. Kromě elementárního stavu Te(0) existuje v oxidačním stavu Te(IV) ve formě telluričitanu  $\text{TeO}_3^{2-}$ , v oxidačním stavu Te(VI) jako telluran a v oxidačním stavu Te(-II) ve formě telluridu. Tento prvek patří do skupiny chalkogenů, kam patří také O, S a Se. Na rozdíl od ostatních chalkogenů nemá Te žádnou známou biologickou roli. Má osm přírodních isotopů ( $^{120}\text{Te}$ ,  $^{122}\text{Te}$ ,  $^{123}\text{Te}$ ,  $^{124}\text{Te}$ ,  $^{125}\text{Te}$ ,  $^{126}\text{Te}$ ,  $^{128}\text{Te}$  a  $^{130}\text{Te}$ ) a mezi nejzastoupenější patří  $^{130}\text{Te}$  (34,1 %) a  $^{128}\text{Te}$  (31,7 %) [2, 3].

Tellur se v přírodě (zejména v zemské kůře) vyskytuje řádově v jednotkách  $\text{ng g}^{-1}$ , což je pro představu asi devadesátkrát méně, než je tomu u selenu [4-6].

Přírodním zdrojem telluru jsou například rudy jako tetradymit, tellurobismutit nebo sylvanit [7]. Neméně zajímavé je, že tellur patří do skupiny prvků nedávno definovaných jako tzv. technologicky kritické prvky [8], které lze charakterizovat několika společnými rysy. Jedním z těchto rysů je jejich stále rostoucí využití v moderních technologiích (technologie potřebné pro moderní komunikaci, výpočetní techniku nebo solární technologie) navzdory jejich extrémně nízké koncentraci v životním prostředí. Zvýšené využití telluru v uvedených odvětvích přináší do debat otázku ohledně dopadu na jeho biochemický a environmentální cyklus a potenciální riziko vlivu na lidské zdraví. To vše má za následek zvýšenou poptávku po analytických metodách pro jeho stanovení [2, 9, 10].

Z hlediska toxicity je tellur pro organismus toxický i při velmi nízkých koncentracích a negativně ovlivňuje především ledviny, plíce, nervový systém a gastrointestinální trakt [4].

#### 3.2 Rhenium, ruthenium a iridium

Rhenium je stříbrnobílý žáruvzdorný kov s třetí nejvyšší teplotou tání (3 186 °C) a nejvyšší teplotou varu (5 596 °C) [11]. Rhenium nebylo izolováno až do roku 1925, kdy jej němečtí chemici Walter Noddack, Ida Tacke a Otto Berg objevili v platinové rudě a jeho objev je považován za poslední objev přirozeně se vyskytujících stabilních prvků periodické soustavy prvků.

Legování jiných žáruvzdorných kovů rheniem zlepšuje jejich tažnost a pevnost v tahu. Slitiny na bázi niklu obsahující rhenium se široce používají v jaderném průmyslu a v



kosmických lodích. Jako prvek VII. skupiny, který vykazuje velký počet oxidačních stavů od – I do +VII, vykazuje rhenium vynikající katalytické vlastnosti a je široce využíváno v ropné chemii. Rhenium je však jedním z nejvzácnějších přirozeně se vyskytujících prvků na Zemi, jeho výroba je nákladná a význam recyklace použitého rhenia neustále roste [12-14]. Znalost vodní chemie rhenia je proto nezbytná pro hydrometalurgické procesy zahrnující slitiny rhenia [15, 16], loužení rhenia z jeho rud a slitin [17, 18] a pro procesy elektrochemické depozice tenkých vrstev rhenia [19-21].

Kovové ruthenium objevil ruský chemik Karl Klaus (1796-1864) v 18. století [22]. Ruthenium slouží jako jedinečný katalyzátor v oxidačních reakcích díky svému proměnlivému oxidačnímu stavu, který se pohybuje od II do VIII [23]. Ru existuje ve dvou stabilních oxidačních stavech (III a IV), které mohou být spojeny s pomocnými ligandy různých geometrií za vzniku různých komplexů Ru(III/IV) s různými elektronickými a sterickými vlastnostmi [24, 25]. Kovové ruthenium zaujímá významné postavení v chemii excitovaných stavů i v katalýze díky své dobře prostudované organokovové a koordinační chemii. Různé sloučeniny ruthenia mají slibné využití v katalýze a jejich nízká toxicita z nich činí ideální volbu pro katalytickou syntézu léčiv [26, 27]. Tyto vlastnosti spolu se skutečností, že sloučeniny ruthenia jsou levnější než ostatní sloučeniny kovů platinové skupiny (PGM) (Pd, Pt, Rh a Ir) z nich učinily oblíbenou volbu pro mnoho katalytických reakcí. Sloučeniny ruthenia jsou stále častěji zkoumány pro použití ve farmacii, a to kvůli jejich lepší biokompatibilitě ve srovnání s mnoha jinými metalosloučeninami [28].

Iridium patří do platinové skupiny kovů (PGM) a je jedním z nejvzácnějších prvků na Zemi. Například koncentrace rozpuštěného Ir v mořské vodě byla pozorována v rozmezí 0,1 – 10 pg l<sup>-1</sup> [29, 30]. Je relativně hojně zastoupeno v meteoritech, a co se týká přirozeného obohacení na zemském povrchu, tak to vzniká v důsledku sopečné činnosti [31]. Mezi charakteristické vlastnosti patří vynikající vysokoteplotní charakteristiky a elektrické vlastnosti. Tyto vlastnosti jsou stále více využívány pro průmyslové aplikace v elektronice, chemii a automobilovém průmyslu (ve formě slitin s Pt, Pd a Rh) pro automobilové katalyzátory, termočlánky, motory kosmických lodí, plynové turbíny a svíčky do zapalování [32, 33].

### **3.3 Technologicky kritické prvky**

Zemská kůra se skládá z velkého množství vyvřelých, metamorfovaných a sedimentárních hornin, kterým dominuje především několik prvků (např. Si, Al, Fe, Ca, Na, K,

Mg) a jejich oxidy, které tvoří přibližně 99,7 % kůry [34]. Většina přirozeně se vyskytujících chemických prvků (minoritní a stopové prvky) tvoří pouze zbývající 0,3 %. Škodlivé účinky některých stopových prvků na živé organismy byly dobře zdokumentovány a vedly k tomu, že jejich koncentrace ve vodném prostředí musí být regulována protokoly a směrnici, které určují jejich přijatelné koncentrace v životním prostředí.

Značný počet stopových prvků je však z těchto studií vyloučen. To je způsobeno za prvé jejich nízkými koncentracemi v životním prostředí, obecně pod mezemi detekce běžně používaných analytických postupů, a za druhé absencí jakékoli významné průmyslové role v minulosti, takže neměly žádné zjevné dopady na životní prostředí [33]. Tato situace se v současnosti mění, protože některé z těchto neregulovaných stopových prvků jsou nyní klíčovými součástmi ve vývoji nových technologií, včetně elektronických displejů, polovodičů, technologií souvisejících se získáním energií nebo telekomunikačních technologií.

Jsou definovány jako technologicky kritické prvky (TCEs) a zahrnují tellur (Te), germanium (Ge), gallium (Ga), indium (In), niob (Nb), tantal (Ta), prvky platinové skupiny (PGE: Pt, Pd, Rh, Os, Ir, Ru) a prvky vzácných zemin (REE: La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Yb, Lu). Rozsah environmentálního dopadu rostoucího antropogenního využívání těchto technologicky kritických prvků je proto třeba v současné době dále posoudit. Mezi TCE, skupinu méně prozkoumaných TCE (LSTCE) – zahrnující Te, Ge, Ga, In, Nb a Ta – definovali Filella a Rodríguez-Murillo (2017) pro ty TCE, pro které z hlediska životního prostředí, byly méně studovány než REE nebo PGM. Hlavním důvodem tohoto nedostatku v environmentálních studiích LSTCE je skutečnost, že jejich analytické stanovení je stále náročné [35].

### 3.4 Generování těkavých specií

Generování těkavých specií (VSG, *volatile species generation*) představuje pro stanovení a speciaci stopových prvků důležitý krok v mnoha analytických spektrálních metodách. Technika generování těkavých specií je založena na převodu analytu z kapalně fáze na těkavou specií a její uvolnění do plynné fáze. V plynné fázi je těkavá specie vedena proudem nosného plynu do atomizátoru nebo iontového zdroje a atomizované či ionizované prvky jsou vedeny dále do detektoru. Technika VSG nabízí několik výhod oproti ostatním technikám (např. FAAS, ETAAS): vysoká účinnost transportu analytu v plynné fázi, oddělení analytu od matrice vzorku, možnost jednoduché a účinné prekoncentrace analytu z plynné fáze. V neposlední řadě tato technika zvyšuje citlivost stanovení a snižuje meze detekce (LOD) výše

uvedených atomových spektrometrických metod. Analyt ve formě těkavé specíe může být rovněž snadněji atomizován bez nutnosti extrémních podmínek v podobě vysoké teploty.

V zásadě lze generování těkavých specií provést třemi v principu odlišnými technikami, které umožňují výrazně rozšířit škálu stanovovaných prvků. Nejrozšířenější a také nejstarší je z této trojice technik chemické generování (CVG) za přítomnosti chemického redukčního činidla. Elektrochemické generování (EcVG) využívá redukčních účinků procházejícího elektrického proudu a v neposlední řadě se využívá generování fotochemické (UV-PVG), o kterém pojednává tato disertační práce a kde k redukci analytu dochází složitějším způsobem.

### 3.4.1 Chemické generování

Technika chemického generování těkavých specií bývá široce využívána jako metoda zavádění vzorku pro atomovou spektrometrii a má několik významných výhod, včetně vysoké účinnosti separace analytu od matrice, vysokou účinnost transportu analytu do detektoru (pro vybrané prvky a podmínky až 100 %), selektivitu, jednodušší přístrojové vybavení a vhodnost pro provedení speciální analýzy za použití chromatografických technik. Nicméně, objevuje se zde několik závažných nedostatků, a to výrazné interference v kapalně fázi vyplývající z přítomnosti iontů přechodných prvků, jako jsou měď, nikl a kobalt. Další nevýhodou je produkce nebezpečného odpadu, a díky použití relativně drahých redukčních činidel jsou vyšší i provozní náklady.

Chemické generování těkavých specií (CVG) je široce rozšířenou technikou ve spojení s atomovou spektrometrií, protože zvyšuje citlivost těchto metod [36]. Konvenční metody CVG však zahrnují použití toxických a drahých činidel, jako je například tetrahydridoboritan, která jsou potenciálním zdrojem kontaminace [37, 38]. Principem CVG je tvorba těkavých hydridů reakcí vodného vzorku zejména s tetrahydridoboritanovými (THB) solemi ( $\text{NaBH}_4$  nebo  $\text{KBH}_4$ ).

Většina článků publikovaných na téma CVG se zabývá vývojem a aplikacemi analytických metod, zatímco základní aspekty související s mechanismy probíhajícími v CVG byly relativně dlouho opomíjeny. První autoři navrhuující reakční mechanismus pro HG byli Robbins a Caruso [39], kteří postulovali pro  $\text{NaBH}_4$  v kyselém prostředí jednoduché reakční schéma (rovn. 1):



Výsledný atomární vodík reaguje s vodnými ionty prvku  $\text{E}^{(m+)}$  a vytváří těkavý hydrid

(rovn. 2)



Během následujících let bylo toto reakční schéma přijato mnoha autory [40-42] v analytické literatuře, kde vešlo ve známost jako mechanismus „nascentního vodíku“, který poskytl v této době přijatelné vysvětlení vodíkově přenosových reakcí v technikách CVG. Koncept nascentního vodíku není nový, ale je stejně starý jako objev vodíku v 18. století, kdy anglický teolog a přírodní filozof Joseph Priestley předložil koncept hořlavého vzduchu v nascentním stavu neboli stavu nascentního vodíku, jak ho známe dnes. Přestože však nikdy nebyl předložen žádný podstatný důkaz, který by podpořil nebo vyvrátil toto tvrzení, koncem 19. století bylo všeobecně přijímáno, že "nascentní vodík" má lepší redukční schopnost než plynný vodík. James Marsh byl mezi prvními, kdo zavedl redukci hydridotvorného prvku na těkavou specii pro separaci a stanovení malých koncentrací arsenu ve formě jeho hydridu v roce 1836, přičemž uvedl jako mechanismus vzniku arsanu reakci arsenu s nascentním vodíkem vzniklým oxidací  $Zn^0$  na zinečnatou sůl v prostředí silné minerální kyseliny (rovn. 3) [43].

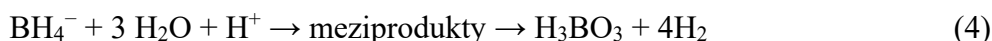


Hypotéza, že CVG probíhá v souladu se schématem „nascentního vodíku“ popsaném reakcemi (1) a (3) byla předmětem debat v analytické komunitě již od doby, kdy se objevil první návrh tohoto mechanismu [39]. Dědina ve své publikaci z roku 1999 [44] dospěl k závěru, že neexistuje žádný přesvědčivý důkaz, který by hypotézu nascentního vodíku potvrdil nebo vyvrátil.

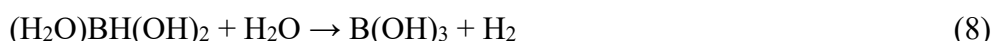
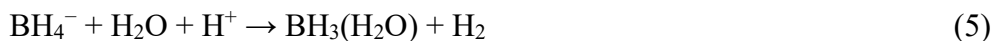
Teorie nascentního vodíku je v současné době považována za překonanou na základě poznatků o hydrolyze tetrahydridoboritanu sodného známými z organické chemie a rozpracovanými pro účely CVG D'Ulivem et al. [45].

Rozklad  $BH_4^-$  v silně kyselém prostředí je v současné době popisován vícekrokovou

reakcí, kterou lze souhrnně zapsat níže uvedenou rovnicí 4:



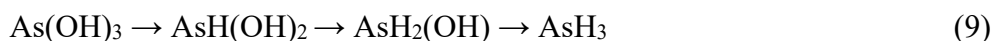
Jednotlivé kroky hydrolyzy  $\text{NaBH}_4$  na meziprodukty lze rozepsat následovně:



Interakci s analytem může podstupovat libovolný z meziproduktů hydrolyzy, který má k dispozici alespoň jednu vazbu B-H, tedy produkty reakcí 5–7.

Mechanismus přenosu atomů vodíku na analyt byl studován při CVG As a Sb prostřednictvím deuterovaných redukčních činidel (tetra-deuteroboritanů) s výsledkem, že vznikají plně deuterované binární hydridy, a to se stejnou účinností jako jejich analogy s lehkým vodíkem při použití tetrahydridoboritanu. Vodík ve vznikajících binárních hydridech As a Sb tedy pochází výhradně z redukčního činidla, nikoliv z kyseliny.

Následně byl navržen reakční mechanismus, podle kterého redukce analytu na binární hydrid probíhá postupně. Např. pro As(III) za analytických podmínek (stopové koncentrace As, výrazný nadbytek  $\text{BH}_4^-$ ) by postupná více-kroková redukce mohla být zapsána následujícím reakčním schématem (9):



Každý krok redukce je doprovázen převzetím vodíku od reakčního meziproduktu rozkladu tetrahydridoboritanu. Posledním krokem procesu je uvolnění  $\text{AsH}_3$  z reakčních komplexů do plynné fáze [45-47].

Co se týče analytů, které můžeme touto technikou stanovit, jedná se především o hydridy „klasických“ hydridotvorných prvků (As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te) a Hg, která netvoří těkavé hydridy, ale uvolňuje se do plynné fáze ve formě volných atomů, nebo-li tzv. studené páry  $\text{Hg}^0$  [48]. Výše uvedené hydridy jsou rutinně generovány v analytických laboratořích při stanovení reálných vzorků. Postupně se seznam prvků, jejichž těkavé formy lze generovat, rozšířil o těžší prvky 12. a 13. skupiny (Zn, In, Cd) [49-51] a vzácné a přechodné kovy (např.

Cu, Au, Ag, Co, Ni, Pd) [52-54]. U Ag, Au, Cu a Pd bylo prokázáno, že výsledným produktem generování těkavých specií jsou, alespoň z určité části, nanočástice kovů [52, 55-57]. U Cd se spekuluje o studených parách, CdH<sub>2</sub> či nanočásticích, u In by se mohlo jednat o hydrid a těkavá specie Zn ještě nebyla plnohodnotně prokázána [58-60].

### 3.4.2 Elektrochemické generování

První alternativou se pro CVG stalo elektrochemické generování (EcVG), kde je místo chemických redukčních činidel využíváno elektronů a redukce probíhá v prostředí vysoce čistých minerálních kyselin (chlorovodíková, sírová) nebo jejich solí na katodě elektrochemické cely procházejícím proudem [61, 62]. Bylo prokázáno, že pomocí EcVG lze generovat hydridy nebo jiné těkavé specie As, Bi, Sb, Pb, Ge, Te, Sn, Se, Zn a Cd. Hlavní výhodou je, že zde není potřeba toxických redukčních činidel, avšak účinnost procesu je silně ovlivněna materiálem katody. Dalším problémem jsou značné interference od doprovodných iontů přechodných kovů vznikající v důsledku redukce a ukládání těchto iontů na povrch katody. Dále v důsledku adsorpce plynných reakčních produktů na povrch elektrody dochází ke snížení účinnosti generování [63, 64].

### 3.4.3 UV-fotochemické generování

UV-fotochemické generování těkavých specií (UV-PVG) je relativně nová a neustále se vyvíjející technika zavádění vzorku pro stanovení pomocí různých technik atomové spektrometrie, např. hmotností spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), atomové absorpční spektrometrie (AAS), atomové fluorescenční spektrometrie (AFS) a optické emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES) [65]. Navzdory širokému záběru chemického generování těkavých specií v oblasti analytické chemie je v současné době též zkoumáno UV-fotochemické generování těkavých specií, které má oproti generování chemickému řadu výhod [66]. První publikace využívající této metodiky se zabývaly čištěním odpadních vod pomocí fotokatalytických procesů určených pro oxidaci rozpuštěné organické hmoty a sterilizaci za přítomnosti fotokatalyzátoru (TiO<sub>2</sub>) [67].

Mechanismus UV-PVG je založen na fotochemickém rozkladu nízkomolekulárních organických kyselin (octová, mravenčí, propionová) použitých jako reakční médium vlivem UV záření a následné tvorbě radikálů H•, R• a COO•<sup>-</sup> a solvatovaných elektronů (e<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>) [40, 68]. Tyto radikály interagují se stanovovanými prvky a tvoří těkavé specie, kterými mohou být hydridy, karbonyly nebo alkylované sloučeniny v závislosti na použitém reakčním médiu [69]. Generované těkavé specie jsou odděleny od matrice vzorku a s vysokou účinností

transportovány do jakéhokoliv vhodného atomového spektrometrického detektoru.

V posledních letech došlo k zavedení fotokatalyzátorů (nano-TiO<sub>2</sub>) [70] umožňujících např. zvýšení účinnosti generování nebo generování z vyšších oxidačních stavů prvků, jako je Se(VI) a Te(VI) a zejména k využití některých přechodných kovů, které plní funkci tzv. modifikátorů zvyšující účinnost generování těkavých specií prvků, které se z prostředí samotného reakčního média generují jen velmi obtížně. Jako příklad lze uvést generování těkavých specií W katalyzované kademnatými ionty [71]. Tyto modifikátory představují nový impuls pro rozvoj metodiky UV-PVG a její rozšíření na nové analyty, včetně kovů, polokovů a dokonce i nekovů [72-81]. Seznam prvků, jejichž těkavé specie byly doposud generovány technikou UV-PVG je zobrazen na obr. 3.1.

H																		He
Li	Be											B	C	N	O	F		Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl		Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br		Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I		Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At		Rn
Fr	Ra																	

Obr. 3.1: Periodická tabulka prvků s vyznačenými prvky, jejichž těkavé specie je možné pomocí UV-PVG techniky generovat

### 3.5 UV-fotochemické generování těkavých specií telluru

Rutinní stanovení telluru se obvykle provádí pomocí AAS, AFS, nebo ICP-MS [10, 35, 82-86]. Navzdory těmto možnostem ale detekční schopnosti některých technik na přirozeně nízkou koncentraci Te v přírodě nestačí. První UV-fotochemické generování těkavých specií telluru provedl Guo a kol. [68] pomocí UV-fotoreaktoru v dávkovém uspořádání. Po této průkopnické práci následovala vlna obecnějších víceprvkových studií využívajících různá průtoková uspořádání UV-fotoreaktorů s nízkomolekulárními organickými kyselinami jako reakčním médiem (octová, mravenčí, propionová kyselina nebo jejich kombinace) [37, 87, 88].

Také začaly být používány ionty přechodných kovů jako modifikátory, které podstatně zvyšovaly účinnost UV-fotochemického generování těkavých specií Te(IV). He a kol. [89] prokázali silný synergický účinek iontů Fe(II), Fe(III) a nano-TiO<sub>2</sub> na UV-PVG Te(IV) ze směsi mravenčí a octové kyseliny za použití vysokoúčinného křemenného UV-fotoreaktoru. Kromě toho, bylo při použití nano-TiO<sub>2</sub> u UV-PVG Te(VI) dosaženo stejné účinnosti generování, jako

tomu bylo u Te(IV). Velmi nedávno byl zkoumán přídavek Co(II) iontů ke kombinaci mravenčí a octové kyseliny a byl zde pozorován ještě větší vliv na zvýšení účinnosti generování, než tomu bylo v případě iontů Fe(II/III) bez přídavku TiO<sub>2</sub>, při použití stejného UV-fotoreaktoru [77].

### 3.6 UV-fotochemické generování těžkých specií Re, Ru a Ir

Jedna z prvních zmínek o UV-PVG rhenia se objevuje v publikaci Zhen Y. a kol. z roku 2022. Autoři pro UV-PVG použili vysokoúčinný fotochemický reaktor s vnitřním reakčním kanálkem s detekcí ICP-MS. Jako reakční médium zde byla optimální kombinace 20 % mravenčí (5,35 mol l<sup>-1</sup>) a 15 % octové (2,65 mol l<sup>-1</sup>) kyseliny. Přídavek 30 mg l<sup>-1</sup> Cd(II) a 5 mg l<sup>-1</sup> Co(II) do reakčního media vedl ke zvýšení účinnosti generování rhenia 19krát. Mez detekce byla určena za optimálních podmínek na 1 ng l<sup>-1</sup> a předpokládanou, nikoliv identifikovanou, vygenerovanou specií rhenia byl dekarbonyl dirhenia [79]. Souběžně probíhal i výzkum UV-PVG Re na Ústavu analytické chemie AV ČR s použitím obdobného fotochemického reaktoru a také v kombinaci s ICP-MS [90]. Bylo zjištěno, že použití kombinace reakčních modifikátorů 1000 mg l<sup>-1</sup> Cd(II) a 10 mg l<sup>-1</sup> Fe(II) v prostředí 6 mol l<sup>-1</sup> kyseliny mravenčí může vést více než 40násobnému zvýšení účinnosti generování až na hodnotu 3,6 % a mezi detekce 0,2 ng l<sup>-1</sup>.

UV-PVG Ru s detekcí ICP-MS bylo poprvé popsáno na konci roku 2021 Musilem a kol. Jako reakční médium byla použita mravenčí kyselina o koncentraci 8 mol l<sup>-1</sup>, ale bez přídavku modifikátoru byla účinnost UV-PVG velmi nízká. Během testování vlivu různých přechodných kovů na účinnost byl zjištěn významný synergický účinek Co(II) a Cd(II) jako modifikátorů, kdy použití 10 mg l<sup>-1</sup> Co(II) a 25 mg l<sup>-1</sup> Cd(II) vedlo ke zvýšení účinnosti UV-PVG Ru až 3200krát na hodnotu přibližně 30 %. Mez detekce byla určena za optimálních podmínek na 20 pg l<sup>-1</sup> a autoři předpokládali, že vygenerovanou těžkou specií Ru byl pentakarbonyl ruthenia [80]. Na tuto práci vzápětí navázali Yang a kol. [91], kteří simultánně optimalizovali UV-PVG Ru a Os z prostředí kyseliny mravenčí a jako optimální zvolili 30 % (v/v) kyselinu mravenčí s přídavkem 50 mg l<sup>-1</sup> Co(II) a 20 mg l<sup>-1</sup> Cd(II). Dosažená mez detekce pro Ru však byla o poznání vyšší (5 ng l<sup>-1</sup>) než v případě práce Musila a kol. [80].

Možnost UV-PVG iridia byla poprvé zkoumána v rámci víceprvkové studie zaměřené mimo jiné také na Au, Pd, Pt a Rh ve spojení s ICP-MS. V této práci byl zjištěn významný pozitivní vliv Cu(II) iontů na účinnost generování Ir a Rh. Za optimálních podmínek reakčního media (20 % mravenčí kyselina v přítomnosti Cu(II)) iontů byla určena mez detekce pro Ir na



0,02  $\mu\text{g l}^{-1}$  [65].

### **3.7 Konstrukce reaktoru pro UV-PVG a experimentální uspořádání**

Podle experimentálního uspořádání můžeme generování těkavých specií rozdělit na dávkové nebo průtokové. Základem aparatury je UV-fotoreaktor, který se pro obě uspořádání zásadně liší. Jednotlivá uspořádání budou podrobněji popsána v dalších kapitolách.

#### **3.7.1 Dávkové uspořádání**

Tento typ uspořádání se v literatuře objevuje u UV-PVG méně často. UV-fotoreaktor je tvořen reakčními nádobami z křemene nebo ze skla, do kterých je zdroj UV záření buď umístěn přímo, anebo je obsah nádoby ozařován pomocí vně umístěného zdroje UV záření.

#### **3.7.2 Průtokové uspořádání**

Tento typ uspořádání systému se od toho dávkového liší tím, že kapalně reakční médium / roztok vzorku je díky peristaltickému čerpadlu transportován skrz reaktor, který je ozařován UV výbojkou. Do průtokového uspořádání zahrnujeme dva základní postupy generování, které jsou si v mnoha aspektech velice podobné. Jsou to průtoková injekční analýza (FIA) a kontinuální průtoková analýza (CFA), které se od sebe liší ve způsobu dávkování vzorku do UV-fotoreaktoru.

Základem průtokové injekční analýzy je kontinuální proud reakčního média, do kterého je dávkován pomocí dávkovacího ventilu roztok vzorku. Pro UV-fotochemické generování těkavých specií je jako reakční médium využíváno nízkomolekulárních organických kyselin, které jsou v UV-fotoreaktoru ozařovány společně se vzorkem. UV-fotoreaktor, ve kterém dochází k rozkladu kyselin a tvorbě těkavých specií, zde nahrazuje funkci redukčních činidel využívaných v klasickém chemickém generování těkavých specií. Reakční médium je spolu se vzniklými speciemi odváděno do separátoru fází. Plynná fáze je pak dále vedena do atomizátoru nebo iontového zdroje. Výsledkem měření v tomto uspořádání je pík, u kterého je vyhodnocována jeho výška nebo plocha píku.

V kontinuální průtokové analýze není vzorek dávkován přes dávkovací ventil, ale průtok vzorku je v tomto uspořádání kontinuální. Tedy měření je prováděno pomocí střídavého zavádění vzorku a reakčního média. Při těchto měřeních je detekována výška signálu při ustálení vzorku.

### 3.8 Účinnost generování těkavých specií

U generování těkavých specií je obecně platné, že čím vyšší je účinnost generování těkavých specií stanovovaného analytu, neboli čím vyšší je podíl vygenerovaných těkavých specií transportovaných do atomizátoru, tím vyšší citlivostí disponuje metoda při zachování všech parametrů detekce. Z tohoto důvodu jsou u většiny vyvíjených metod zkoumány možnosti techniky generování těkavých specií přidáním různých modifikátorů, např. přechodných kovů nebo fotokatalyzátorů, které mají v mnoha případech zásadní vliv na celkovou účinnost generování [71]. Tato tematika byla s ohledem na prvky studované v této práci probírána v kapitolách 3.5 a 3.6.

Stanovení celkové účinnosti generování může být provedeno několika způsoby. Metoda stanovení účinnosti generování, která byla použita v této disertační práci a zároveň je podle našich zkušeností nejpřesnější, je založena na srovnání citlivosti měřené s UV-PVG ve spojení s ICP-MS s citlivostí ICP-MS se zmlžováním kapalného vzorku, obě měřené za shodných ionizačních podmínek v plazmatu. Za podmínek panujících v plazmatu můžeme předpokládat shodnou účinnost ionizace různých specií prvku zaváděných různými cestami.

Celková účinnost generování je spočítána jako součin faktoru vylepšení (poměr směrnic získaných s UV-PVG a se zmlžováním) a účinností zmlžování, podle rovnic (10) a (11).

$$F_{\text{enh}} = a_{\text{PVG}}/a_{\text{neb}} \quad (10),$$

kde  $F_{\text{enh}}$  je faktor vylepšení,  $a_{\text{PVG}}$  směrnice kalibrační přímky pro UV-PVG-ICP-MS,  $a_{\text{neb}}$  směrnice kalibrační přímky pro zmlžování. Celková účinnost fotochemického generování se pak získá vynásobením faktoru vylepšení experimentálně zjištěnou hodnotou účinnosti zmlžování podle rovnice (11).

$$\varepsilon_{\text{PVG}} = F_{\text{enh}} \cdot \varepsilon_{\text{neb}} \quad (11),$$

kde  $\varepsilon_{\text{PVG}}$  je celková účinnost fotochemického generování a  $\varepsilon_{\text{neb}}$  účinnost zmlžování.

### 3.9 Detekce těkavých specií pomocí atomové spektrometrie

Jak již bylo napsáno na začátku této kapitoly, technika generování těkavých specií (VG) může být v principu spojena s libovolnou atomově spektrometrickou technikou umožňující detekci analytu v plynné fázi. Mezi tyto techniky patří AAS, AFS, ICP-MS nebo ICP-OES. Mezi nejpoužívanější techniky atomové absorpční spektrometrie v kombinaci s VG patří

především atomizace v křemenném atomizátoru (QFAAS), zavádění vzorku do grafitového atomizátoru a jeho in situ záchyt (ETAAS), nebo atomizace v miniaturním difúzním plamenu (MDF). V případě využití techniky AFS se většinou jedná o zavedení těkavé specie do MDF. U technik ICP-OES a ICP-MS může být zaváděna plynná fáze do zmlžovače, do mlžné komory či přímo do plazmového hořáku ICP.

### **3.10 Speciační analýza**

Jako chemické specie se označují různé chemické formy prvku, které se liší oxidačním a elektronovým stavem, izotopovým složením nebo vazbou s různými substituenty a vykazující tudíž různé vlastnosti a účinky. Nedostatek přesných informací o speciaci konkrétního analytu je pro pochopení biogeochemických cyklů stopových prvků v životním prostředí velmi omezující. S ohledem na to se speciační analýza stala jednou z nejrychleji se rozvíjejících oblastí analytické chemie v posledních dvou desetiletích. "Speciační analýza" je definována podle IUPAC jako „analytická činnost spočívající ve zjišťování a/nebo měření množství jedné nebo více jednotlivých chemických specií daného analytu ve vzorku“. Hraje jedinečnou roli ve studiích biogeochemických cyklů sloučenin, stanovení toxicity a ekotoxicity vybraných prvků, kontrole kvality potravinářských výrobků, kontrole léčiv a farmaceutických výrobků, zkoumání expozice na pracovišti a klinické analýze [92]. Obecně jsou pro speciační analýzu stopových prvků nezbytné dvě komplementární techniky, tj. separace a detekce.

První z nich poskytuje účinné a spolehlivé oddělení jednotlivých specií analytu (prvku) a druhá poskytuje odpovídající detekci a kvantifikaci. Pokrok v analytických přístrojích a metodologii nám umožňuje identifikovat a stanovovat koncentrace prvků prezentované v konkrétním systému. Zejména spojení chromatografických technik, jako je plynová chromatografie (GC) a vysoce účinná kapalinová chromatografie (HPLC), s vysoce citlivým a selektivním detektorem, jako je hmotnostní spektrometrie (MS) nebo atomová spektrometrie včetně AFS, AAS nebo atomové emisní spektrometrie (AES), bylo široce využíváno pro speciační analýzu stopových prvků. Tato disertační práce se ve své první části zabývá jednoduchou „nechromatografickou“ speciační analýzou těkavých specií telluru, která byla provedena pomocí selektivního UV-PVG.

#### **3.10.1 Selektivní generování těkavých specií**

Selektivní generování těkavých specií využívá rozdílů redukčního potenciálu mezi různými druhy specií. Redukční potenciál může být ovlivněn koncentrací redukčních činidel, pH prostředím, jakož i přítomností katalyzátorů nebo chelatačních činidel. Selektivní redukce

prvku na těkavou specii obecně souvisí s využitím redukčních činidel v CVG, kdy během redukce dochází k produkci těkavých derivátů jen z některých specií [93, 94]. Selektivní redukce tak může být levnou alternativou techniky HPLC-MS, je-li cílem stanovit koncentraci jedné nebo dvou specií, které jsou např. výrazně toxičtější než ostatní běžné specie prvku. Příkladem může být stanovení As, jehož anorganické formy jsou řádově toxičtější než organické specie [93, 95, 96].

Selektivní redukce může naopak představovat problém, je-li cílem stanovit celkovou koncentraci prvku. Je třeba zdůraznit, že některé organické sloučeniny Se a Hg nejsou snadno redukovány  $\text{BH}_4^-$ , který je nejčastěji používaným redukčním činidlem při CVG.

V technice UV-PVG nebylo selektivního způsobu redukce pro speciální analýzu využíváno až tak často a vesměs se jedná o práce zaměřené na speciální analýzu rtuti a selenu [97]. Příkladem může být např. speciální analýza Se, která je založená na selektivním UV-PVG ze Se(IV) z prostředí LMWOA při nízké teplotě UV-fotoreaktoru, zatímco těkavé specie z jak Se(IV), tak Se(VI) jsou generovány po přidavku nano-TiO<sub>2</sub> jako fotokatalyzátoru při zvýšené teplotě [98]. Druhým příkladem může být práce Vieira et al. [99], kteří stanovovali Hg a MeHg v biologických vzorcích. Celkový obsah Hg byl měřen poté, co byly organické tkáně extrahovány buď mravenčí kyselinou nebo hydroxidem tetramethylamonným (TMAH), a roztok kyselin pak dále vystaven UV záření, během kterého byla MeHg selektivně kvantifikována přidáním 10 % octové kyseliny do roztoku TMAH.

### **3.11 Interference ve fotochemickém generování těkavých specií**

Mezi velké výhody, které technika UV-PVG přináší je odolnost vůči interferencím ve srovnání s klasickými CVG technikami. Nezměněná účinnost generování byla publikována pro Se(IV) při až 100krát vyšší koncentraci Cu(II), Co(II) a Ni(II) ve vzorku, než je obvykle u CVG tolerováno [100]. Nicméně po dalším desetiletí studia je nyní známo, že se vyskytuje nová sada relativně závažných interferencí ve spojení s UV-PVG, která se v CVG nevyskytují. Za zmínku stojí dva typy interferencí. V souladu s redukčním radikálovým mechanismem UV-PVG vzniká řada interferencí kvůli přítomnosti iontů přechodných kovů, zejména Cu, Fe, Ni a Co, které mohou vést ke snížení nebo zvýšení signálu. Ačkoli jejich specifický mechanismus účinku zůstává v této době neznámý, pozitivní dopad přechodných kovů může vyplývat z jejich možné souběžné role jako modifikátorů pro zrychlenou fotooxidaci karboxylových kyselin, jak bylo uvedeno dříve, např. Fe(III) zvyšuje za určitých podmínek rychlost oxidace v prostředí mravenčí kyseliny (100krát), než se tomu děje v prostředí octové kyseliny [101]. Na druhé

straně mohou vzniknout potlačující interference, protože ionty přechodných kovů slouží jako jednoduché oxidanty, potenciálně inhibující redukci analytu pohlcením potřebných redukčních radikálů [102].

Na rozdíl od CVG dochází při UV-PVG k významným interferencím běžných oxidačních činidel včetně rozpuštěných forem kyslíku, chloridů, dusičnanů a dusitanů. Jejich účinky se typicky projevují už při nízkých koncentracích ( $\text{mmol l}^{-1}$ ) a jsou převážně supresivní [99, 100]. Rozpuštěný kyslík spolu s  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  a  $\text{Cl}^-$  jsou všeobecně známé jako inhibitory radikálových reakcí díky své afinitě k  $e_{(\text{aq})}^-$  a  $\text{H}^*$  a  $\text{R}^*$  [103, 104].

Dusičnan tvoří významný podíl v mnoha vzorcích připravených pro instrumentální analýzu, protože je často odvozen od dusičné kyseliny používané k rozpouštění vzorků nebo slouží jako konzervační látka pro obsah stopových prvků v roztocích. PVG tedy vyžaduje odlišný přístup k přípravě vzorků a standardů, aby se interferenci dusičnanů předešlo. Přirozená "kontaminace" vodných vzorků životního prostředí v podobě  $\text{NO}_3^-$  pravděpodobně nebude v tomto ohledu představovat velký problém, protože koncentrace jsou typicky v rozmezí  $\mu\text{mol l}^{-1}$ , tedy přibližně o 2 řády nižším [66].

## 4. Experimentální část

### 4.1 Chemikálie

Deionizovaná voda připravená zařízením Ultrapur ( $<0.2 \mu\text{S cm}^{-1}$ , Watrex, USA) byla použita pro přípravu všech analyzovaných roztoků. Pracovní roztoky Te(IV) a Te(VI) byly připraveny ředěním ze standardního roztoku Te(IV) o koncentraci  $1000 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$  ve 20 % (v/v) HCl (Analytika, Praha) a standardního roztoku  $1000 \text{ mg l}^{-1}$  Te(VI) (BDH, Velká Británie) ve vodě. Pracovní roztoky Re, Ru a Ir byly připraveny ředěním standardních roztoků o koncentraci  $1000 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$  (Sigma-Aldrich, USA).

Pro přípravu reakčního média byla použita octová kyselina (Ph.EUR.,  $\geq 99,5 \%$ , Sigma-Aldrich, USA), propionová kyselina (p.a.,  $\geq 99,5 \%$ , Fluka, Německo) a mravenčí kyselina (Ph.EUR.,  $\geq 98 \%$ , Merck, Německo) či mravenčan sodný (p.a., Merck, Německo).

Pro interferenční studie byly použity kyseliny  $\text{HNO}_3$  (p.p., 65 %, Honeywell, USA), HCl (p.a., 37 %, Merck, Německo) a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (p.a., 98 %, Lach-Ner, Česká republika) a jejich soli  $\text{NaNO}_3$  (99.99 Suprapur®, Merck, Německo), NaCl (p.a., Lachema, Česká republika) a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  (p.a., Merck, Německo).

Pracovní roztoky použité pro studii potenciálních modifikátorů byly připraveny z následujících chemikálií: octan kobaltnatý tetrahydrát (p.a., Lach-Ner, Česká republika), octan kademnatý tetrahydrát (p.a., Lach-Ner, Česká republika), octan měďnatý monohydrát (p.a., Merck, Německo), octan železnatý ( $\geq 99,99 \%$ , Sigma-Aldrich, USA), octan manganatý tetrahydrát (p.a., Sigma-Aldrich, USA), octan nikelnatý tetrahydrát (p.a., Sigma-Aldrich, USA), wolframan sodný dihydrát (p.a., Merck, Německo).

Pro předredukci Te(VI) na Te(IV) byla použita HCl (p.a., 37 %, Sigma-Aldrich, USA). Jako nosný plyn byl během experimentů použit argon (99,996 %, SIAD, ČR). Dále byl použit vodík (99,95 %, SIAD, ČR), kyslík (99,998 %, SIAD, ČR) a oxid uhelnatý (99,90 %, SIAD, ČR). Jako interní standard pro korekci pozadí s ICP-MS detekcí bylo použito rhodium ( $1000 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ , Sigma-Aldrich, USA).

### 4.2 Certifikované referenční materiály

K ověření správnosti zoptimalizovaných metod pro stanovení telluru v první části výzkumné práce byly použity tři certifikované referenční materiály (CRM) - NIST SRM 1643f (sladká voda), CASS-5 a NASS-7 (mořská voda).

### **4.3 Stanovení reálných vzorků**

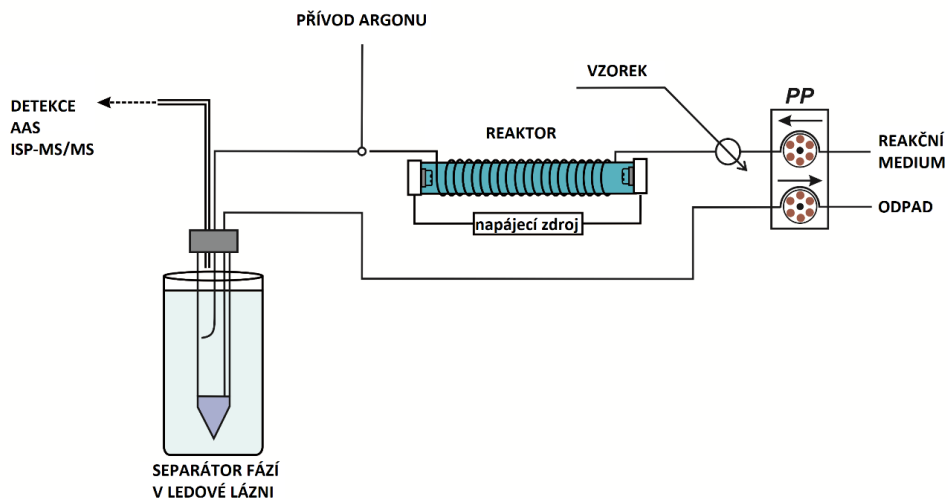
Kromě tří certifikovaných referenčních materiálů (CRM) byly použity čtyři vzorky vod pro ověření výtěžnosti Te(IV) a celkového obsahu Te. Vzorek studniční vody byl odebrán z místní studny, která se stále používá jako zdroj pitné vody. Tři vzorky kontaminované vody byly odebrány z průzkumných vrtů v blízkosti skládky kalů poblíž chemické továrny nedaleko Břeclavi v České republice (kontaminovaná voda I–III). Tyto vzorky byly přefiltrovány přes 0,45  $\mu\text{m}$  teflonový stříkačkový filtr. Celkový obsah Te byl stanoven pomocí konvenční techniky zmlžování s ICP-MS/MS (vzorky připravené ve 2 %  $\text{HNO}_3$ ), zatímco technika UV-PVG ve spojení s ICP-MS/MS byla použita pro speciální analýzu Te. Vzorky vody pro stanovení Te(IV) byly připraveny takto: ke 21 ml vzorku vody bylo přidáno takové množství složek reakčního média obohaceného o modifikátory, aby koncentrace v celkovém objemu 40 ml byla 5,0  $\text{mol l}^{-1}$  octové a 3,5  $\text{mol l}^{-1}$  mravenčí kyselině s přídavkem 250  $\text{mg l}^{-1}$  Mn(II) a 15  $\text{mg l}^{-1}$  Fe(II). Pro výsledný objem 40 ml byla vialka doplněna vždy deionizovanou vodou a vzorek byl analyzován metodou UV-PVG ve spojení s ICP-MS/MS za použití techniky přídavku standardu.

### **4.4 Přístrojové vybavení a instrumentace použité pro generování a detekci těkavých specií**

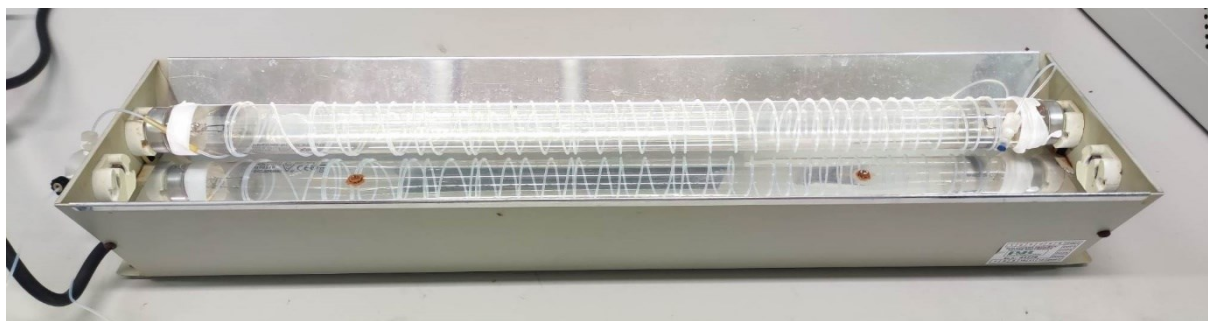
V této práci bylo využito různého uspořádání generátoru a instrumentace pro detekci těkavých specií, a proto jsou v této části pro lepší srozumitelnost rozebrána jednotlivá uspořádání odděleně. První část referuje o instrumentaci pro UV-PVG telluru s obvyklým zapojením nosného plynu Ar za UV-fotoreaktor. Druhá část popisuje experimentální uspořádání a instrumentaci UV-PVG telluru s nekonvenčním zapojením nosného plynu Ar, jak za, tak i před UV-fotoreaktor. Třetí část je věnována experimentálnímu uspořádání pro UV-PVG rhenia, ruthenia a iridia.

#### **4.4.1 Instrumentace pro UV-PVG Te se standardním zaváděním nosného plynu za UV-fotoreaktor**

Experimentální zapojení generátoru 1 v uspořádání FIA použité pro UV-PVG Te se standardním zaváděním nosného plynu je znázorněno na obr. 4.1, zatímco použitý UV-fotoreaktor je zobrazen na obr. 4.2.



Obr. 4.1: Schéma generátoru 1 v průtokovém uspořádání FIA pro UV-PVG Te se standardním zaváděním nosného plynu



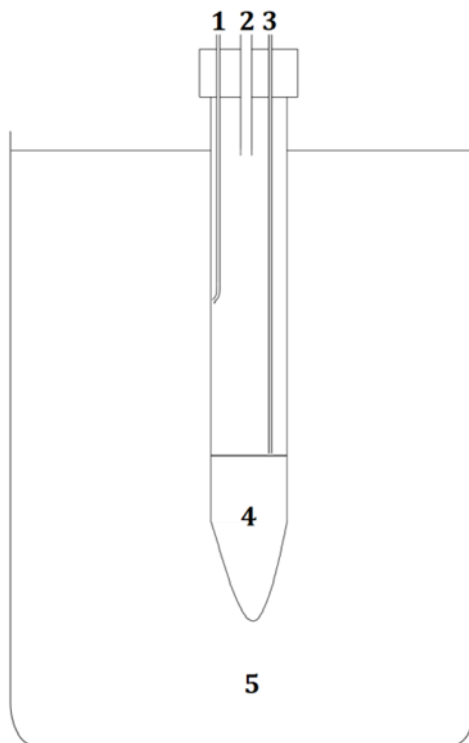
Obr. 4.2: Fotografie UV-fotoreaktoru tvořeného nízkotlakou Hg výbojkou ovinutou PTFE hadičkou

Použitý UV-fotoreaktor se skládal z nízkotlaké rtuťové výbojky trubicovitého typu, v jejímž emisním UV-spektru byla dominantní vlnová délka 254 nm (20 W; Ushio, Japonsko). Rozměry výbojky byly následující: 600 mm x 32 mm. Výbojka byla ovinuta PTFE hadičkou (0,8 mm i.d. x 1,58 mm) délky 480 cm. Součástí výbojky byl i napájecí zdroj (Upland, USA), jehož stěny byly pro efektivní využití UV záření opatřeny zrcadlovou odrazovou plochou.

Pomocí peristaltického čerpadla bylo do UV-fotoreaktoru přiváděno teflonovou hadičkou reakční médium. Šesticestným dávkovacím ventilem byl do proudu reakčního média nadávkován vzorek pomocí dávkovací smyčky o objemu 500  $\mu$ l a ten byl dále veden do UV-fotoreaktoru. Na výstupu z UV-fotoreaktoru byl pomocí T-spojky přidáván nosný plyn argon, který přiváděl směs do separátoru fází, kde docházelo k uvolnění vygenerované těkavé specie z kapalně fáze do plynné. Použitý separátor fází byl vyrobený z 15ml polypropylenové centrifugační zkumavky. Zkumavka byla zadělána pevným víkem, které obsahovalo septum, a v obou těchto částech byly zhotoveny 3 otvory pro přívod těkavých specií a kapalně fáze, pro

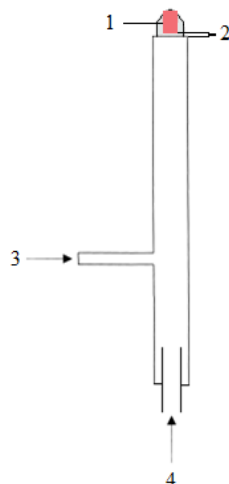


odvod plynné fáze a těkavých specií do atomizátoru a pro hadičku vedoucí kapalnou fází do odpadu. Separátor fází byl ponořen do lázně voda/led, aby se omezil transport kapiček a par organických kyselin z reakčního média do detektoru. Schéma tohoto typu separátoru fází je na obr. 4.3.



Obr 4.3: Schéma separátoru fází, 1 – přívod kapalné fáze s nosným plynem a těkavou specií; 2 – vývod plynné fáze s těkavými speciemi do atomizátoru; 3 – odpad; 4 – kapalná fáze; 5 – chladičí lázeň

Plynná fáze ze separátoru fází byla unášena proudem nosného plynu teflonovou hadičkou (2 mm i.d.) do detektoru. Pro optimalizaci parametrů UV-PVG telluru byl jako detektor použit atomový absorpční spektrometr se zdrojem spojitého záření a vysokým rozlišením ContraAA 300 (Analytik Jena AG, Německo). Detekce byla provedena při vlnové délce 214,281 nm. Jako atomizátor byl použit miniaturní difúzní plamen (MDF) vlastní konstrukce (obr. 4.4), který se skládal z vertikální křemenné trubice s i.d. 6 mm a bočním vstupem pro argon přivádějící těkavé specie. Na spodním konci vertikální trubice byl vstup pro  $H_2$  (100 ml  $min^{-1}$ ), který sloužil pro plamen jako palivo. MDF byl při měření umístěn tak, aby střed optického paprsku ze zdroje záření procházel vertikální osou křemenné trubice a spodní okraj paprsku byl nastaven těsně nad jejím okrajem (pozorovací výška tedy činila 0 mm).



Obr. 4.4 –Schéma miniaturního difúzního plamene (MDF), 1 – plamen; 2 – pozorovací výška; 3 – přívod nosného plynu s těkavými speciemi; 4 – přívod vodíku. Převzato z diplomové práce J. Vyhnánovského [105].

Pro určení základních analytických charakteristik stanovení telluru, analýzu reálných vzorků a speciální analýzu byl použit hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem a trojitým kvadrupólem ICP-MS/MS (Agilent 8900 ICP-MS/MS; Agilent Technologies Inc., USA). Systém pro UV-PVG byl připojen k přístroji ICP-MS/MS v místě vstupu tzv. „makeup“ plynu (Ar) do mlžné komory dle Scotta [71, 74, 93, 106]. K dosažení robustnějších podmínek a větší stability plazmatu byla souběžně do mlžné komory zmlžována zmlžovačem MicroMist 2% (m/v) HNO<sub>3</sub> (nosič), do které byl před vstupem přimícháván vnitřní standard obsahující 40 μg l<sup>-1</sup> Rh v 1% HNO<sub>3</sub>. Kanál pro nosič (2 % HNO<sub>3</sub>) byl opatřen dávkovacím ventilem (objem dávkovací smyčky činil 500 μl, stejně jako pro UV-PVG) a používal se výhradně pro stanovení účinnosti UV-PVG. S výjimkou počátečních experimentů, které byly provedeny v modu bez reakčního/kolizního plynu nebo v héliovém modu, byla všechna měření provedena s kyslíkem jako reakčním plynem v kolizní cele. Izotop <sup>128</sup>Te byl tedy měřen v modu hmotnostního posunu (+16 *m/z*) jako <sup>128</sup>Te<sup>16</sup>O<sup>+</sup> na *m/z* = 144 a intenzita signálu vnitřního standardu rhodia byla zaznamenávána pomocí iontu <sup>103</sup>Rh<sup>16</sup>O<sup>+</sup> na *m/z* = 119. Záznam signálu, který měl tvar píku, byl zastaven po návratu na základní linii a jeho plocha byla následně manuálně určena integrací v programu MS Excel. Plocha píku byla korigována na případné změny v citlivosti s využitím průměrné intenzity vnitřního standardu zaznamenané v průběhu měřeného píku.

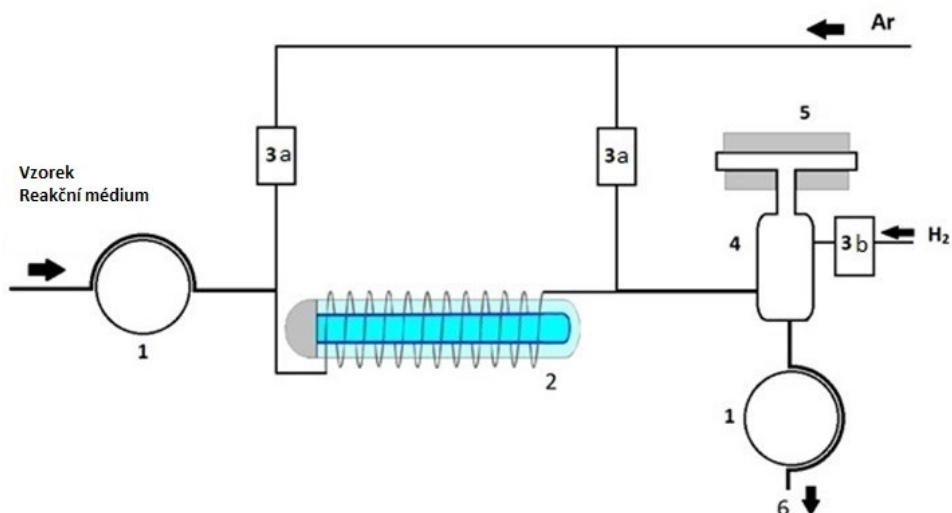
Optimální provozní podmínky pro režim FIA pomocí UV-PVG současně s využitím zmlžování roztoku nosiče a vnitřního standardu jsou uvedeny v tab. 4.1.

Tab. 4.1: Optimální nastavení ICP-MS/MS pro spojení s UV-PVG

	Te	Ir	Ru, Re a Ir
Výkon RF generátoru	1 550 W	1 550 W	1 550 W
Hloubka vzorkování	8 mm	8 mm	8 mm
Průtok ředícího Ar	0 ml min <sup>-1</sup>	0 ml min <sup>-1</sup>	0 ml min <sup>-1</sup>
Průtok Ar pro zmlžování	590 ml min <sup>-1</sup>	960 ml min <sup>-1</sup>	780 ml min <sup>-1</sup>
Průtok Ar pro UV-PVG	800 ml min <sup>-1</sup>	200 ml min <sup>-1</sup>	400 ml min <sup>-1</sup>
Průtoková rychlost reagentů zmlžovaných do ICP-MS/MS	(≈0,31 ml min <sup>-1</sup> nosič a 0,06 ml min <sup>-1</sup> IS)	(≈0,33 ml min <sup>-1</sup> nosič a 0,06 ml min <sup>-1</sup> IS)	(≈0,34 ml min <sup>-1</sup> nosič a 0,06 ml min <sup>-1</sup> IS)
Teplota mlžné komory	2 °C	2 °C	2 °C
Průtok plynu do kolizní/reakční cely	O <sub>2</sub> (45% ≈ 0,45 ml min <sup>-1</sup> )	Bez plynu nebo He (4,1 ml min <sup>-1</sup> )	He (4,1 ml min <sup>-1</sup> )
Měřicí mód	Časově rozlišená analýza	Časově rozlišená analýza	Časově rozlišená analýza
Typ měření	MS/MS	single quad	single quad
Měřené izotopy (vzorkovací čas)	<sup>103</sup> Rh → <sup>103</sup> Rh <sup>16</sup> O (0,05 s), <sup>128</sup> Te → <sup>128</sup> Te <sup>16</sup> O (0,1 s)	<sup>185</sup> Re (IS, 0,05 s), <sup>191</sup> Ir (0,1 s), <sup>193</sup> Ir (0,1 s)	<sup>72</sup> Ge (0,05 s), <sup>103</sup> Rh (0,05 s), <sup>101</sup> Ru (0,1 s), <sup>185</sup> Re (0,1 s), <sup>193</sup> Ir (0,1 s)

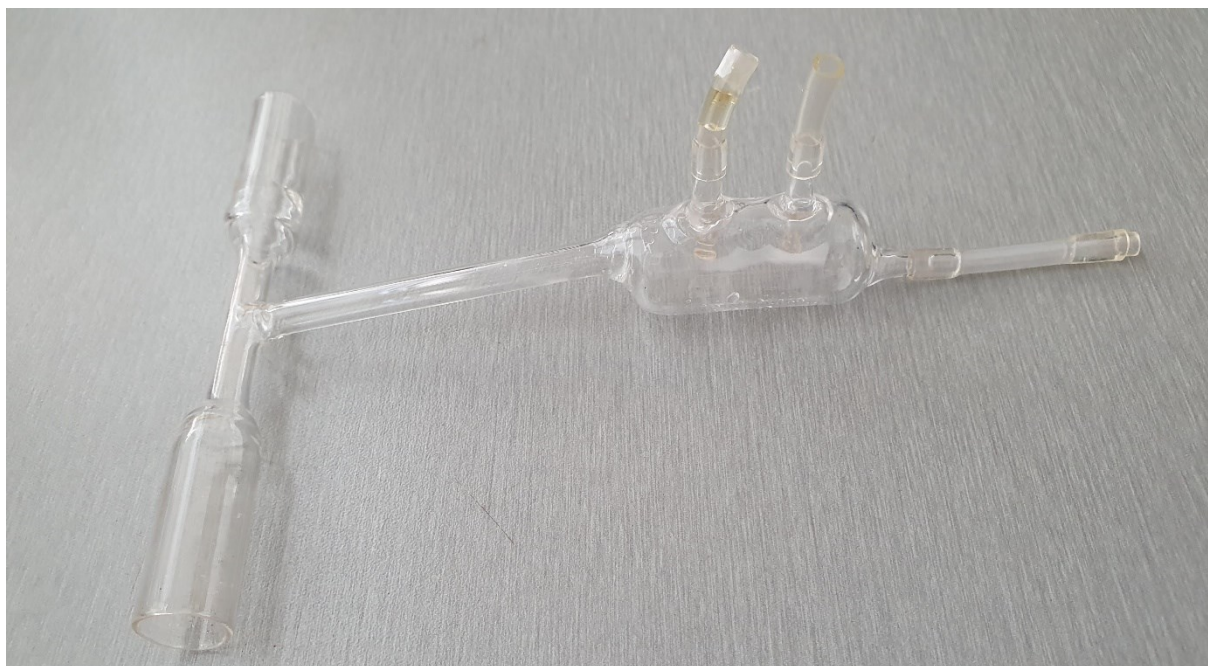
#### 4.4.2 Instrumentace pro UV-PVG Te s nekonvenčním zaváděním nosného plynu za, i před UV-fotoreaktor

Použitý generátor 2 pro UV-PVG telluru (obr. 4.5) byl v této části velmi podobný tomu popsanému v pododdílu 4.4.1, jelikož byl použit stejný UV-fotoreaktor (obr. 4.2). Odlišností v tomto experimentálním uspořádání bylo zavádění nosného plynu argonu, kdy přívod proudu nosného plynu Ar byl jak za UV-fotoreaktorem, tak také před ním.



Obr. 4.5: Schéma generátoru 2 v uspořádání CFA pro UV-PVG Te s kombinovaným separátorem fází a atomizátorem, čísla v diagramu představují peristaltické čerpadlo (1), UV-fotoreaktor, průtokoměry pro Ar (3a) a pro H<sub>2</sub> (3b), separátor fází (4), externě vyhřívaný křemenný atomizátor ve tvaru T (5) a vývod do odpadu (6)

Separátor fází byl vyroben z křemenného skla a byl pevně spojen s externě vyhřívaným křemenným atomizátorem (EHT). Toto spojení separátor fází-atomizátor bylo použito proto, aby byly minimalizovány transportní ztráty těkavých specií v plynné fázi. Vnitřní objem separátoru fází byl 7 ml (počítáno pouze tělo separátoru fází bez přívodního ramene k atomizátoru). Jak je znázorněno na obr 4.6, separátor fází byl také opatřen speciálním přívodem pro vodík (průtok kontrolovaný průtokoměrem), který podporoval atomizaci v EHT [107].



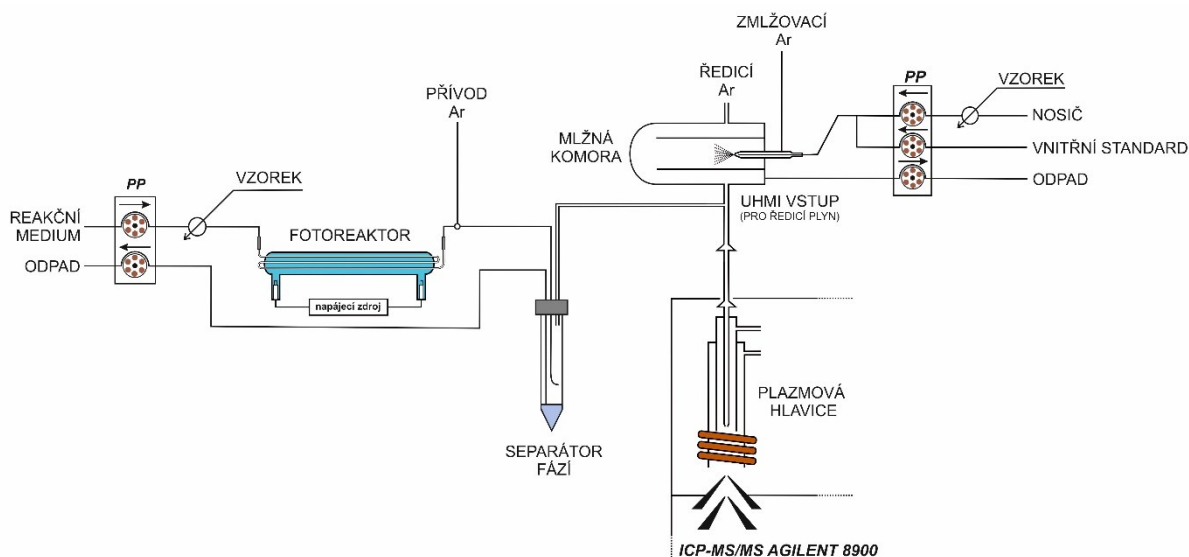
Obr. 4.6: křemenný atomizátor tvaru „T“ trubice kombinovaný se separátorem fází (délka atomizačního ramene 120 mm s i.d. 12 mm, uprostřed zúžená část délky 50 mm o i.d. 8 mm)

Optimalizace parametrů UV-PVG telluru s nekonvenčním zapojením nosného plynu Ar byly provedeny s detekcí pomocí atomového absorpčního spektrometru UNICAM 939 AA (Unicam, UK). Tellurová výbojka s dutou katodou (Heraeus, Německo) byla napájena proudem 12 mA. Detekce Te probíhala na analytické čáře 214,3 nm a nastavená šíře spektrálního intervalu byla vždy 0,5 nm. Pro stanovení základních analytických charakteristik pro stanovení telluru byl použit atomový absorpční spektrometr se zdrojem spojitého záření a vysokým rozlišením ContrAA 300 (Analytik Jena AG, Německo). Detekce byla provedena při vlnové délce 214,281 nm. Atomizace těkavých specií probíhala v obou případech v EHT, jehož přívodní rameno bylo přímo napojeno na separátor fází (obr. 4.6)

S výjimkou stanovení účinnosti UV-PVG byly všechny měření provedeny v režimu CFA. Slepý pokus byl do UV-fotoreaktoru veden opět pomocí peristaltického čerpadla. Po ustálení signálu byl slepý pokus vyměněn za vzorek/standard a výška signálu byla odečtena po ustálení. Následně byl vzorek/standard s určitou koncentrací Te(IV) opět vyměněn za slepý pokus. Nové měření bylo znovu spuštěno tehdy, když se signál vrátil na základní linii.

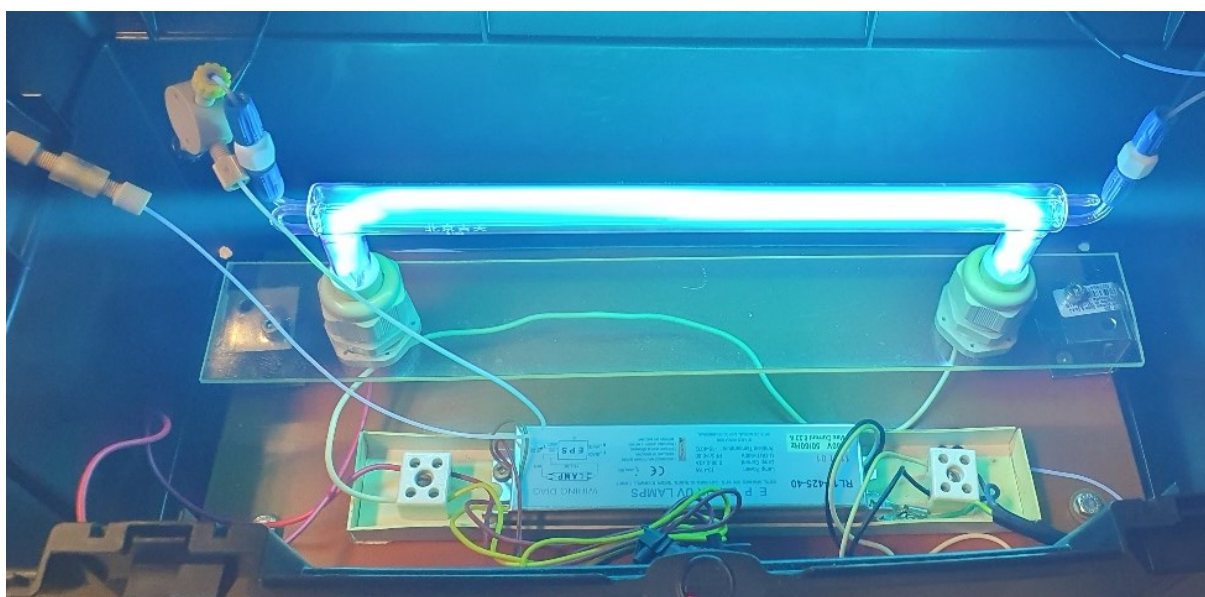
#### 4.4.3 Instrumentace pro UV-PVG těkavých specií Re, Ru a Ir

Pro UV-PVG Ir s použitím běžných koncentrací mravenčí kyseliny v reakčním médiu a pro UV-PVG Re, Ru a Ir z prostředí nízkých koncentrací mravenčí kyseliny byl použit generátor 3, jehož schéma je zobrazeno na obr. 4.7.



Obr. 4.7: Schéma generátoru 3 v průtokovém uspořádání (FIA) pro UV-PVG Re, Ru a Ir

Jako UV-fotoreaktor byla použita speciální nízkotlaká rtuťová výbojka o výkonu 19 W s vnitřním reakčním kanálkem vyrobeným z křemenného skla, který procházel oblastí výboje (Beijing Titan Instruments Co., Ltd. Čína). Výhoda tohoto UV-fotoreaktoru spočívá zejména v tom, že jsou vzorek a reakční médium ozařovány podstatně účinněji a že lze na vzorek působit kromě vlnové délky 254 nm také vlnovou délkou 185 nm, která je v UV-fotoreaktorech tvořených ovinutou PTFE hadičkou výrazně pohlcena. Objem vnitřního kanálu, který byl ozařován, byl přibližně 0,72 ml. Fotografie výbojky je zobrazena na obr. 4.8.



Obr. 4.8: Vysokoučinný UV-fotoreaktor s vnitřním reakčním kanálkem

Pomocí peristaltického čerpadla bylo do UV-fotoreaktoru přiváděno teflonovou hadičkou reakční médium. Šesticestným dávkovacím ventilem byl do proudu reakčního média nadávkován vzorek pomocí dávkovací smyčky o objemu 500  $\mu\text{l}$  a ten byl dále veden do UV-fotoreaktoru. Na výstupu z fotoreaktoru byl pomocí T-spojky přidáván nosný plyn argon, který přiváděl směs do separátoru fází, v kterém docházelo k oddělení vygenerované těkavé specíe z kapalně fáze do plynné.

Použitý separátor fází (15 ml) byl stejný jako ten, který byl popsán v pododdílu 4.4.1. Výstup ze separátoru fází byl připojen k přístroji ICP-MS/MS v místě vstupu ředícího plynu, tzv. UHMI port z anglického „ultra high matrix introduction“ [71, 74, 93, 106]. K dosažení robustnějších podmínek a větší stability plazmatu byla do mlžné komory zmlžována 2 %  $\text{HNO}_3$  (nosič), do které byl před vstupem přimícháván vnitřní standard osahující 10  $\mu\text{g l}^{-1}$  Rh (pro simultánní UV-PVG Ru, Re a Ir) či 10  $\mu\text{g l}^{-1}$  Re (pro UV-PVG Ir).

Všechna měření byla provedena pomocí hmotnostního spektrometru s indukčně vázaným plazmatem a trojitým kvadrupólem ICP-MS/MS (Agilent 8900 ICP-MS/MS; Agilent Technologies Inc., USA) v módu s He jako kolizním plynem. Jak uvádí tab. 4.1, měřenými izotopy byly  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{185}\text{Re}$ ,  $^{191}\text{Ir}$  a  $^{193}\text{Ir}$  a  $^{72}\text{Ge}$ ,  $^{103}\text{Rh}$  nebo  $^{185}\text{Re}$  jako vnitřní standardy.

Všechna měření byla provedena v režimu FIA. Vzorek standardu připravený v reakčním médiu, případně obohacený o vybrané modifikátory, byl ručně nadávkován do proudu reakčního média. Záznam signálu (tvaru píku) byl zastaven po návratu na základní linii a následně manuálně integrován v programu MS Excel. Plocha píku byla korigována na případné změny v citlivosti s využitím průměrné intenzity vnitřního standardu zaznamenané v průběhu měřeného píku.

Optimální provozní podmínky pro režim FIA pomocí UV-PVG současně s využitím zmlžování roztoku kapalného standardu a vnitřního standardu jsou uvedeny v tab. 4.1.

#### 4.4.4 Další používané přístrojové vybavení

-Peristaltické čerpadlo: osmikanálová peristaltická pumpa Masterflex L/S (Cole-Parmer, USA)

-Hadičky pro kapaliny: teflon 0,5–1 mm i.d. (Vici Jour Research, Švýcarsko)

teflon 1 mm i.d., 1,59 mm o.d. (Vici Jour Research, Švýcarsko)

teflon 2,4 mm i.d. (Vici Jour Research, Švýcarsko)

0,89 mm i.d., tygon (Ismatec, Německo)

1,30 mm i.d., tygon (Ismatec, Německo)

-Dávkovací ventil: šesticestný (V-451, IDEX Health and Science, USA)

-Průtokoměry (Cole-Parmer, USA) sloužící k přesné regulaci průtoku nosného a reakčního plynu (rozmezí 0–50, 0–100 a 0–1000 ml min<sup>-1</sup>)

-Elektrická pírka pro ohřev křemenného atomizátoru (RMI, Česká republika)

#### **4.5 Popis stanovení účinnosti generování**

Pro určení účinnosti UV-PVG byl ve všech čtyřech částech výzkumné práce použit hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem ICP-MS/MS (Agilent 8900 ICP-MS/MS; Agilent Technologies Inc., USA). Při stanovení účinnosti generování byly nejprve v režimu FIA proměřeny kalibrační závislosti s dávkováním standardů analyzovaných prvků do systému UV-PVG a poté do systému pro zmlžování standardu pro ICP-MS/MS (viz. obr. 4.7). Dávkovací smyčka o objemu 0,5 ml byla použita pro oba způsoby dávkování standardu. V případě dávkování do systému pro zmlžování byl systém pro UV-PVG ponechán v chodu a UV-fotoreaktorem procházelo pouze příslušné reakční médium. Stejně tak při dávkování standardů pro UV-PVG byla souběžně do mlžné komory zmlžován nosič s vnitřním standardem. Na základě porovnání citlivostí získaných při použití zavedení analytu v režimu FIA s UV-PVG a FIA s pneumatickým zmlžováním, obojí současně spojené s ICP-MS/MS, byl určen tzv. faktor vylepšení.

Pro stanovení účinnosti UV-PVG bylo třeba zjistit hodnotu účinnosti zmlžování, která byla v této práci stanovena upravenou metodou sběru odpadu [71, 74, 75, 108]. Tato metoda je založena na průběžném sledování úbytku hmotnosti zmlžovaného roztoku. Za identických experimentálních podmínek, při kterých bylo prováděno UV-PVG, byl sledován hmotnostní úbytek roztoku 2 % HNO<sub>3</sub> umístěné ve vialce na analytických vahách. Z vialky byl roztok kontinuálně odsáván pomocí hadiček pro nosič a vnitřní standard. Do vialky byla umístěna také hadička přivádějící odpad z mlžné komory, který odpovídá (majoritní) frakci, která nebyla transportována ve formě aerosolu do plazmatu. Po ustálení (cca 15 min) byla v intervalu každých 5 min odečítána aktuální hmotnost vialky s roztokem. Po nejméně 90 min byla ze získaných hodnot sestavena závislost hmotnosti na čase a byly změřeny průtoky kapalin hadiček pro nosič a vnitřní standard. Z poměru směrnice vyjadřující časový úbytek hmotnosti ve vialce a celkového průtoku kapalin do zmlžovače byla stanovena účinnost zmlžování.

Celková účinnost UV-PVG pak byla stanovena jako součin faktoru vylepšení a účinností zmlžování.



V případě čtvrté práce na téma UV-PVG Re, Ru a Ir byly faktory vylepšení periodicky stanovovány a účinnosti UV-PVG odhadovány každý den srovnáním citlivostí měřením jednoho standardu prvků pomocí UV-PVG a pomocí zmlžování.

#### **4.6 Statistické vyhodnocení výsledků**

Pro měření v režimu FIA byla pro vyhodnocení závislostí používána plocha píků. V případě měření v režimu CFA to byla výška signálu (absorbance). Hodnoty výšek píků vykazovaly podobné trendy jako s použitím ploch signálu. Z naměřených dat byl vyhodnocen aritmetický průměr  $\bar{x}$ . Preciznost výsledků byla dána směrodatnou odchylkou (SD). Výsledky v práci jsou uváděny jako  $\bar{x} \pm SD$ .

## 5. Výsledky a diskuze

V této části disertační práce budou postupně okomentovány jednotlivé části práce, které prezentují výsledky získané při řešení zadaného tématu této disertační práce a které jsou z větší části shrnuty ve třech publikovaných člancích. První část je věnována optimalizaci UV-PVG telluru s obvyklým zapojením nosného plynu Ar za UV-fotoreaktor a vývoji metody speciální analýzy telluru (publikovaná práce v příloze 1). Druhá část se zabývá taktéž UV-PVG telluru s nekonvenčním zapojením nosného plynu Ar jak za, tak i před UV-fotoreaktor, a souvisejícími mechanistickými aspekty (příloha 2). Třetí část je věnována optimalizaci UV-PVG ve spojení s ICP-MS pro citlivé stanovení iridia (příloha 3), kde byla hlavní pozornost zaměřena na experimenty, které mají úzký vztah k doposud nepublikovaným výsledkům popsáním v čtvrté části. Ty se týkají UV-PVG rhenia, ruthenia a iridia z prostředí velmi nízkých koncentrací mravenčí kyseliny.

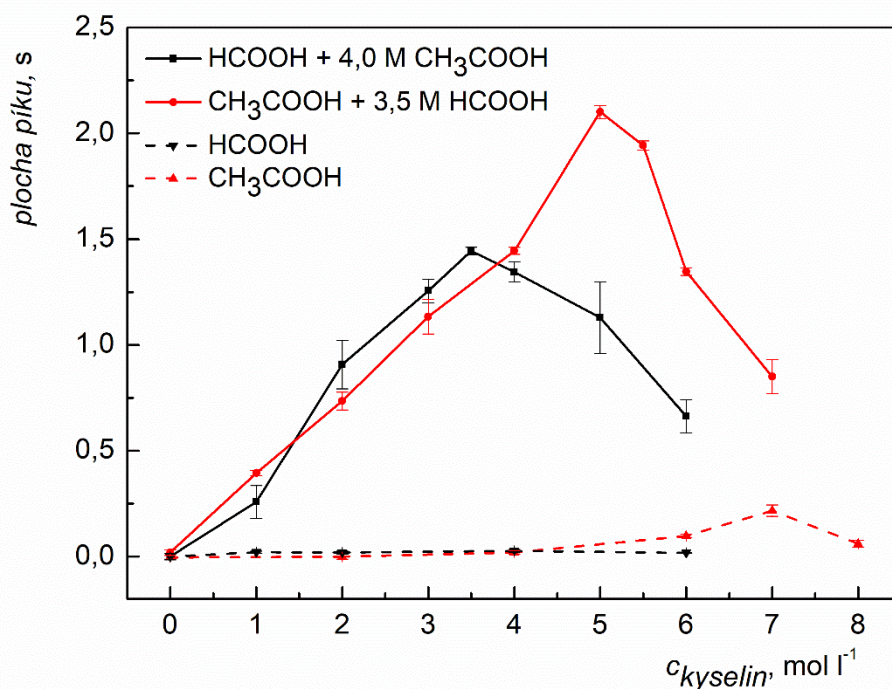
### 5.1 UV-PVG telluru s obvyklým zapojením nosného plynu Ar a speciální analýza telluru

Pro optimalizaci podmínek UV-PVG Te(IV) s obvyklým zapojením nosného plynu za UV-fotoreaktor byla nejprve pro detekci použita AAS se zdrojem spojitého záření a vysokým rozlišením (HR-CS-AAS) a atomizací těkavých specií v miniaturním difúzním plamenu (MDF). Po optimalizaci podmínek UV-PVG byla věnována pozornost studiu interferencí od anorganických kyselin a jejich solí a následně byl generátor spojen s ICP-MS/MS pro získání co nejlepších analytických charakteristik a pro stanovení celkové účinnosti generování. Na závěr této části byly testovány možnosti jednoduché speciální analýzy telluru s využitím selektivního UV-PVG s předredukcí a metoda byla validována měřením reálných vzorků a CRM.

#### 5.1.1 Optimalizace podmínek pro UV-PVG Te(IV)

Jednotlivými optimalizovanými parametry UV-PVG Te(IV) byly: chemické složení a průtoková rychlost (doba ozařování) reakčního média a přídavek vybraných reakčních modifikátorů (přechodných kovů). Prvním studovaným parametrem bylo složení reakčního média s použitím nízkomolekulárních organických kyselin. Z obr. 5.1 je zřejmé, že nebylo dosaženo žádné odezvy při použití pouze mravenčí kyseliny v reakčním médiu v rozsahu koncentrací 0–6 mol l<sup>-1</sup> a pouze zanedbatelné odezvy s pouze octovou kyselinou v rozsahu 6–8 mol l<sup>-1</sup>. Účinné UV-PVG je možné pouze při použití kombinace octové kyseliny a mravenčí kyseliny při určitých koncentracích. Optimální složení reakčního média bylo vyhodnoceno při

průtokové rychlosti  $4,0 \text{ ml min}^{-1}$  (tato průtoková rychlost odpovídá době ozařování přibližně 36 s) poskytující nejvyšší signál. Optimální je tedy kombinace  $5,0 \text{ mol l}^{-1}$  octové kyseliny a  $3,5 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny. Vyšší koncentrace obou kyselin vedly ke značnému poklesu signálu. Pravděpodobným důvodem může být snížení penetrační hloubky UV záření kvůli vyšší absorpci reakčního média. Důležitost použití kombinace právě těchto dvou kyselin v reakčním médiu pro UV-PVG poukázala již řada autorů [77, 88, 89].



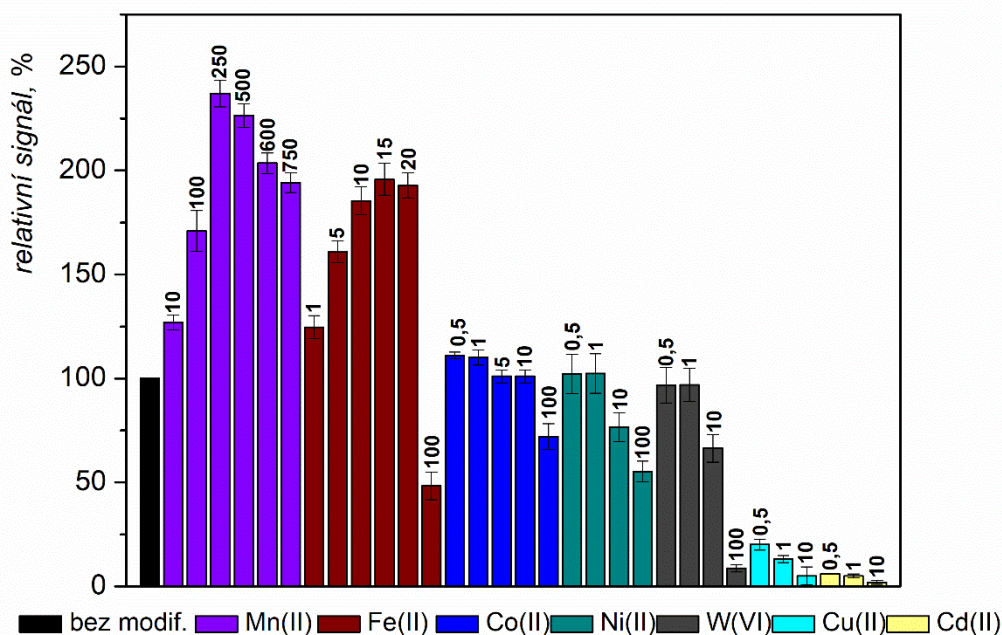
Obr. 5.1: Závislost velikosti plochy píku na složení reakčního média  
 Experimentální podmínky:  $1 \text{ mg l}^{-1}$  Te(IV); průtoková rychlost vzorku  $4,0 \text{ ml min}^{-1}$ , průtoková rychlost Ar  $250 \text{ ml min}^{-1}$ , průtoková rychlost  $\text{H}_2$   $100 \text{ ml min}^{-1}$

Vliv doby ozařování na velikost signálu byl zkoumán v rozsahu  $2\text{--}8 \text{ ml min}^{-1}$  při použití reakčního média o koncentraci  $5,0 \text{ mol l}^{-1}$  octové kyseliny a  $3,5 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny. V rozmezí  $4\text{--}7 \text{ ml min}^{-1}$  nebyla pozorována téměř žádná změna odezvy, jelikož se velikost signálu v tomto rozmezí pohybovala v rozmezí 90–100 % od nejvyšší naměřené hodnoty signálu získané při  $4,0 \text{ ml min}^{-1}$ . Pro další experimenty byla tedy ponechána průtoková rychlost vzorku  $4,0 \text{ ml min}^{-1}$ , aby nedocházelo k nadměrné spotřebě reakčního média.

Možnosti podstatného zvýšení celkové účinnosti generování byly studovány pomocí přísadků různých iontů kovů (modifikátorů) ke standardu  $0,5 \text{ mg l}^{-1}$  Te(IV) v reakčním médiu  $5,0 \text{ mol l}^{-1}$  octové kyseliny a  $3,5 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny (obr. 5.2). Výběr iontů kovů (Co(II), Fe(II), Cu(II), Ni(II) a Cd(II)) byl založen na dříve publikovaných studiích, ve kterých byl

pozorován pozitivní účinek těchto modifikátorů na celkovou účinnost UV-PVG Te(IV) [77, 89] a dalších analytů [79]. Kromě již zmíněných modifikátorů byly dále zkoumány i ionty Mn(II) a W(VI). Všechny modifikátory kromě W(VI), který byl přidán ve formě wolframanu sodného, byly přidány ve formě octanu příslušného kovu, aby se zabránilo přidavku jiných aniontů (především dusičnanů nebo chloridů), které mohou při stanovení telluru způsobit významné interference. Z obr. 5.2 je jasně patrné, že přidavek  $250 \text{ mg l}^{-1}$  Mn(II) a  $15 \text{ mg l}^{-1}$  Fe(II) vede v porovnání s ostatními ionty k největší odezvě, a to až přibližně 2,4krát a 2,0krát vyšším oproti signálu standardu, který neobsahuje žádný modifikátor. Na druhou stranu nebyl pozorován žádný pozitivní účinek přidaného Ni(II), W(VI) a Co(II), což je v rozporu s prací podle Zeng a kol. [77], kteří popsali zásadní zvýšení odezvy (13krát) již při koncentraci  $1 \text{ mg l}^{-1}$  Co(II). Zároveň přidavek Fe(II), který zvýšil celkovou účinnost v této práci téměř dvojnásobně, nebyl tak podstatný, jako tomu bylo ve studii He a kol. [89] (5–6krát). Tento rozdíl v dosažených výsledcích může být zapříčiněn použitím odlišného typu UV-fotoreaktoru, jelikož autoři použili křemenný vysokoúčinný průtokový UV-fotoreaktor umožňující působit na vzorek nikoliv pouze zářením vlnové délky 254 nm, ale také 185 nm.

Modifikátory Cd(II) a Cu(II) měly v naší práci negativní účinek na UV-PVG Te(IV) již při koncentracích od  $0,5 \text{ mg l}^{-1}$ . Tellur může v přítomnosti Cd(II) vlivem UV záření tvořit sloučeniny CdTe, resp. nanočástice CdTe, podobně jako je tomu u Se tvořící CdSe [109], což omezuje schopnost telluru generovat těkavé specie. Mechanismus vysoce negativního účinku Cu(II) není zcela znám, ale je analogický s výsledky pozorování He a kol. [89], kdy podle jejich úvah dochází během UV-PVG ke vzniku nábojově neutrální koloidní sloučeniny telluru a mědi. Podobně spekuloval i Zeng a kol. [77], že rušivý účinek Cu(II) může být způsoben rozkladem těkavé sloučeniny identifikované jako dimethyltellurid. Tyto interference se však podařilo eliminovat maskováním Cu(II) pomocí diethyldithiokarbamátu (DDTC).



Obr. 5.2: Vliv jednotlivých iontů kovů přidanych ke standardu Te(IV) na signál. Experimentální podmínky: 0,5 mg l<sup>-1</sup> Te(IV), 5,0 mol l<sup>-1</sup> octová kyselina a 3,5 mol l<sup>-1</sup> mravenčí kyselina, průtoková rychlost reakčního média 4,0 ml min<sup>-1</sup>, průtoková rychlost Ar 250 ml min<sup>-1</sup>, průtoková rychlost H<sub>2</sub> 100 ml min<sup>-1</sup>. Číselné hodnoty jednotlivých přidavků modifikátorů uvedených v grafu vyjadřují jejich koncentraci v jednotkách mg l<sup>-1</sup>.

Na základě pozitivního vlivu iontů Mn(II) a Fe(II) byla dále zkoumána kombinace těchto dvou modifikátorů přidáním různých koncentrací Fe(II) ke vzorku obsahující 250 mg l<sup>-1</sup> Mn(II) a v opačném případě přidávání různých koncentrací Mn(II) k 15 mg l<sup>-1</sup> Fe(II). Bylo potvrzeno, že k nejvyššímu účinku dochází při koncentracích modifikátoru 250 mg l<sup>-1</sup> Mn(II) a 15 mg l<sup>-1</sup> Fe(II). Celkový výsledný efekt se rovnal zlepšení  $2,75 \pm 0,10$  násobku ve srovnání s odezvou získanou bez přidání jakéhokoli modifikátoru.

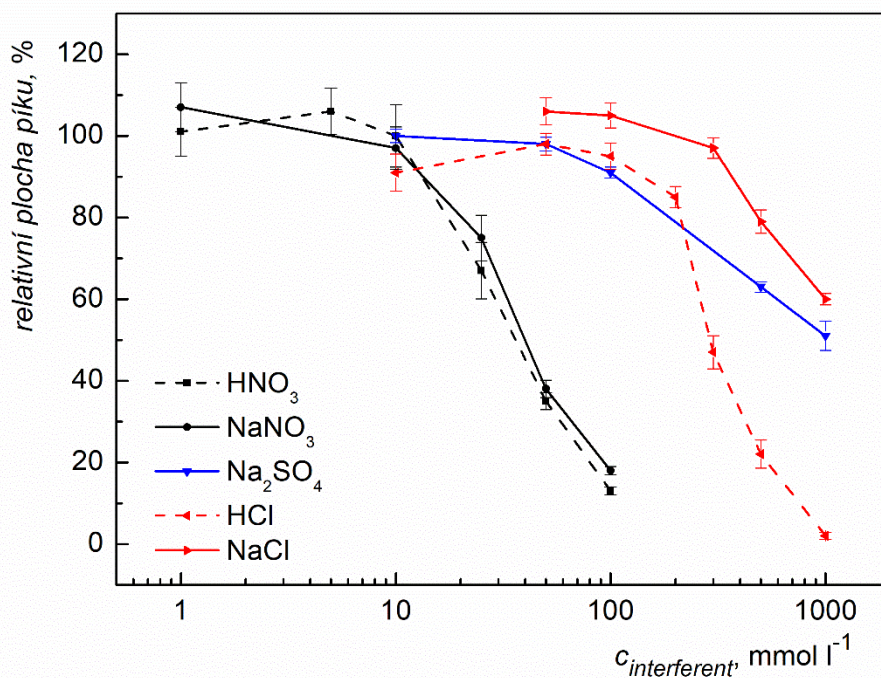
Účinek přítomných iontů přechodných kovů je často spojován s tvorbou komplexů daného kovu s aniontem mravenčanu, které mění absorpční vlastnosti reakčního média. Taková změna může zvýšit rychlost fotooxidace mravenčí kyseliny [66] a/nebo změnit reakční schéma ve prospěch vzniku vysoce redukujících radikálů (H<sup>•</sup>, HCOO<sup>•</sup>, HCO<sup>•</sup> a COO<sup>•-</sup>) a solvovaných elektronů e<sup>-</sup>(aq). V této práci byla tedy pozornost věnována i proměření UV-vis absorpčních spekter různých kombinací reakčního média s modifikátory a analytem. U naměřených spekter byla posuzována velikost překryvu jakéhokoli zjištěného absorpčního pásu při vlnové délce 254 nm. Výrazná absorpce u kombinace mravenčí a octové kyseliny byla pozorována při vlnové délce <260 nm. Samotná mravenčí kyselina se vyznačovala vyšší absorpcí než octová kyselina

při 254 nm, což je konzistentní s předchozími poznatky [103]. Přítomnost Te(IV) a Mn(II) (při koncentracích 10 a 250 mg l<sup>-1</sup>) ve směsi octové a mravenčí kyseliny nevykazoval žádnou změnu nebo posun ve spektrech. Zato přidání Fe(II) iontů (15 mg l<sup>-1</sup>) vedlo k výrazné absorpci s maximem při 285 nm, což odpovídá opět předchozím zjištěním [110, 111]. Tento absorpční pás se připisuje tvorbě mravenčanu/octanu železnatého [103] a výrazně se překrývá s čarou při 254 nm emitovanou nízkotlakou Hg výbojkou. Nicméně, absorpční pás mravenčanu/octanu železnatého nemůže být plně odpovědný za zvýšenou účinnost UV-PVG Te(IV), což by bylo v souladu s prvním fotochemickým zákonem. Velmi podobný absorpční pás s maximem ještě blíže k čáře 254 nm byl totiž zjištěn pro W(VI) (255–260 nm) [71], nicméně přídavek iontů W(VI) nevykazoval absolutně žádný pozitivní vliv na UV-PVG Te(IV) (viz obr. 5.2).

O přesné povaze pozitivního účinku iontů Mn(II) a Fe(II) a jejich kombinace na UV-PVG Te(IV) můžeme pouze spekulovat díky nedávným studiím o generování volných radikálů. Při fotolýze mravenčí kyseliny dochází k tvorbě několika radikálů, hlavně H<sup>•</sup>, HCOO<sup>•</sup>, HCO<sup>•</sup>, COO<sup>•-</sup> a solvatovaných elektronů e<sup>-</sup><sub>(aq)</sub>, zatímco octová kyselina vnáší do úvahy i radikály CH<sub>3</sub><sup>•</sup> [66, 69]. Vyšší produkce vysoce redukcijících radikálů COO<sup>•-</sup> při UV-PVG Mo z prostředí mravenčí kyseliny v přítomnosti iontů Co(II) a Cu(II) byla prokázána pomocí elektronové paramagnetické resonance metodou spinového záchytu [112]. Stejných výsledků bylo následně dosaženo pro UV-PVG Re v přítomnosti modifikátorů Co(II) a Cu(II) [79], a pro UV-PVG Te(IV) s přídavkem modifikátoru Co(II) v prostředí kombinace mravenčí a octové kyseliny [77]. Je tedy vysoce pravděpodobné, že v našem systému obohaceném o modifikátory Mn(II) a Fe(II) dochází k podobnému zvýšení produkce COO<sup>•-</sup> při UV ozařování reakčního média. Ačkoli bychom neměli podcenit produkci e<sup>-</sup><sub>(aq)</sub> či H<sup>•</sup>, zvýšená produkce COO<sup>•-</sup> se zdá být primárním zdrojem zodpovědným za redukci Te(IV) na Te<sup>0</sup>, po které následuje tvorba (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Te reakcí Te<sup>0</sup> s CH<sub>3</sub><sup>•</sup>.

### 5.1.2 Interferenční studie

Cílem interferenční studie bylo posouzení vlivu anorganických kyselin, které se běžně používají ke stabilizaci vzorku, a jejich solí na výtěžnost metody UV-PVG při stanovení a speciální analýze telluru v reálných vzorcích. Vliv anorganických aniontů (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, Cl<sup>-</sup>) přidávaných ve formě minerálních anorganických kyselin nebo jejich sodných solí můžeme vidět na obr. 5.3.



Obr. 5.3: Vliv přítomnosti anorganických kyselin a jejich sodných solí na výtěžnost v metodě UV-PVG s detekcí pomocí HR-CS-AAS a atomizací v MDF. Experimentální podmínky: 0,5 mg l<sup>-1</sup> Te(IV), 5,0 mol l<sup>-1</sup> octová kyselina a 3,5 mol l<sup>-1</sup> mravenčí kyselina s přidavkem 250 mg l<sup>-1</sup> Mn(II) a 15 mg l<sup>-1</sup> Fe(II), průtoková rychlost reakčního média 4 ml min<sup>-1</sup>, průtoková rychlost Ar 250 ml min<sup>-1</sup>, průtoková rychlost H<sub>2</sub> 100 ml min<sup>-1</sup>

Bylo zjištěno, že aniont NO<sub>3</sub><sup>-</sup> způsobuje při UV-PVG Te(IV) výrazné snížení odezvy (o 30 %) už při koncentracích 25 mmol l<sup>-1</sup> a vyšších. S největší pravděpodobností je toto důsledkem vycytávání volných radikálů. Naopak UV-PVG systém byl tolerantnější k aniontům SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> a Cl<sup>-</sup>, které začaly interferovat při mnohem vyšších koncentracích (od 200 mmol l<sup>-1</sup>). Dále bylo zjištěno, že zatímco dopad NaNO<sub>3</sub> na UV-PVG byl velice podobný jako HNO<sub>3</sub>, tolerance systému vůči NaCl byla o mnoho lepší, než bylo zjištěno u HCl, a to pravděpodobně kvůli změně pH reakčního média. Významnější snížení odezvy (o 22 %) bylo zaznamenáno až při koncentraci 500 mmol l<sup>-1</sup> NaCl, zatímco 15 % snížení odezvy bylo pozorováno při koncentraci 200 mmol l<sup>-1</sup> HCl. Tato výtečná tolerance UV-PVG systému vůči NaCl by mohla umožnit přímé stanovení Te(IV) v mořské vodě s minimálním ředěním (popsáno v pododdílu 5.1.5). Není možné provést řádné srovnání získaných výsledků s interferenčními studii publikovanými v předchozích pracích, protože v nich nebylo provedeno důkladné zmapování účinku těchto iontů při vyšších koncentracích než mmol l<sup>-1</sup> [77, 89]. Jedinou výjimkou je práce Romanovského a kol. [88], kteří stanovili kritické koncentrace NO<sub>3</sub><sup>-</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, při nichž docházelo k závažným interferencím (>10% pokles

odezvy), konkrétně se jednalo o  $1 \text{ mg l}^{-1} \text{ NO}_3^-$  (asi  $0,016 \text{ mmol l}^{-1}$ ) a  $0,1 \text{ mg l}^{-1} \text{ SO}_4^{2-}$  (asi  $0,001 \text{ mmol l}^{-1}$ ). Tyto interference tak byly závažné při o tři nebo dokonce více řádů nižších koncentracích než v naší práci.

### 5.1.3 Spojení UV-PVG s ICP-MS/MS

Ve srovnání AAS s využitím MDF jako atomizátoru, ICP-MS umožňuje použití vyšších průtokových rychlostí nosného plynu Ar pro UV-PVG bez ztráty citlivosti (v MDF dochází k ředění volných atomů při vyšších celkových průtocích plynu). Průtoková rychlost nosného plynu Ar byla optimalizována následujícím způsobem: proud argonu obsahující vygenerované těkavé specie telluru ze separátoru fází byl smíchán s dodatečným proudem argonu ve spojení tvaru T umístěné těsně před zavedením do mlžné komory ICP-MS/MS. Zvláštní pozornost byla věnována zachování stejného celkového průtoku plynu skrz mlžnou komoru a do plazmatu, aby nedošlo k ovlivnění podmínek v plazmatu. Pokud došlo ke zvýšení průtokové rychlosti argonu přidaného pro UV-PVG pomocí T-spojky mezi UV-fotoreaktor a GLS, průtoková rychlost přídavného argonu se odpovídajícím způsobem snížila a naopak. Použití  $400 \text{ ml min}^{-1}$  Ar pro zmlžování roztoku nosiče a vnitřního standardu umožnilo testování účinku průtokové rychlosti argonu až do velikosti  $1000 \text{ ml min}^{-1}$  ( $\approx 1400 \text{ ml min}^{-1}$  celkem). Výsledkem optimalizace průtoku nosného Ar pro UV-PVG byl parabolický vztah odezvy UV-PVG ve spojení s ICP-MS/MS v rozmezí  $100\text{--}1000 \text{ ml min}^{-1}$ . Maximální odezva byla získána v rozmezí  $800\text{--}1000 \text{ ml min}^{-1}$ , kdy závislost dosáhla plato, přičemž naměřené hodnoty byly přibližně 3,7krát, 1,6krát a 1,1krát vyšší než při průtokových rychlostech plynu  $100$ ,  $250$  a  $500 \text{ ml min}^{-1}$ . Vzhledem k tomu, že podmínky v plazmatu i při transportu aerosolu a vygenerovaných těkavých specií skrz mlžnou komoru byly během tohoto experimentu udržovány konstantní, pozorované změny v plochách píku spolehlivě odrážely změny v celkové účinnosti UV-PVG. Tento výsledek tedy naznačuje buď nízkou stabilitu vygenerovaného dimethyltelluridu, nebo, což je pravděpodobnější, zhoršené uvolňování těkavé specie z kapalně fáze při nízkých průtokových rychlostech nosného plynu. Pro další experimenty byla zvolena průtoková rychlost  $800 \text{ ml min}^{-1}$  Ar.

### 5.1.4 Účinnost generování a stanovení základních charakteristik metody

Celková účinnost UV-PVG a analytické charakteristiky metody UV-PVG v uspořádání FIA ve spojení s ICP-MS/MS byly stanoveny při vybraných optimálních podmínkách UV-PVG:  $5,0 \text{ mol l}^{-1}$  octová kyselina a  $3,5 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyselina jako reakční médium, přídavek modifikátorů  $250 \text{ mg l}^{-1} \text{ Mn(II)}$  a  $15 \text{ mg l}^{-1} \text{ Fe(II)}$  ke standardům/vzorkům, průtoková



rychlost reakčního média  $4,0 \text{ ml min}^{-1}$ . Celková účinnost UV-PVG byla stanovena na základě porovnání citlivostí získaných při použití zavedení analytu v režimu průtokové injekční analýzy s UV-PVG a s pneumatickým zmlžováním (PN), obojí současně spojené s ICP-MS/MS. Podrobný popis je uveden v již dříve vydaných publikacích [71, 74, 75] a v oddílu 4.5. Při použití standardů  $0, 2, 6$  a  $20 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  Te(IV) pro UV-PVG a  $0, 10, 40$  a  $100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  Te(IV) standardů pro PN dosáhl faktor zesílení určený jako poměr směrnic kalibračních závislostí hodnoty  $12,95 \pm 0,41$ . Účinnost PN byla při optimálním nastavení ICP-MS/MS (tab. 4.1) stanovena modifikovanou metodou sběru odpadu jako  $3,84 \pm 0,01 \%$  a celková účinnost UV-PVG tak dosáhla  $49,8 \pm 1,6 \%$ .

Opakovatelnost měření UV-PVG ve spojení s ICP-MS/MS vyjádřená jako relativní směrodatná odchylka (RSD) ploch píků standardu  $250 \text{ ng l}^{-1}$  byla  $0,9 \%$  ( $n = 12$ ). Kalibrační závislost změřená pomocí standardů  $0, 20, 80, 250, 1000$  a  $2500 \text{ ng l}^{-1}$  Te(IV) byla lineární ( $R^2 = 0,9987$ ) a relativní LOD ( $n = 13$ ) činil  $1,3 \text{ ng l}^{-1}$ . Tato LOD byla ovlivněna kontaminací, nejspíše z použitých reakčních modifikátorů, protože signál slepého pokusu měřený v režimu FIA vždy vypadal jako malý pík, který v nejlepších případech odpovídal koncentraci  $3\text{--}4 \text{ ng l}^{-1}$  Te(IV). Proto byl proveden odhad instrumentálního LOD, který by nebyl ovlivněn možnou kontaminací Te(IV) z přidaných modifikátorů. Za tímto účelem bylo do UV-fotoreaktoru nepřetržitě čerpáno pouze reakční médium (směs  $5,0 \text{ mol l}^{-1}$  octové kyseliny a  $3,5 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny), ale UV lampa byla při měření slepého vzorku vypnutá, čímž byl omezen příspěvek kontaminace v použitých reagentech a modifikátorech k měřenému signálu pozadí. Výsledný instrumentální LOD získaný tímto způsobem dosáhl  $0,8 \text{ ng l}^{-1}$  ( $3\sigma, n = 10$ ) a odpovídá nejnižší možné LOD, kterou by bylo možné získat v případě použití reagentů o nejvyšší čistotě.

### 5.1.5 Speciační analýza Te(IV) a Te(VI) a analýza reálných vzorků

Analytické aplikace prováděné v publikovaných studiích na UV-PVG Te byly doposud zaměřeny především na stanovení specíe Te(IV) v reálných vzorcích vod [77, 113] nebo stanovovaná specíe telluru nebyla vůbec zmíněna [87, 88]. Výjimkou je článek He et al. [89], kteří dosáhli účinného UV-PVG z obou oxidačních stavů, tj. Te(IV) a Te(VI), použitím fotokatalyzátoru nano-TiO<sub>2</sub> v kombinaci s ionty Fe(II) nebo Fe(III) jako modifikátorů. Metoda byla následně validována pro stanovení celkového obsahu Te. Nicméně speciační analýza Te(IV) a Te(VI) pomocí UV-PVG nebyla dosud v literatuře popsána.

V této práci byl při optimálních podmínkách UV-PVG (s použitými modifikátory Mn(II) a Fe(II)) změřen pouze velmi malý signál pro Te(VI), který činil  $\leq 3 \%$  ve srovnání se signálem odpovídajícím Te(IV). To může být do jisté míry také způsobeno nečistotou Te(IV)

ve standardním zásobním roztoku Te(VI). Proto jsme se v dalších experimentech soustředili na vývoj jednoduché „nechromatografické“ speciální analýzy, která by byla založená na této "selektivité" UV-PVG. Uvažovaný postup speciální analýzy byl: 1) Te(IV) je stanoven přímo v jednom alikvotu vzorku po přidání reakčního média a modifikátorů; 2) následně je pomocí UV-PVG stanoven celkový obsah Te (tj. Te(IV) a Te(VI)) v druhém alikvotu vzorku po účinné předredukci Te(VI) na Te(IV); 3) koncentrace Te(VI) je pak vypočtena z rozdílu koncentrací zjištěných v obou alikvotech.

Ačkoli bylo v literatuře popsáno několik činidel pro předredukci Te(VI) na Te(IV) [40], jako spolehlivý způsob předredukce se jeví pouze zahřátí vzorků/standardů v 6 mol l<sup>-1</sup> HCl po dobu 30–60 minut, jež se běžně používá ke stanovení celkového obsahu Te technikou HG (viz příslušné odkazy v [40, 114]). Vzhledem k tomu, že bylo zjištěno, že HCl, ale také NaCl, interferují při koncentracích >200 mmol l<sup>-1</sup> a 500 mmol l<sup>-1</sup>, byl zvolený postup předredukce vzorku upraven tak, aby byla tato možná interference eliminována. Vzorky vody byly smíchány s koncentrovanou HCl v poměru 1:1 a následně zahřívány v termobloku na teplotu 90–100 °C, dokud nebyly vzorky odpařeny do sucha (přibližně 19 hodin). Odparek byl následně rozpuštěn v reakčním médiu obsahujícím modifikátory a analyzován pro stanovení celkového obsahu Te.

Limitujícím faktorem, který komplikuje ověření správnosti vyvinutých metodik, je nedostatek vhodných CRM (např. vod) s certifikovaným celkovým obsahem Te. Kromě toho nejsou k dispozici žádné CRM s certifikovanými koncentracemi specií Te(IV) a Te(VI). SRM NIST 1643f (sladká voda) má certifikovanou hodnotu celkového obsahu Te 977,0 ± 8,4 ng l<sup>-1</sup>, ale tato koncentrace je příliš vysoká ve srovnání s očekávanými koncentracemi Te v přírodních nebo jen mírně kontaminovaných vzorcích vod [9]. Vyvinutá metoda UV-PVG ve spojení ICP-MS/MS byla tedy validována speciální analýzou Te v několika vzorcích vod a CRM s různou maticí (sladká voda, studniční voda, mořská voda a kontaminovaná voda) pomocí techniky přidavků standardu (tab. 5.1). Vzorky kontaminované vody I–III obsahovaly významně vyšší koncentrace těžkých kovů a zejména As (≈3 mg l<sup>-1</sup>), které byly zjištěny pomocí semikvantitativní analýzy metodou PN-ICP-MS/MS. Výtěžnost byla vypočtena z poměru směrnic kalibrační závislosti pro standardní přídavky Te(IV) a externí kalibrační závislosti. Kromě výtěžnosti byla přesnost ověřena porovnáním s celkovým obsahem Te certifikovaným v SRM NIST 1643f nebo stanoveným pomocí konvenční techniky PN ve spojení s ICP-MS/MS.

Jak ukazuje tab. 5.1, pro stanovení Te(IV) byla získána vynikající výtěžnost v rozmezí 100–107% pro všechny analyzované vzorky. CRM nebyly pro Te(IV) analyzovány, protože tyto materiály jsou stabilizovány v HNO<sub>3</sub> (SRM NIST 1643f v 0,32 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>, CASS-5 a NASS-7 v ≈ 0,025 mol l<sup>-1</sup> HNO<sub>3</sub>) a protože v SRM NIST 1643f nebylo dříve stanoveno žádné

významné množství Te(IV), což naznačuje, že většina Te může být jen ve formě Te(VI) [114]. Dusičná kyselina používaná pro stabilizaci CRM představuje pro UV-PVG významnou překážku, protože již při koncentraci 25 mmol l<sup>-1</sup> byla pozorována významná interference (viz obr. 5.3). Navzdory nedávným pokusům o eliminaci interference aniontů NO<sub>3</sub><sup>-</sup> [115, 116] neexistuje v metodě UV-PVG jednoduché a univerzální řešení. Obvykle se používá ředění nebo odpařování vzorku do sucha a jeho rekonstituce reakčním médiem. V našem případě bylo odpařování vzorku zahrnuto v postupu předredukce, původně určené zejména k odstranění přidávané HCl. Dle výsledků pro CRM CASS-5 a NASS-7 se zdá, že je také účinná při odstraňování HNO<sub>3</sub>.

Úplná (100%) předredukce Te(VI) na Te(IV) byla prokázána velmi dobrou shodou celkových koncentrací Te získaných pomocí metody UV-PVG ve spojení s ICP-MS/MS a pomocí konvenčního PN s detekcí ICP-MS/MS nebo certifikovanou hodnotou SRM NIST 1643f. Ve vzorcích mořské vody CASS-5 a NASS-7 nebyl detekován žádný celkový Te (<LOD), což je v rozporu s prací Rodushkin a kol. [117], kteří nedávno publikovali koncentrace 45 ± 6 ng l<sup>-1</sup> v CASS-5 (a 46–48 ng l<sup>-1</sup> v NASS-4 a NASS-6, které sice nejsou kompatibilní s NASS-7, ale lze očekávat podobné hodnoty) pomocí ICP-MS se sektorovým analyzátozem po prekoncentraci odpařováním a iontově výměnnou chromatografickou separací. Přídavky standardu Te(VI) o koncentraci 500 a 1000 ng l<sup>-1</sup> k CASS-5 před vlastní předredukcí vedly k 109 ± 3% výtěžnosti stanovení UV-PVG ve spojení s ICP-MS/MS, což také potvrzuje účinnou předredukcí Te(VI) na Te(IV) i v této matici vzorku.

Tab. 5.1.: Stanovení Te(IV) a celkového obsahu Te (v ng l<sup>-1</sup>) ve vzorcích vod a CRM pomocí UV-PVG ve spojení s ICP-MS/MS a stanovení celkového Te pomocí konvenčního PN ve spojení s ICP-MS/MS

Vzorek	UV-PVG, bez předredukce		UV-PVG, s předredukcí		Konvenční PN
	Te(IV)	Výtěžnost <sup>a</sup> (přidavky std.)	Total Te	Výtěžnost <sup>a</sup> (přidavky std.)	Celková konc. Te (certifikovaná hodnota)
SRM NIST 1643f	_b	_b	988 ± 5	95 ± 1 (0, 500, 2000)	946 ± 52 (977 ± 8.4)
Studniční voda	<LOD	100 ± 2 (0, 50, 100)	_b	_b	LOD < x < LOQ
Kontaminovaná voda I	19 ± 2	103 ± 4 (0, 250, 500)	134 ± 5	114 ± 3 (0, 250, 500)	136 ± 8
Kontaminovaná voda II	45 ± 5	107 ± 5 (0, 250, 500)	398 ± 4	113 ± 2 (0, 250, 500)	357 ± 17
Kontaminovaná voda III	16 ± 1	106 ± 4 (0, 250, 500)	342 ± 5	121 ± 2 (0, 250, 500)	337 ± 32
CASS-5	_b	_b	<LOD	109 ± 1 (0, 250, 500) 109 ± 3 (0, 500, 1000 <sup>c</sup> )	_b
NASS-7	_b	_b	<LOD	112 ± 1 (0, 250, 500)	_b

<sup>a</sup> výtěžnost – poměr směrnic kalibrační závislosti získané pomocí standardních přidavků Te(IV) a pomocí externí kalibrační závislosti

<sup>b</sup> nestanoveno

<sup>c</sup> Te(VI) spikován před předredukcí

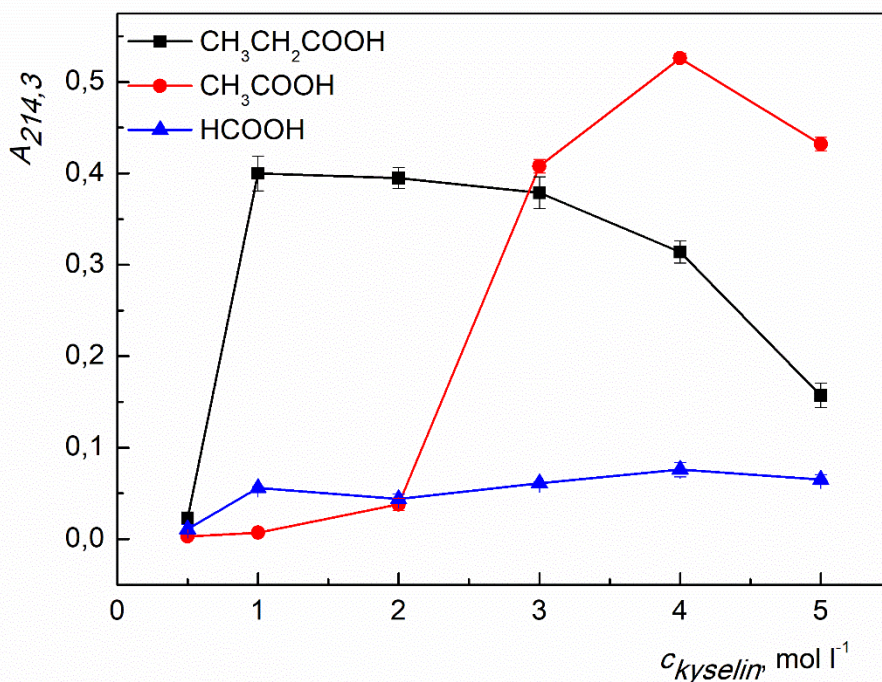
## 5.2 UV-PVG telluru s nekonvenčním zapojením nosného plynu Ar

V druhé části práce byla provedena optimalizace podmínek UV-PVG Te(IV) v režimu CFA za použití UV-fotoreaktoru 1 s nekonvenčním zapojením nosného plynu Ar jak za, tak i před UV-fotoreaktor. Optimalizovanými parametry byly opět koncentrace a složení reakčního média a dále průtoková rychlost přiváděného nosného plynu skrz UV-fotoreaktor. Také byly optimalizovány podmínky atomizace v EHT včetně teploty pro atomizaci a přídavek H<sub>2</sub>. Následovalo studium potenciálních interferencí od přechodných kovů, metaloidů a anorganických aniontů. Analytické charakteristiky byly vyhodnoceny za zvolených optimálních podmínek za pomoci AAS s čarovým zdrojem záření (LS-AAS) a se spojitým zdrojem záření (HR-CS-AAS). Dále byla stanovena celková účinnost generování. Výsledky druhé výsledkové části jsou diskutovány v návaznosti na část první se stejným typem UV-fotoreaktoru.

### 5.2.1 Optimalizace koncentrace reakčního média

UV-PVG těkavých specií prvků probíhá ve většině případů v prostředí LMWOA produkujících vhodné redukující radikály a solvované elektrony. Koncentrace LMWOA je jedním z nejzásadnějších parametrů, který má na UV-PVG vliv. Na jedné straně, když je koncentrace LMWOA ve vzorku nízká, není zajištěna dostatečná produkce radikálů, a tudíž nedochází k účinné konverzi analytu na těkavé specie. Naopak vysoká koncentrace LMWOA může zapříčinit nižší průchodnost UV záření do vzorku, nebo kompetitivní tvorbu jiných organických sloučenin v reakčním médiu v důsledku radikálové rekombinace, čímž se opět snižuje účinnost UV-PVG.

Tellur může tvořit těkavé hydridy stejně jako alkylované sloučeniny, přičemž v technice UV-PVG identita vygenerované těkavé specie závisí na druhu použité LMWOA. Proto byl nejprve zkoumán vliv mravenčí, octové a propionové kyseliny na účinnost UV-PVG Te(IV) s použitím 125 ml min<sup>-1</sup> Ar zaváděného před UV-fotoreaktor. Každá kyselina byla testována samostatně v rozsahu koncentrací 0,5–5,0 mol l<sup>-1</sup> a jednotlivé závislosti jsou zobrazeny na obr. 5.4.



Obr. 5.4: Závislost signálu na koncentraci použité LMWOA na UV-PVG Te(IV). Experimentální podmínky: 1,0 mg l<sup>-1</sup> Te(IV), 2,5 ml min<sup>-1</sup> průtoková rychlost vzorku, 125 ml min<sup>-1</sup> průtoková rychlost Ar(před), 12 ml min<sup>-1</sup> průtoková rychlost H<sub>2</sub>, 900 °C teplota atomizátoru

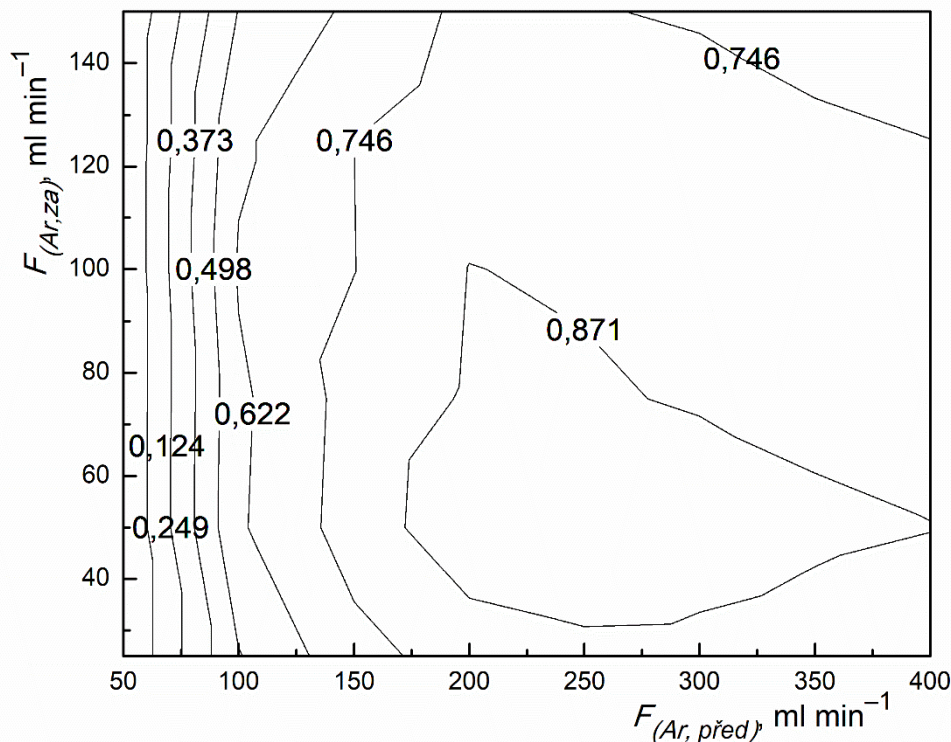
Ze závislosti na obr. 5.4 vyplývá, že nejvhodnější kyselinou s maximální odezvou při koncentraci 4,0 mol l<sup>-1</sup> je octová kyselina, následovaná propionovou kyselinou, u které bylo maximální odezvy dosaženo v rozmezí 1,0–3,0 mol l<sup>-1</sup>. K našemu překvapení maximum signálu (při 4,0 mol l<sup>-1</sup>) pro mravenčí kyselinu dosahovalo přibližně pětkrát nižší hodnoty, než pro propionovou a octovou kyselinu, přestože bylo již dříve prokázáno, že absorpce vlnové délky 254 nm je větší pro mravenčí kyselinu než pro octovou kyselinu. Obdobně jako v oddílu 5.1 bylo také zkoumáno použití kombinace různých LMWOA, ale nebylo pozorováno žádné vylepšení signálu. Octová kyselina o koncentraci 4,0 mol l<sup>-1</sup> byla tedy použita pro všechny navazující experimenty.

Vliv průtokové rychlosti vzorku byl zkoumán v rozsahu 2,0–4,0 ml min<sup>-1</sup>. Maximální odezva byla detekována při průtokové rychlosti 2,8 ml min<sup>-1</sup> a tato hodnota byla zvolena jako výchozí pro další experimenty.

### 5.2.2 Vliv průtokové rychlosti nosného plynu

Nosný plyn je velmi podstatný pro procesy oddělení těkavé specíe z kapalné fáze a transportu těkavých specií do EHT. Ovlivňuje také samotnou atomizaci v EHT, jelikož nadměrné průtoky nosného plynu způsobují zředění volných atomů v pozorovaném objemu EHT, což má za následek nižší citlivost. Jak bylo uvedeno na začátku tohoto oddílu, typickým místem pro zavádění nosného plynu je za UV-fotoreaktor, což bylo také využito v oddílu 5.1. Alternativou je uspořádání, kdy je nosný plyn zaváděn před UV-fotoreaktor, což bylo některými autory shledáno jako vhodnější způsob pro UV-PVG [75, 88, 107, 118-122]. Výhodou je pravděpodobně rychlé a účinné oddělení vzniklých těkavých specií z kapalné fáze. Tato skutečnost však nevyhnutelně vede k mnohem kratší době ozařování, která není za těchto okolností řízena pouze průtokovou rychlostí vzorku skrz UV-fotoreaktor.

Za použití  $4,0 \text{ mol l}^{-1}$  octové kyseliny jako reakčního média byl optimalizován průtok nosného plynu Ar pomocí dvou nezávislých přívodů plynu (obr. 5.5). Jeden přívod plynu byl umístěn za UV-fotoreaktorem a jeden před UV-fotoreaktorem. Přívod Ar zavedený před UV-fotoreaktor ovlivňuje dobu ozařování, uvolnění těkavé specíe z kapalné fáze a také transport těkavých specií do atomizátoru. Přívod nosného plynu za reaktor přizpůsobuje optimální průtok vhodný pro atomizaci a dopomáhá snížit transportní ztráty v plynné fázi.



Obr. 5.5: Závislost odezvy AAS na průtokové rychlosti nosného plynu Ar zavedeným před a za UV-fotoreaktor. Experimentální podmínky:  $1,0 \text{ mg l}^{-1}$  Te(IV) ve  $4,0 \text{ mol l}^{-1}$  octové kyselině,  $2,8 \text{ ml min}^{-1}$  průtoková rychlost vzorku,  $12 \text{ ml min}^{-1}$  průtoková rychlost  $\text{H}_2$ ,  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  teplota atomizátoru

Z obr. 5.5 je zřejmé, že se odezva AAS zvyšovala primárně se zvyšujícím se průtokem Ar zaváděným před UV-fotoreaktor až do  $250 \text{ ml min}^{-1}$ . Tento průtok nosného plynu se může zdát relativně vysoký ve srovnání se studiemi UV-PVG Se(IV) [119, 120, 123], což by mohlo být vysvětleno nižší stabilitou vygenerovaných těkavých specií anebo obtížnějším uvolněním těkavých specií z kapalně fáze. Dodatečný průtok Ar za UV-fotoreaktorem měl sice nižší účinek, ale do průtoku  $50 \text{ ml min}^{-1}$  se citlivost dále zvyšovala. Dalším zvyšováním průtoku nosného plynu docházelo k poklesu odezvy pravděpodobně v důsledku zředění volných atomů v pozorovaném objemu EHT. Proto byly jako optimální průtoky nosného plynu zvoleny  $250 \text{ ml min}^{-1}$  před UV-fotoreaktor a  $50 \text{ ml min}^{-1}$  za UV-fotoreaktor.

### 5.2.3 Optimalizace podmínek atomizace

Přítomnost reakčního plynu  $\text{H}_2$  a vysoká teplota jsou nezbytné podmínky k produkci vodíkových radikálů, které jsou zodpovědné za atomizaci těkavých specií v atomizátoru [124]. Na rozdíl od chemického generování těkavých specií, kde vzniká potřebné množství  $\text{H}_2$  z rozkladu  $\text{NaBH}_4$ , je v případě UV-PVG nutné  $\text{H}_2$  dodávat, protože jeho produkce během



UV-PVG není dostačující. Jak již bylo zmíněné v pododdílu 4.4.2, použitý separátor fází je pevně napojen na rameno křemenného atomizátoru (viz. obr. 4.6 v experimentální části) a celé toto zařízení je tedy v jednom kuse. Separátor fází je opatřen speciálním přívodem právě pro možnost zavedení vodíku. Hned vedle tohoto přívodu je přívod pro nosný plyn v kombinaci s reakčním médiem. Průtok vodíku byl optimalizován v rozsahu 0–35 ml min<sup>-1</sup>. Signál strmě stoupal až k hodnotě průtoku 12 ml min<sup>-1</sup> a poté měl pozvolně rostoucí průběh až k 20 ml min<sup>-1</sup>. Při dalším zvyšování průtoku nedocházelo ke změně odezvy. Žádná odezva nebyla pozorována při měření bez přidaného H<sub>2</sub>, což dokazuje, že během UV-PVG nedochází ke generování H<sub>2</sub> či je jeho množství nedostačující pro atomizaci těkavých specií. Teplota v EHT byla optimalizována v rozsahu 700–1025 °C. Podle očekávání vyšší teploty než 900 °C vedly k účinnější atomizaci těkavých specií, což dokazuje, že těkavé specie telluru nejsou volné atomy, nýbrž molekuly (pravděpodobně dimethyltellurid). Zvolené optimální podmínky pro UV-PVG Te(IV) se zavedením nosného plynu před, i za UV-fotoreaktor 1, s atomizací v EHT jsou shrnuty v tab. 5.2.

Tab. 5.2: Optimální podmínky pro UV-PVG Te(IV) s atomizací v externě vyhřívaném atomizátoru

Parametr	Hodnota
Koncentrace octové kyseliny, mol l <sup>-1</sup>	4,0
Průtoková rychlost vzorku, ml min <sup>-1</sup>	2,8
Průtoková rychlost Ar <sub>(před)</sub> , ml min <sup>-1</sup>	250
Průtoková rychlost Ar <sub>(za)</sub> , ml min <sup>-1</sup>	50
Ozařovaný objem, ml	2,4
Průtoková rychlost H <sub>2</sub> , ml min <sup>-1</sup>	20
Teplota atomizátoru, °C	950

#### 5.2.4 Interferenční studie

Jak již bylo zmíněno v oddílu 3.11, UV-PVG je obecně náchylné k interferencím od dalších hydridotvorných prvků, přechodných kovů, anorganických kyselin a jejich solí [69, 122]. Kromě toho bylo dokázáno, že v přítomnosti některých přechodných kovů může být

účinnost UV-PVG stanovovaných prvků podstatně zvýšena, a proto se používají jako reakční modifikátory [79].

V této studii byl zkoumán účinek tří typických hydridotvorných prvků (As(III), Se(IV) a Pb(II)) a šesti přechodných kovů (Fe(II), Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II) and Mn(II)) v koncentračním rozsahu 0,5–50 mg l<sup>-1</sup> nebo 50–500 mg l<sup>-1</sup> v případě Mn(II). Výběr přechodných kovů i koncentrační rozsahy byl ovlivněn výsledky, které byly získány v první části výzkumné části.

Nejzávažnějším interferentem bylo Cd(II) (tab. 5.3), které pravděpodobně tvoří sloučeninu CdTe obdobně, jak bylo zmíněno v první výsledkové části. Nezanedbatelné interference byly detekovány také pro přidavek Se(IV) již při koncentraci 5 mg l<sup>-1</sup>. Systém byl naopak poměrně tolerantní k přítomnosti Cu(II) ve vzorku. Ionty Cu(II) představovali v mnoha předchozích studiích [77, 81, 89] zásadní problém pro UV-PVG Te(IV). Na rozdíl od prací He a kol. a Zeng a kol., kteří ve svých pracích použili směs mravenčí a octové kyseliny s přidavkem modifikátorů Fe(II/III) nebo Co(II), jsme v naší práci nepozorovali žádné nebo velmi malé účinky iontů Co(II), Fe(II) nebo Ni(II). Jedinou výjimkou byl Mn(II), který zvýšil odezvu AAS přibližně o 50 % při koncentraci 250 mg l<sup>-1</sup> podobným způsobem, jako bylo popsáno v oddílu 5.1.

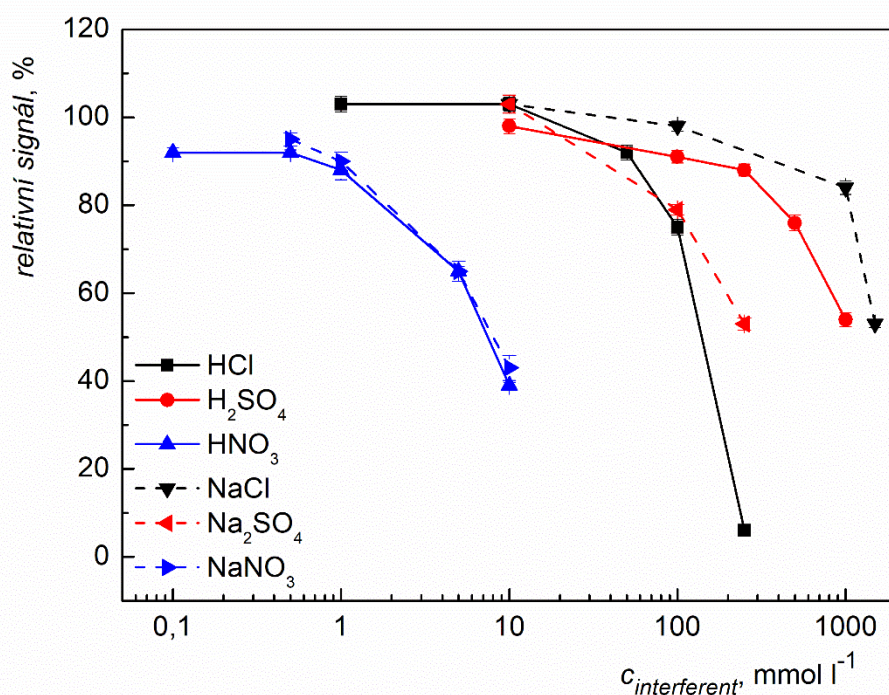
Tab. 5.3: Účinek vybraných interferentů na UV-PVG Te(IV)

Konc. interferentu, mg l <sup>-1</sup>	Výtěžnosti <sup>a</sup> v přítomnosti interferentu, %								
	As(III)	Se(IV)	Pb(II)	Fe(II)	Cu(II)	Ni(II)	Co(II)	Cd(II)	Mn(II)
0.5	102	80	52	91	87	108	85	4	– <sup>b</sup>
5	94	5	22	110	58	105	80	0	– <sup>b</sup>
50	0	0	0	32	0	17	33	0	125
250	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	153
500	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	– <sup>b</sup>	149

<sup>a</sup> relativní SD (relativní SD/výtěžnost) byla <2 % pro všechny hodnoty výtěžností

<sup>b</sup> nestanoveno

Interference způsobené anorganickými anionty přidané ve formě kyselin nebo sodných solí byly také studovány (obr. 5.6). Podle očekávání bylo zjištěno, že přítomnost  $\text{NO}_3^-$  ve vzorku způsobuje zásadní interferenci při stanovení Te(IV) metodou UV-PVG a dochází k poklesu odezvy AAS až o 35 % při koncentraci  $5 \text{ mmol l}^{-1}$  jak pro  $\text{HNO}_3$ , tak i  $\text{NaNO}_3$ . Větší tolerance UV-PVG systému byla však pozorována v přítomnosti ostatních anorganických aniontů, kdy k významnějším interferencím docházelo pro  $\text{HCl}$  a  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  při koncentraci  $100 \text{ mmol l}^{-1}$  (pokles o 10 %), pro  $\text{H}_2\text{SO}_4$  při koncentraci  $250 \text{ mmol l}^{-1}$  a pro  $\text{NaCl}$  při koncentraci  $1000 \text{ mmol l}^{-1}$ . V porovnání se systémem pro UV-PVG Te(IV) s obvyklým zaváděním nosného plynu, popsáním v oddílu 5.1, se zdá, že tento systém je podobně, nebo o jen něco méně tolerantní vůči všem testovaným aniontům. Možným vysvětlením by mohl být právě kratší ozařovací čas, který ovlivňuje nejen účinnost generování analytu ale také účinnost redukce interferentů a potenciálních modifikátorů.



Obr. 5.6: Závislost relativního signálu na přidaných anorganických kyselinách a jejich aniontů. Experimentální podmínky: podmínky:  $0,5 \text{ mg l}^{-1}$  Te(IV) v  $4,0 \text{ mol l}^{-1}$  octová kyselina,  $2,8 \text{ ml min}^{-1}$  průtoková rychlost vzorku,  $250 \text{ ml min}^{-1}$  průtoková rychlost  $\text{Ar}_{(\text{před})}$ ,  $50 \text{ ml min}^{-1}$  průtoková rychlost  $\text{Ar}_{(\text{za})}$ ,  $12 \text{ ml min}^{-1}$  průtoková rychlost  $\text{H}_2$ ,  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  teplota atomizátoru

### 5.2.5 Základní analytické charakteristiky, stanovení účinnosti generování a porovnání

Při optimálních podmínkách uvedených v tab. 5.2 byly stanoveny základní analytické charakteristiky pomocí LS-AAS i HR-CS-AAS. LOD získaná pomocí LS-AAS byla  $5,6 \mu\text{g l}^{-1}$  a  $0,85 \mu\text{g l}^{-1}$  bylo dosaženo pomocí HR-CS-AAS, kde byly výšky signálů vyhodnoceny pomocí 5 pixelů CCD detektoru. Opakovatelnost při  $250 \mu\text{g l}^{-1}$  Te(IV) byla v rozmezí 1,1–1,2 % ( $n = 10$ ) a lineární dynamický rozsah kalibrací byl 19–1000  $\mu\text{g l}^{-1}$  a 3–1000  $\mu\text{g l}^{-1}$  pro LS-AAS a HR-CS-AAS. LOD získaná s HR-CS-AAS je asi čtyřnásobně nižší než LOD dosažená se stejným detektorem v první výsledkové části ( $3,2 \mu\text{g l}^{-1}$ ). Nicméně, je třeba poznamenat, že v předchozí práci bylo použito odlišného způsobu zavádění vzorku (FIA) a jako atomizátor byl použit MDF s podstatně kratší optickou cestou, než má vyhřívaná trubice EHT.

Celková účinnost UV-PVG byla stanovena na základě porovnání citlivostí získaných při použití zavedení analytu v režimu FIA s UV-PVG a s pneumatickým zmlžováním (PN), obojí současně spojené s ICP-MS/MS a dosahovala  $7,7 \pm 0,2 \%$ . Porovnáním této hodnoty s celkovou účinností UV-PVG pro systém s obvyklým zaváděním nosného plynu, která činila téměř 50 % (popsáno v oddílu 5.1), se může zdát, že proces UV-PVG těkavých specií Te(IV) není v tomto systému dostatečně účinný. Je ale nutné podotknout, že srovnání systémů by mělo být provedeno za podobných experimentálních podmínek, např. s ohledem na použití modifikátorů. Celková účinnost UV-PVG v první části práce se směsí kyselin a bez přidání vybraných modifikátorů Mn(II) a Fe(II) by odpovídala tedy asi 18 % (2,75krát méně). Podobně, přidáním iontů Mn(II) k  $4,0 \text{ mol l}^{-1}$  octové kyselině v druhé části výzkumné práce by bylo dosaženo celkové účinnosti skoro 12 %, jelikož 1,53krát vyšší citlivost byla získána při přidavku  $250 \text{ mg l}^{-1}$ , jak je uvedeno v tab. 5.3. Nicméně použití kovových iontů jako modifikátorů není pro UV-PVG systém v druhé části práce příliš vhodné, protože při dávkování vzorku v režimu CFA dochází k vážně depozici vyredukovaných kovů jakožto modifikátoru na vnitřní stěně kapilár UV-fotoreaktoru, a tím ke možnému snížení průchodnosti UV-záření.

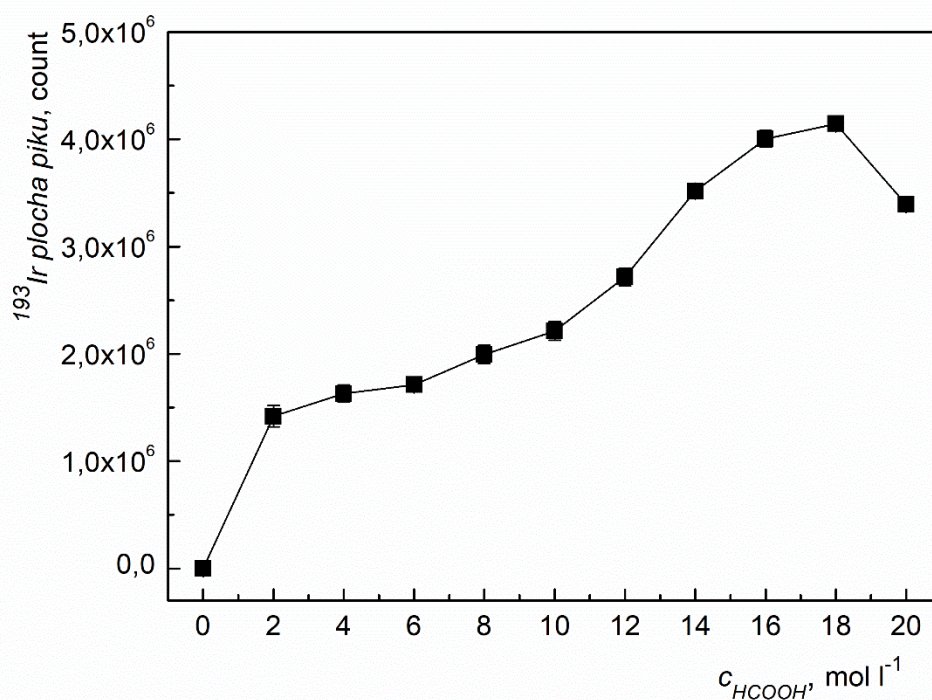
Zajímavý je fakt, že optimální podmínky UV-PVG se v této práci výrazně liší od těch, které byly popsány v oddílu 5.1 se stejným UV-fotoreaktorem, ale s jiným způsobem zavádění nosného plynu (za UV-fotoreaktor). Jedná se zejména o složení reakčního média, kdy jako nejvhodnější LMWOA byla vybrána pouze octová kyselina, a nikoliv kombinace octové a mravenčí kyseliny. Zapojení nosného plynu před UV-fotoreaktor výrazně mění proces UV-PVG tím, že vzorek je ozařován podstatně kratší dobu. Ta ale neodpovídá době, která by byla vypočtena pro fyzické setrvání vzorku v UV-fotoreaktoru (tzn. 0,57 s), kdyby byl k výpočtu použit pouze vnitřní objem PTFE hadičky (2,4 ml) ovinuté kolem výbojky a

průtoková rychlost nosného Ar ( $250 \text{ ml min}^{-1}$ ) a kapalného vzorku ( $2,8 \text{ ml min}^{-1}$ ). Proud plynu protékající skrz UV-fotoreaktor netvoří viditelné segmenty kapalného vzorku oddělené bublinami plynu, ale spíše dva oddělené kanály, jeden pro nosný plyn a druhý pro tenký film kapalného vzorku. Jak bylo vizuálně změřeno, tento film vzorku putuje UV-reaktorem podstatně pomaleji a doba ozařování byla určena na přibližně 6,8 s. Do tohoto filmu vzorku snadněji prostupuje UV záření z výbojky, čímž je UV-PVG urychleno, a zároveň proud plynu nad tenkým filmem vzorku napomáhá k účinnějšímu uvolnění vygenerovaných těkavých specií Te.

### 5.3 UV-PVG Ir ve spojení s ICP-MS/MS a jeho citlivé stanovení

Třetí část výzkumu byla zaměřena na optimalizaci podmínek UV-PVG Ir z prostředí mravenčí kyseliny jako reakčního média. Všechna provedená měření byla provedena v uspořádání FIA se spojením aparatury pro UV-PVG s ICP-MS/MS popsáním v poddílu 4.4.3. Jednotlivými studovanými parametry byly zejména: koncentrace reakčního média, doba ozařování, vliv pH a reakčních modifikátorů Cd(II), Co(II), Cu(II), Fe(II), Mn(II) a Ni(II).

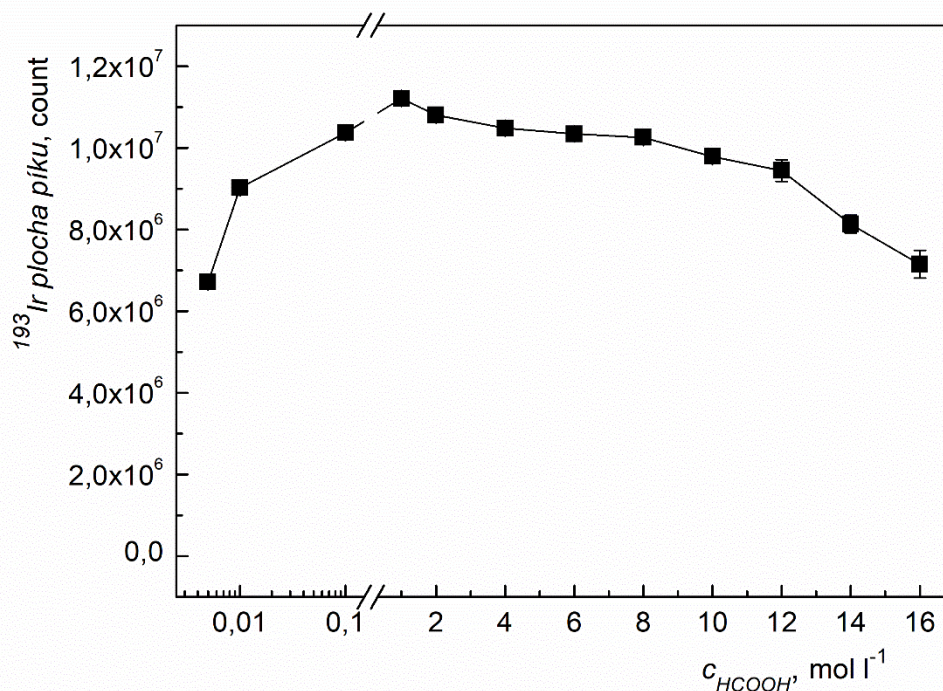
Z experimentů, které mají vztah k výsledkům v poslední části práce (oddíl 5.4), je třeba zmínit především závislost signálu na koncentraci mravenčí kyseliny bez přidání modifikátorů (obr. 5.7).



Obr. 5.7: Závislost velikosti plochy píku na koncentraci mravenčí kyseliny v reakčním médiu. Experimentální podmínky: 200 ng l<sup>-1</sup> Ir(III), 1,5 ml min<sup>-1</sup> průtoková rychlost vzorku

Při průtokové rychlosti reakčního média 1,5 ml min<sup>-1</sup>, která odpovídá době ozařování 29 s, se citlivost metody postupně zvyšuje s koncentrací mravenčí kyseliny až do maxima při koncentraci 18 mol l<sup>-1</sup> (obr. 5.7), pro které účinnost UV-PVG dosahovala přibližně 9 %. Dále bylo zjištěno, že podstatného zvýšení účinnosti lze pro koncentrace mravenčí kyseliny 10 a 14 mol l<sup>-1</sup> bez přítomnosti reakčních modifikátorů dosáhnout při velmi dlouhých dobách ozařování, které však nejsou výhodné pro reálná měření z důvodu podstatného prodloužení doby analýzy. Zvýšení účinnosti UV-PVG je možné dosáhnout přidáním vhodných modifikátorů, zejména Co(II) a Cd(II). Po důkladné optimalizaci bylo zjištěno, že synergický

účinek  $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ Co(II)}$  a  $25 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cd(II)}$  vede k celkové účinnosti UV-PVG blízké 100 %. Zajímavostí byl především fakt, že s použitím této kombinace modifikátorů bylo UV-PVG Ir velmi účinné ( $>80 \%$ ) v širokém rozsahu koncentrací mravenčí kyseliny ( $0,01\text{--}12 \text{ mol l}^{-1}$ ), jak je zobrazeno na obr. 5.8. Takové chování nebylo doposud v literatuře popsáno a vyvolává otázku, jak je možné, že v přítomnosti reakčních modifikátorů jsou tak malá množství mravenčí kyseliny dostatečná pro účinné UV-PVG.



Obr. 5.8: Závislost velikosti plochy píku na koncentraci mravenčí kyseliny v reakčním médiu v přítomnosti kombinace reakčních modifikátorů. Experimentální podmínky:  $50 \text{ ng l}^{-1} \text{ Ir(III)}$ , s přidavkem modifikátorů  $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ Co(II)}$  a  $25 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cd(II)}$ ;  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$  průtoková rychlost reakčního média

Pro analytické účely byla jako optimální vybrána koncentrace mravenčí kyseliny v reakčním médiu  $4 \text{ mol l}^{-1}$ , přidavek  $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ Co(II)}$  a  $25 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cd(II)}$  ke vzorku a průtoková rychlost reakčního média  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ . Celková účinnost UV-PVG dosahovala téměř 90 %, a to z oxidačních stavů Ir(III) a Ir(IV). Následně byly stanoveny základní analytické charakteristiky. Opakovatelnost měření UV-PVG ve spojení s ICP-MS/MS vyjádřená jako relativní směrodatná odchylka (RSD) ploch píků standardu Ir o koncentraci  $50 \text{ ng l}^{-1}$  byla 1,0 % ( $n = 15$ ). Kalibrace změřená se standardy 0, 1, 2, 4, 10, 25 a  $50 \text{ ng l}^{-1} \text{ Ir}$  byla lineární v celém rozsahu ( $R^2 = 0,9999$ ) a LOD ( $n = 13$ ) dosahovala dokonce  $6 \text{ pg l}^{-1}$  s použitím He jako kolizního plynu.

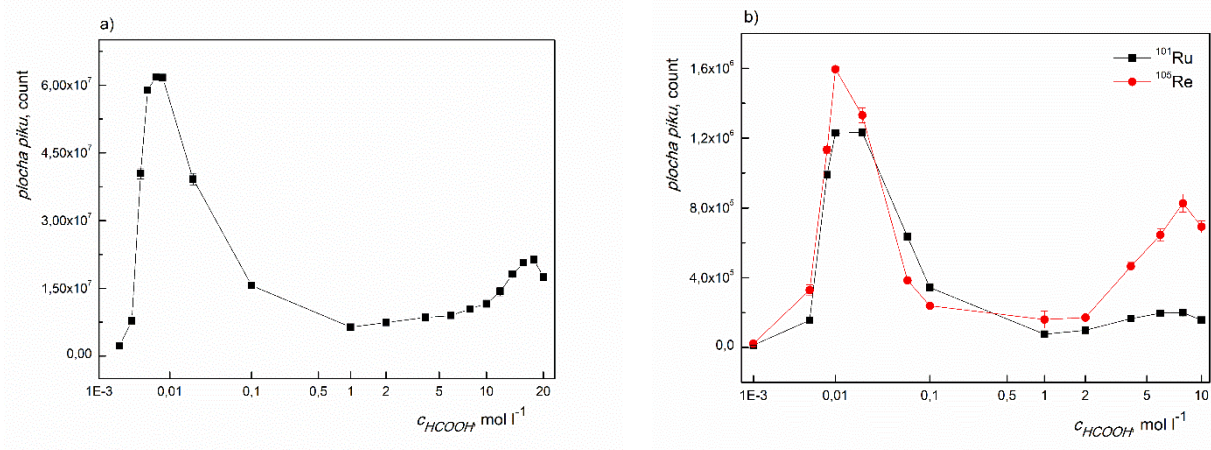
## 5.4 UV-PVG Re, Ru a Ir z prostředí zředěné kyseliny mravenčí

Hlavním cílem čtvrté části práce byl výzkum UV-PVG prvků Re, Ru a Ir v prostředí nízkých koncentrací reakčního média (konkrétně mravenčí kyseliny). Všechna provedená měření v této části práce byla provedena v režimu FIA se spojením aparatury pro UV-PVG s ICP-MS/MS popsaným v poddílu 4.4.3.

### 5.4.1 Vliv koncentrace kyseliny mravenčí a doby ozařování

Většina studií zaměřených na UV-PVG přechodných kovů se doposud zabývala výzkumem reakčního média, které obsahovalo LMWOA (téměř výhradně mravenčí kyselinu) v typickém rozsahu koncentrací od  $1,0 \text{ mol l}^{-1}$  do  $20,0 \text{ mol l}^{-1}$  [66, 79]. Vliv zkoumaných koncentrací mravenčí kyseliny bez přídavku jakýchkoliv modifikátorů byl popsán pro Re, Ru a Ir i v přechozích publikacích [80] či v bakalářské práci K. Hašlové [90], přičemž maxima citlivosti pro Re bylo dosaženo při  $6 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny s dobou ozařování 43 s, pro Ru při  $8 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny s dobou ozařování 22 s a pro Ir při  $18 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny s dobou ozařování 29 s, jak bylo uvedeno v oddílu 5.3. Nižší koncentrace mravenčí kyseliny nebyly zatím pravděpodobně pro UV-PVG přechodných kovů detailně studovány. V této práci však bylo zjištěno, že závislost odezvy pro prvky Re, Ru a Ir na koncentraci použité mravenčí kyseliny vykazuje dvě maxima, jedno v rozmezí  $5\text{--}20 \text{ mol l}^{-1}$ , které odpovídá předchozím publikovaným pracím [79, 80], a druhé kolem hodnoty  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny (obr. 5.9). Je to však jev, který patrně není charakteristický pro UV-PVG všech přechodných kovů, protože nic podobného nebylo pozorováno pro UV-PVG těkavých specií Ni a Mo. Pro tyto prvky, které produkují stabilní těkavé  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  a  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , bylo UV-PVG zcela podle očekávání zahájeno až při koncentracích  $\geq 0,02 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny a se zvyšující se koncentrací mravenčí kyseliny (měřeno až do  $8 \text{ mol l}^{-1}$ ) docházelo k postupnému nárůstu citlivosti, a tedy i účinnosti UV-PVG.

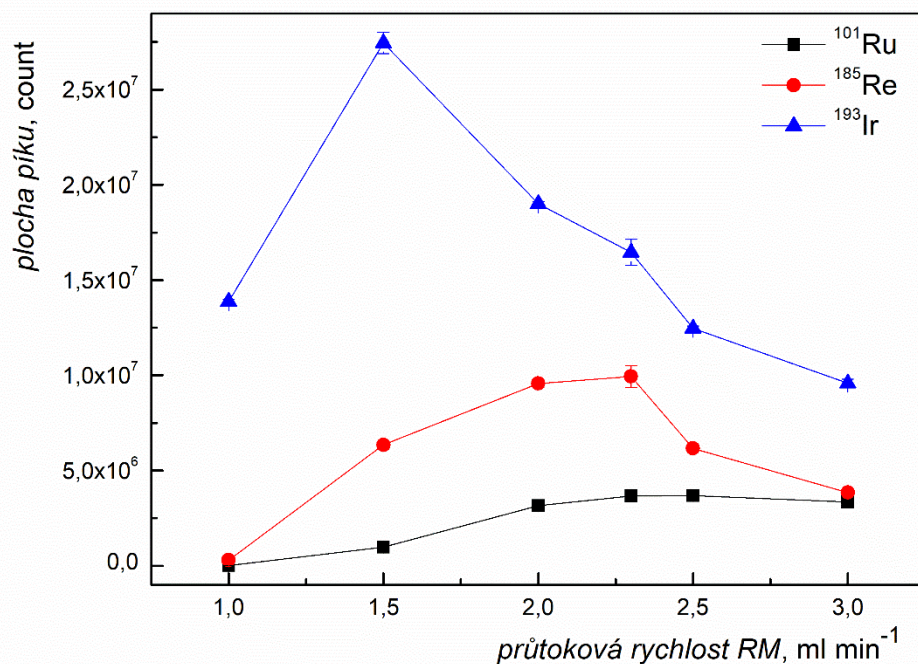




Obr. 5.9: Závislost plochy píku pro a) Ir a b) Re a Ru na koncentraci mravenčí kyseliny v reakčním médiu. Experimentální podmínky: 40  $\mu\text{g l}^{-1}$  Ru a Re, 1  $\mu\text{g l}^{-1}$  Ir, průtoková rychlost reakčního média byla 2 ml min<sup>-1</sup>.

Následně byla také vyzkoušena octová kyselina jako reakční médium, avšak s tímto reakčním médiem nebyla v testovaném rozsahu koncentrací (0,005–1,0 mol l<sup>-1</sup>) získána žádná odezva pro Ru a Ir. Pro Re dosahoval signál při koncentraci octové kyseliny 0,01 mol l<sup>-1</sup> pouze 1.2 ± 0.3 % signálu měřeného při použití 0,01 mol l<sup>-1</sup> kyseliny mravenčí. Stejně tak jakýkoliv přídavek octové kyseliny (testováno v rozsahu 0,001–0,05 mol l<sup>-1</sup>) k 0,01 mol l<sup>-1</sup> mravenčí kyselině nevedl ke zvýšení účinnosti UV-PVG, ale pouze k poklesu signálu pro všechny tři zkoumané prvky.

Kromě koncentrace mravenčí kyseliny je důležitým parametrem ovlivňující účinnost procesu UV-PVG i ozařovací doba vzorku, která je v uspořádání FIA nepřímou úměrnou průtokové rychlosti reakčního média/vzorku skrz UV-fotoreaktor. V následujících experimentech byla tedy použita koncentrace 0,01 mol l<sup>-1</sup> mravenčí kyseliny v reakčním médiu a byla optimalizována průtoková rychlost reakčního média. Toto měření probíhalo souběžně pro všechny tři prvky v rozsahu 1,0–3,0 ml min<sup>-1</sup>.



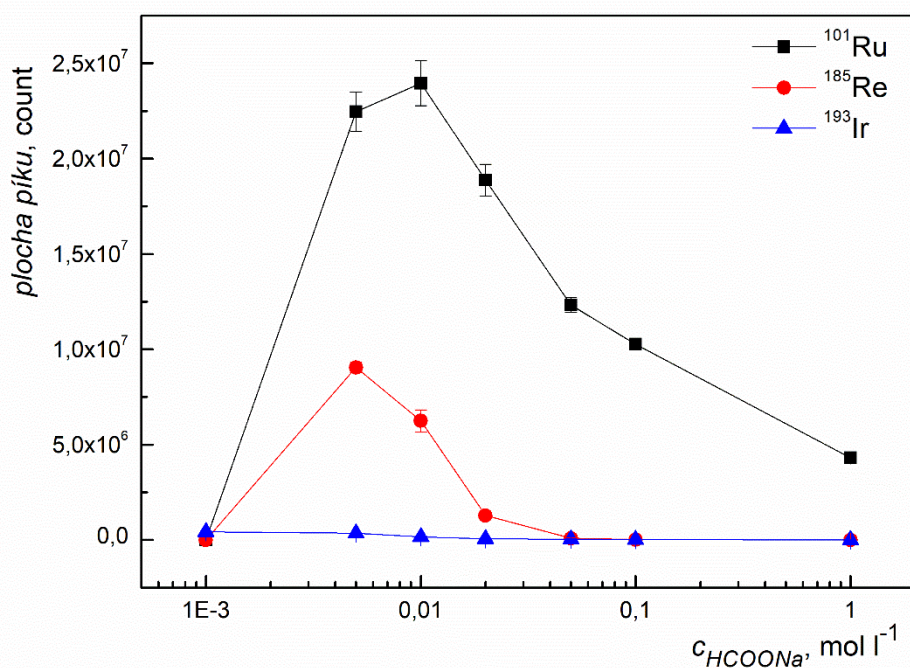
Obr. 5.10: Závislost velikosti plochy píků pro <sup>101</sup>Ru, <sup>185</sup>Re a <sup>193</sup>Ir na průtokové rychlosti reakčního média. Experimentální podmínky: 0,01 mol l<sup>-1</sup> mravenčí kyselina v reakčním médiu i standardu obsahujícího 40 μg l<sup>-1</sup> Re, 40 μg l<sup>-1</sup> Ru a 200 ng l<sup>-1</sup> Ir

Jak je patrné z obr. 5.10, nejvyšší hodnota plochy píku byla pro Ir získána při průtokové rychlosti 1,5 ml min<sup>-1</sup>, což odpovídá době ozařování přibližně 29 s. Pro Ru a Re byla nejvyšší hodnota plochy píku zjištěna shodně při průtokové rychlosti 2,3 ml min<sup>-1</sup> (odpovídá době ozařování přibližně 19 s), i když pro Ru byla obdobná citlivost získána i při průtocích 2,5 a 3 ml min<sup>-1</sup>. Není zcela jasné, proč všechny závislosti plochy píku na obr. 5.10 klesají při nižších průtokových rychlostech, a tedy delší dobách ozařování. Vysvětlením by mohla být nestabilita vygenerovaných těkavých specií a jejich rozpad vlivem působícího UV záření při delších ozařovacích dobách. Pro další studium UV-PVG při nízkých koncentracích mravenčí kyseliny v reakčním médiu byla jako kompromis zvolena průtoková rychlost 2 ml min<sup>-1</sup>, s kterou bylo možné dosáhnout poměrně vysokých odezev pro všechny tři analyty současně.

#### 5.4.2 Vliv pH

Dále byl testován vliv pH reakčního média, kdy reakční médium bylo namísto kyseliny mravenčí připraveno rozpuštěním pevného mravenčanu sodného v rozsahu 0,001–1 mol l<sup>-1</sup>. Jak

je možné vidět na obr. 5.11, maxima citlivosti bylo pro Ru dosaženo při použití  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčanu sodného ( $\text{pH} = 7,9$ ) a pro Re při  $0,005 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčanu sodného ( $\text{pH} = 7,7$ ), tedy při velmi podobných molárních koncentracích jako s použitím kyseliny mravenčí. Oproti měření s  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  kyselinou mravenčí ( $\text{pH} = 2,9$ ) bylo dosaženo zvýšení citlivosti pro Ru přibližně 85krát a pro Re přibližně 36krát. Pro Ir byly naopak signály s jakoukoliv koncentrací mravenčanu sodného vždy výrazně menší než s použitím  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  kyseliny mravenčí jako reakčního média.

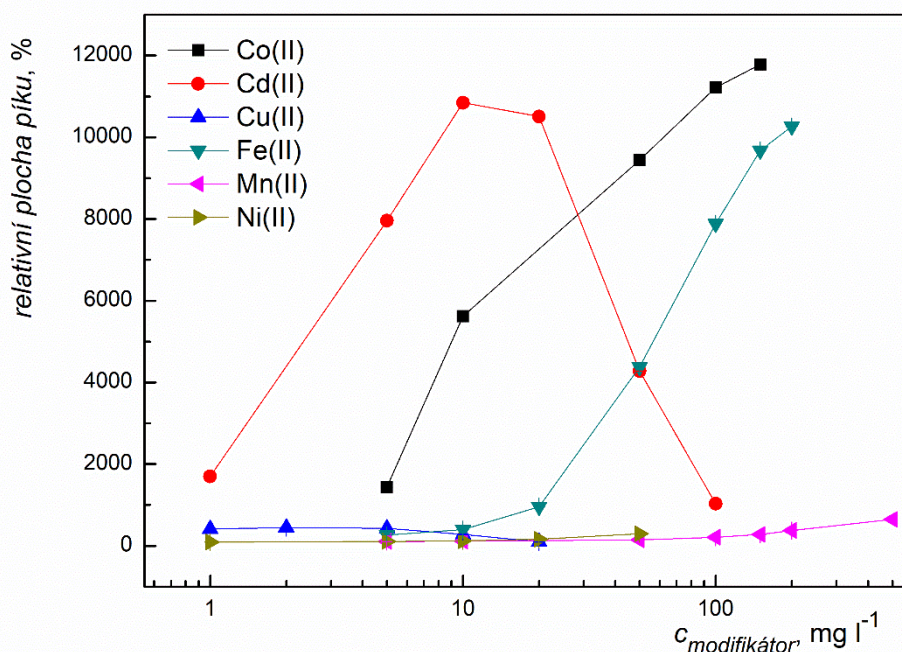


Obr. 5.11: Závislost velikosti plochy píků pro  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{185}\text{Re}$  a  $^{193}\text{Ir}$  na koncentraci mravenčanu sodného v reakčním médiu. Experimentální podmínky:  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  Re,  $5 \mu\text{g l}^{-1}$  Ru,  $100 \text{ ng l}^{-1}$  Ir, průtoková rychlost reakčního média  $2 \text{ ml min}^{-1}$

### 5.4.3 Vliv modifikátorů

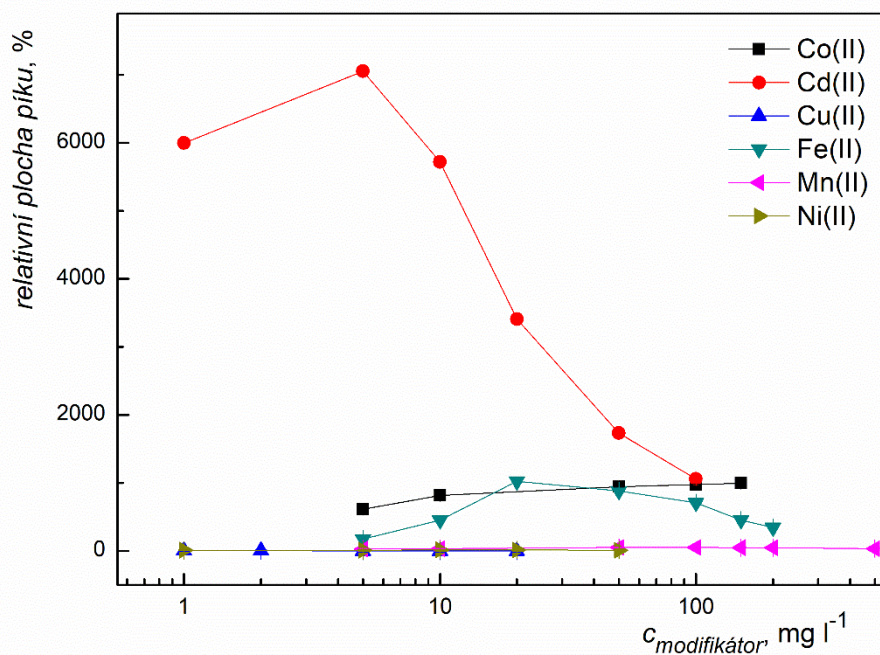
Současný trendem v oblasti UV-PVG je použití reakčních modifikátorů na bázi přechodných kovů, které mohou podstatně zvýšit účinnost UV-PVG. Obvykle se jedná o kationty  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(II/III)}$  či  $\text{Ni(II)}$  [79], i když přesný mechanismus jejich účinku není stále znám. V této části byl proto zkoumán vliv modifikátorů v podobě iontů kovů  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Cu(II)}$ ,  $\text{Fe(II)}$  a  $\text{Ni(II)}$  na účinnost UV-PVG z prostředí  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny.  $\text{Mn(II)}$  kationty byly přidány do studie s ohledem na výrazné zvýšení účinnosti

UV-PVG Te(IV) popsané v oddílu 5.1 i 5.2. Tyto kovy byly vždy přidány jen ke směsnému standardu kovů obsahující 0,01 mol l<sup>-1</sup> mravenčí kyselinu, který byl dávkován do proudu nosného reakčního média bez přítomnosti těchto kovů. V literatuře už bylo popsáno, že některé kovy zvyšují účinnost UV-PVG podobným způsobem a v podobném rozsahu jako při použití běžných koncentrací mravenčí kyseliny (v řádech jednotek až desítek mol l<sup>-1</sup>) [79]. obr. 5.12, 5.13 a 5.14 shrnují vliv jednotlivých kovů na UV-PVG Ru, Re a Ir.



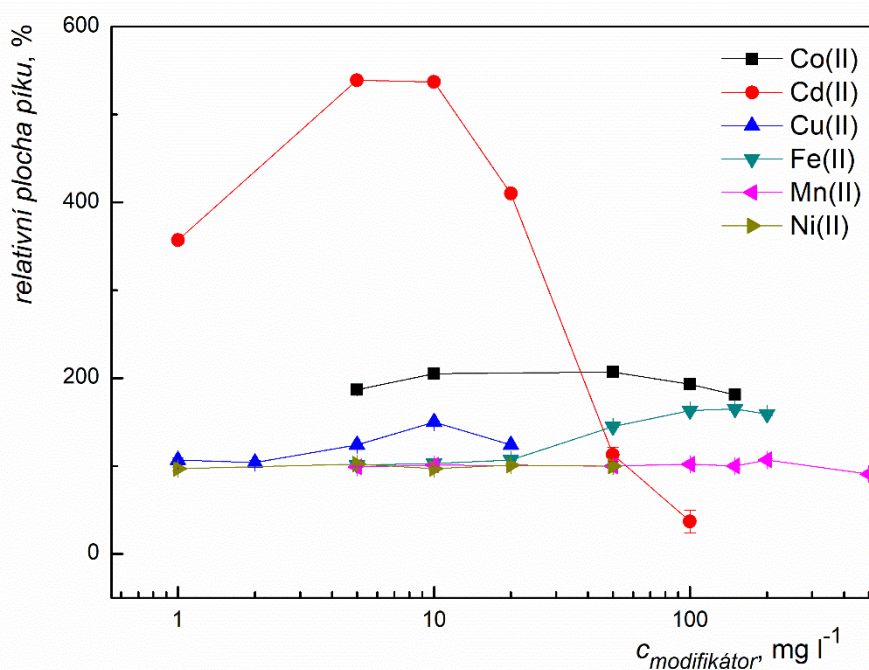
Obr. 5.12: Závislost velikosti plochy píku <sup>101</sup>Ru na přidavku modifikátoru. Experimentální podmínky: 0,01 mol l<sup>-1</sup> mravenčí kyselina v reakčním médiu i standardu 10 μg l<sup>-1</sup> Ru, průtoková rychlostí reakčního média 2 ml min<sup>-1</sup>

Na UV-PVG Ru měl největší pozitivní vliv přidavek 10 mg l<sup>-1</sup> Cd(II) a 150 mg l<sup>-1</sup> Co(II) iontů, které zvýšily signál přibližně 108krát a 118krát. U Co(II) nebylo pravděpodobně dosaženo maxima závislosti, ale vyšší koncentrace nebyly testovány, jelikož se signály měřené s přidavky 100 a 150 mg l<sup>-1</sup> Co(II) již tolik nelišily a aby nedošlo k závažné kontaminaci UV-fotoreaktoru a ICP-MS detektoru těmito ionty. U Fe(II) také došlo k podstatnému zvýšení účinnosti UV-PVG, ale obdobně jako u Co(II) až při poměrně vysokých koncentracích (150–200 mg l<sup>-1</sup>).



Obr. 5.13: Závislost velikosti plochy píku  $^{185}\text{Re}$  na přidavku modifikátoru. Experimentální podmínky:  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyselina v reakčním médiu i standardu  $10 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$  Re, průtoková rychlostí reakčního média  $2 \text{ ml min}^{-1}$

UV-PVG Re bylo nejvíce pozitivně ovlivněno přidavkem Cd(II) iontů, kdy koncentrace  $5 \text{ mg l}^{-1}$  Cd(II) zvýšila signál přibližně 71krát. Kromě Cd(II) byl ještě významný pozitivní účinek pozorován od iontů Fe(II) a možná také od Co(II), ale v porovnání s Cd(II) byly tyto účinky podstatně menší.



Obr. 5.14: Závislost velikosti plochy píku  $^{193}\text{Ir}$  na přidavku modifikátoru. Experimentální podmínky:  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyselina v reakčním médiu i standardu  $100 \text{ ng l}^{-1}$  Ir, průtoková rychlostí reakčního média  $2 \text{ ml min}^{-1}$

Na UV-PVG Ir měl opět největší pozitivní vliv přidavek Cd(II), kdy koncentrace 5–10  $\text{mg l}^{-1}$  Cd(II) vedly ke zvýšení signálu přibližně 5,4krát. U Co(II) bylo tentokrát dosaženo přibližně dvojnásobného navýšení signálu a to v poměrně širokém koncentračním rozsahu (5–150  $\text{mg l}^{-1}$ ). Ionty Fe(II) vykazovaly 1,6násobné zvýšení signálu, ale až při koncentracích 100–200  $\text{mg l}^{-1}$ .

Nejvýznamnější účinky byly tedy zaznamenány pro všechny tři analyty s přidavkem Cd(II) iontů. Pouze pro Ru byl pozorován ještě velmi podobný účinek od Co(II) a Fe(II), ale při podstatně vyšších koncentracích. Ostatní ionty kovů měly výrazně menší nebo zanedbatelný dopad na UV-PVG. Porovnání celkových účinností UV-PVG pro měření bez přidavku modifikátorů a s přidavky vybraných modifikátorů se nachází v tab. 5.4. Účinnosti byly odhadnuty ze srovnání citlivostí pro UV-PVG a zmlžování pomocí měření jednoho standardu a s použitím účinnosti zmlžování, která byla stanovena na hodnotu  $7,59 \pm 0,01 \%$  modifikovanou metodou sběru odpadu.

Je evidentní, že modifikátory výrazně zvyšují účinnost UV-PVG pro všechny tři prvky i při takto nízké koncentraci mravenčí kyseliny v reakčním médiu. Zároveň je zřejmé, že účinnosti UV-PVG pro Ru a Re jsou bez použitých modifikátorů či úpravy pH velmi nízké v porovnání s Ir a že ani v přítomnosti Cd(II) iontů není účinnost pro Re dostačující pro analytické účely.

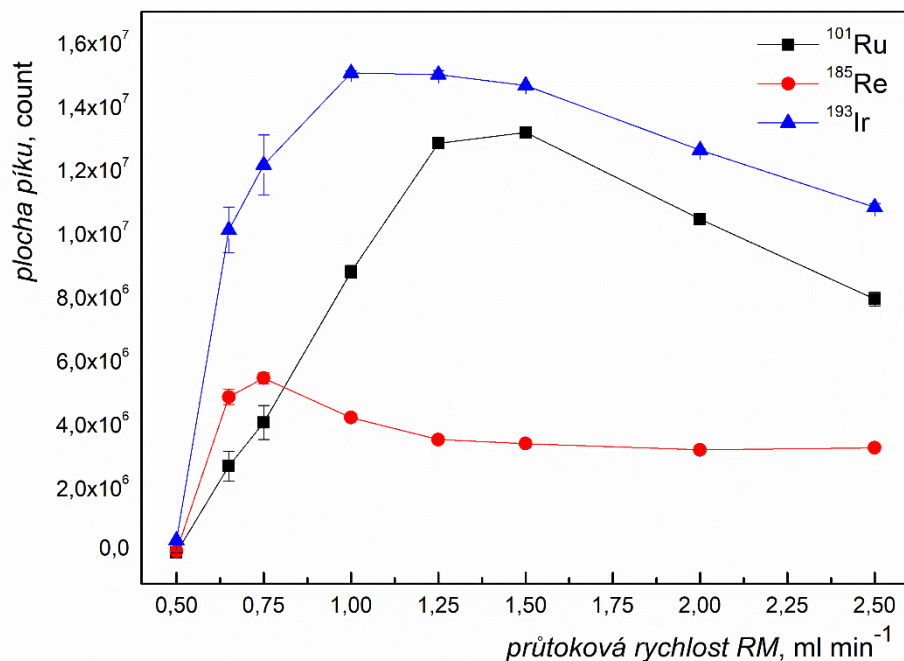
Tab. 5.4: Porovnání dosažených účinností UV-PVG s různými reakčními médii nebo přidavky modifikátorů

Analyt	Reakční médium	Přídavek modifikátoru	Účinnost, %
Ru	0,01 mol l <sup>-1</sup>	–	0,079 ± 0,008
	HCOOH	10 mg l <sup>-1</sup> Cd(II)	8,5 ± 0,1
	0,01 mol l <sup>-1</sup> HCOONa	–	8,0 ± 0,4
Re	0,01 mol l <sup>-1</sup>	–	0,029 ± 0,006
	HCOOH	5 mg l <sup>-1</sup> Cd(II)	2,05 ± 0,04
	0,005 mol l <sup>-1</sup> HCOONa	–	1,00 ± 0,03
Ir	0,01 mol l <sup>-1</sup>	–	14,1 ± 0,4
	HCOOH	5 mg l <sup>-1</sup> Cd(II)	76,2 ± 1,3

#### 5.4.4 Vliv kombinace modifikátorů Co(II) a Cd(II) na dobu ozařování

Pro dosažení ještě účinnějšího UV-PVG specií Ru, Re a Ir bylo UV-PVG všech tří analytů testováno z prostředí 0,01 mol l<sup>-1</sup> mravenčí kyseliny s přidavkem kombinace modifikátorů, 10 mg l<sup>-1</sup> Co a 25 mg l<sup>-1</sup>. Jak bylo popsáno v oddílu 5.3, tato kombinace byla shledána optimální pro UV-PVG Ir z prostředí obsahující mravenčí kyselinu v širokém koncentračním rozsahu (obr. 5.8) a pro UV-PVG Ru z 8 mol l<sup>-1</sup> kyseliny mravenčí [80]. Bylo zjištěno, že při průtokové rychlosti reakčního média 2 ml min<sup>-1</sup> (doba ozařování 22 s) lze s touto kombinací získat mírně vyšší hodnoty účinnosti pro UV-PVG Ir a Ru než ty, které ukazuje tab. 5.4 pro přidavky Cd(II) iontů. Na druhou stranu pro UV-PVG Re byla účinnost přibližně poloviční. Následně byl zkoumán vliv průtokové rychlosti reakčního média (tzn. doby

ozařování) na UV-PVG Re, Ru a Ir z prostředí  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny s přidavkem  $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ Co(II)}$  a  $25 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cd(II)}$ . Závislost je zobrazena na obr. 5.15.



Obr. 5.15: Závislost velikosti plochy píků pro  $^{101}\text{Ru}$ ,  $^{185}\text{Re}$  a  $^{193}\text{Ir}$  na průtokové rychlosti reakčního média s přidavkem kombinace modifikátorů. Experimentální podmínky:  $1 \mu\text{g l}^{-1} \text{ Re}$ ,  $1 \mu\text{g l}^{-1} \text{ Ru}$ ,  $50 \text{ ng l}^{-1} \text{ Ir}$  v  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyselině s přidavkem  $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ Co(II)}$  a  $25 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cd(II)}$  jako modifikátorů

Ze závislosti zobrazené na obr. 5.15 je zřejmé, že pro Ru a Ir platí podobný trend a optimální průtoková rychlost se nachází v rozmezí  $1\text{--}1,5 \text{ ml min}^{-1}$ . U Re byl trend odlišný, neboť maxima signálu bylo dosaženo až při hodnotě průtokové rychlosti  $0,75 \text{ ml min}^{-1}$ , která odpovídá době ozařování 58 s. Je zřejmé, že přítomnost kombinace  $\text{Co(II)}$  a  $\text{Cd(II)}$  zásadním způsobem ovlivňuje proces UV-PVG, neboť optimální doba ozařování je odlišná než v případě, kdy nebylo pro UV-PVG využito modifikátorů (obr. 5.10). Vysvětlení toho jevu není snadné a nelze jej vysvětlit prostou změnou absorptivity reakčního média v přítomnosti těchto kovů. Měřením UV-vis spekter reakčních médií s či bez přidavků  $\text{Co(II)}$  a  $\text{Cd(II)}$  iontů bylo totiž experimentálně zjištěno, že v přítomnosti  $\text{Co(II)}$  ani  $\text{Cd(II)}$  v  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyselině nedochází k žádnému posunu (změně) absorpčního spektra v oblasti čáry  $254 \text{ nm}$ , která je primárně emitovaná nízkotlakou rtuťovou výbojkou.



#### 5.4.5 Základní analytické charakteristiky pro UV-PVG s kombinací modifikátorů

V této části byla stanovena účinnost UV-PVG Ru, Re a Ir z prostředí  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny s přidavkem  $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ Co(II)}$  a  $25 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cd(II)}$  jako modifikátorů. Pro UV-PVG Ru a Ir byla na základě závislostí zobrazených na obr. 5.15 vybrána průtoková rychlost reakčního média  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$  (doba ozařování 29 s), zatímco pro UV-PVG Re byla vybrána průtoková rychlost  $0,75 \text{ ml min}^{-1}$  (doba ozařování 58 s). Stanovení tedy muselo být provedeno při odlišných experimentálních podmínkách. Účinnosti byly odhadnuty stejným způsobem, který byl popsán v pododdílu 5.4.3. Celkové účinnosti UV-PVG pro Re, Ru a Ir jsou uvedeny v tab. 5.5.

Tab. 5.5: Shrnutí základních analytických charakteristik metody UV-PVG ve spojení s ICP-MS/MS pro stanovení Re, Ru a Ir

	Re <sup>a</sup>	Ru <sup>b</sup>	Ir <sup>b</sup>
LOD, $\text{ng l}^{-1}$	4,9	1,3	0,026
LOQ, $\text{ng l}^{-1}$	16,5	4,4	0,087
RSD (n = 6), %	–	3,0	2,4
Účinnost UV-PVG, %	$1,18 \pm 0,02$	$11,9 \pm 0,1$	$83,0 \pm 1,1$

<sup>a</sup> průtoková rychlost reakčního média  $0,75 \text{ ml min}^{-1}$

<sup>b</sup> průtoková rychlost reakčního média  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$

Z hodnot účinností je patrné, že s využitím  $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ Co(II)}$  a  $25 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cd(II)}$  jako modifikátorů lze získat vyšší účinnosti UV-PVG Ru a Ir než s použitím pouze Cd(II) jako modifikátoru (viz tab. 5.4), nicméně pro Re byla dosažená účinnost nižší. Kalibrační závislosti byly změřeny za experimentálních podmínek UV-PVG využívajících přidavku  $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ Co(II)}$  a  $25 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cd(II)}$  ke standardům v  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyselině (platí pro všechny tři prvky) při průtokové rychlosti  $0,75 \text{ ml min}^{-1}$  pro Re a  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$  pro Ru a Ir. Koncentrace prvků v kalibračních standardech činily 0, 100, 200, 400 a  $1000 \text{ ng l}^{-1}$  pro Ru a Re a 0, 5, 10, 20 a  $50 \text{ ng l}^{-1}$  pro Ir. Všechny kalibrační závislosti byly v těchto rozsazích lineární, neboť koeficient determinace  $R^2$  dosahoval hodnoty 0,9999 pro Ru, 0,9984 pro Re a 0,9998 pro Ir. Opakovatelnosti měřené při koncentracích  $1000 \text{ ng l}^{-1}$  Ru a  $50 \text{ ng l}^{-1}$  Ir jsou shrnuty v tab. 5.5

společně s LOD ( $3\sigma$ ,  $n = 10$ ) pro všechny tři prvky. Opakovatelnost měření pro UV-PVG Re nebyla stanovena při optimální průtokové rychlosti  $0,75 \text{ ml min}^{-1}$ , nicméně z měření při průtokové rychlosti  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$  ji bylo možné odhadnout na hodnotu 6 %. Tato horší opakovatelnost zcela jistě souvisí s velmi nízkou hodnotou účinnosti UV-PVG Re, která může být dána větší nestabilitou generované těkavé specíe.

#### 5.4.6 Vliv rozpuštěného CO a O<sub>2</sub> v reakčním médiu

Mravenčí kyselina je během působení UV záření rozkládána na volné radikály (zejména  $\text{CO}_2^-$  a  $\text{H}^\cdot$ ) a solvatované elektrony, které se zdají být zodpovědné za redukci analytu M z vyššího oxidačního stavu na  $\text{M}^0$  [69, 103]. Z mravenčí kyseliny současně vznikají plynné produkty, tj. CO, CO<sub>2</sub> a H<sub>2</sub>. V případě UV-PVG Re, Ru a Ir jsou předpokládány těkavými speciemi karbonyly těchto prvků, i když nezpochybnitelný experimentální důkaz zatím chybí. U Re by se mohlo jednat o  $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$  či  $\text{Re}(\text{CO})_5\text{H}$ , u Ru jde pravděpodobně o  $\text{Re}(\text{CO})_5$  či  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  a u Ir pravděpodobně o  $\text{Ir}(\text{CO})_4\text{H}$ ,  $\text{Ir}_2(\text{CO})_8$  či  $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ . Tvorba CO v reakčním médiu by proto měla být klíčová pro vznik těkavých specií těchto přechodných kovů.

V této části práce byl nejprve zkoumán vliv rozpuštěného CO v reakčním médiu na UV-PVG Re, Ru a Ir bez přidaných modifikátorů. Pro všechny experimenty byly použity standardy s koncentracemi prvků  $40 \mu\text{g l}^{-1}$  Ru, Re a  $100 \text{ ng l}^{-1}$  Ir. Roztoky reakčních médií a připravených standardů v reakčním médiu byly syceny CO průtokem  $50 \text{ ml min}^{-1}$  po dobu 30 min při teplotě  $20 \text{ }^\circ\text{C}$  a následně použity pro UV-PVG s využitím průtokové rychlosti reakčního média  $2 \text{ ml min}^{-1}$  (Ru a Re) a  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$  (pro Ir). Získané hodnoty ploch píků byly porovnány s těmi, které byly získány při měření se stejnými reakčními médii a standardy bez sycení CO.

Sycení reakčního média CO (rozpustnost  $27,6 \text{ mg l}^{-1} \approx 0,01 \text{ mol l}^{-1}$  při  $20 \text{ }^\circ\text{C}$ ) mělo jednoznačně pozitivní vliv na UV-PVG při koncentraci  $0,005 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny na všechny tři prvky (2,2násobné zvýšení signálu pro Ru, 2,9násobné pro Re a 5,6násobné pro Ir), zatímco u  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny sycení CO vedlo u Ru a Re jen k 1,2–1,4násobnému zvýšení a u Ir dokonce k poklesu signálu o 30 %. Pokud bylo jako reakční médium použita pouze deionizovaná voda, bylo zjištěno, že je možné generovat těkavou specii Ir pouze z vody sycené CO, i když signál dosahoval pouze asi 4 % ve srovnání se signálem měřeným při UV-PVG z reakčního média s koncentrací  $0,005 \text{ mol l}^{-1}$  mravenčí kyseliny.

Kromě přímého vlivu na UV-PVG může sycení reakčního média CO vést také k odstranění rozpuštěného O<sub>2</sub>, který za normálních okolností může zhaset radikálové reakce

během působení UV. Proto byl v dalších experimentech O<sub>2</sub> odstraňován z reakčního média probubláním Ar (opět alespoň po dobu 30 min). Tento postup vedl k určitému zvýšení signálu pro Ru a Re, ale už ne tak podstatnému jako tomu bylo u sycení CO. Naproti tomu sycení reakčního média (0,01 mol l<sup>-1</sup> mravenčí kyselina) O<sub>2</sub> vedlo jednoznačně k poklesu signálu pro všechny tři prvky, konkrétně byl relativní signál pro Ir o téměř 35 % nižší, pro Ru o 80 % nižší a pro Re o více jak 90 % nižší (vztaženo k měření bez sycení reakčního média O<sub>2</sub>). Z těchto experimentů tedy vyplývá, že UV-PVG Re, Ru a Ir z reakčního média, které obsahuje pouze 0,01 mol l<sup>-1</sup> mravenčí kyselinu, nemusí být dostatečně robustní a lze celkem jednoduše ovlivnit množstvím rozpuštěných plynů.

Na závěr této části byl zkoumán vliv sycení reakčního média (0,01 mol l<sup>-1</sup> mravenčí kyselina) obohaceného o modifikátory 10 mg l<sup>-1</sup> Co(II) a 25 mg l<sup>-1</sup> Cd(II) pomocí CO, Ar a O<sub>2</sub>. Jednoznačně bylo zjištěno, že sycení CO i Ar nemá zásadní vliv na UV-PVG všech tří prvků. Stejně tak sycení O<sub>2</sub> nezpůsobilo žádný výrazný pokles signálu, což naznačuje že použité modifikátory podstatně zvyšují toleranci vůči rozpuštěnému O<sub>2</sub> a nedochází ke zhášení volných radikálů a solvatovaných elektronů během UV-PVG.

#### **5.4.7 Shrnutí UV-PVG Re, Ru a Ir z prostředí zředěné kyseliny mravenčí**

Je zřejmé, že UV-PVG z prostředí zředěné kyseliny mravenčí v přítomnosti i nepřítomnosti reakčních modifikátorů zatím nedosahuje takových účinností, které byly získány s použitím běžných koncentrací mravenčí kyseliny, i když dosažené účinnosti pro Ru a zejména Ir vypadají poměrně slibně, neboť jsou vyšší než účinnosti běžných pneumatických zmlžovačů. Účinnost PVG Ir je dokonce srovnatelná s účinnostmi typickými spíše pro HG hydridotvorných prvků. Výhoda pro případné analytické aplikace by mohla spočívat v nižší kontaminaci reakčního média, což by mohlo vést k nižším LOD, a podstatně větší šetrnosti vůči životnímu prostředí. Nedostatkem použití tohoto „chudého“ reakčního média ale pravděpodobně bude i tolerance vůči interferentům, což bylo naznačeno v nedávné studii o UV-PVG Ir [125], protože nízká koncentrace použité mravenčí kyseliny zcela logicky vede k nižším koncentracím generovaných volných radikálů a solvatovaných elektronů, které jsou zodpovědné na proces generování. Na druhou stranu tyto nové poznatky o UV-PVG těchto tří analytů jsou zajímavé a cenné z mechanistického hlediska a mohly by napomoci při návržení obecného mechanismu UV-PVG přechodných kovů a objasnění vlivu kovových modifikátorů.

## 6. Závěr

První část této disertační práce byla věnována optimalizaci podmínek UV-fotochemického generování těkavých specií telluru a jeho použití pro speciální analýzu Te(IV) a Te(VI) ve vzorcích vod. UV-fotochemické generování těkavých specií bylo prováděno pomocí nízkotlaké rtuťové výbojky ovinuté polytetrafluorethylenovou reakční cívkou, která sloužila jako UV-fotoreaktor. Atomová absorpční spektrometrie s kontinuálním zdrojem záření a vysokým rozlišením a s atomizací v miniaturním difúzním plamenu byla použita pro optimalizaci podmínek generování, mezi které patřily složení reakčního média, průtoková rychlost reakčního média (doba ozařování) a přidavek reakčních modifikátorů (přechodných kovů). Jako optimální byla zvolena směs 5,0 mol l<sup>-1</sup> octové a 3,5 mol l<sup>-1</sup> mravenčí kyseliny jako reakční médium a průtoková rychlost reakčního média 4,0 ml min<sup>-1</sup>, čemuž odpovídala doba ozařování 36 s. Dále bylo zjištěno, že použití vhodné kombinace reakčních modifikátorů, manganatých a železnatých iontů, vedlo k téměř trojnásobnému zvýšení účinnosti generování těkavé specíe (pravděpodobně (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Te). Za účelem dosažení vyšší citlivosti stanovení Te, jež je kvůli nízké koncentraci prvku ve vzorcích životního prostředí nezbytná, byl generátor spojen s hmotnostním spektrometrem s indukčně vázaným plazmatem a trojitým kvadrupólem. Účinnost generování byla stanovena porovnáním s technikou zmlžování kapalného standardu na 50 % a bylo dosaženo meze detekce 1,3 ng l<sup>-1</sup> a opakovatelnosti metody 0,9 % pro koncentraci 250 ng l<sup>-1</sup>. Také byly zkoumány interference od minerálních anorganických kyselin (HNO<sub>3</sub> a HCl) a jejich aniontů. Jelikož účinného UV-fotochemického generování bylo dosaženo pouze z Te(IV), bez odezvy od Te(VI), byla tato metoda použita pro jednoduchou „nechromatografickou“ speciální analýzu. To může být považováno za vůbec první pokus o speciální analýzu Te pomocí selektivního UV-fotochemického generování.

Druhá část práce byla věnována optimalizaci experimentálních podmínek UV-fotochemického generování těkavých specií telluru s nekonvenčním zapojením nosného plynu Ar jak za, tak i před UV-fotoreaktor. Kritickými experimentálními parametry byly koncentrace a složení reakčního média a průtoková rychlost nosného plynu proudícího UV-fotoreaktorem. Jako optimální byla zvolena kyselina octová o koncentraci 4,0 mol l<sup>-1</sup> jako reakční médium, průtoková rychlost reakčního média 2,8 ml min<sup>-1</sup> a průtoková rychlost nosného plynu Ar zaváděného za a před UV-fotoreaktorem 50 a 250 ml min<sup>-1</sup>. Také byly optimalizovány podmínky atomizace v externě vyhřívaném křemenném atomizátoru, kde byla jako optimální zvolena teplota 900 °C s přidavkem reakčního plynu H<sub>2</sub>. Následovala studie

potenciálních interferencí od přechodných kovů, metaloidů a anorganických aniontů. Analytické charakteristiky byly vyhodnoceny za zvolených optimálních podmínek za pomoci atomové absorpční spektrometrie s čarovým i spojitým zdrojem záření. Byly diskutovány provozní odlišnosti tohoto generátoru a s tím související změny v optimálních podmínkách a účinnostech UV-fotochemického generování oproti těm, které byly získány s generátorem používaným v první části.

Třetí část byla věnována UV-fotochemickému generování těkavých specií Ir ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem. UV-fotochemické generování těkavých specií Ir bylo prováděno pomocí speciální výbojky s vnitřním reakčním kanálkem z křemenného skla a pozornost byla zaměřena zejména na optimalizaci koncentrace reakčního média (mravenčí kyseliny) bez a s přidávanými modifikátory. Pro analytické účely byla jako optimální vybrána koncentrace kyseliny mravenčí v reakčním médiu  $4 \text{ mol l}^{-1}$ , přídavek  $10 \text{ mg l}^{-1} \text{ Co(II)}$  a  $25 \text{ mg l}^{-1} \text{ Cd(II)}$  ke vzorku a průtoková rychlost reakčního média  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ . Celková účinnost UV-PVG dosahovala téměř 90 %, a to z oxidačních stavů Ir(III) a Ir(IV). Opakovatelnost metody UV-fotochemického generování těkavých specií Ir ve spojení s hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem byla 1,0 % pro  $50 \text{ ng l}^{-1}$  a dosažená mez detekce v jednotkách  $\text{pg l}^{-1}$  je dokonce nejnižší, jaká kdy byla publikovaná pro metodu založenou na generování těkavých specií bez využití prekoncentrační techniky.

Na základě zjištění, že je možné dosáhnout účinného UV-fotochemického generování těkavých specií Ir i z velmi zředěného reakčního média, bylo přistoupeno k detailnější studii UV-fotochemického generování Ir, Ru a Re. Bylo popsáno úzké rozmezí koncentrace mravenčí kyseliny (kolem  $0,01 \text{ mol l}^{-1}$ ), v kterém dochází k nejvyšším výtěžkům pro všechny tři analyty, a dále byl studován vliv doby ozařování, přítomnosti přechodných kovů jako modifikátorů a vliv rozpuštěných plynů v reakčním médiu (Ar, CO a O<sub>2</sub>).

Předložená disertační práce tak bezpochyby významně prohlubuje znalosti v oblasti generování těkavých specií jakožto techniky vnášení vzorku pro metody analytické atomové spektrometrie. Vyvinuté analytické metody jsou velmi citlivé a v některých případech mohou být použity pro stanovení velmi nízkých přirozeně se vyskytujících koncentrací vybraných technologicky-kritických prvků, nebo pro sledování případných budoucích změn daných antropogenní činností. Některé popsané, avšak doposud nepublikované, poznatky by mohly v blízké budoucnosti napomoci při navržení obecného mechanismu UV-fotochemického generování přechodných kovů.

## 7. Použitá literatura

- [1] Ba, L.A.; Döring, M.; Jamier, V.; Jacob, C.: Tellurium: an element with great biological potency and potential. *Organic & Biomolecular Chemistry* **8**, 4203–4216 (2010).
- [2] Belzile, N.; Chen, Y.W.: Tellurium in the environment: A critical review focused on natural waters, soils, sediments and airborne particles. *Applied Geochemistry* **63**, 83–92 (2015).
- [3] Nolan, C.; Whitehead, N.; Teysse, J.L.: Tellurium—speciation in seawater and accumulation by marine phytoplankton and crustaceans. *Journal of Environmental Radioactivity* **13**, 217–233 (1991).
- [4] Ogra, Y.: Biology and toxicology of tellurium explored by speciation analysis. *Metallomics* **9**, 435–441 (2017).
- [5] Najimi, S.; Shakibaie, M.; Jafari, E.; Ameri, A.; Rahimi, N.; Forootanfar, H.; Yazdanpanah, M.; Rahimi, H.R.: Acute and subacute toxicities of biogenic tellurium nanorods in mice. *Regulatory Toxicology and Pharmacology* **90**, 222–230 (2017).
- [6] Chen, Y.W.; Alzahrani, A.; Deng, T.L.; Belzile, N.: Valence properties of tellurium in different chemical systems and its determination in refractory environmental samples using hydride generation – Atomic fluorescence spectroscopy. *Analytica Chimica Acta* **905**, 42–50 (2016).
- [7] Weeks, M.E.: The discovery of tellurium. *Journal of Chemical Education* **12**, 403 (1935).
- [8] Filella, M.; Rodríguez-Murillo, J.C.: Less-studied TCE: are their environmental concentrations increasing due to their use in new technologies? *Chemosphere* **182**, 605–616 (2017).
- [9] Filella, M.; Reimann, C.; Biver, M.; Rodushkin, I.; Rodushkina, K.: Tellurium in the environment: current knowledge and identification of gaps. *Environmental Chemistry* **16**, 215–228 (2019).
- [10] Tan, Q.; Pan, Y.; Liu, L.; Shu, S.; Liu, Y.: Determination of ultratrace tellurium in water by hydride generation atomic absorption spectrometry using online separation and pre-concentration with nano-TiO<sub>2</sub> microcolumn. *Microchemical Journal* **144**, 495–499 (2019).
- [11] John, D.A.: *Rhenium: A Rare Metal Critical to Modern Transportation*; Fact Sheet. Report 2014–3101. The U.S. Geological Survey. Mineral Resources Program. Reston, VA, p. 2, 2015.
- [12] Nikolaychuk, P.A.: The potential—pH diagram for rhenium. *Chemical Thermodynamics and Thermal Analysis* **7**, 100068 (2022).
- [13] Millensifer, T.A.: Rhenium and Rhenium Compounds. In: *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*. American Cancer Society, 2010, p. 1–22.
- [14] Woolf, A.A.: An outline of rhenium chemistry. *Quarterly Reviews, Chemical Society* **15**, 372–391 (1961).
- [15] Salehi, H.; Tavakoli, H.; Aboutalebi, M.R.; Samim, H.R.: Recovery of molybdenum and rhenium in scrub liquors of fumes and dusts from roasting molybdenite concentrates. *Hydrometallurgy* **185**, 142–148 (2019).
- [16] Srivastava, R.R.; Lee, J.C.; Kim, M.S.: Complexation chemistry in liquid–liquid extraction of rhenium. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **90**, 1752–1764 (2015).
- [17] Askari Zamani, M.A.; Hiroyoshi, N.; Tsunekawa, M.; Vaghar, R.; Oliazadeh, M.: Bioleaching of Sarcheshmeh molybdenite concentrate for extraction of rhenium. *Hydrometallurgy* **80**, 23–31 (2005).
- [18] Mamo, S.K.; Elie, M.; Baron, M.G.; Simons, A.M.; Gonzalez-Rodriguez, J.: Leaching kinetics, separation, and recovery of rhenium and component metals from CMSX-4 superalloys using hydrometallurgical processes. *Separation and Purification Technology* **212**, 150–160 (2019).
- [19] Matsumoto, K.; Hata, Y.; Sezaki, Y.; Katagiri, H.; Jikei, M.: Highly Selective Rh(III) Recovery from HCl

- Solutions Using Aromatic Primary Diamines via Formation of Three-Dimensional Ionic Crystals. *ACS Omega* **4**, 14613–14620 (2019).
- [20] Naor, A.; Eliaz, N.; Gileadi, E.: Electrodeposition of rhenium–nickel alloys from aqueous solutions. *Electrochimica Acta* **54** 6028–6035 (2009).
- [21] Schrebler, R.; Cury, P.; Suárez, C.; Muñoz, E.; Vera, F.; Córdova, R.; Gómez, H.; Ramos-Barrado, J.R.; Leinen, D.; Dalchiele, E.A.: Study of the electrodeposition of rhenium thin films by electrochemical quartz microbalance and X-ray photoelectron spectroscopy. *Thin Solid Films* **483**, 50–59 (2005).
- [22] Sahu, K.A.; Deepak, K.D.; Koushlesh, M.; Saraswati, P.M.; Rajni, Y.; Pankaj, K.: *Properties and Applications of Ruthenium, Noble and Precious Metals*. IntechOpen, Rijeka, Ch. 17. (2018).
- [23] Ablialimov, O.; Kędziołek, M.; Malińska, M.; Woźniak, K.; Grela, K.: Synthesis, Structure, and Catalytic Activity of New Ruthenium(II) Indenylidene Complexes Bearing Unsymmetrical N-Heterocyclic Carbenes. *Organometallics* **33**, 2160–2171 (2014).
- [24] Jabłońska-Wawrzycka, A.; Rogala, P.; Michałkiewicz, S.; Hodorowicz, M.; Barszcz, B.: Ruthenium complexes in different oxidation states: synthesis, crystal structure, spectra and redox properties. *Dalton Transactions* **42**, 6092–6101 (2013).
- [25] Lee, S.Y.; Kim, C.Y.; Nam, T.G.: Ruthenium Complexes as Anticancer Agents: A Brief History and Perspectives. *Drug Design, Development and Therapy* **14**, 5375–5392 (2020).
- [26] Clarke, M.J.: Ruthenium metallopharmaceuticals. *Coordination Chemistry Reviews* **232**, 69–93 (2002).
- [27] Crochet, P.; Cadierno, V.: Arene-ruthenium(ii) complexes with hydrophilic P-donor ligands: versatile catalysts in aqueous media. *Dalton Transactions* **43**, 12447–12462 (2014).
- [28] Lawrence, M.A.W.; Bullock, J.L.; Holder, A.A.: *Basic Coordination Chemistry of Ruthenium, Ruthenium Complexes*. Wiley, Hoboken, 25–41 (2017).
- [29] Anbar, A.D.; Wasserburg, G.J.; Papanastassiou, D.A.; Andersson, P.S.: Iridium in Natural Waters. *Science* **273**, 1524–1528 (1996).
- [30] Fresco, J.; Weiss, H.V.; Phillips, R.B.; Askeland, R.A.: Iridium in sea-water. *Talanta* **32**, 830–831 (1985).
- [31] Soyol-Erdene, T.O.; Huh, Y.; Hong, S.; Hur, S.D.: A 50-Year Record of Platinum, Iridium, and Rhodium in Antarctic Snow: Volcanic and Anthropogenic Sources. *Environmental Science & Technology* **45**, 5929–5935 (2011).
- [32] Rao, C.R.M.; Reddi, G.S.: Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **19**, 565–586 (2000).
- [33] Cobelo-García, A.; Filella, M.; Croot, P.; Frazzoli, C.; Du Laing, G.; Ospina-Alvarez, N.; Rauch, S.; Salaun, P.; Schäfer, J.; Zimmermann, S.: COST action TD1407: network on technology-critical elements (NOTICE)—from environmental processes to human health threats. *Environmental Science and Pollution Research* **22**, 15188–15194 (2015).
- [34] Rudnick, R.L.; Gao, S.; Holland, H.D.; Turekian, K.K.: *Composition of the Continental Crust*, Treatise on Geochemistry, Pergamon, Oxford, , 1–64 (2003).
- [35] Filella, M.; Rodushkin, I.: A concise guide for the determination of less-studied technology-critical elements (Nb, Ta, Ga, In, Ge, Te) by inductively coupled plasma mass spectrometry in environmental samples. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **141**, 80–84 (2018).
- [36] Sturgeon, R.E.; Guo, X.; Mester, Z.: Chemical vapor generation: are further advances yet possible?. *Analytical*

and *Bioanalytical Chemistry* **382**, 881–883 (2005).

[37] Wu, P.; He, L.; Zheng, C.; Hou, X.; Sturgeon, R.E.: Applications of chemical vapor generation in non-tetrahydroborate media to analytical atomic spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **25**, 1217–1246 (2010).

[38] He, Q.; Zhu, Z.; Hu, S.: Plasma-induced vapor generation technique for analytical atomic spectrometry. *Reviews in Analytical Chemistry* **33**, 111–121 (2014).

[39] Robbins, W.B.; Caruso, J.A.: Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis. *Analytical Chemistry* **51**, 889A–898A (1979).

[40] Dědina, J.; Tsalev, D. L.: *Hydride generation atomic absorption spectrometry*. Chichester, Wiley 1995.

[41] Nakahara, T.: The Determination of Trace Amounts of Tin by Inductively Coupled Argon Plasma Atomic Emission Spectrometry with Volatile Hydride Method. *Applied Spectroscopy* **37**, 539–545 (1983).

[42] Pohl, P.: Hydride generation – recent advances in atomic emission spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **23**, 87–101 (2004).

[43] Marsh, J.: Account of a Method of separating Small Quantities of Arsenic from Substances with which it may be mixed. *The Edinburgh New Philosophical Journal* **21**, 229–236 (1836).

[44] Dedin, J.: Flow methods in gas-liquid separations. *Analytical Spectroscopy Library*, 237-273 (1999).

[45] D'Ulivo, A.: Chapter 2 - Chemical vapor generation by aqueous boranes. In: *Vapor Generation Techniques for Trace Element Analysis*. A. D'Ulivo, R. E. Sturgeon (Eds.), Amsterdam, Elsevier, 2022, p. 19–89..

[46] D'Ulivo, A.; Onor, M.; Pitzalis, E.: Role of Hydroboron Intermediates in the Mechanism of Chemical Vapor Generation in Strongly Acidic Media. *Analytical Chemistry* **76**, 6342–6352 (2004).

[47] D'Ulivo, A.: Mechanism of generation of volatile species by aqueous boranes: Towards the clarification of most controversial aspects. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **65**, 360–375 (2010).

[48] Dědina, J.: Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **62**, 846–872 (2007).

[49] Sagapova, L.; Musil, S.; Kodříková, B.; Svoboda, M.; Kratzer, J.: Effect of additives on cadmium chemical vapor generation and reliable quantification of generation efficiency. *Analytica Chimica Acta* **1168**, 338601 (2021).

[50] Busheina, I.S.; Headridge, J.B.: Determination of indium by hydride generation and atomic-absorption spectrometry. *Talanta* **29**, 519–520 (1982).

[51] Wang, Z.; Wang, X.; Wang, Q.; Xiong, X.; Luo, H.; Huang, K.: Recent developments in chemical vapor generation atomic spectrometry for zinc detection. *Microchemical Journal* **149**, 104052 (2019).

[52] Arslan, Y.; Matoušek, T.; Kratzer, J.; Musil, S.; Benada, O.; Vobecký, M.; Ataman, O.Y.; Dědina, J.: Gold volatile compound generation: optimization, efficiency and characterization of the generated form. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**, 828–837 (2011).

[53] Matoušek, T.; Sturgeon, R.E.: Chemical vapour generation of silver: reduced palladium as permanent reaction modifier for enhanced performance. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **19**, 1014–1016 (2004).

[54] Sturgeon, R.E.; Liu, J.; Boyko, V.J.; Luong, V.T.: Determination of Copper in Environmental Matrices Following Vapor Generation. *Analytical Chemistry* **68**, 1883–1887 (1996).

[55] Musil, S.; Matoušek, T.: On-line pre-reduction of pentavalent arsenicals by thioglycolic acid for speciation analysis by selective hydride generation–cryotrapping–atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part*



*B: Atomic Spectroscopy* **63**, 685–691 (2008).

[56] Šoukal, J.; Benada, O.; Matoušek, T.; Dědina, J.; Musil, S.: Chemical generation of volatile species of copper – Optimization, efficiency and investigation of volatile species nature. *Analytica Chimica Acta* **977**, 10–19 (2017).

[57] Vyhnanovský, J.; Kratzer, J.; Benada, O.; Matoušek, T.; Mester, Z.; Sturgeon, R.E.; Dědina, J.; Musil, S.: Diethyldithiocarbamate enhanced chemical generation of volatile palladium species, their characterization by AAS, ICP-MS, TEM and DART-MS and proposed mechanism of action. *Analytica Chimica Acta* **1005**, 16–26 (2018).

[58] Sanz-Medel, A.; Valdes-Hevia y Temprano, M.C.; Bordel Garcia, N.; Fernandez de la Campa, M.R.: Generation of Cadmium Atoms at Room Temperature Using Vesicles and Its Application to Cadmium Determination by Cold Vapor Atomic Spectrometry. *Analytical Chemistry* **67**, 2216–2223 (1995).

[59] Feng, Y.L.; Sturgeon, R.E.; Lam, J.W.: Generation of Atomic and Molecular Cadmium Species from Aqueous Media. *Analytical Chemistry* **75**, 635–640 (2003).

[60] Luna, A.S.; Sturgeon, R.E.; de Campos, R.C.: Chemical Vapor Generation: Atomic Absorption by Ag, Au, Cu, and Zn Following Reduction of Aquo Ions with Sodium Tetrahydroborate(III). *Analytical Chemistry* **72**, 3523–3531 (2000).

[61] Rychlovský, P.; Červený, V.; Hraníček, J.; Šíma, J.: Elektrochemické generování těžkých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chemické listy* **103**, 652–660 (2009).

[62] Nováková, E.; Smolejová, J.; Položijová-Resslerová, T.; Hraníček, J.: Increasing the sensitivity of electrochemical generation of volatile Te species. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **149**, 294–299 (2018).

[63] Welz, B.; Sperling, M.: *Atomic Absorption Spectrometry*. 3rd edition. Weinheim, WILEY-VCH Verlag GmbH, (1999).

[64] Bolea, E.; Laborda, F.; D'Ulivo, A.; Sturgeon, R.E.: *Electrochemical vapor generation*. Vapor Generation Techniques for Trace Element Analysis, Elsevier Ch. 10, 317–345 (2022).

[65] Macedo de Oliveira, R.; Borges, D.L.G.: UV photochemical vapor generation of noble metals (Au, Ir, Pd, Pt and Rh): a feasibility study using inductively coupled plasma mass spectrometry and seawater as a test matrix. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **33**, 1700–1706 (2018).

[66] Sturgeon, R.E.: Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **32**, 2319–2340 (2017).

[67] Akagi, H.; Takabatake, E.: Photochemical formation of methylmercuric compounds from mercuric acetate. *Chemosphere* **2**, 131–133 (1973).

[68] Guo, X.; Sturgeon, R.E.; Mester, Z.; Gardner, G.J.: Vapor Generation by UV Irradiation for Sample Introduction with Atomic Spectrometry. *Analytical Chemistry* **76**, 2401–2405 (2004).

[69] Leonori, D.; Sturgeon, R.E.: A unified approach to mechanistic aspects of photochemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **34**, 636–654 (2019).

[70] Zou, Z.; Hu, J.; Xu, F.; Hou, X.; Jiang, X.: Nanomaterials for photochemical vapor generation-analytical atomic spectrometry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **114**, 242–250 (2019).

[71] Vyhnanovský, J.; Sturgeon, R.E.; Musil, S.: Cadmium Assisted Photochemical Vapor Generation of Tungsten for Detection by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **91**, 13306–13312 (2019).

[72] Zhou, J.; Deng, D.; Su, Y.; Lv, Y.: Determination of total inorganic arsenic in water samples by cadmium ion

assisted photochemical vapor generation-atomic fluorescence spectrometry. *Microchemical Journal* **146**, 359–365 (2019).

[73] Wang, Y.; Lin, L.; Liu, J.; Mao, X.; Wang, J.; Qin, D.: Ferric ion induced enhancement of ultraviolet vapour generation coupled with atomic fluorescence spectrometry for the determination of ultratrace inorganic arsenic in surface water. *Analyst* **141**, 1530–1536 (2016).

[74] Vyhnanovský, J.; Yildiz, D.; Štádlerová, B.; Musil, S.: Efficient photochemical vapor generation of bismuth using a coiled Teflon reactor: Effect of metal sensitizers and analytical performance with flame-in-gas-shield atomizer and atomic fluorescence spectrometry. *Microchemical Journal* **164**, 105997 (2021).

[75] Nováková, E.; Horová, K.; Červený, V.; Hraníček, J.; Musil, S.: UV photochemical vapor generation of Cd from a formic acid based medium: optimization, efficiency and interferences. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **35**, 1380–1388 (2020).

[76] Hu, J.; Sturgeon, R.E.; Nadeau, K.; Hou, X.; Zheng, C.; Yang, L.: Copper Ion Assisted Photochemical Vapor Generation of Chlorine for Its Sensitive Determination by Sector Field Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **90**, 4112–4118 (2018).

[77] Zeng, W.; Hu, J.; Chen, H.; Zou, Z.; Hou, X.; Jiang, X.: Cobalt ion-enhanced photochemical vapor generation in a mixed acid medium for sensitive detection of tellurium(IV) by atomic fluorescence spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **35**, 1405–1411 (2020).

[78] Gao, Y.; Xu, M.; Sturgeon, R.E.; Mester, Z.; Shi, Z.; Galea, R.; Saull, P.; Yang, L.: Metal Ion-Assisted Photochemical Vapor Generation for the Determination of Lead in Environmental Samples by Multicollector-ICPMS. *Analytical Chemistry* **87**, 4495–4502 (2015).

[79] Zhen, Y.; Chen, H.; Zhang, M.; Hu, J.; Hou, X.: Cadmium and cobalt ions enhanced-photochemical vapor generation for determination of trace rhenium by ICP-MS. *Applied Spectroscopy Reviews* **57**, 318–337 (2021).

[80] Musil, S.; Vyhnanovský, J.; Sturgeon, R.E.: Ultrasensitive Detection of Ruthenium by Coupling Cobalt and Cadmium Ion-Assisted Photochemical Vapor Generation to Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **93**, 16543–16551 (2021).

[81] Jeníková, E.; Nováková, E.; Hraníček, J.; Musil, S.: Ultra-sensitive speciation analysis of tellurium by manganese and iron assisted photochemical vapor generation coupled to ICP-MS/MS. *Analytica Chimica Acta*, **1201**, 339634 (2022).

[82] Cava-Montesinos, P.; Cervera, M.L.; Pastor, A.; Guardia, M.: Hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of ultratrace selenium and tellurium in cow milk. *Analytica Chimica Acta* **481**, 291–300 (2003).

[83] Cava-Montesinos, P.; Cervera, M.L.; Pastor, A.; Guardia, M.: Determination of As, Sb, Se, Te and Bi in milk by slurry sampling hydride generation atomic fluorescence spectrometry. *Talanta* **62**, 173–182 (2004).

[84] Zhang, N.; Fu, N.; Fang, Z.; Feng, Y.; Ke, L.: Simultaneous multi-channel hydride generation atomic fluorescence spectrometry determination of arsenic, bismuth, tellurium and selenium in tea leaves. *Food Chemistry* **124**, 1185–1188 (2011).

[85] Pedro, J.; Stripekis, J.; Bonivardi, A.; Tudino, M.: Determination of tellurium at ultra-trace levels in drinking water by on-line solid phase extraction coupled to graphite furnace atomic absorption spectrometer. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **63**, 86–91 (2008).

[86] Yildirim, E.; Akay, P.; Arslan, Y.; Bakirdere, S.; Ataman, O.Y.: Tellurium speciation analysis using hydride

generation in situ trapping electrothermal atomic absorption spectrometry and ruthenium or palladium modified graphite tubes. *Talanta* **102**, 59–67 (2012).

[87] de Quadros, D.P.C.; Borges, D.L.G.: Direct analysis of alcoholic beverages for the determination of cobalt, nickel and tellurium by inductively coupled plasma mass spectrometry following photochemical vapor generation. *Microchemical Journal* **116**, 244–248 (2014).

[88] Romanovskiy, K.; Bolshov, M.; Münz, A.; Temerdashev, Z.; Burylin, M.; Sirota, K.: A novel photochemical vapor generator for ICP-MS determination of As, Bi, Hg, Sb, Se and Te. *Talanta* **187**, 370–378 (2018).

[89] He, H.; Peng, X.; Yu, Y.; Shi, Z.; Xu, M.; Ni, S.; Gao, Y.: Photochemical Vapor Generation of Tellurium: Synergistic Effect from Ferric Ion and Nano-TiO<sub>2</sub>. *Analytical Chemistry* **90**, 5737–5743 (2018).

[90] Hašlová, K. Fotochemické generování těkavých specií rhenia s detekcí hmotnostní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem. Bakalářská práce. Praha, 2021. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta.

[91] Yang, Q.; Chen, H.; Hu, J.; Huang, K.; Hou, X.: Simultaneous Detection of Ruthenium and Osmium by Photochemical Vapor Generation-Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **94**, 593–599 (2022).

[92] Kot, A.; Namiesnik, J.: The role of speciation in analytical chemistry. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **19**, 69–79 (2000).

[93] Musil, S.; Pétursdóttir, Á.H.; Raab, A.; Gunnlaugsdóttir, H.; Krupp, E.; Feldmann, J.: Speciation without Chromatography Using Selective Hydride Generation: Inorganic Arsenic in Rice and Samples of Marine Origin. *Analytical Chemistry* **86**, 993–999 (2014).

[94] Welna, M.; Pohl, P.: Potential of the hydride generation technique coupled to inductively coupled plasma optical emission spectrometry for non-chromatographic As speciation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **32**, 1766–1779 (2017).

[95] Rahman, M.A.; Hasegawa, H.: High levels of inorganic arsenic in rice in areas where arsenic-contaminated water is used for irrigation and cooking. *Science of The Total Environment* **409**, 4645–4655 (2011).

[96] Marschner, K.; Pétursdóttir, Á.H.; Bücker, P.; Raab, A.; Feldmann, J.; Mester, Z.; Matoušek, T.; Musil, S.: Validation and inter-laboratory study of selective hydride generation for fast screening of inorganic arsenic in seafood. *Analytica Chimica Acta* **1049**, 20–28 (2019).

[97] Li, L.; Jiang, C.; Xiao, J.; Luo, H.; Zhang, S.; Zou, Z.; Huang, K.: Applications of photochemical vapor generation-analytical atomic spectrometry for the speciation analysis of arsenic, mercury and selenium. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **199**, 106579 (2023).

[98] Zheng, C.; Wu, L.; Ma, Q.; Lv, Y.; Hou, X.: Temperature and nano-TiO<sub>2</sub> controlled photochemical vapor generation for inorganic selenium speciation analysis by AFS or ICP-MS without chromatographic separation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **23**, 514–520 (2008).

[99] Vieira, M.A.; Ribeiro, A.S.; Curtius, A.J.; Sturgeon, R.E.: Determination of total mercury and methylmercury in biological samples by photochemical vapor generation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**, 837–847 (2007).

[100] Guo, X.; Sturgeon, R.E.; Mester, Z.; Gardner, G.J.: UV Vapor Generation for Determination of Selenium by Heated Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chemistry* **75**, 2092–2099 (2003).

[101] B. Kraeutler, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on titanium dioxide powder. Decarboxylative route to alkanes. *Journal of the American Chemical Society* **100**, 5985–

5992 (1978).

[102] Pospíšil, M.; Čuba, V.; Múčka, V.; Drtinová, B.: Radiation removal of lead from aqueous solutions—effects of various sorbents and nitrous oxide. *Radiation Physics and Chemistry* **75**, 403–407 (2006).

[103] Sturgeon, R.E.; Grinberg, P.: Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **27**, 222–231 (2012).

[104] Jortner, J.; Ottolenghi, M.; Stein, G.: On the Photochemistry of Aqueous Solutions of Chloride, Bromide, and Iodide Ions. *The Journal of Physical Chemistry* **68**, 247–255 (1964).

[105] Vyhnánovský, J. Fotochemické generování těkavých specií kobaltu pro analytickou atomovou spektrometrii. Diplomová práce. Praha, 2018. Univerzita Karlova, Přírodovědecká fakulta.

[106] Šoukal, J.; Sturgeon, R.E.; Musil, S.: Efficient Photochemical Vapor Generation of Molybdenum for ICPMS Detection. *Analytical Chemistry* **90**, 11688–11695 (2018).

[107] Linhart, O.; Smolejová, J.; Červený, V.; Hraníček, J.; Nováková, E.; Resslerová, T.; Rychlovský, P.: Determination of As by UV-photochemical generation of its volatile species with AAS detection. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **147**, 1447–1454 (2016).

[108] Cuello-Nuñez, S.; Abad-Álvaro, I.; Bartczak, D.; del Castillo Busto, M.E.; Ramsay, D.A.; Pellegrino, F.; Goenaga-Infante, H.: The accurate determination of number concentration of inorganic nanoparticles using spICP-MS with the dynamic mass flow approach. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **35**, 1832–1839 (2020).

[109] Xu, F.; Zou, Z.; He, J.; Li, M.; Xu, K.; Hou, X.: In situ formation of nano-CdSe as a photocatalyst: cadmium ion-enhanced photochemical vapour generation directly from Se(vi). *Chemical Communications* **54**, 4874–4877 (2018).

[110] Yu, Y.; Jia, Y.; Shi, Z.; Chen, Y.; Ni, S.; Wang, R.; Tang, Y.; Gao, Y.: Enhanced Photochemical Vapor Generation for the Determination of Bismuth by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry* **90**, 13557–13563 (2018).

[111] Jia, Y.; Mou, Q.; Yu, Y.; Shi, Z.; Huang, Y.; Ni, S.; Wang, R.; Gao, Y.: Reduction of Interferences Using Fe-Containing Metal–Organic Frameworks for Matrix Separation and Enhanced Photochemical Vapor Generation of Trace Bismuth. *Analytical Chemistry* **91**, 5217–5224 (2019).

[112] Hu, J.; Chen, H.; Hou, X.; Jiang, X.: Cobalt and Copper Ions Synergistically Enhanced Photochemical Vapor Generation of Molybdenum: Mechanism Study and Analysis of Water Samples. *Analytical Chemistry* **91**, 5938–5944 (2019).

[113] Zheng, C.; Ma, Q.; Wu, L.; Hou, X.; Sturgeon, R.E.: UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. *Microchemical Journal* **95**, 32–37 (2010).

[114] Bufková, K.; Musil, S.; Kratzer, J.; Dvořák, P.; Mrkvičková, M.; Voráč, J.; Dědina, J.: Generation of tellurium hydride and its atomization in a dielectric barrier discharge for atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy* **171**, 105947 (2020).

[115] Lopes, G.S.; Sturgeon, R.E.; Grinberg, P.; Pagliano, E.: Evaluation of approaches to the abatement of nitrate interference with photochemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **32**, 2378–2390 (2017).

[116] Mollo, A.; Knochen, M.: Towards the abatement of nitrate interference on selenium determination by photochemical vapor generation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **169**, 105875 (2020).

- [117] Rodushkin, I.; Paulukat, C.; Pontér, S.; Engström, E.; Baxter, D.C.; Sörlin, D.; Pallavicini, N.; Rodushkina, K.: Application of double-focusing sector field ICP-MS for determination of ultratrace constituents in samples characterized by complex composition of the matrix. *Science of The Total Environment* **622-623**, 203–213 (2018).
- [118] Linhart, O.; Kolorosová-Mrázová, A.; Kratzer, J.; Hraníček, J.; Červený, V.: Mercury Speciation in Fish by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Post-Column Ultraviolet (UV)-Photochemical Vapor Generation (PVG): Comparison of Conventional Line-Source and High-Resolution Continuum Source (HR-CS) Atomic Absorption Spectrometry (AAS). *Analytical Letters* **52**, 613–632 (2019).
- [119] Rybínová, M.; Červený, V.; Rychlovský, P.: UV-photochemical vapour generation with in situ trapping in a graphite tube atomizer for ultratrace determination of selenium. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **30**, 1752–1763 (2015).
- [120] Rybínová, M.; Musil, S.; Červený, V.; Vobecký, M.; Rychlovský, P.: UV-photochemical vapor generation of selenium for atomic absorption spectrometry: Optimization and <sup>75</sup>Se radiotracer efficiency study. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **123**, 134–142 (2016).
- [121] Nováková, E.; Linhart, O.; Červený, V.; Rychlovský, P.; Hraníček, J.: Flow injection determination of Se in dietary supplements using TiO<sub>2</sub> mediated ultraviolet-photochemical volatile species generation. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* **134**, 98–104 (2017).
- [122] Nováková, E.; Rybínová, M.; Hraníček, J.; Rychlovský, P.; Červený, V.: Comparison of interference in chemical, electrochemical and UV-photochemical generation methods of volatile Se species. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **33**, 118–126 (2018).
- [123] Rybínová, M.; Červený, V.; Hraníček, J.; Rychlovský, P.: UV-photochemical vapor generation with quartz furnace atomic absorption spectrometry for simple and sensitive determination of selenium in dietary supplements. *Microchemical Journal* **124**, 584–593 (2016).
- [124] Dědina, J.; Welz, B.: Quartz tube atomizers for hydride generation atomic absorption spectrometry: mechanism for atomization of arsine. Invited lecture. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **7**, 307–314 (1992).
- [125] Musil, S.; Jeníková, E.; Vyhnánovský, J.; Sturgeon, R.E.: Highly Efficient Photochemical Vapor Generation for Sensitive Determination of Iridium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Analytical Chemistry*, (2023). DOI: 10.1021/acs.analchem.2c04660

## Seznam příloh

Příloha 1: **Jeníková, E.**; Nováková, E.; Hraníček, J.; Musil, S.: Ultra-sensitive speciation analysis of tellurium by manganese and iron assisted photochemical vapor generation coupled to ICP-MS/MS. *Analytica Chimica Acta* **1201**, 339634 (2022).

Příloha 2: **Jeníková, E.**; Nováková, E.; Ruxová, H.; Musil, S.; Hraníček, J.: UV-photochemical vapor generation of tellurium in a thin-film photoreactor with fast stripping of volatile compounds. *Monatshefte für Chemie - Chemical Monthly* **153**, 811–819 (2022).

Příloha 3: Musil, S.; **Jeníková, E.**; Vyhnanovský, J.; Sturgeon, RE.: Highly Efficient Photochemical Vapor Generation for Sensitive Determination of Iridium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*, DOI: 10.1021/acs.analchem.2c04660.