

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Karolína Hašlová

**Fotochemické generování těkavých specií rhodia jako technika
účinného vnášení vzorku pro hmotnostní spektrometrii s indukčně
vázaným plazmatem**

Photochemical generation of volatile species of rhodium as an efficient
sample introduction technique for inductively coupled plasma mass
spectrometry

Diplomová práce

Vedoucí práce: RNDr. Stanislav Musil, Ph.D.

Konzultant: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha, 2024

Prohlášení

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

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

V Praze dne 16.5.2024

Poděkování

V první řadě děkuji svému vedoucímu práce RNDr. Stanislavu Musilovi, Ph.D. za odborné vedení celé práce, a především za vstřícnost, trpělivost a čas věnovaný konzultacím při jejím zpracování. Dále bych ráda poděkovala RNDr. Jakubu Hraníčkoví, Ph.D. za cenné rady, které mi během studia poskytl.

Velké díky patří také mým nejbližším, kteří pro mne byli vytrvalou podporou v průběhu celého mého studia.

Tato diplomová práce byla vypracována na detašovaném pracovišti Oddělení stopové a prvkové analýzy v Praze Ústavu analytické chemie Akademie Věd ČR, jímž byla také podporována finančně (výzkumný záměr RVO: 68081715). Dále byla tato práce financována Grantovou agenturou České republiky (projekt č. 23-06530S).

Abstrakt

Tato diplomová práce se soustředí na vývoj nové analytické metody založené na fotochemickém generování těkavých specií rhodia jako techniky účinného vnášení vzorku pro hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plazmatem. Nejprve byla provedena optimalizace parametrů, které mají vliv na účinnost fotochemického generování, tzn. průtoková rychlost nosného plynu (Ar), koncentrace kyseliny mravenčí v reakčním médiu, doba ozařování a v neposlední řadě vliv přítomnosti reakčních modifikátorů, především iontů přechodných kovů. Jako optimální byla vybrána kombinace Cu^{2+} a Co^{2+} iontů přidávaných do standardu/vzorku, která zvýšila účinnost generování více než 60krát. V průběhu práce byl také zjištěn závažný vliv doby setrvání těkavé specie v reakčním médiu po výstupu z ozařované části fotoreaktoru. Modifikací části aparatury pak bylo dosaženo přibližně dvojnásobného zvýšení účinnosti generování. Obdobné zvýšení poskytoval i přídavek dusičnanových aniontů do reakčního média. Za zvolených optimálních podmínek byla stanovena mez detekce (3σ , $n = 11$) na 13 pg dm^{-3} , mez stanovitelnosti (10σ , $n = 11$) na 42 pg dm^{-3} a účinnost generování na $13,5 \pm 0,1 \%$. Opakovatelnost činila $2,9 \%$ ($n = 10$) pro koncentraci 20 ng dm^{-3} . Následovalo testování interferencí běžně se vyskytujících v metodě fotochemického generování (chloridových a síranových aniontů, peroxidu vodíku a vybraných iontů přechodných kovů). Na závěr byla provedena validace metody pomocí analýzy autentických vzorků vod a pevných certifikovaných referenčních materiálů (OREAS 684 a SRM 2556), pro jejichž přípravu bylo použito tavení s peroxidem sodným s následným rozpuštěním taveniny v kyselině dusičné.

Klíčová slova

fotochemické generování těkavých specií, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, rhodium

Abstract

This master's thesis is focused on development of a new analytical method based on photochemical generation of volatile species (PCVG) of rhodium as an efficient sample introduction technique for inductively coupled plasma mass spectrometry. At first, the conditions affecting the PCVG efficiency were optimized, namely carrier gas flow rate, irradiation time, composition of the reaction medium as well as the impact of transition metal ions as potential sensitizers was examined. The combination of Cu^{2+} and Co^{2+} was found optimal, enhancing the PCVG efficiency more than 60-fold. Additionally, a serious effect of the residence time of volatile species in the reaction medium, after exiting the irradiated part of the photoreactor, was found. The PCVG efficiency was doubled by modifying the output part of the photoreactor and another two-fold increase in the PCVG efficiency was achieved using the addition of nitrate anions to the reaction medium. Under chosen optimal conditions, the limit of detection and quantification were 13 pg dm^{-3} (3σ , $n = 11$) and 42 pg dm^{-3} (10σ , $n = 11$), respectively, and the PCVG efficiency was determined to be $13.5 \pm 0.1\%$. The repeatability ($n = 10$) at 20 ng dm^{-3} was 2.9%. These experiments were followed by a study of interferences commonly occurring in the PCVG methods (chloride and sulfuric anions, hydrogen peroxide and selected transition metal ions). Finally, the method was validated by analyses of real water samples and solid certified reference materials (OREAS 684 and SRM 2556), which were prepared by a fusion with sodium peroxide and subsequent dissolution in nitric acid.

Key words

photochemical generation of volatile species, inductively coupled plasma mass spectrometry, rhodium

Seznam zkratek

AES	atomová emisní spektrometrie
CFA	kontinuální průtoková analýza
cm	centimetr
CPS	tzv. „counts per second“ (počet impulzů za 1 sekundu)
CVG	chemické generování těkavých specií
dm	decimetr
$e_{(aq)}^-$	solvatovaný elektron
ECVG	elektrochemické generování těkavých specií
FIA	průtoková injekční analýza
g	gram
GC	plynová chromatografie
HG	generování těkavých hydridů
HMI	tzv. „high matrix introduction“
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie
Hz	hertz
ICP	indukčně vázané plazma
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS/MS	tandemová hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
IS	vnitřní standard
kg	kilogram
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
μg	mikrogram
μm	mikrometr
μS	mikrosiemens
m/v	hmotnost ku objemu
m/z	hmotnost ku náboji

MALDI	laserová desorpce a ionizace za účasti matrice
mg	miligram
min	minuta
mm	milimetr
mmol	milimol
MS	hmotnostní spektrometrie
ng	nanogram
PCVG	fotochemické generování těkavých specií
PET	polyethylen
pg	pikogram
PP	polypropylen
PTFE	polytetrafluorethylen
Q	kvadrupólový analyzátor
RF	radiofrekvenční
rps	tzv. „revolutions per second“ (otáčky za sekundu)
s	sekunda
SRM	standardní referenční materiál
TOF	analyzátor doby letu (time-of-flight)
UHMI	tzv. „ultra high matrix introduction“
UV	ultrafialové záření
VSG	generování těkavých specií
W	watt

Obsah

1	Úvod	10
1.1	Cíle práce.....	10
2	Teoretická část.....	11
2.1	Rhodium	11
2.2	Metody analytické atomové spektrometrie	12
2.3	Hmotnostní spektrometrie	12
2.3.1	Hmotnostní analyzátoři	13
2.3.2	Detektory iontů	14
2.4	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS).....	14
2.4.1	Indukčně vázané plazma	15
2.4.2	Způsoby zavádění vzorku.....	16
2.4.3	Interference v ICP-MS.....	17
2.5	Generování těkavých specií.....	18
2.5.1	Chemické generování těkavých specií (CVG).....	19
2.5.2	Elektrochemické generování těkavých specií (ECVG)....	19
2.5.3	Fotochemické generování těkavých specií (PCVG)	20
3	Experimentální část	24
3.1	Použité chemikálie	24
3.2	Příprava roztoků potřebných pro analýzu.....	25
3.3	Příprava vzorků.....	26
3.4	Instrumentace	27
3.4.1	Přístroje	27
3.4.2	Aparatura pro PCVG-ICP-MS.....	29
3.5	Popis experimentálního postupu	31

3.6	Zpracování naměřených dat	33
3.6.1	Zpracování odezvy a software	33
3.6.2	Statistické vyhodnocení výsledků	34
3.7	Bezpečnost práce	34
4	Výsledky a diskuze.....	35
4.1	Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu.....	35
4.2	Optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí.....	37
4.3	Optimalizace doby ozařování.....	38
4.4	Vliv reakčních modifikátorů.....	40
4.5	Vliv doby setrvání těkavé specie v reakčním médiu a reoptimalizace některých parametrů	46
4.6	Vliv přítomnosti dusičnanových aniontů	50
4.7	Shrnutí optimálních podmínek pro PCVG Rh	52
4.8	Analytické parametry a účinnost generování	52
4.9	Interferenční studie	54
4.9.1	Interference od anorganických kyselin a jejich solí.....	54
4.9.2	Vliv H ₂ O ₂	56
4.9.3	Interference od iontů přechodných kovů	57
4.10	Validace a aplikace metody na vybrané autentické vzorky	59
5	Závěr	62
6	Seznam použité literatury.....	63

1 Úvod

Principem fotochemického generování těkavých specií prvků je účinná tvorba redukujících radikálů a solvatovaných elektronů v prostředí nízkomolekulární organické kyseliny, nejčastěji kyseliny mravenčí, působením UV záření. Dochází k redukci analytu a tvorbě těkavé specie zkoumaného analytu, která je následně oddělena od kapalné matrice, převedena do plynné fáze a posléze transportována proudem nosného plynu do detektoru. K detekci je možné využít libovolnou metodu analytické atomové spektroskopie, přičemž v této diplomové práci byla k detekci využívána nejcitlivější metoda, tj. hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.

1.1 Cíle práce

Hlavním cílem této diplomové práce bylo nalézt vhodné optimální podmínky pro co nejvyšší účinnost fotochemického generování těkavých specií rhodia, stanovit analytické charakteristiky metody a aplikovat vyvinutou metodu na vybrané autentické vzorky.

Tato tematika zapadá do řešeného grantového projektu Oddělení stopové prvkové analýzy Ústavu analytické chemie AV ČR, kde byla tato práce vykonána.

2 Teoretická část

2.1 Rhodium

Rhodium je prvek 9. skupiny periodického systému a společně s platinou (Pt), palladiem (Pd), rutheniem (Ru), iridiem (Ir) a osmiem (Os) se řadí do skupiny tzv. platinových kovů. Jedná se o lesklý, extrémně tvrdý a odolný kov stříbřitě bílého zabarvení, který je též rezistentní vůči korozi. Jeho teplota tavení dosahuje 1963 °C a mezi platinovými kovy se pyšní nejvyšší elektrickou i tepelnou vodivostí. Stejně jako jeho vlastnosti je rhodium mimořádně vzácný prvek, který lze nalézt ve stopových množstvích v rudách niklu, mědi a platiny. Získáváno je převážně jako vedlejší produkt při těžbě a rafinaci platiny a palladia. [1]

Pro rhodium lze nalézt řadu důležitých aplikací, a to primárně díky jeho vysoké chemické stabilitě a optické odrazivosti, která je využívána ve šperkařském průmyslu (přítomnost rhodia pomáhá zesílit lesk a chránit před oxidací) a optice (rhodiovaná zrcadla se používají ve špičkových teleskopech, mikroskopech a jiných precizních optických přístrojích). Další významné využití nachází rhodium v elektrotechnickém průmyslu jako materiál k potahování elektrických kontaktů, přičemž zde zajišťuje prevenci proti korozi, zabraňuje opotřebením a tím přispívá ke zlepšení životnosti. Ve slitinách s palladiem či iridiem, případně s kadmíem, reprezentuje sice rhodium minoritní složku, vlastnosti těchto slitin jsou však neobyčejně kompatibilní pro náročné podmínky uvnitř jaderných reaktorů (vysoká teplota a úroveň radiace vedoucí k silně korozivnímu prostředí), proto by mohly být materiálem vhodným pro výrobu regulačních tyčí. Především díky vynikající schopnosti pohlcování tepelných neutronů poskytují efektivní kontrolu a regulaci nukleární reakce absorpcí nadbytečných neutronů a úpravou výkonu reaktoru. V laboratoři bývá rhodium používáno jako katalyzátor chemických reakcí, například při výrobě kyseliny dusičné, jako součást automobilových katalyzátorů nebo při farmaceutických výrobních procesech. [1, 2]

Vzhledem ke svým výjimečným vlastnostem, avšak raritnímu výskytu a složitému získávání představuje rhodium jeden z nejdražších kovů na světě, přičemž obvykle převyšuje ceny platiny a zlata. Jeho hodnota nicméně výrazně kolísá v závislosti na aktuální tržní poptávce a nabídce, jakož i na využití v různých odvětvích průmyslu. [3]

Zajímavostí je, že přestože nejsou sloučeniny rhodia z obecného hlediska toxické (lidské tělo rhodium absorbuje velmi neochotně), přímý kontakt s kůží může u některých citlivějších jedinců způsobit dermatologickou alergii, jelikož má schopnost tvořit komplexy s biomolekulami. Inhalace jeho výparů či prachu vede, především při dlouhodobé expozici, k podráždění dýchacích cest i plicní tkáně s projevy jako je dušnost, kašel a pocit sklíčení na hrudi; v extrémních případech může docházet k vážnějším plicním onemocněním, jako je akutní či chronická bronchitida či pneumonie. [2, 4–6]

2.2 Metody analytické atomové spektrometrie

Obecně existuje celá řada instrumentálních analytických metod, které lze využít k identifikaci a případné kvantifikaci (stanovení) analytu ve zkoumaném vzorku. Tato diplomová práce se věnuje ultrastopové prvkové analýze, konkrétně rhodia, pro jehož stanovení se nejčastěji využívají metody analytické atomové spektrometrie. Mezi ně se řadí atomová absorpční spektroskopie, atomová fluorescenční spektrometrie a atomová emisní či hmotnostní spektrometrie ve spojení s indukčně vázaným plazmatem (ICP). [7, 8]

2.3 Hmotnostní spektrometrie

Princip hmotnostní spektrometrie je založen na ionizaci, rozdělení a následné detekci nabitých částic dle hodnot jejich poměru m/z (tedy hmotnosti a náboje). Ionizace neboli převedení molekul (či atomů) na ionty, je realizována v iontovém zdroji hmotnostního spektrometru. Separace iontů

následně probíhá v hmotnostním analyzátoru, odkud putují dále do detektoru, ve kterém je proud nabitých částic převeden na měřitelnou veličinu (elektrický signál). Hmotnostní spektrometrie v organické analýze umožňuje analyt ve vzorku nejen kvantifikovat, ale podle získaného hmotnostního spektra provést identifikaci neznámé sloučeniny i stanovit strukturu sloučeniny z fragmentace analytu. Tomuto účelu jsou pak uzpůsobené příslušné iontové zdroje (elektronová ionizace, ionizace elektrosprejem a další). Pro stopovou a ultrastopovou prvkovou analýzu je velmi významným iontovým zdrojem ICP, ve kterém dochází k úplné atomizaci vzorku a následné ionizaci čili strukturní informace je ztracena (princip ionizace pomocí ICP je detailněji popsán v pododdíle 2.4.1). [7, 8]

2.3.1 Hmotnostní analyzátory

Nabité částice vytvořené v iontovém zdroji jsou separovány v hmotnostním analyzátoru dle jejich poměrů m/z . Hmotnostní spektrum reprezentuje získaná data prostřednictvím závislosti relativní intenzity iontů na hodnotách jejich m/z . Mezi nejběžněji využívané hmotnostní analyzátory lze zařadit kvadrupólový analyzátor (Q), analyzátor doby letu (TOF) a iontovou past. Zatímco TOF analyzátor odděluje ionty na základě doby jejich letu oblastí bez působení elektromagnetického pole, v iontové pasti jsou nabité částice zachytávány v trojrozměrném elektromagnetickém poli a postupně uvolňovány na základě jejich poměru m/z . Kvadrupólový analyzátor je obvykle tvořen čtyřmi paralelními kovovými tyčemi obvykle kruhového průřezu, které jsou uspořádány do kruhu. Na dvě protilehlé tyče je aplikováno stejnosměrné napětí a na druhý pár tyčí je vkládáno střídavé napětí, přičemž dohromady vytvářejí proměnlivé elektrické pole. Při dané kombinaci velikostí obou napětí jsou vytvořeny specifické podmínky k selektivnímu výběru a přenosu iontů, přičemž pouze ionty o určitém m/z jsou schopny kvadrupólem projít, respektive pohybovat se po stabilní trajektorii směrem k detektoru, zatímco ionty s nestabilní trajektorií jsou vychýleny a není možné, aby se do detektoru dostaly. [7, 9]

2.3.2 Detektory iontů

Detektory iontů jsou zařízení, pomocí nichž je síla proudu nabitých částic převáděna na elektrický proud. Pro detekci nabitých částic v hmotnostní spektrometrii mohou být využívány zpravidla tři typy detektorů – elektronový násobič, fotonásobič a Faradayův detektor. Nejčastěji využívané jsou násobiče elektronů, jejichž princip je založen na multiplikování signálu elektronů generovaných z dynody (katoda citlivá na dopad nabitých částic) při dopadu iontů. Elektrony jsou urychlovány systémem dalších dynod, přičemž signál exponenciálně narůstá s každým dalším dopadem na dynodu. Na obdobném principu fungují fotonásobiče, které ovšem namísto elektronů uvolňují fotony, a nachází tak využití spíše v optických metodách. Ve Faradayově detektoru ionty dopadající na dynodu také vyvolají emisi elektronů, signál těchto elektronů ale není multiplikován. Emitované elektrony indukují tvorbu elektrického proudu, jenž ale vyžaduje poměrně velké zesílení, aby mohl být detekován. [7]

2.4 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Metoda ICP-MS je považována za významný nástroj analytické atomové spektrometrie, který umožňuje citlivé stanovení prvků o mimořádně nízkých koncentracích (ultrastopové analýzy). Je charakterizovaná širokým lineárním dynamickým rozsahem, univerzálností a nabízí možnost stanovení více prvků současně. Meze detekce dosahují pro většinu prvků $< 10 \mu\text{g dm}^{-3}$ a pro většinu prvků kovového charakteru lze dosáhnout $< 10 \text{ng dm}^{-3}$. Je však potřeba podotknout, že i tato metoda má své nedostatky. Prvním takovým nedostatkem je, že hmotnostní spektrometr spojením s ICP ztrácí možnost strukturní (speciační) analýzy, neboť molekuly zavedené do plazmatu jsou v jeho vysokoteplotních podmínkách rozloženy na atomy (respektive na ionty) a strukturní informace o původní molekule jsou tak nenávratně ztraceny. [7–9]

Výsledky získané metodou ICP-MS mohou být také ovlivněny interferencemi (mnohdy pocházejícími zejména z komplexní matrice [10, 11], více viz pododíl 2.4.3), jejichž signál může být zaměňován s pozorovanými analyty. Co se týče finanční náročnosti, oproti jiným analytickým metodám má ICP-MS vysoké pořizovací i provozní náklady (vysoká spotřeba Ar) a kromě toho vyžaduje i značné množství prostředků na údržbu.

Metodu ICP-MS lze však použít i pro speciální analýzu daného prvku (analytu), tj. stanovení dané specie prvku (formy) ve vzorku. Jelikož v plazmatu dochází k úplné destrukci specie prvku a tvorbě elementárního iontu, je nutné metodu ICP-MS kombinovat s vhodnou separační metodou, kupříkladu s vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií (HPLC) či plynovou chromatografií (GC). [7, 12–14]

2.4.1 Indukčně vázané plazma

Indukčně vázané plazma (ICP) je typ plazmového zdroje, který je v analytické chemii běžně využíván ve spojení s atomovou emisní spektrometrií (AES) a hmotnostní spektrometrií (MS). Plazmový zdroj je obecně zařízení používané ke generování a udržování plazmatu, takzvaného čtvrtého stavu hmoty. Plazma je definováno jako vysoce ionizovaný plyn složený jak z kladně nabitých iontů, tak i volných elektronů a neutrálních částic. Pokud je koexistence těchto částic množstevně balancovaná, celkový náboj plazmového výboje nabývá nulové hodnoty, tento stav je ale vzhledem k chaotickému a vysoce energetickému stavu částic pouze formální a je nazývaný jako kvazineutrální. Díky přítomnosti nabitých částic vykazuje plazma silné ionizační schopnosti, vysokou elektrickou vodivost a vyznačuje se vysokými hladinami energie, které jí také umožňují vytvářet vlastní elektromagnetické záření. Pohyb nabitých částic rezultuje v lokální kladně a záporně nabitě oblasti, což vede ke vzniku elektrických i magnetických polí uvnitř výboje. [15–17]

Tvorba plazmatu je založená na ionizaci atomů či molekul plynu. Téměř výhradně se pro tvorbu ICP používá argon (Ar), přičemž plazma

je generováno uvnitř křemenné trubice působením vysokofrekvenčního elektromagnetického pole. Zdroje ICP k vytvoření plazmatu o vysoké teplotě využívají energie vln radiového záření. Proces vzniku plazmatu zahajuje oscilace střídavého stejnosměrného proudu v induktoru (cívce), který je instalován spirálovitě okolo křemenné trubice. Kmity vycházející z induktoru navodí obdobnou vysokofrekvenční oscilaci elektromagnetického pole uvnitř plazmové hlavice. Samotného zažehnutí vysokoteplotního plazmatu je docíleno prostřednictvím ionizace, která je navozena srážkami atomů proudícího nosného plynu (typicky argonu) s elektrony uvolněnými pomocí Teslova transformátoru [18]. Přítomné ionty a elektrony jsou následně urychlovány působením magnetického pole, čímž dochází k jejich kolizím s dalšími atomy plynu a tím k exponenciálnímu nárůstu ionizace. Proces ionizace probíhá na bázi řetězové reakce až do momentu zažehnutí plazmy. Plazmový výboj vykazuje tvar kapky a intenzivní zářivě bílé zabarvení, přičemž jeho existence je udržována kontinuálním dodáváním energie indukční vazby z cívky, která produkuje vlny o frekvenci v řádu desítek milionů Hz. [7, 19–22]

Do seznamu klíčových vlastností ICP lze zařadit vysokou stabilitu i teplotu plazmového výboje, typicky dosahující jednotek tisíc stupňů Kelvinovy stupnice, které umožňují účinnou atomizaci a ionizaci vzorků vedoucí k vysoké citlivosti a nízkým mezím detekce. [7, 22]

2.4.2 Způsoby zavádění vzorku

Standardním způsobem, pomocí něhož jsou vzorky zaváděny do plazmatu, je technika zmlžování, kterou se kapalné vzorky převedou na jemný aerosol, který je následně proudem nosného plynu zaveden do ICP. Rozlišujeme několik druhů tzv. zmlžovačů (např. pneumatický, ultrazvukový atd.). Pro zaručení stability podmínek v plazmovém výboji je třeba do plazmového hořáku umožnit vstup pouze těm kapénkám, jejichž průměr nepřevyšuje 10 μm . K tomuto účelu je systém pro kapalné zmlžování doplněn o mlžnou komoru, která účinně odstraní velké kapénky aerosolu. V plazmatu

jsou drobné kapénky aerosolu odpařeny, dochází k atomizaci a vytvoření atomů jsou následně přeměněny na ionty, které vstupují do vlastního hmotnostního spektrometru. [7, 9, 23, 24]

Jiným způsobem zavádění vzorku je tzv. laserová ablace, při níž je pulzním působením laserového paprsku na pevný materiál část vzorku odpařena v ablační cele a následně jsou částice vzorku proudem nosného plynu vedeny do ICP-MS. [25]

Ideálním způsobem je však zavádění vzorku v plynném stavu [26], čehož se využívá při generování těkavých specií (viz podrobněji v oddíle 2.5).

2.4.3 Interference v ICP-MS

Z obecného hlediska se interference dělí na spektrální (způsobené do jisté míry i nízkým rozlišením kvadrupólového analyzátoru) a nespektrální (ovlivněny různými matricovými efekty). Nespektrální interference mohou odezvu poskytnutou přístrojem snižovat v důsledku ovlivnění transportu, zmlžování, případně ionizace v plazmatu. Jejich dopad je možné eliminovat zejména vhodnými kalibračními postupy, úpravou pracovních podmínek ICP-MS nebo například omezením množství zmlžovaného vzorku do plazmy. [12]

Spektrální interference mohou být rozděleny podle typu interferující částice na izobarické, polyatomické a interference způsobené dvojnásobně nabitými ionty. Izobarické interference mohou být způsobeny překryvem měřeného izotopu daného analytu izotopem jiného prvku, jenž má stejnou hodnotu m/z . To je běžně řešeno náhradou dominantního izotopu, náchylného k interferenci, za jiný méně zastoupený izotop daného prvku. Tyto interference je také možné eliminovat prostřednictvím matematických korekcí, které jsou založeny na poměrech signálu určitých izotopů interferentů. Ke vzniku polyatomických interferencí dochází v plazmatu rekombinací různých iontů. Ionty, které mohou přispět ke vzniku polyatomické interference mohou pocházet z matrice vzorku, pracovních plynů (zejména Ar) a roztoku rozpouštědla a mohou mít tak charakter

hydridů, oxidů, karbidů aj. [11]. Ke snížení tvorby argidových polyatomických iontů, které mohou interferovat především při stanovení jednoduše ionizovatelných prvků, je někdy využíváno tzv. studeného plazmatu. V současné době je hojně využívána kolizní/reakční cela, v níž lze polyatomické interference odstranit přidáním vhodného kolizního či reakčního plynu (například proudem He). Pokročilejší přístroje mohou být také založeny na trojitém kvadrupólu (QQQ). Toto uspořádání umožňuje zvýšit selektivitu zaváděním iontů o daném m/z do reakční cely (prostředního kvadrupólu), přičemž detekce pak běžně probíhá na „posunuté“ hmotě o vyšším m/z (např. +16 m/z v případě O_2 jako reakčního plynu). Tento způsob lze aplikovat i pro odstranění interferencí od dvojnásobně nabitých iontů. Ještě účinnější odstranění interferentů může být dosaženo při použití pokročilých analyzátorů (TOF, sektorový analyzátor či multikolektor), což je však finančně relativně nákladné. [27–29]

2.5 Generování těkavých specií

Z obecného hlediska je na generování těkavých specií (VSG) pohlíženo jako na skupiny technik, které jsou v analytické atomové spektrometrii používány k účinnému zavedení analytu do systému pro detekci. Podstata tohoto přístupu spočívá v konverzi analytu z kapalného vzorku na jeho těkavou sloučeninu (specii), následné separaci této specie od kapalně matrice vzorku a jejím přenosu do detektoru v proudu nosného plynu [30]. Jak již bylo zmíněno výše, analyt je do ICP-MS detektoru obvykle vnášen v podobě aerosolu prostřednictvím pneumatického zmlžovače, přičemž účinnost takového přenosu analytu z kapalného vzorku se pohybuje v jednotkách procent. Použitím techniky VSG se účinnost generování a transportu do detektoru teoreticky – a ve většině případů i prakticky – může blížit 100 %, což se příznivě odráží ve vyšší citlivosti analytické metody. [31, 32]

Jednou z hlavních výhod VSG je i selektivita. Tato vlastnost vychází právě z procesu separace analytu od matrice vzorku, jež vede k podstatnému snížení rizika spektrálních i nespektrálních interferencí. Kromě toho

je možné dále zvýšit citlivost stanovení pomocí prekoncentrace analytu z plynné fáze (např. pomocí kolekce vymrazováním [33]). Metody založené na VSG tak lze využít k detekci stopových množství některých prvků, které jsou obvykle pomocí běžně používaných metod nedetekovatelné. [34]

Převedení analytu na těkavou sloučeninu lze docílit v zásadě třemi hlavními způsoby. Nejdéle využívaným způsobem je chemické generování (CVG), které je známé především v podobě tzv. generování hydridů (HG) prvků As, Bi, Ge, Pb, Sb, Sn, Se, Te a Hg [35]. Za novější přístupy pak lze považovat generování elektrochemické (ECVG) a fotochemické (PCVG), přičemž analyt ve všech třech případech až na drobné výjimky podléhá redukci. V současné době byly identifikovány těkavé specie více než třiceti různých prvků periodického systému, potenciál VSG technik je však rozhodně stále na vzestupu. [31, 36]

2.5.1 Chemické generování těkavých specií (CVG)

Ačkoliv je chemické generování nejstarší z technik VSG, stále je ke generování těkavých specií pravidelně využíváno. Jeho princip je založen na chemické reakci analytu s patřičným redukčním činidlem (zpravidla s tetrahydridoboritanem sodným, případně draselným) v kyselém prostředí (většinou HCl). Hlavním produktem reakce je těkavý hydrid prvku, který je dále unášen pomocí nosného plynu (Ar) do detektoru. Mechanismus generování hydridů nicméně nespočívá v redukci iontu daného analytu nascentním vodíkem, jak bylo dlouhé roky mylně předpokládáno [37] a interpretováno, nýbrž v postupném přenosu vodíku z redukčního činidla přímo na analyt za vzniku několika meziproductů činidla v důsledku hydrolýzy v kyselém prostředí. [30, 38, 39]

2.5.2 Elektrochemické generování těkavých specií (ECVG)

Dalším způsobem, jakým lze dosáhnout převedení analytu na těkavou specii je generování elektrochemické. Reakce, které umožňují konverzi analytu na těkavou sloučeninu, probíhají v katodovém prostoru

elektrochemické cely, jímž prochází stejnosměrný elektrický proud. Hlavní požadavky na materiál katody zahrnují z konstrukčního hlediska velký povrch, z chemického hlediska pak inertnost vůči chemickým i elektrochemickým reakcím. Žádný z běžně používaných materiálů katody ale není univerzální a jeho volba tak závisí primárně na analytu či konkrétní analytické aplikaci. [36, 40]

Téměř výhradně se ECVG využívá pro generování těkavých specií (hydridů) z prvků 4.–6. hlavní skupiny periodického systému a rtuti.

Mechanismus tvorby těkavé sloučeniny spočívá v transportu analytu k povrchu katody, na němž dojde k redukci analytu, a jeho následné reakci s vodíkovými atomy (mechanismus elektrokatalytický) nebo hydroxoniovými kationty (mechanismus elektrochemický) generovanými na povrchu téže katody za vzniku hydridu daného prvku. O tom, který z mechanismů je uplatněn při uvolnění těkavé hydridové sloučeniny, rozhoduje aktuální velikost negativního potenciálu na katodě. Velikost negativního potenciálu na elektrodě se mění přímo úměrně s mírou přepětí vodíku na povrchu elektrody a jeho hodnota souvisí s typem použitého materiálu. [30, 40, 41]

2.5.3 Fotochemické generování těkavých specií (PCVG)

V současnosti nejvíce rozvíjeným přístupem pro generování těkavých sloučenin je generování fotochemické. Přeměna analytu na těkavou specií probíhá prostřednictvím rozkladu kapalného média působením ultrafialového záření za vzniku volných reaktivních částic nejčastěji z prostředí nízkomolekulárních karboxylových kyselin (mravenčí, octová, propionová, případně jejich kombinace), méně často pak z prostředí alkoholů nebo aldehydů. [42, 43]

Objasnit přesný mechanismus PCVG se prozatím stále nepodařilo, nicméně je pracováno s teorií, že organická kyselina proudící UV reaktorem se působením fotonů dostává do excitovaného stavu a následně podléhá rozkladu, při němž dochází k tvorbě radikálů (H^{\cdot} , $CO_2^{\cdot-}$) a/nebo solvatovaných elektronů ($e_{(aq)}^-$), které zabezpečují potřebnou redukci analytu.

Redukovaný analyt je pak, stejně jako u ostatních metod VSG, k dispozici pro interakci s dalšími reaktivními částicemi (zde případně i pro reakci s uvolněnými molekulami CO(g) z kyseliny mravenčí) a dochází k tvorbě těkavé specie. V závislosti na konkrétním použitém reakčním médiu byly identifikovány různé typy těkavých sloučenin různých analytů. Nejčastěji vznikajícími cílovými produkty bývají karbonyly (přechodné kovy), hydridové sloučeniny (hydridotvorné prvky) a alkylované specie (některé hydridotvorné prvky) či oxidy (osmium). Mechanismus generování nebyl nikdy přímo potvrzen, jelikož reakce probíhající ve fotoreaktoru jsou poměrně komplexní povahy a pozorování dílčích kroků je velmi složité. Publikovaná experimentální data však ukazují jistou souvislost při aplikaci ověřených parametrů analýzy (mj. potvrzující identity výsledných specií). [30, 42, 44]

2.5.3.1 UV reaktory pro různá experimentální uspořádání

Pro metodu PCVG lze v principu využít dva typy UV fotoreaktorů, jejichž přítomnost v aparatuře je pro fotochemické generování těkavých sloučenin zcela stěžejní, přičemž konstrukce jednotlivých fotoreaktorů je racionálně přizpůsobena zvolenému experimentálnímu uspořádání. Preferovaným reaktorem je v PCVG rtuťová UV výbojka s integrovaným vnitřním reakčním kanálkem či křemennou kapilárou (případně teflonovou hadičkou) omotanou vně výbojky. Fotoreaktor v podobě UV výbojky je využíván zpravidla při tzv. průtokovém uspořádání. Při tomto typu experimentálního uspořádání je vzorek poháněn proudem reakčního média a je možné využít dva způsoby dávkování vzorku – průtokové injekční (FIA) a kontinuální průtokové (CFA). Ve FIA uspořádání je vzorek dávkován manuálně do proudu reakčního média dávkovacím ventilem, zatímco v uspořádání CFA je vzorek do reaktoru zaváděn kontinuálně pomocí peristaltického čerpadla. Méně často je pro PCVG využíváno uspořádání dávkové (v literatuře lze nalézt jako tzv. „batch“), ve kterém je vzorek ozařován ve skleněné či křemenné reakční nádobce, přičemž zdroj UV záření je možné umístit vně této nádoby nebo přímo do ní. Reakční nádobka

při tomto typu uspořádání zprostředkuje i separaci vygenerované těkavé specíe, která je dále unášena proudem nosného plynu do detektoru. [44]

2.5.3.2 PCVG přechodných kovů

Identita specií, které byly vygenerovány fotochemicky, má pro většinu prvků spadajících do skupin přechodných kovů charakter karbonylu daného prvku, nicméně existují výjimky – speciemi rtuti jsou její těkavé páry a v případě osmia vzniká fotochemickým generováním oxid osmičelý z prostředí deionizované vody, kyseliny dusičné a peroxidu vodíku. [42, 45]

Pro zvýšení účinnosti fotochemického generování jsou velmi často využívány modifikátory. Jsou to většinou ionty přechodných kovů (nejčastěji dvojmocné ionty Cu, Co, Ni, Cd, Fe nebo jejich kombinace [46, 47]), jejichž přítomnost v reakčním médiu způsobí značný nárůst pozorované odezvy, a pro některé analyty je jejich přítomnost dokonce zásadní, jinak k tvorbě jejich těkavých specií při PCVG vůbec nedochází [48]. Je důležité podotknout, že míra zvýšení účinnosti generování pomocí modifikátorů je, stejně jako použitý modifikátor (kov), pro různé analyty výrazně individuální.

V čem konkrétně tkví mechanismus pomocného efektu modifikátorů nebylo dosud přesně prokázáno a je tak stále (podobně jako samotný mechanismus PCVG) předmětem diskuzí a spekulací. Některé literární zdroje potvrdily, že v přítomnosti určitého množství kovu v reakčním médiu dochází k nárůstu množství generovaných radikálů ($\text{CO}_2^{\cdot-}$), jiné zdroje propagují teorii zvýšení absorpce UV záření ve fotochemickém médiu díky tvorbě komplexu kovu z reakčního média. [42, 43]

2.5.3.3 PCVG rhodia

O PCVG rhodia existuje doposud stále málo informací, ačkoliv poměrně vysokých (i téměř 100%) účinností PCVG již bylo v minulosti dosaženo pro některé ostatní prvky ze skupiny platinových kovů [49–55]. O vhodnosti použití PCVG pro prvky Au, Ir, Pd, Pt a Rh je pojednáno již v průkopnické práci autorů R. M. Oliveira a D. L. G. Borges [49], kteří

pro PCVG využili UV výbojky, ke které byla přiložena křemenná kapilára jakožto reakční kanálek. Výsledky uvedené ve zmíněné práci prokazují, že je možné těžkou specii rhodia fotochemicky generovat z prostředí kyseliny mravenčí a že odezva, a tedy i účinnost PCVG, lze zvýšit přidáním měďnatých iontů do reakčního média. S využitím detekční techniky ICP-MS dosáhli meze detekce přibližně 20 ng dm^{-3} .

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

1000 mg dm⁻³ standard Rh (Sigma-Aldrich, USA)
1000 mg dm⁻³ standard Ge (Analytika®, ČR)
1000 mg dm⁻³ standard In (Analytika®, ČR)
1000 mg dm⁻³ standard Pb (Analytika®, ČR)
1000 mg dm⁻³ standard Zn (Analytika®, ČR)
1000 mg dm⁻³ standard Au (BDH®, Velká Británie)
1000 mg dm⁻³ standard Fe (Sigma-Aldrich, USA)
1000 mg dm⁻³ standard Mn (Sigma-Aldrich, USA)
10000 mg dm⁻³ Pd modifikátor pro grafitové kyvety (Merck Millipore, USA)
pevný vzorek čisté Pt (houba)
pevný Cu(CH₃COO)₂ (p.a., Sigma-Aldrich, USA)
pevný Co(NO₃)₂ · 6H₂O (p.a., Sigma-Aldrich, USA)
pevný NaNO₃ (p.a., Suprapur®, Merck, Německo)
pevný Cd(CH₃COO)₂ · 2H₂O (p.a., EMSURE®, Merck, Německo)
pevný Fe(CH₃COO)₂ · 2H₂O (p.a., Sigma-Aldrich, USA)
pevný Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O (p.a., Sigma-Aldrich, USA)
pevný Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O (p.a., Sigma-Aldrich, USA)
98% HCOOH (p.a., Lach-Ner, ČR)
37% HCl (p.p., Honeywell, USA)
65% HNO₃ (p.p., Honeywell, USA)
96% H₂SO₄ (p.a., Lach-ner, ČR)
pevný Na₂SO₄ bezvodý, (p.a., Lachema, ČR)
pevný NaCl (p.a.), Lachema, ČR)
deionizovaná voda z přístroje Ultrapur (Watrex, < 0,2 μS cm⁻¹)
kapalný argon v zásobníku (≥ 99,996 %, SIAD, ČR)
certifikovaný referenční materiál AQUA-1 (pitná voda, National Research Council of Canada, Kanada)

certifikovaný referenční materiál SLRS-6 (říční voda, National Research Council of Canada, Kanada)

certifikovaný referenční materiál OREAS 684 – Platinum Group Element Ore (Ore Research & Exploration Pty Ltd., Austrálie)

standardní referenční materiál 2556 – Used Auto Catalyst (Pellets; National Institute of Standards and Technology, USA)

pevný Na_2O_2 (> 95%, p.a., Carl Roth, Německo)

roztok k ladění přístroje ICP-MS s obsahem $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ Ce, $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ Co, $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ Li, $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ Tl a $10 \mu\text{g dm}^{-3}$ Y v prostředí 2% HNO_3 (Agilent Technologies, USA)

vzorek odebraný z řeky Vltava (Modřany, Praha, ČR)

vzorek odebraný z jezera Jägersee (Kleinarl, Rakousko)

3.2 Příprava roztoků potřebných pro analýzu

Standardní roztoky Rh pro analýzu byly připravovány ze standardního zásobního roztoku 1000 mg dm^{-3} Rh. Vzhledem k tomu, že bylo pracováno s opravdu nízkými koncentracemi Rh, bylo nutné z tohoto standardního zásobního roztoku připravit „mezistandardy“ o nižších koncentracích, z nichž byly připravovány konečné standardní roztoky o požadované koncentraci Rh. Pokud není explicitně uvedeno jinak, každý pracovní roztok pro analýzu kromě Rh obsahoval ještě kyselinu mravenčí (HCOOH), jejíž koncentrace činila 10 mol dm^{-3} , NaNO_3 o koncentraci 50 mmol dm^{-3} a reakční modifikátory o koncentraci 10 mg dm^{-3} měďnatých iontů a 5 mg dm^{-3} kobaltnatých iontů.

Pro přípravu reakčního média byl používán zásobní roztok 98% kyseliny mravenčí a čerstvě připravený roztok NaNO_3 o koncentraci 1 mol dm^{-3} , který byl připravován rozpuštěním požadovaného množství pevného NaNO_3 v deionizované vodě.

Zásobní roztoky použitých modifikátorů byly připraveny následovně: $2,5 \text{ g dm}^{-3}$ měďnatých iontů bylo připraveno do baňky o objemu 50 cm^3 rozpuštěním $0,395 \text{ g Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ v 50 cm^3 $0,2\% \text{ CH}_3\text{COOH}$;

5 g dm⁻³ kobaltnatých iontů bylo připraveno do baňky o objemu 50 cm³ rozpuštěním 1,235 g Co(NO₃)₂ · 6H₂O v 50 cm³ deionizované vody; 10 g dm⁻³ kademnatých iontů bylo připraveno do baňky o objemu 50 cm³ rozpuštěním 1,186 g Cd(CH₃COO)₂ · 2H₂O v 50 cm³ 0,2% CH₃COOH; 5 g dm⁻³ železnatých iontů bylo připraveno do baňky o objemu 50 cm³ rozpuštěním 0,7790 g Fe(CH₃COO)₂ v 50 cm³ 0,2% CH₃COOH; 5 g dm⁻³ nikelnatých iontů bylo připraveno do baňky o objemu 50 cm³ rozpuštěním 1,059 g Ni(CH₃COO)₂ · 4H₂O v 50 cm³ 0,2% CH₃COOH; 10 g dm⁻³ manganatých iontů bylo připraveno do baňky o objemu 50 cm³ rozpuštěním 2,231 g Mn(CH₃COO)₂ · 4H₂O v 50 cm³ 0,2% CH₃COOH.

V průběhu měření na ICP-MS sloužil jako vnitřní standard roztok 200 µg dm⁻³ Ge v kombinaci s 20 µg dm⁻³ In v 2% (m/v) HNO₃.

Zásobní roztok 10 g dm⁻³ platiny pro interferenční studii byl připraven rozpuštěním 0,4 g pevného preparátu čisté Pt (houba) v 2 cm³ HNO₃ a 4 cm³ HCl za horka (80 °C) a po částečném odpaření byl zbývající objem doplněn deionizovanou vodou na celkový objem 40 cm³.

3.3 Příprava vzorků

Pro analýzu pevných certifikovaných referenčních materiálů OREAS 684 a SRM 2556 bylo pro každý vzorek naváženo přibližně přesně 0,2 g certifikovaného materiálu a toto množství taveno s 2 g Na₂O₂ v korundovém kelímku. Tavení probíhalo ve 3 opakováních pro vzorek a slepý pokus (pouze 2 g Na₂O₂) dle předvoleného programu v laboratorní komorové peci. Nejprve byla směs zahřívána s náběhem na teplotu 200 °C po dobu 5 min, přičemž na této teplotě pak byla ponechána po dobu 15 min. Následovalo další postupné zahřátí s náběhem na 650 °C po dobu 10 min. Při teplotě 650 °C byly vzorky taveny s Na₂O₂ celkem 40 min. V průběhu tavení byly kelímky pomocí kleští dvakrát opatrně vyjmuty a rychle zamíchány. Po ukončení procesu tavení vzorky postupně chladly na laboratorní teplotu. Tavenina v každém korundovém kelímku byla následně rozpuštěna a kvantitativně převedena do vlastní vialky o objemu

50 cm³ střídavým přidáváním 2,5 cm³ deionizované vody a 2,5 cm³ HNO₃ o koncentraci 5 mol dm⁻³ (celkem 20 cm³ deionizované vody a 20 cm³ 5 mol dm⁻³ HNO₃). Zbylý objem vialky byl doplněn do 50 cm³ deionizovanou vodou. Pro stanovení Rh metodou PCVG-ICP-MS byly vzorky dále ředěny reakčním médiem s přidávanými modifikátory tak, aby výsledná koncentrace Rh byla přibližně 6 ng dm⁻³ pro OREAS 684 a 50 ng dm⁻³ pro SRM 2556.

Pro analýzu autentických vzorků byly do PET lahví odebrány vzorky přírodních vod a ty byly následně přefiltrovány přes stříkačkový filtr s PTFE membránou s póry o velikosti 0,45 μm. Každý vodný vzorek (autentické vzorky i certifikované referenční materiály AQUA-1 a SLRS-6) byl připraven pro analýzu pomocí PCVG tak, aby obsahoval 10 mol dm⁻³ HCOOH, 10 mg dm⁻³ měďnatých iontů, 5 mg dm⁻³ kobaltnatých iontů a 50 mmol dm⁻³ NaNO₃.

3.4 Instrumentace

3.4.1 Přístroje

Detekce byla realizována prostřednictvím hmotnostních spektrometrů s indukčně vázaným plazmatem Agilent 7700x ICP-MS (Agilent Technologies, USA) či Agilent 8900 ICP-MS/MS (Agilent Technologies, USA). Oba zmíněné spektrometry jsou určeny k rutinní analýze pomocí zmlžování kapalných vzorků, přičemž pro tvorbu aerosolu je využíván standardní skleněný koncentrický zmlžovač MicroMist (Glass Expansion, Austrálie) a mlžná komora dle Scotta. Pro vzorky s vysokým podílem matrice lze využít ředění plynné fáze pomocí systému tzv. HMI (High Matrix Introduction; model 8900 současně i UHMI – Ultra HMI). Součástí přístroje Agilent 7700x je kolizní/reakční cela a jednoduchý kvadrupól pro rozdělení iontů dle jejich poměrů m/z. Novější a citlivější přístroj Agilent 8900 je vybaven trojitým kvadrupólem, jenž díky uspořádání kvadrupól – kolizní/reakční cela – kvadrupól poskytuje vyšší selektivitu stanovení. V tabulce 1 jsou uvedeny optimální podmínky pro provoz obou

ICP-MS spektrometrů ve spojení s PCVG za současného zmlžování roztoku kapalného nosiče a vnitřního standardu.

Tabulka 1 – typické podmínky ICP-MS přizpůsobené spojení se systémem pro fotochemické generování

	Agilent 7700x	Agilent 8900
Výkon RF generátoru	1600 W	1550 W
Průtok Ar pro zmlžování	0,80–0,86 dm ³ min ⁻¹	
Průtok Ar pro PCVG	300 cm ³ min ⁻¹	
Průtok zmlžovaných reagensů	0,1 rps (0,33 cm ³ min ⁻¹ nosič, 0,08 cm ³ min ⁻¹ IS)	
Hloubka vzorkování	7 mm	8 mm
Teplota v mlžné komoře	2 °C	
Průtok He do kolizní cely	4,1 cm ³ min ⁻¹	
Měřicí mód	tzv. „single quad“	
Měřené izotopy (doba vzorkování)	¹⁰³ Rh (0,1 s), ⁷² Ge (IS, 0,05 s), ¹¹⁵ In (IS, 0,05 s)	

Měření bylo běžně prováděno v režimu tzv. „single quad“ (s využitím jednoho kvadrupólu) a s He jako kolizním plynem. Pro zavedení plynné fáze z fotochemického generátoru byl veskrze používán port HMI, resp. UHMI.

Pro fotochemické generování těkavých specií byl používán komerčně dostupný fotoreaktor (Jitian Instruments Co., Čína), který se skládal z 19W nízkotlaké rtuťové výbojky s vnitřním reakčním kanálkem o vnitřním objemu 0,72 cm³ a napájecího zdroje. Průtoková rychlost nosného plynu (Ar) byla regulována pomocí hmotnostního průtokoměru Cole-Parmer® (USA) o rozsahu rychlostí do 1000 cm³ min⁻¹. Roztok reakčního média a odpad

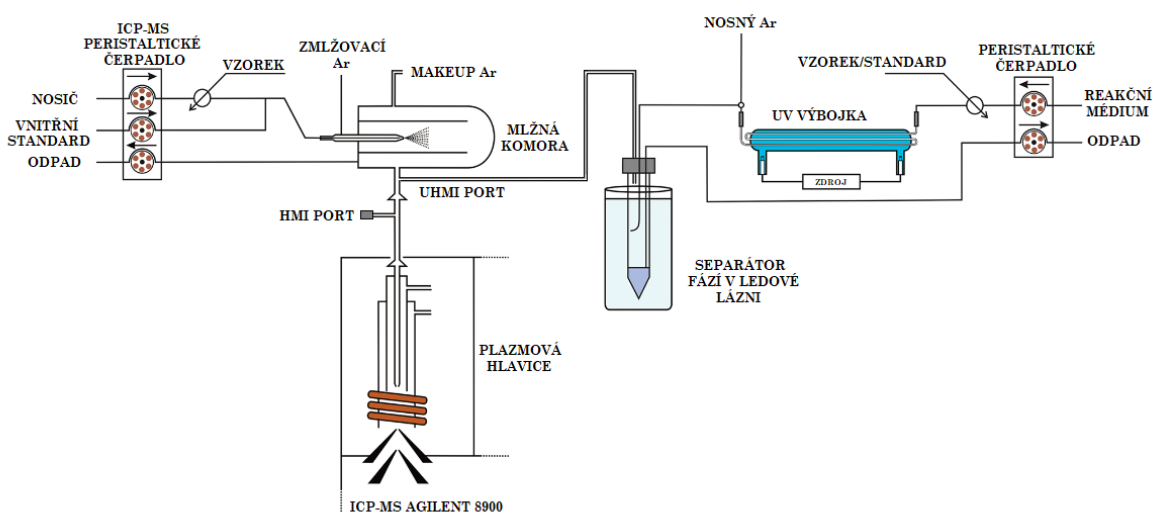
ze separátoru fází byly čerpány pomocí peristaltického čerpadla Reglo Digital (Ismatec®, Švýcarsko).

Pro získání co nejnižších mezí detekce a pro analýzu certifikovaných referenčních materiálů a autentických vzorků byla využívána ultra čistá voda a kyselina mravenčí, které byly připraveny podvarovou destilací deionizované vody, respektive 98% kyseliny mravenčí v purifikačním systému Savillex DST-4000 (Savillex, USA). Pro případnou signalizaci úniku CO do prostředí laboratoře byl používán detektor Carbon monoxide alarm FireAngel CO-9D-INT (FireAngel, Velká Británie).

3.4.2 Aparatura pro PCVG-ICP-MS

Reakční médium bylo do generátoru kontinuálně zaváděno peristaltickým čerpadlem (obrázek 1). Kromě čerpací hadičky z Tygonu (vnitřní průměr 1,02 mm) byly ostatní používané hadičky teflonové o vnitřním průměru 1 mm. Před vstupem do fotoreaktoru je do toku reakčního média dávkován standard, který je připraven v témže reakčním médiu a případně doplněn o ionty kovů jakožto modifikátory. Dávkování standardu je prováděno prostřednictvím dávkovacího ventilu typu V-451 (IDEX Health & Science) a dávkovací smyčky o objemu 0,5 cm³. Jako fotoreaktor byla používána UV výbojka s vnitřním reakčním kanálkem [56]. Ten je tvořen třemi křemennými trubičkami o vnitřním průměru 1 mm a délce asi 30 cm. Tyto trubičky procházejí skrz výboj a na obou koncích jsou propojeny křemennými spojkami o vnitřním průměru 2 mm. Pro přívod a odvod reakčního média do a z fotoreaktoru slouží dvě křemenné kapiláry s vnitřním průměrem 2 mm a délkou 5 cm, které jsou zahnuté do pravého úhlu. Na výstupu z fotoreaktoru je do reakčního média zaváděn kontinuální průtok nosného plynu (Ar), pomocí něhož je směs z výbojky vedena do separátoru fází. Zapojení nosného plynu (Ar) bylo v průběhu práce realizováno dvěma způsoby. V klasickém zapojení (viz obrázek 1) bylo boční rameno z křemenného skla na výstupu z generátoru napojeno pomocí speciální spojky na teflonovou hadičku o vnitřním průměru 1 mm a délce

3 cm. Druhý konec této hadičky byl připojen k T-spojce, kam byl zaváděn proud nosného plynu. V druhém případě, po ulomení boční zahnuté trubičky, byla pro odvod reakčního média z fotoreaktoru využita teflonová hadička o vnitřním průměru 0,5 mm, vnějším průměru 1 mm a délce 3 cm. Tato hadička byla zasunuta přibližně 2 mm do vnitřního kanálku fotoreaktoru a poté utěsněna. Druhý konec této tenké teflonové hadičky byl napojen přímo na T-spojku, aby mohla být směs z fotoreaktoru okamžitě míchána s proudem nosného plynu a mohla být vedena do separátoru fází.



Obrázek 1 – schéma použité aparatury pro PCVG v průtokovém uspořádání ve spojení s ICP-MS (upraveno z citace [57])

Separátor fází byl vyroben z PP centrifugační zkumavky o objemu 15 cm³ a vybaven speciálně upraveným PTFE víčkem se třemi otvory pro PTFE hadičky, které sloužily pro přívod směsi reakčního média a Ar, pro odpad a pro odvod plynné fáze [47]. Těkavá specie společně s nosným plynem (Ar) byla ze separátoru fází vedena teflonovou hadičkou o vnitřním průměru 2 mm a délce 60 cm do ICP-MS. Zbylá kapalná matrice byla ze separátoru fází odčerpávána do odpadu peristaltickým čerpadlem. Separátor fází byl ponořen ve směsi voda/led, aby bylo omezeno uvolňování par kyseliny mravenčí z reakčního média a také transport těchto par

do ICP-MS. Měření odezvy pocházející od PCVG probíhalo za současného zmlžování roztoku nosiče (2% HNO₃) a vnitřního standardu v 2% HNO₃. Roztoky nosiče i vnitřního standardu byly do mlžné komory ICP-MS přiváděny pomocí tříkanálového peristaltického čerpadla, které je pevnou součástí přístroje ICP-MS. Kanál nosiče byl, stejně jako PCVG, vybaven dávkovacím ventilem typu V-451 (IDEX Health & Science) a dávkovací smyčkou o objemu 0,5 cm³, která umožňuje vnášení standardu Rh v 2% HNO₃. Toto uspořádání umožňuje téměř okamžitou kvantifikaci účinnosti generování (viz oddíl 3.5), která vychází z porovnání odezev získaných pomocí PCVG a pomocí zmlžování kapalného standardu Rh v 2% HNO₃.

3.5 Popis experimentálního postupu

Prvním krokem v přípravě systému pro analýzu bylo ladění rozlišení, iontových čoček a polohy plazmové hlavice ICP-MS spektrometru. Ladění bylo prováděno pomocí ladicího roztoku popsaného v oddíle 3.1, který byl v průběhu ladění nasáván hadičkou pro vnitřní standard a nepřetržitě zmlžován do mlžné komory spektrometru.

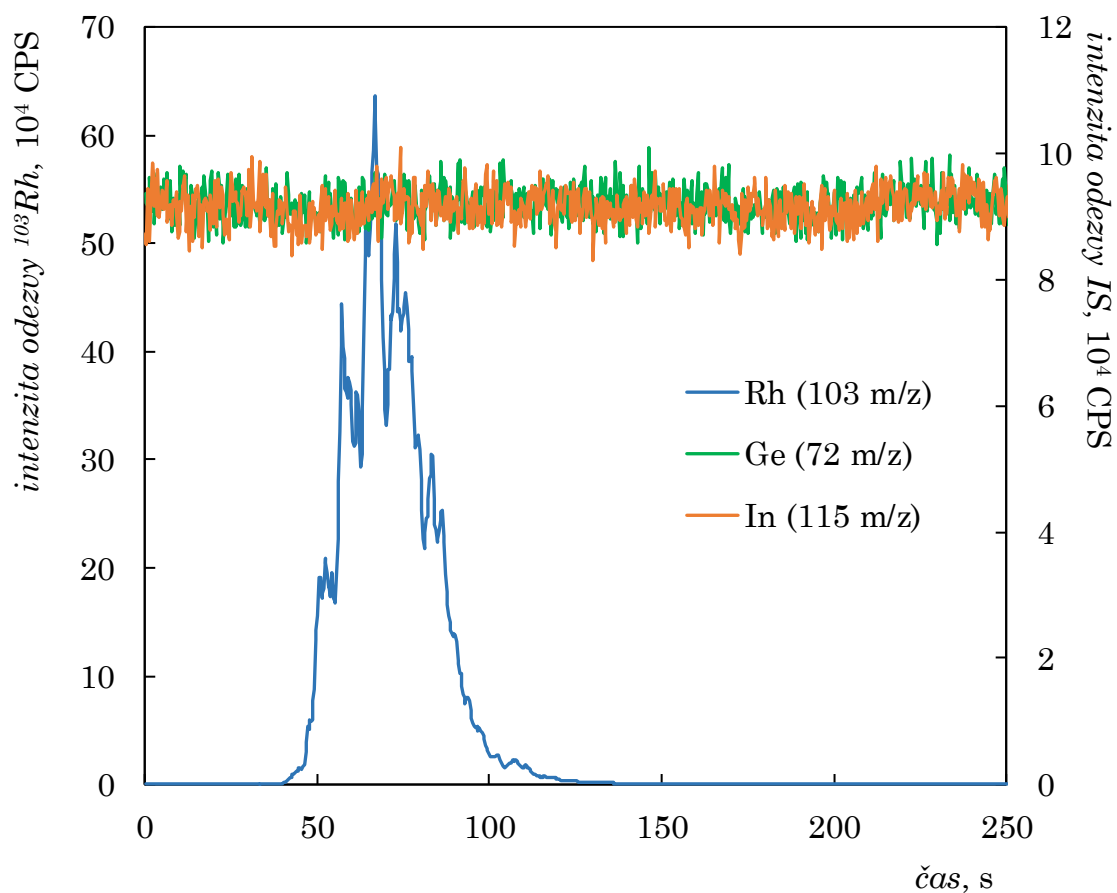
Po dokončení ladění byl uveden do chodu také systém pro PCVG. Nejprve byl spuštěn průtokoměr a přívod nosného plynu a současně s tím zapnuty peristaltická čerpadla pro čerpání reakčního média do fotoreaktoru a odpadu ze separátoru fází. Po několika minutách bylo možné zapnout také výbojku fotoreaktoru a napojit hadičku pro plynnou fázi vystupující ze separátoru fází k HMI či UHMI hmotnostního spektrometru. Pomocí stejného roztoku pro ladění následovalo manuální ladění optimálního průtoku plynu pro zmlžování a také automatické ladění rozlišení a iontových čoček. Před začátkem samotného měření s PCVG byly hadičky pro čerpání kapalin zavedeny do roztoků vnitřního standardu a nosiče (2% HNO₃).

V přístrojovém softwaru byl zahájen záznam intenzit signálu měřených izotopů (viz tabulka 1) a obsah smyčky byl nadávkován do proudu

reakčního média pomocí dávkovacího ventilu. Celková doba záznamu obvykle činila 240 s, což bylo dostatečné pro návrat intenzity signálu ^{103}Rh zpět na základní linii. Typický signál pro ^{103}Rh měl tvar píku (obrázek 2), kdežto signály pro vnitřní standardy (^{72}Ge a ^{115}In) měly ustálený průběh, neboť byly zaváděny kontinuálně v průběhu celého měření.

Stanovení účinnosti generování zahrnovalo měření kalibračních závislostí, přičemž standard Rh v reakčním médiu byl dávkován jak do systému pro PCVG, tak do systému pro přímé zmlžování do ICP-MS (standard v 2% HNO_3). Při dávkování standardu do systému pro přímé zmlžování byla využita stejná dávkovací smyčka, přičemž v průběhu tohoto měření byl systém pro PCVG stále v chodu a docházelo k fotochemickému generování pouze z reakčního média.

Z obou kalibračních závislostí byla účinnost PCVG stanovena jako součin poměru směrnic obou kalibračních závislostí a hodnoty účinnosti zmlžování. Hodnota účinnosti zmlžování byla získána tzv. metodou sběru odpadu [58–61]. Tato metoda obnáší nepřetržité sledování hmotnosti roztoku zmlžovaného kontinuálně při stejných podmínkách měření, jaké byly používány pro PCVG (tabulka 1). Úbytek hmotnosti byl měřen pomocí analytických vah, na které byla umístěna skleněná vialka (20 cm^3) s roztokem 2% HNO_3 . Do roztoku byly zavedeny hadičky pro nosič a vnitřní standard a také hadička pro kapalný odpad vycházející z mlžné komory. Po dobu 30 min probíhalo ustálení systému a následně byla po dobu 2 hodin v pravidelných intervalech 5 min zaznamenávána aktuální hmotnost roztoku ve vialce. Ze zaznamenaných hmotností byla určena směrnice závislosti a účinnost zmlžování byla vypočtena jako podíl této směrnice a celkové průtokové rychlosti kapalin zmlžovaných z vialky do mlžné komory přístroje. Celková průtoková rychlost kapalin byla získána opakovaným měřením jednotlivých průtokových rychlostí vnitřního standardu a nosiče.



Obrázek 2 – typický záznam měření intenzity signálu ^{103}Rh získaný pomocí PCVG a vnitřních standardů získaných pomocí zmlžování; experimentální podmínky: $1\ \mu\text{g dm}^{-3}$ Rh, $10\ \text{mol dm}^{-3}$ kyselina mravenčí, $50\ \text{mmol dm}^{-3}$ NaNO_3 , $10\ \text{mg dm}^{-3}$ Cu^{2+} , $5\ \text{mg dm}^{-3}$ Co^{2+} , průtoková rychlost reakčního média $1,25\ \text{cm}^3\ \text{min}^{-1}$, průtoková rychlost nosného plynu $300\ \text{cm}^3\ \text{min}^{-1}$.

3.6 Zpracování naměřených dat

3.6.1 Zpracování odezvy a software

Data získaná měřeními s ICP-MS byla nejprve zpracovávána programem MassHunter 4.5 či 4.6 (Agilent Technologies, USA). Následně byl časový průběh intenzit signálu pro ^{103}Rh , ^{72}Ge a ^{115}In exportován ve formátu .csv a dále vyhodnocován pomocí programu Microsoft® Excel (Microsoft Corporation, USA). V rámci vyhodnocení dat byla pro každý soubor měření provedena manuální integrace plochy píku (v časovém intervalu 30 až 220 s)

s korekcí na základní linii, která byla získána jako průměrná hodnota všech měřených bodů před píkem (v intervalu 0 až 30 s) a za píkem (v intervalu 220 až 240 s). Získaná hodnota plochy píku byla v dalším kroku korigována na průměrnou intenzitu ustáleného signálu vnitřního standardu (v intervalu 30 až 220 s).

3.6.2 Statistické vyhodnocení výsledků

Experimentální data v této diplomové práci uvedena v tabulkách či obrázcích reprezentují plochu píku a jsou uváděny jako aritmetický průměr $\bar{x} \pm$ směrodatná odchylka. V případě, že byla plocha píku použita pro další vyhodnocení, např. pro stanovení výtěžnosti (v %) porovnáním s referenční hodnotou, uvedená nejistota vyjadřuje kombinovanou nejistotu měření.

3.7 Bezpečnost práce

Měření pomocí fotochemického generování představuje riziko úniku potenciálně generovaných těkavých látek (často o neznámé identitě či chování) do prostředí pracovní místnosti, a proto vyžaduje prostory s kontinuální cirkulací vzduchu, ideálně přímo vybavené odtahovým systémem. Generovaná těkavá specie rhodia se velmi pravděpodobně řadí do skupiny kovových karbonylů, které jsou obecně považovány za velmi těkavé a toxické již ve velmi nízkých koncentracích. Kromě toho v aparatuře také průběžně vzniká malé množství oxidu uhelnatého, který je vysoce toxický a v případě jeho úniku do místnosti smysly nerozeznatelný. V rámci ochrany lidského zdraví je proto doporučeno využívat účinnou ventilaci a preventivně i detektor oxidu uhelnatého.

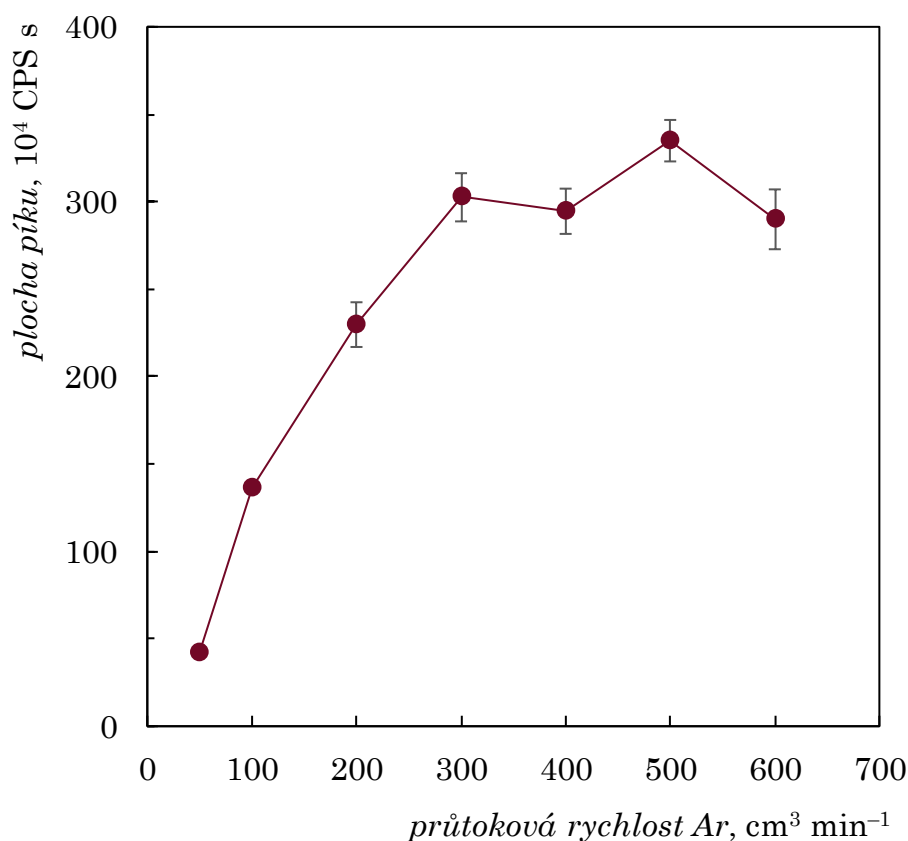
4 Výsledky a diskuze

Tato práce byla věnována optimalizaci experimentálních podmínek pro metodu fotochemického generování těkavých specií rhodia s následnou detekcí pomocí ICP-MS. Nedávná studie [49], stejně jako předběžné experimenty provedené v rámci této práce, prokázaly, že je možné generovat těkavé specie Rh působením UV záření z prostředí kyseliny mravenčí. Nejprve byly optimalizovány základní parametry – průtoková rychlost nosného plynu (Ar), koncentrace kyseliny mravenčí v reakčním médiu a také průtoková rychlost roztoku reakčního média. Následně byl testován vliv některých přechodných kovů jakožto potenciálních reakčních modifikátorů. Pro vyvinutou metodu byly stanoveny analytické charakteristiky (mez detekce, mez stanovitelnosti a opakovatelnost) včetně účinnosti PCVG a byl prověřen případný vliv interferujících látek (kationtů přechodných kovů, peroxidu vodíku a anorganických aniontů). Vyvinutá metoda byla aplikována na autentické vzorky a certifikované referenční materiály.

4.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

Prvním optimalizovaným parametrem byla průtoková rychlost nosného plynu, konkrétně argonu. Argon byl do aparatury přiváděn pomocí hmotnostního průtokoměru za účelem uvolnění vygenerované těkavé specie z kapalné fáze a jejího transportu z fotoreaktoru dále do detektoru. Využito bylo uspořádání zobrazené na obrázku 1. Generování bylo prováděno při průtokové rychlosti $1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ z reakčního média obsahujícího 10 mol dm^{-3} kyselinu mravenčí. Aby nebyly podmínky pro detekci (tzn. v plazmatu) ovlivněny množstvím Ar zaváděného do generátoru, bylo pro toto měření využito samostatného přívodu doplňkového Ar. Ten byl přiváděn v místě před vstupem do HMI a jeho průtok byl volen tak, aby celkový průtok argonu do HMI byl stále $600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ bez ohledu na množství argonu zaváděného do generátoru. Vyšší celkový průtok plynu

zaváděný do HMI vyžadoval, oproti podmínkám uvedeným v tabulce 1, snížení průtoku Ar použitého pro zmlžování na hodnotu $550 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.



Obrázek 3 – závislost plochy píku (odezvy) na průtokové rychlosti nosného plynu argonu; experimentální podmínky: $40 \mu\text{g dm}^{-3}$ Rh, 10 mol dm^{-3} kyselina mravenčí, průtoková rychlost reakčního média $1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$; celkový průtok Ar zaváděného do HMI společně s těkavou specií $600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, hodnota průtokové rychlosti pomocného plynu je dána rovnicí $600 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1} - \text{průtok nosného Ar}$; průtok Ar pro zmlžování $550 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

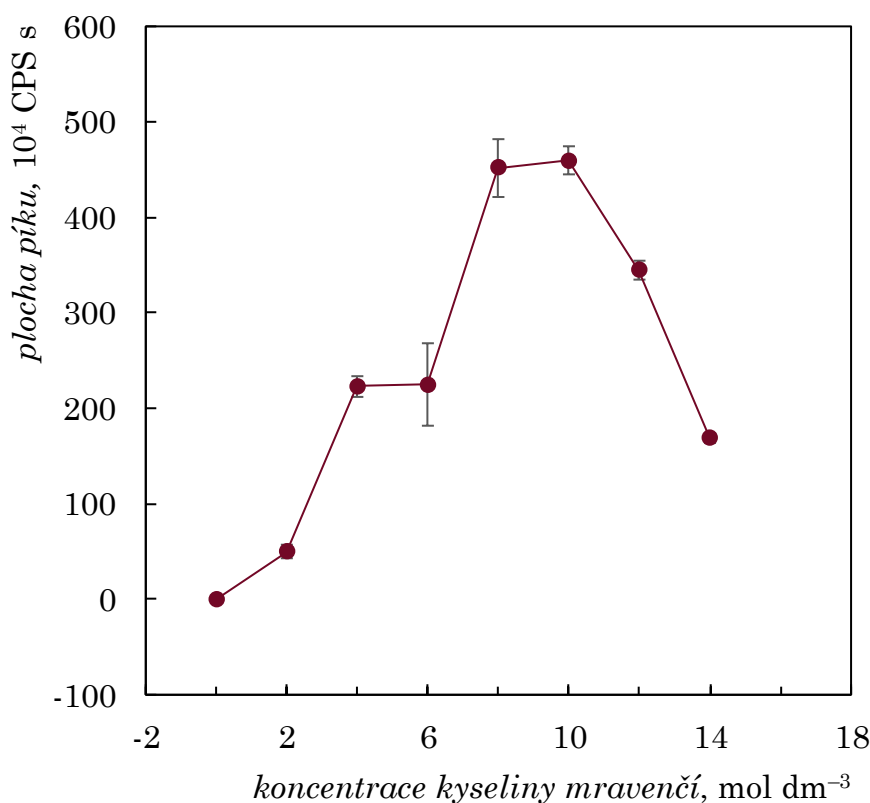
Jak je z obrázku 3 patrné, s narůstající hodnotou průtokové rychlosti argonu až do hodnoty $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ roste i odezva (plocha píku), přičemž při použití vyšších průtoků se odezva mění již nepatrně, a proto byl jako optimální vybrána a nadále používána průtoková rychlost $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Je očividné, že generování při nižších průtocích nosného plynu není

tak účinné a těkavá specie je pravděpodobně velmi málo stabilní, neboť nízké průtoky plynu jí nezajistí dostatečně rychlý transport do detektoru.

4.2 Optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí

Je známo, že pro účinné PCVG je potřeba využít nízkomolekulární organické kyseliny v reakčním médiu, přičemž pro PCVG přechodných kovů je téměř výhradně využívána kyselina mravenčí [42]. Optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí v reakčním médiu byla nejprve prováděna kompletně bez jakýchkoliv aditiv. Grafická závislost na obrázku 4 ukazuje, že pro účinné generování těkavých specií Rh je potřeba poměrně vysoce koncentrované kyseliny mravenčí, jež dokáže rhodiu v průběhu UV ozařování poskytnout dostatečné množství radikálů potřebných k jeho redukci. Prudký pokles odezvy po dosažení maxima při 8–10 mol dm⁻³ naznačuje, že na účinnost PCVG mají vliv i další faktory. Lze předpokládat, že s rostoucí koncentrací kyseliny mravenčí slábne schopnost průchodu UV paprsků do reakčního média a množství radikálů vytvořených fotochemickou reakcí nemusí být pro přítomné molekuly analytu dostatečné [53].

Pro srovnání byla testována i kyselina octová, nicméně její vliv na PCVG Rh byl shledán negativní. Přídavky kyseliny octové (koncentrace 0,5, 1 a 2 mol dm⁻³) k 10 mol dm⁻³ kyseliny mravenčí vedly postupně ke snížení odezvy a stejně tomu bylo i v případě, kdy tyto koncentrace byly přidány ke kyselině mravenčí tak, aby výsledná koncentrace média byla 10 mol dm⁻³.

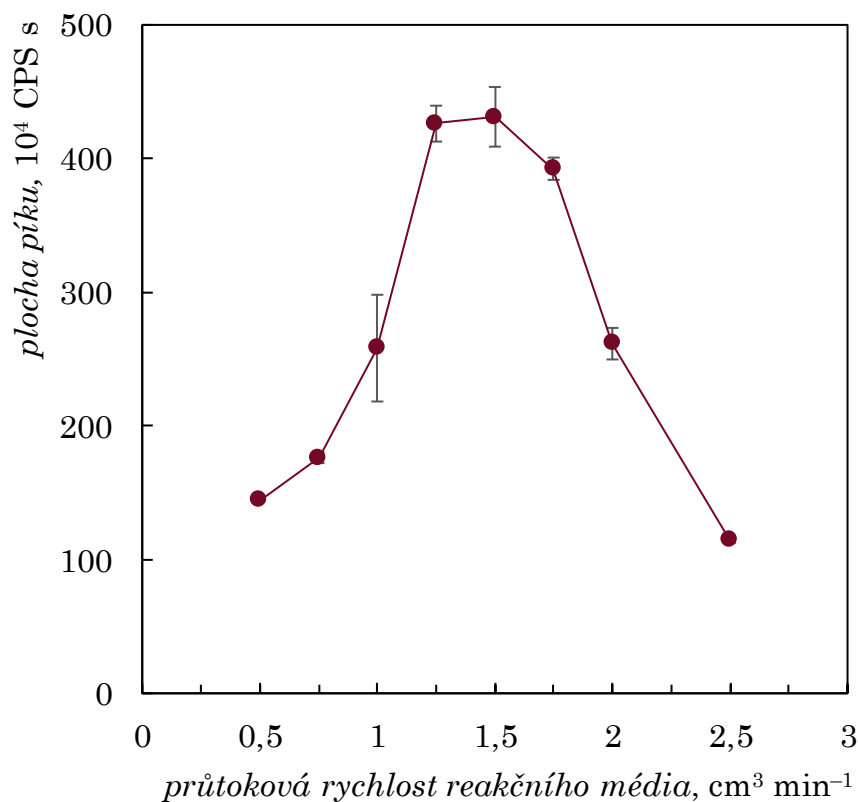


Obrázek 4 – závislost plochy píku na koncentraci kyseliny mravenčí v reakčním médiu; experimentální podmínky: 40 µg dm⁻³ Rh, průtoková rychlost reakčního média 1,5 cm³ min⁻¹, průtoková rychlost nosného plynu 300 cm³ min⁻¹.

4.3 Optimalizace doby ozařování

Doba ozařování je nepřímo určena průtokovou rychlostí reakčního média protékajícího fotoreaktorem. Stejně jako u optimalizace koncentrace kyseliny mravenčí i průtoková rychlost reakčního média byla optimalizována nejprve bez přídavku jakýchkoliv aditiv. Jak však ukazuje obrázek 5, závislost plochy píku na průtokové rychlosti reakčního média vykazuje poměrně jasné maximum při průtocích 1,25–1,50 cm³ min⁻¹, které odpovídají době ozařování přibližně 29–35 s. Při delších dobách ozařování (nízkých průtocích) může docházet k rozkladu vygenerované těkavé specíe Rh vlivem nadbytečné dávky UV záření. Naopak při krátkých dobách ozařování je pravděpodobně dávka záření, a tudíž i tvorba radikálů, nedostatečná.

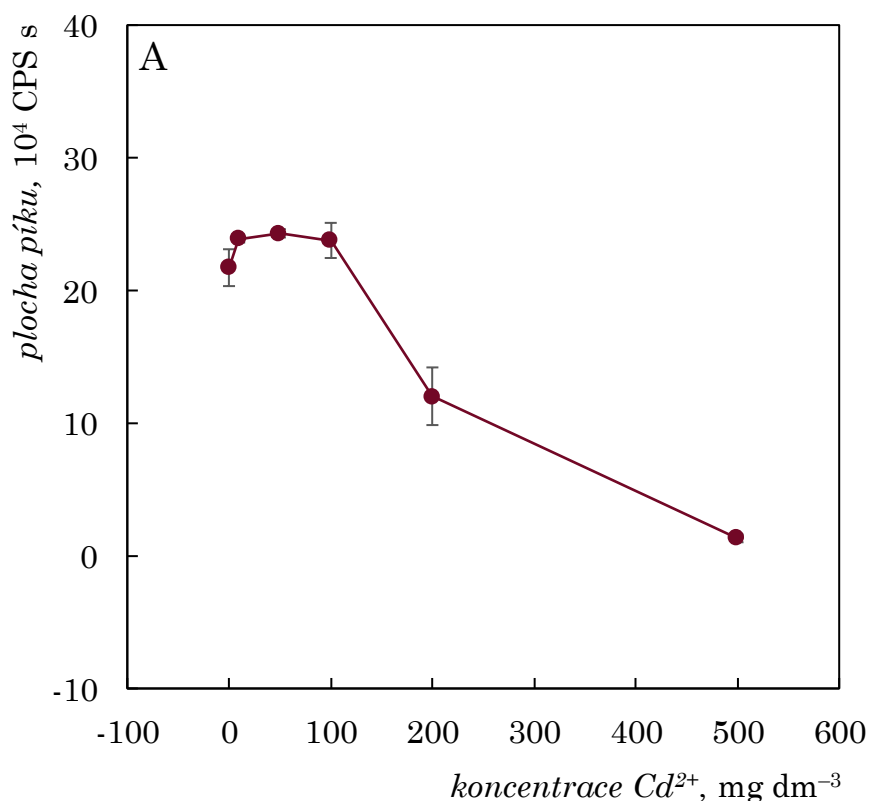
Vzhledem k překryvu odchylek maximálních ploch píků získaných pro průtokové rychlosti 1,25 a 1,50 cm³ min⁻¹ byla nadále používána jako optimální hodnota 1,50 cm³ min⁻¹. Při tomto průtoku zároveň nedocházelo k přílišnému chvostování měřených píků.

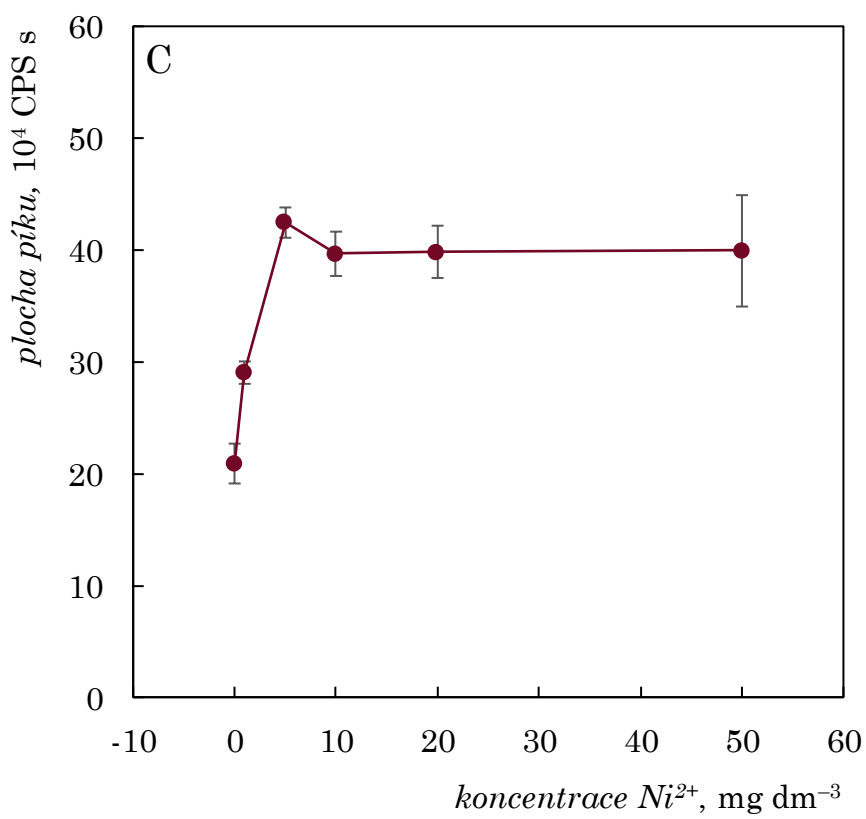
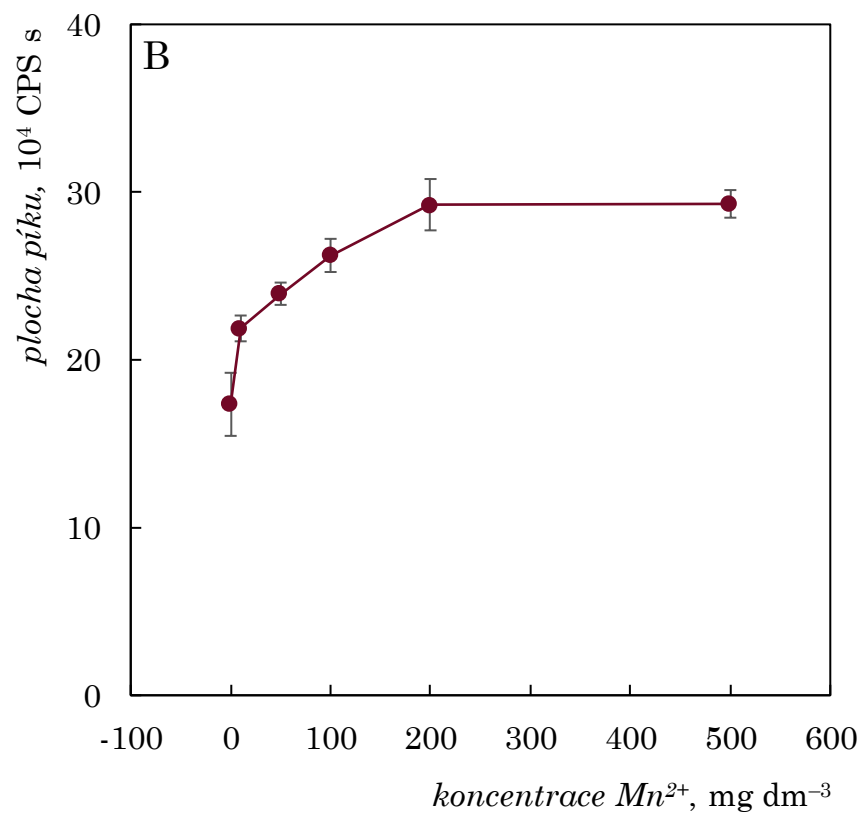


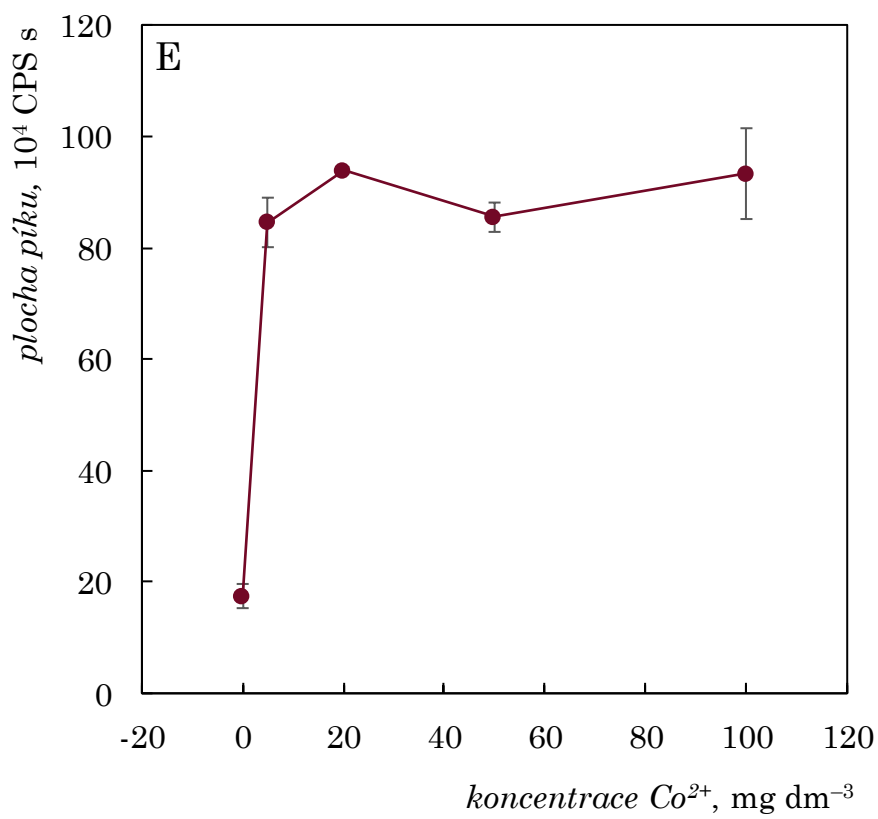
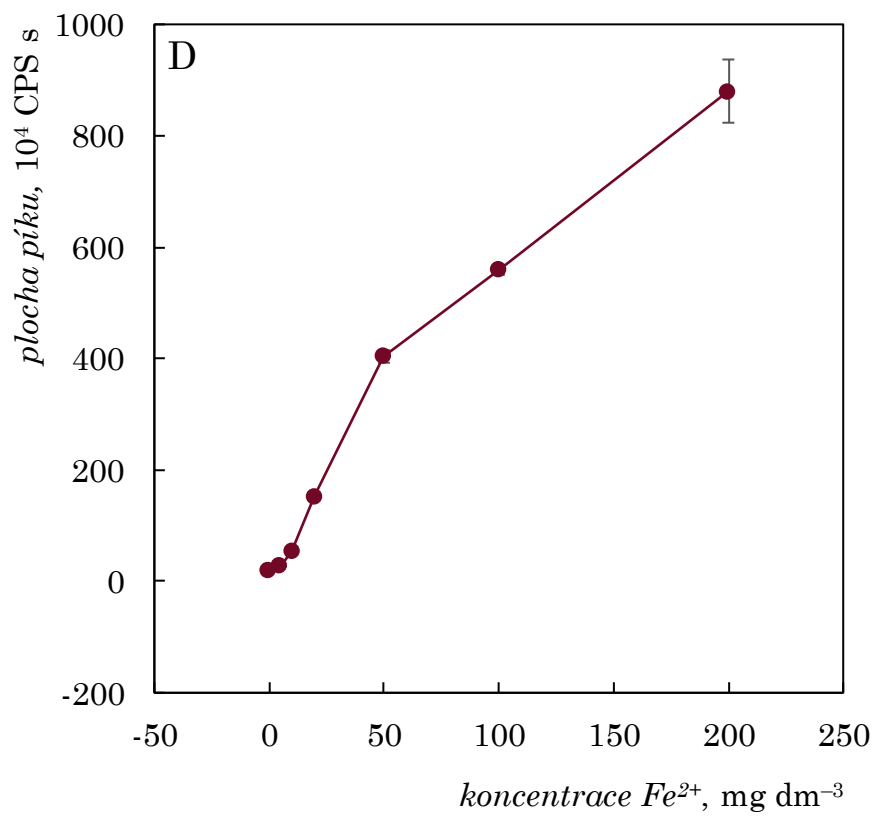
Obrázek 5 – závislost plochy píku na průtokové rychlosti reakčního média; experimentální podmínky: 40 μg dm⁻³ Rh, 10 mol dm⁻³ kyselina mravenčí, průtoková rychlost nosného plynu 300 cm³ min⁻¹.

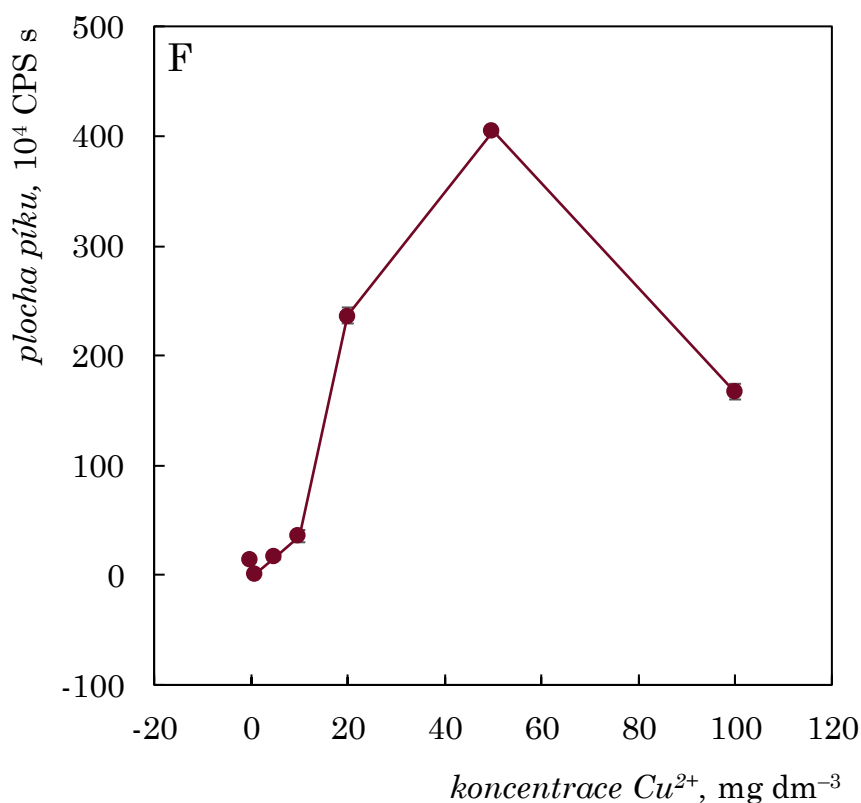
4.4 Vliv reakčních modifikátorů

Jak již bylo zmíněno v pododdíle 2.5.3, v posledních letech se ukázalo, že přítomnost některých iontů přechodných kovů do reakčního média může vést až k několikanásobnému zvýšení odezvy, a tudíž zvýšení účinnosti PCVG pro velké množství analytů. V této diplomové práci bylo otestováno celkem šest různých iontů kovů, které již v minulosti zlepšení účinnosti PCVG poskytovaly – Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} [47, 49, 53]. Tato studie byla realizována tak, že potenciální modifikátor byl přidán vždy v několika různých koncentracích k roztokům standardu Rh v 10 mol dm^{-3} kyselině mravenčí. Vlivy přidavku jednotlivých kovů jsou zobrazeny na obrázcích 6A–F.









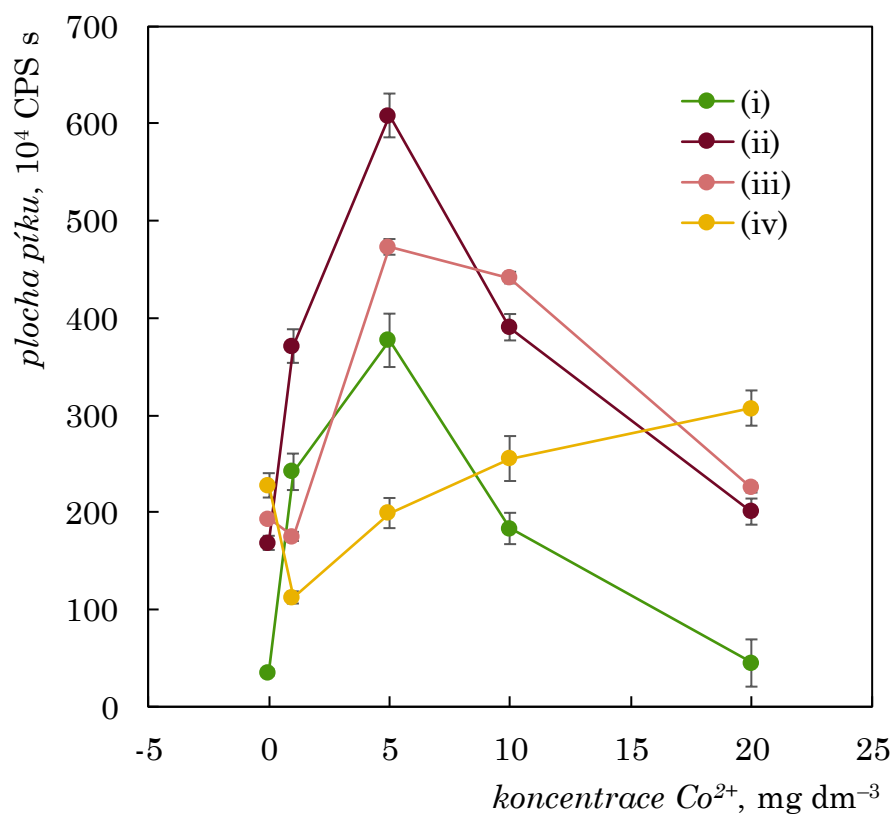
Obrázky 6A–F – závislosti plochy píku na koncentraci přidaného A – Cd^{2+} , B – Mn^{2+} , C – Ni^{2+} , D – Fe^{2+} , E – Co^{2+} , F – Cu^{2+} jako reakčního modifikátoru; experimentální podmínky: $2 \mu\text{g dm}^{-3}$ Rh, 10 mol dm^{-3} kyselina mravenčí, průtoková rychlost reakčního média $1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, průtoková rychlost nosného plynu $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

Z uvedených závislostí je patrné, že přidáním zejména iontů Fe^{2+} , Co^{2+} a Cu^{2+} do reakčního média lze docílit značného nárůstu odezvy. Přibližně pětinasobný nárůst odezvy byl pozorován po přidání 20 mg dm^{-3} Co^{2+} , přibližně třicetinasobný nárůst při přidavku 50 mg dm^{-3} Cu^{2+} a téměř padesátinasobný nárůst při přidavku 200 mg dm^{-3} Fe^{2+} . V přítomnosti ostatních aditiv (Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+}) nebyl nárůst odezvy natolik významný. I přesto, že grafická závislost reprezentující přidávané koncentrace Fe^{2+} (viz obrázek 6D) nevykazuje evidentní maximum v rozmezí $5\text{--}200 \text{ mg dm}^{-3}$, další zvýšení koncentrace testováno nebylo, a to z důvodu účinného generování těkavé sloučeniny $\text{Fe}(\text{CO})_5$ [62] společně

s těkavou specií Rh, což při vysokých koncentracích Fe^{2+} vedlo k rychlému zanášení plazmové hlavice, kónusů a iontových čoček ICP-MS spektrometru.

Za účelem dalšího zvýšení citlivosti byly provedeny experimenty, při nichž byl testován vliv kombinací Cu^{2+} s Co^{2+} a Cu^{2+} s Fe^{2+} . Synergický účinek dvou iontů kovů (zejména Co^{2+} a Cd^{2+}) byl již v minulosti popsán například při PCVG Ru a Ir [52, 55], kdy bylo také zjištěno, že použitím kombinace těchto iontů kovů lze pro významné zvýšení účinnosti PCVG využít jejich podstatně nižších koncentrací. To se může příznivě projevit i v měřených slepých pokusech z důvodu nižší kontaminace, a tedy v nižších mezích detekce.

Jako výhodnější se z hlediska kontaminace i účinnosti PCVG jasně jevila kombinace Cu^{2+} a Co^{2+} iontů. Pro různé koncentrace Cu^{2+} ve směsi s Fe^{2+} odezva neustále narůstala se zvyšující se koncentrací Fe^{2+} , obdobně jako na obrázku 6D, přičemž maximální odezvy pro $200 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$ s 10 i $20 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ dosahovaly velmi podobných hodnot. Naproti tomu ionty Co^{2+} v kombinaci s Cu^{2+} poskytly jednoznačné optimum pro kombinaci $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ s $5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Co}^{2+}$ (viz obrázek 7). V porovnání s intenzitou signálu Rh bez přídatku reakčních modifikátorů byla odezva při použití této kombinace více než šedesátinásobná, což bylo přibližně ještě dvakrát více, než nejvyšší odezva poskytnutá kombinací $20 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ a $200 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Fe}^{2+}$. Dále bylo zjištěno, že s přídatkem Fe^{2+} iontů roste významně i plocha píku slepých pokusů, a to z důvodu kontaminace roztoku reakčního modifikátoru rhodiem.

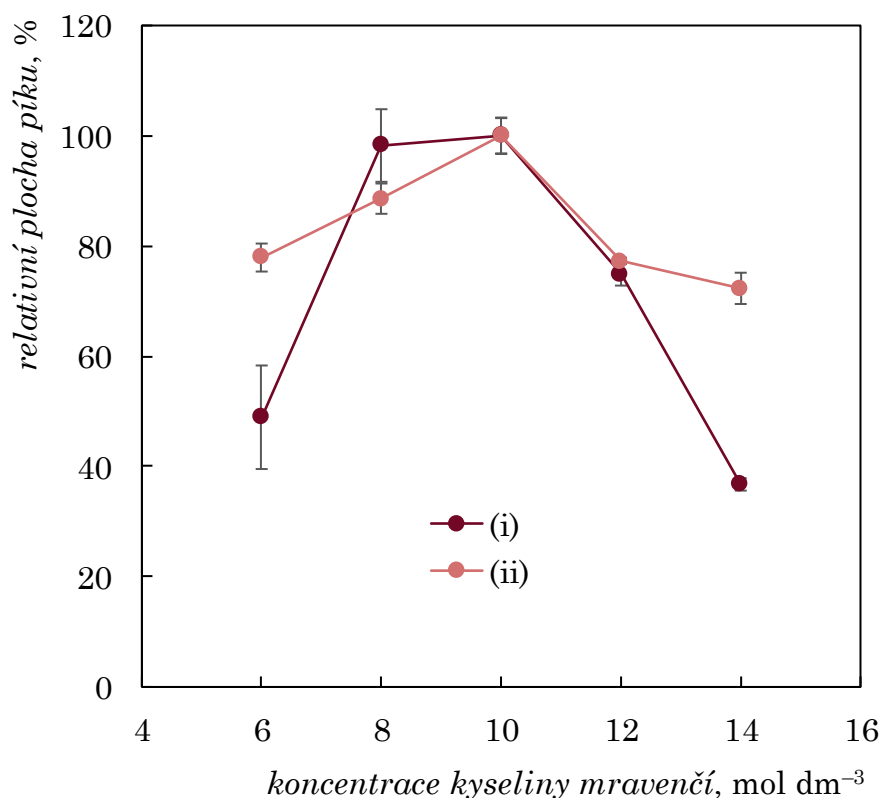


Obrázek 7 – závislost plochy píku na koncentraci reakčního modifikátoru

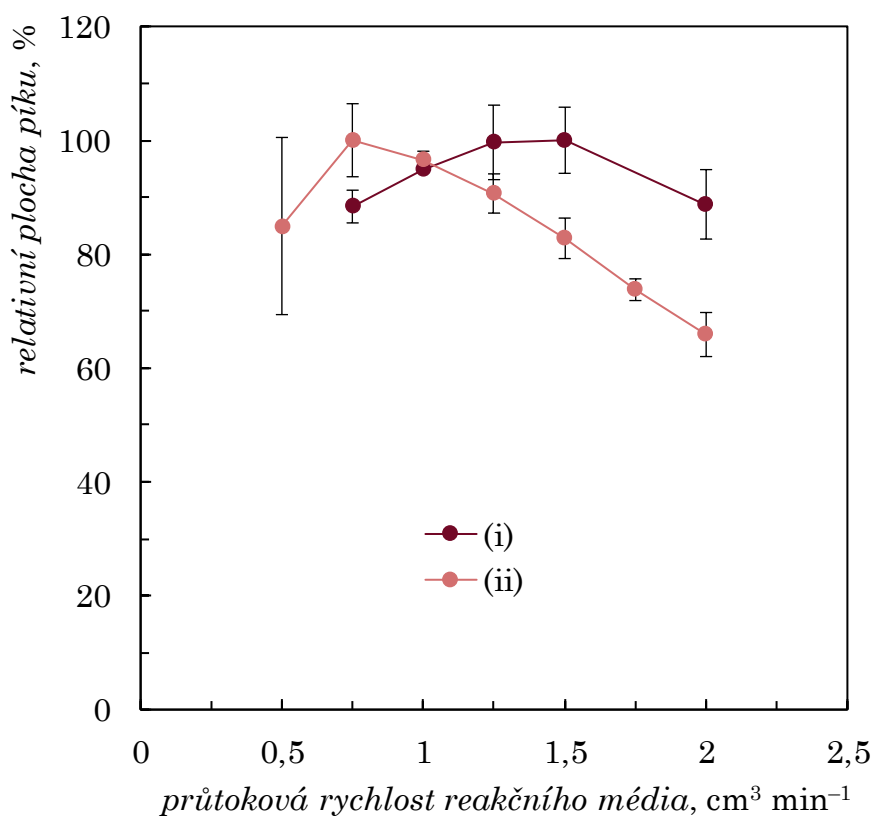
Co^{2+} v kombinaci s (i) $5\ mg\ dm^{-3}\ Cu^{2+}$, (ii) $10\ mg\ dm^{-3}\ Cu^{2+}$,
 (iii) $20\ mg\ dm^{-3}\ Cu^{2+}$, (iv) $50\ mg\ dm^{-3}\ Cu^{2+}$; experimentální podmínky:
 $1\ \mu g\ dm^{-3}\ Rh$, $10\ mol\ dm^{-3}$ kyselina mravenčí, průtoková rychlost
 reakčního média $1,5\ cm^3\ min^{-1}$, průtoková rychlost nosného plynu
 $300\ cm^3\ min^{-1}$.

4.5 Vliv doby setrvání těkavé specíe v reakčním médiu a reoptimalizace některých parametrů

Po dokončení studia vlivu reakčních modifikátorů byla započata kontrola již dříve optimalizovaných parametrů (doba ozařování a koncentrace kyseliny mravenčí), již s přidavkem modifikátorů $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ a $5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Co}^{2+}$. Závislosti odezvy na koncentraci kyseliny mravenčí a době ozařování jsou zobrazeny na obrázcích 8 a 9.

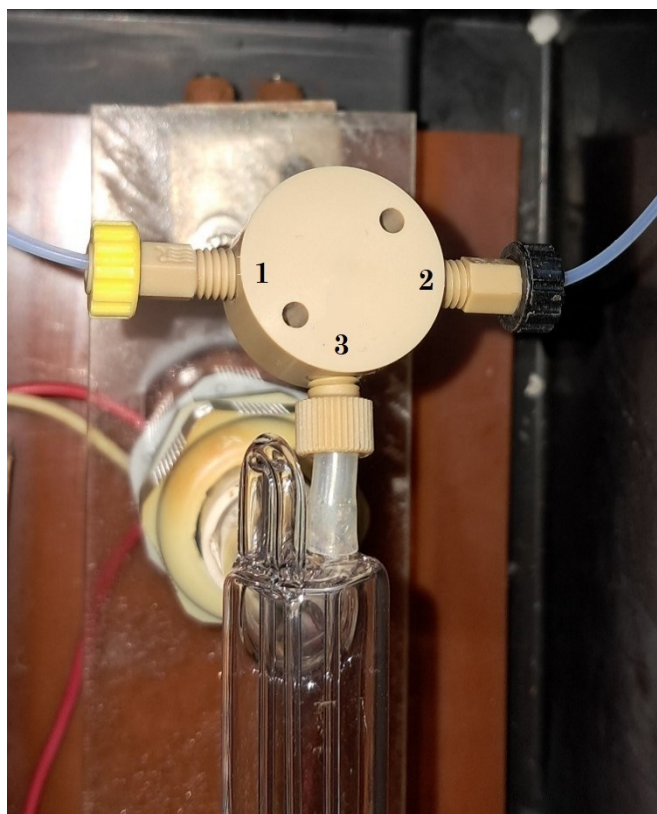


Obrázek 8 – závislost relativní plochy píku na koncentraci kyseliny mravenčí v reakčním médiu s (i) původním uspořádáním generátoru a (ii) se zkráceným výstupem z fotoreaktoru; experimentální podmínky: $1 \mu\text{g dm}^{-3} \text{ Rh}$, $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$, $5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Co}^{2+}$, průtoková rychlost reakčního média $1,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, průtoková rychlost nosného plynu $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$. Hodnota 100 % odpovídá nejvyšší měřené odezvě v dané závislosti.



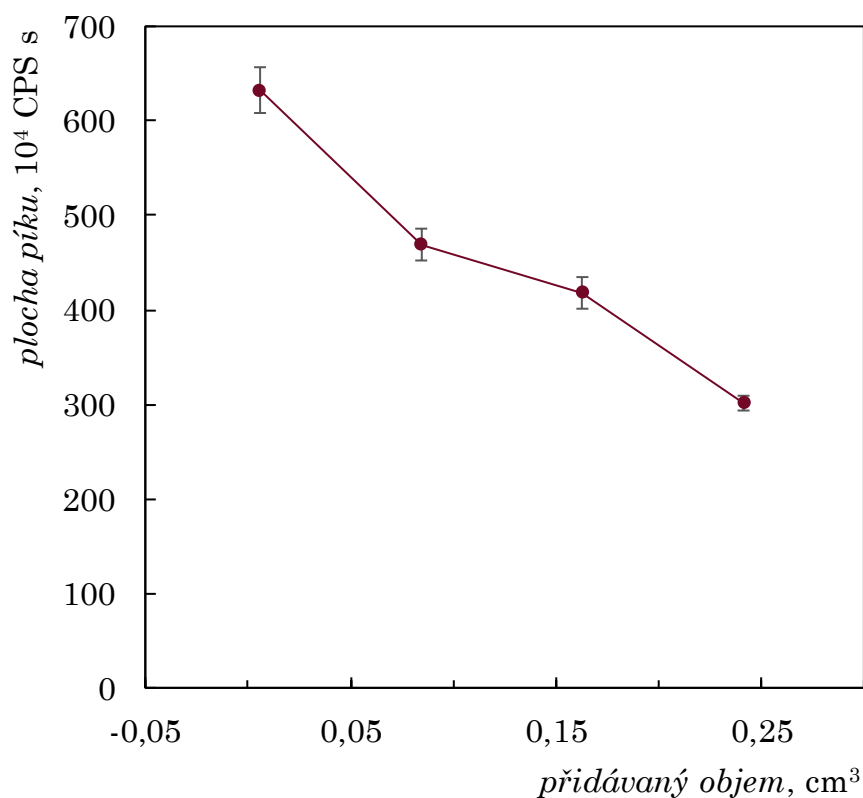
Obrázek 9 – závislost relativní plochy píku na průtokové rychlosti reakčního média (i) v původním uspořádání a (ii) se zkráceným výstupem z fotoreaktoru; experimentální podmínky: 1 μg dm⁻³ Rh, 10 mol dm⁻³ kyselina mravenčí, 10 mg dm⁻³ Cu²⁺, 5 mg dm⁻³ Co²⁺, průtoková rychlost nosného plynu 300 cm³ min⁻¹. Hodnota 100 % odpovídá nejvyšší měřené odezvě v dané závislosti.

Po těchto experimentech došlo k ulomení bočního vstupního ramene (vnitřní průměr 2 mm, délka 5 cm) odvádějícího reakční médium z fotoreaktoru (viz obrázek 1). Tato část byla následně nahrazena teflonovou hadičkou o vnitřním průměru 0,5 mm a délce 3 cm, na kterou byla přímo napojena T-spojka pro přívod nosného plynu, jenž zabezpečuje uvolnění těkavé specíe z kapalných fáze do plynné (obrázek 10). Tato úprava vedla ke snížení objemu potrubí před smícháním s tokem nosného plynu z původních přibližně 0,200 cm³ na 0,006 cm³, což při průtoku reakčního média 1,5 cm³ min⁻¹ odpovídalo zkrácení doby setrvání těkavé specíe v reakčním médiu z původních přibližně 8 s na 0,24 s.



Obrázek 10 – napojení nosného plynu na modifikovaný výstup z fotoreaktoru; (1) přívod nosného plynu, (2) odvod směsi do separátoru fází a (3) výstup reakčního média z fotoreaktoru

Výsledkem tohoto podstatného zkrácení bylo přibližně dvojnásobné zvýšení odezvy, což poukazuje na nižší stabilitu těkavé specie. V následujícím experimentu byl ověřen vliv doby setrvání těkavé specie v reakčním médiu po výstupu z fotoreaktoru. Na výstupní hadičku (o délce 3 cm) byly postupně napojovány teflonové hadičky s vnitřním průměrem 1 mm o délkách 10, 20 a 30 cm. Obrázek 11 pak ukazuje závislost odezvy na celkovém objemu potrubí, jímž musela těkavá specie v reakčním médiu putovat před smícháním s tokem nosného plynu a uvolněním do plynné fáze.



Obrázek 11 – závislost plochy píku na celkovém objemu potrubí na výstupu z fotoreaktoru před smícháním s nosným plynem; experimentální podmínky: 1 $\mu\text{g dm}^{-3}$ Rh, 10 mg dm^{-3} Cu^{2+} , 5 mg dm^{-3} Co^{2+} , průtoková rychlost reakčního média 1,5 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, průtoková rychlost nosného plynu 300 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

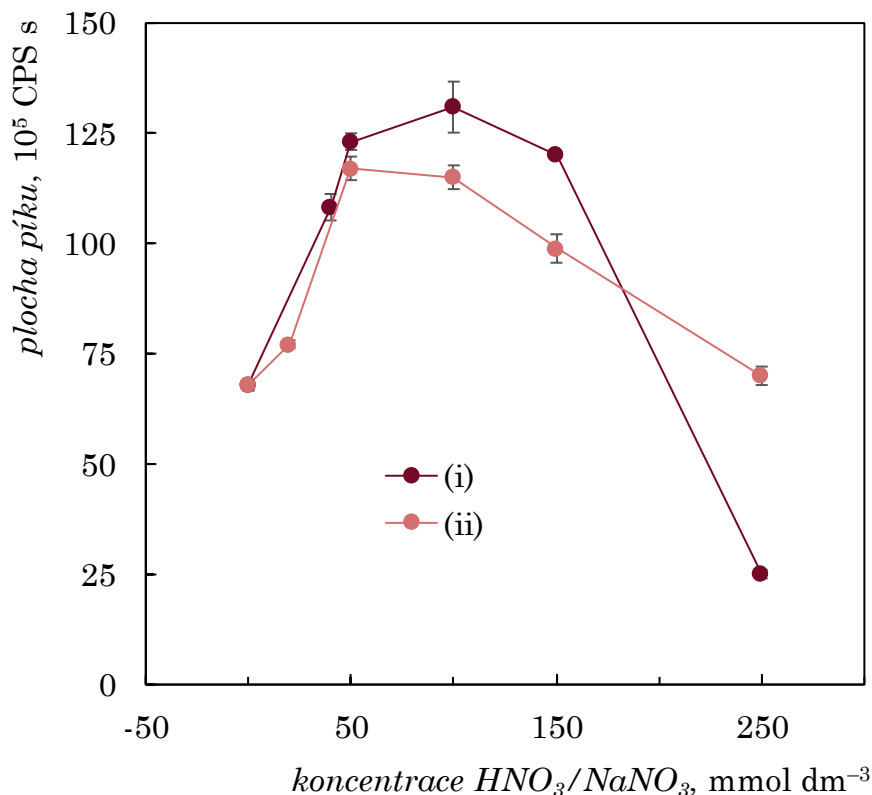
Postupně klesající odezva s přidávaným objemem potvrzuje, že vygenerovaná těkavá specie je poměrně nestabilní a po výstupu z fotoreaktoru dochází k jejímu rychlému rozkladu a/nebo k její adsorpci na vnitřní povrch transportní hadičky.

Kvůli této změně v systému pro generování bylo potřeba znovu ověřit vliv základních parametrů PCVG (doby ozařování a koncentrace kyseliny mravenčí). Závislosti odezvy na koncentraci kyseliny mravenčí a době ozařování s použitím fotoreaktoru se zkráceným výstupem jsou pro srovnání přidány do obrázků 8 a 9. Co se týče koncentrace kyseliny mravenčí, ze srovnání relativních závislostí na obrázku 8 je patrné, že optimum setrvalo na stejné hodnotě koncentrace (10 mol dm^{-3}) a v grafu bylo dokonce

vykresleno mnohem ostřeji. V případě průtokové rychlosti reakčního média (obrázek 9) došlo při použití fotoreaktoru se zkráceným výstupem k posunu maxima do hodnot průtoků $0,75\text{--}1,00\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ oproti původním $1,25\text{--}1,50\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$. Tato skutečnost je v souladu se zkrácením doby setrvání těkavé specie v reakčním médiu po výstupu z ozařované části fotoreaktoru, poněvadž doba setrvání je v tomto případě minimální, zatímco v původním uspořádání vedlo jakékoliv snížení průtokové rychlosti i k podstatnému prodloužení doby před jejím uvolněním do plynné fáze, a tedy i k množstevním ztrátám těkavé specie. Je třeba však podotknout, že odezvy získané v rozmezí $0,75\text{--}1,25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ se v novém uspořádání významně nelišily. Důležitým faktorem při výběru optimálního průtoku reakčního média byl i tvar píku, který při průtokových rychlostech $\leq 1\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$ nevykazoval podobu typického signálu, nýbrž silně osciloval, s čímž může souviset i podstatně horší opakovatelnost měření (viz obrázek 9). V důsledku uvedených skutečností byla jako optimální vybrána hodnota $1,25\text{ cm}^3\text{ min}^{-1}$, která odpovídá době ozařování přibližně 35 s.

4.6 Vliv přítomnosti dusičnanových aniontů

Dusičnanové anionty jsou v metodě PCVG obvykle závažným interferentem. Předpokládá se, že během generování zhášejí volné radikály, které jsou potřeba pro redukci analytu a tvorbu těkavé specie [42, 63]. Pozitivní účinek přítomnosti dusičnanů byl sice v minulosti pozorován při PCVG selenu [44, 64], ale pro přechodné kovy byl účinek vždy silně negativní, a to již při koncentracích 1 mmol dm^{-3} [57] či 10 mmol dm^{-3} [48, 52, 53, 65]. V této práci však bylo zjištěno, že kyselina dusičná významně zvyšuje účinnost PCVG. Jak je patrné z obrázku 12, při přidavku $50\text{--}150\text{ mmol dm}^{-3}\text{ HNO}_3$ do standardu společně s modifikátory Cu^{2+} a Co^{2+} došlo ke zvýšení odezvy přibližně dvakrát a podobný efekt se projevil i v případě, kdy byl místo kyseliny dusičné použit dusičnan sodný (obrázek 12). Je tedy zřejmé, že zvýšení účinnosti PCVG není způsobeno změnou pH reakčního média, ale přítomností dusičnanových aniontů.



Obrázek 12 – závislost plochy píku na koncentraci (i) HNO_3 a (ii) $NaNO_3$ ve standardu; experimentální podmínky: $1\ \mu g\ dm^{-3}$ Rh, $10\ mol\ dm^{-3}$ kyselina mravenčí, $10\ mg\ dm^{-3}$ Cu^{2+} , $5\ mg\ dm^{-3}$ Co^{2+} , průtoková rychlost reakčního média $1,25\ cm^3\ min^{-1}$, průtoková rychlost nosného plynu $300\ cm^3\ min^{-1}$.

Následně bylo také vyzkoušeno přidávat $50\ mmol\ dm^{-3}$ $NaNO_3$ současně jak do roztoku standardu, tak reakčního média a výsledkem byla o 15 % vyšší odezva než v případě, kdy byl $NaNO_3$ přidáván pouze do roztoku standardu. To pravděpodobně souvisí s disperzí standardu v generátoru, která způsobuje, že po nadávkování do proudu reakčního média dochází na rozhraních standardu (s $NaNO_3$) a reakčního média (bez $NaNO_3$) k mírnému poklesu koncentrace $NaNO_3$.

Obrázek 12 porovnávající odezvy signálů pro přídavky HNO_3 a $NaNO_3$ naznačuje, že přídavky HNO_3 poskytují mírně vyšší účinnost PCVG než přídavky $NaNO_3$. Dlouhodobá opakovatelnost měření

se $100 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ HNO}_3$ však byla ve skutečnosti horší než s NaNO_3 . Důvodem byla tvorba bublinek uvnitř standardů s HNO_3 , které ovlivňují proces generování i dávkování standardu a zapříčiňují tím větší rozptyl výsledků.

Za účelem zvýšení citlivosti bylo od této chvíle do roztoků standardu (či vzorku) a reakčního média přidáváno $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$. Tato koncentrace se jeví jako optimální a zároveň stále poskytuje poměrně dobrou toleranci vůči nadbytečným dusičnanovým aniontům.

4.7 Shrnutí optimálních podmínek pro PCVG Rh

Zvolené optimální podmínky pro metodu PCVG rhodia s detekcí ICP-MS jsou shrnuty v tabulce 2.

Tabulka 2 – optimální podmínky pro PCVG Rh

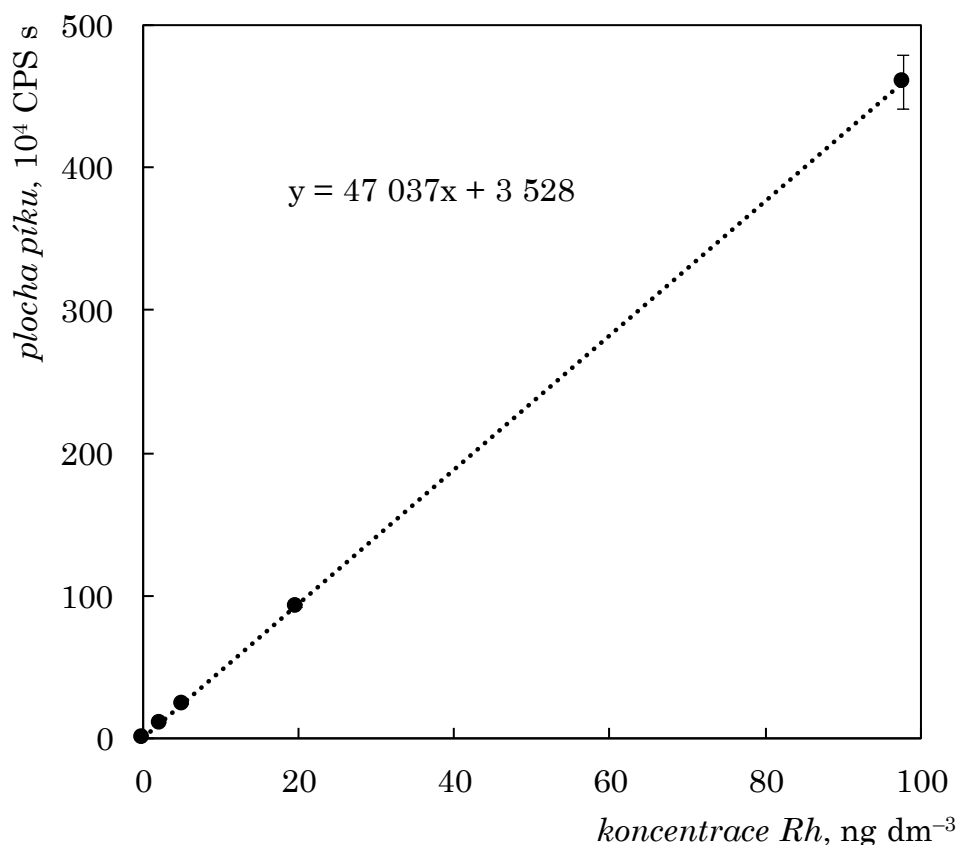
průtok Ar	$300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$
průtok reakčního média/doba ozařování	$1,25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}/35 \text{ s}$
složení reakčního média ^a	10 mol dm^{-3} kyselina mravenčí, $50 \text{ mmol dm}^{-3} \text{ NaNO}_3$, $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$, $5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Co}^{2+}$

^apřídavek $10 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Cu}^{2+}$ a $5 \text{ mg dm}^{-3} \text{ Co}^{2+}$ pouze do roztoku standardu/vzorku

4.8 Analytické parametry a účinnost generování

Při zvolených optimálních podmínkách PCVG (tabulka 2) a optimálním nastavení ICP-MS (přístroj Agilent 8900, tabulka 1) byly stanoveny základní analytické parametry, tj. mez detekce (LOD), mez stanovitelnosti (LOQ) a opakovatelnost. Kalibrační závislost byla sestavena

pro koncentrace 0, 2, 5, 20 a 100 ng dm⁻³ Rh a z ní byla získána rovnice kalibrační přímky $y = 47037x + 3528$ (obrázek 13).



Obrázek 13 – kalibrační závislost získaná metodou PCVG-ICP-MS

LOD a LOQ byly vypočteny jako poměr trojnásobku či desetinásobku směrodatné odchylky 11ti po sobě jdoucích měření slepého pokusu a hodnoty směrnice kalibrační přímky. Hodnota LOD činila 13 pg dm⁻³ a hodnota LOQ byla stanovena na 42 pg dm⁻³. Opakovatelnost této metody byla změřena pomocí 10ti po sobě jdoucích měření standardu Rh o koncentraci 20 ng dm⁻³ a byla stanovena na 2,9 %.

Účinnost PCVG byla stanovena jako součin účinnosti zmlžování a poměru citlivostí dosažených pomocí zmlžování a PCVG. Účinnost zmlžování byla stanovena metodou sběru odpadu [58–61] na $7,5 \pm 0,1$ %. Standardy pak byly střídavě dávkovány injekčním ventilem pro zmlžování

(připraveny v 2% HNO_3) a pro PCVG (připraveny v reakčním médiu s modifikátory), přičemž poměr citlivostí pro PCVG a zmlžování dosahoval hodnoty $1,80 \pm 0,01$. Účinnost PCVG tedy činila $13,5 \pm 0,1$ %.

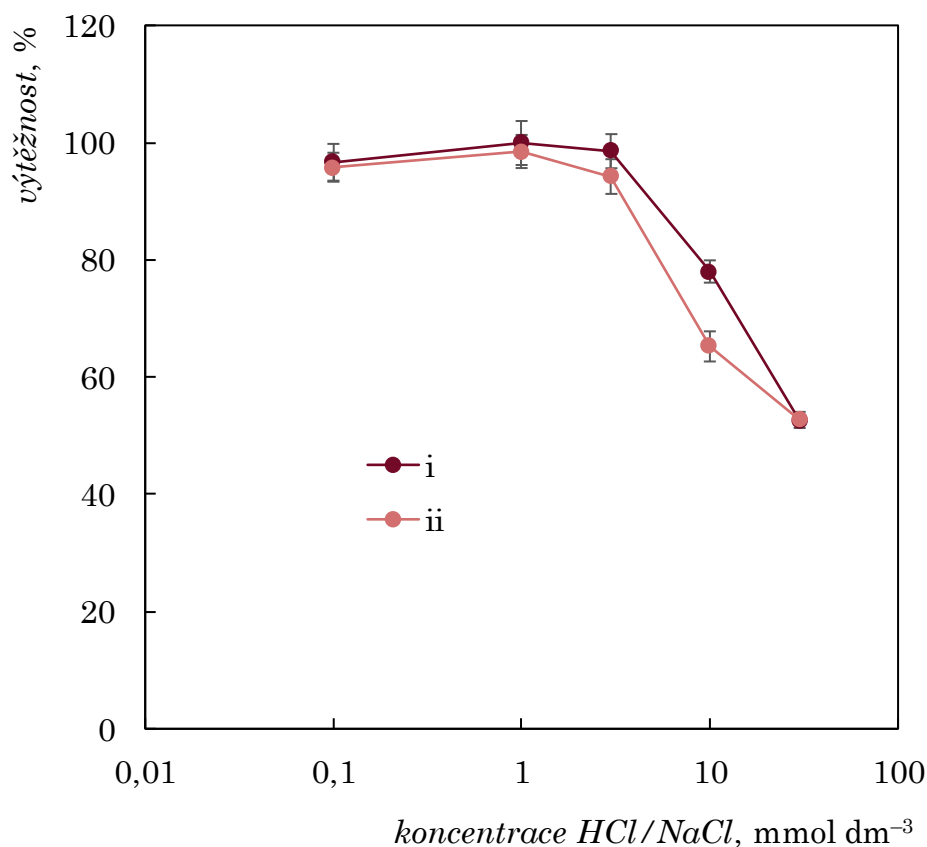
4.9 Interferenční studie

Na základě předchozích znalostí a zkušeností s měřením pomocí PCVG-ICP-MS byly uvažovány možné interference od iontů přechodných kovů, případně pak interference způsobené přítomností anorganických kyselin či jim příslušejících sodných solí [42, 48, 52, 53, 57, 65]. Také byla testována odolnost PCVG Rh vůči peroxidu vodíku, který může být v reakčním médiu s kyselinou mravenčí považován za silné oxidační činidlo.

4.9.1 Interference od anorganických kyselin a jejich solí

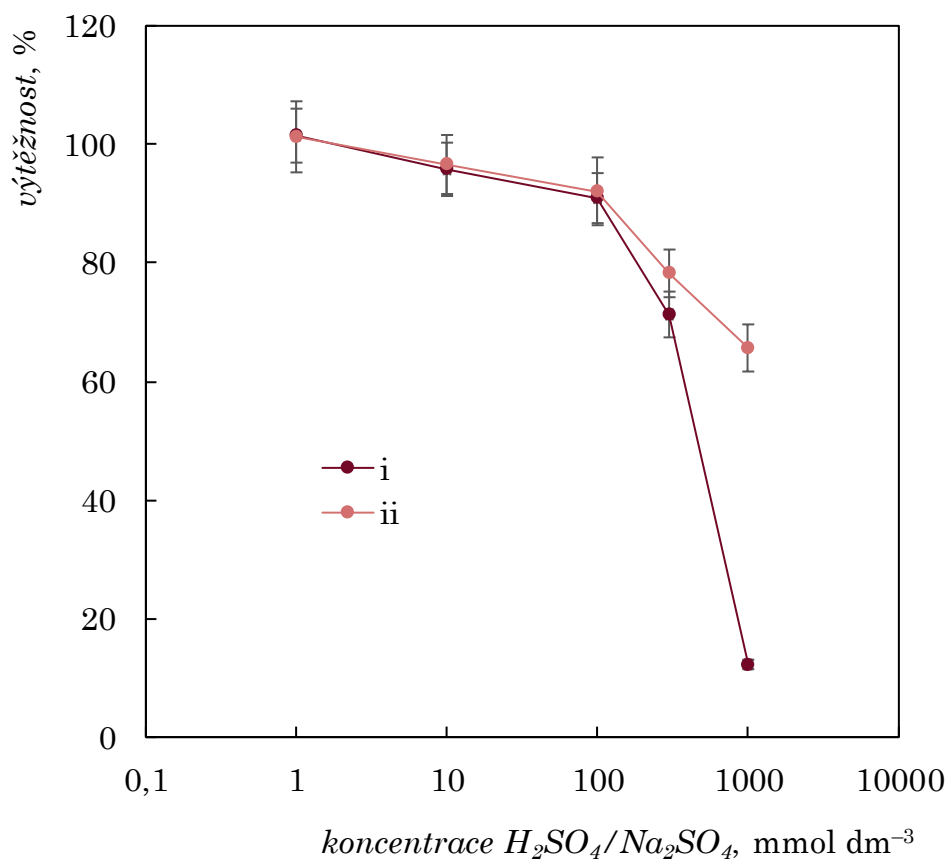
O vlivu dusičnanových aniontů již bylo pojednáno v oddíle 4.6, přičemž při zvolených optimálních podmínkách PCVG (viz tabulka 2) se metoda zdá být stále poměrně stabilní vůči nadbytečnému množství NO_3^- , minimálně do koncentrace 50 mmol dm^{-3} (viz obrázek 12).

Na obrázku 14 si lze povšimnout, že HCl i NaCl významně potlačují odezvu Rh již při velmi nízkých koncentracích (10 mmol dm^{-3}). Takto nízká tolerance vůči chloridovým aniontům se vymyká chování ostatních přechodných kovů během PCVG [48, 52, 55, 57, 65] a mohla by při analýze reálných vzorků představovat problém. Příprava autentických vzorků totiž často vyžaduje rozklad nebo stabilizaci silnými kyselinami či směsí kyselin a HCl je při těchto rozkladech poměrně rutinní volbou.



Obrázek 14 – závislost výtěžnosti měření na koncentraci (i) HCl a (ii) NaCl přidaných ke standardu; experimentální podmínky: 0,5 $\mu\text{g dm}^{-3}$ Rh, 10 mol dm^{-3} kyselina mravenčí, 50 mmol dm^{-3} NaNO_3 , 10 mg dm^{-3} Cu^{2+} , 5 mg dm^{-3} Co^{2+} , průtoková rychlost reakčního média 1,25 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$, průtoková rychlost nosného plynu 300 $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$.

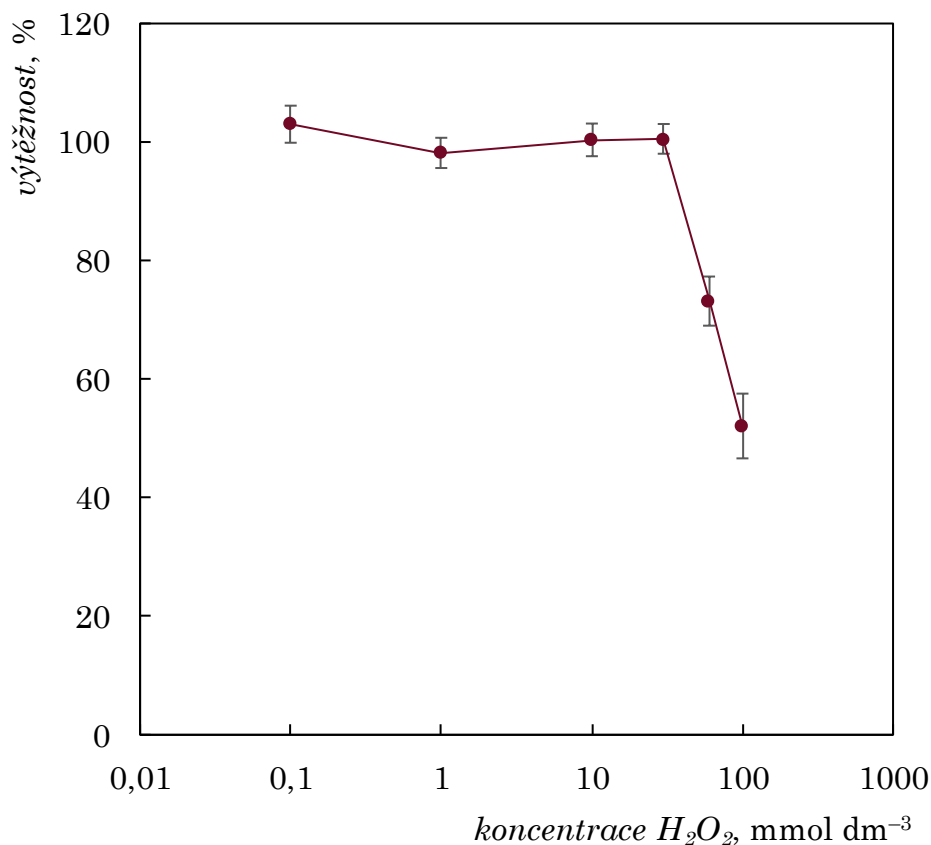
Tolerance metody vůči přidané H_2SO_4 (i Na_2SO_4) je o více než jeden řád lepší než pro HCl/NaCl (viz obrázek 15), neboť k významnému poklesu dochází až při koncentracích 300 mmol dm^{-3} . Velmi podobná tolerance byla popsána i při PCVG jiných přechodných kovů [48, 52, 54, 57, 65]. Lepší tolerance vůči Na_2SO_4 v porovnání s H_2SO_4 při koncentracích $\geq 300 \text{ mmol dm}^{-3}$ může být dána významnou změnou pH standardu i částečným rozkladem kyseliny mravenčí zapříčiněným přidavkem H_2SO_4 , jež vede k tvorbě bublinek CO.



Obrázek 15 – závislost výtěžnosti měření na koncentraci (i) H_2SO_4 a (ii) Na_2SO_4 přidaných ke standardu; experimentální podmínky: $0,5 \mu\text{g dm}^{-3}$ Rh, 10 mol dm^{-3} kyselina mravenčí, 50 mmol dm^{-3} $NaNO_3$, 10 mg dm^{-3} Cu^{2+} , 5 mg dm^{-3} Co^{2+} , průtoková rychlost reakčního média $1,25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, průtoková rychlost nosného plynu $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

4.9.2 Vliv H_2O_2

Dále byl testován také vliv H_2O_2 . Z obrázku 16 je patrné, že PCVG Rh je vůči peroxidu vodíku tolerantní až do koncentrace 30 mmol dm^{-3} H_2O_2 . Koncentrace 60 mmol dm^{-3} H_2O_2 však způsobuje významný pokles účinnosti PCVG o přibližně 30 %.



Obrázek 16 – závislost výtěžnosti měření na koncentraci H_2O_2 přidaného ke standardu; experimentální podmínky: $0,5 \mu\text{g dm}^{-3}$ Rh, 10 mol dm^{-3} kyselina mravenčí, 50 mmol dm^{-3} NaNO_3 , 10 mg dm^{-3} Cu^{2+} , 5 mg dm^{-3} Co^{2+} , průtoková rychlost reakčního média $1,25 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$, průtoková rychlost nosného plynu $300 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$.

4.9.3 Interference od iontů přechodných kovů

Pro studium potenciálních interferencí od prvků ze skupiny přechodných kovů byly vybrány zejména ty prvky, kterými je Rh často doprovázeno ve vzorcích nebo které se mohou vyskytovat ve velkém nadbytku. V tabulce 3 jsou uvedeny výtěžnosti měření pro jednotlivé koncentrace zkoumaných interferentů. Z uvedených dat vyplývá, že Fe, Mn a Zn neovlivňují PCVG ani odezvu Rh až do koncentrace 10 mg dm^{-3} . Co se týče Pb a Pd, jejich přítomnost v reakčním médiu způsobuje významný pokles odezvy až při koncentraci 10 mg dm^{-3} v roztoku standardu. Nejvýraznějšími interferenty ze zkoumaných prvků byly ionty Au

a především Pt, která již při koncentraci $100 \mu\text{g dm}^{-3}$ v roztoku standardu zapříčinila dvojnásobný pokles účinnosti PCVG. Závažná interference od Au byla pozorována při koncentraci 1 mg dm^{-3} , přičemž odezva poskytnutá standardem bez přídavku Au po měření s touto koncentrací klesla o přibližně 15 %. Pravděpodobně dochází během PCVG k redukci iontů zlata na elementární stav a jeho usazování uvnitř fotoreaktoru, a tudíž bylo potřeba promýt fotoreaktor pomocí lučavky královské.

Tabulka 3 – porovnání výtěžnosti měření při použití různých koncentrací jednotlivých přechodných kovů (c_i vyjadřuje koncentraci příslušného interferentu přítomného v roztoku standardu)

$c_i, \mu\text{g dm}^{-3}$	<i>výtěžnost ± kombinovaná nejistota, %</i>						
	Fe	Mn	Pb	Pd	Zn	Pt	Au
3	— ^a	—	—	—	—	97 ± 3	—
10	97 ± 3	96 ± 4	94 ± 3	103 ± 3	99 ± 2	92 ± 3	95 ± 1
30	—	—	—	—	—	86 ± 4	—
100	108 ± 3	94 ± 2	99 ± 2	96 ± 3	101 ± 2	51 ± 2	90 ± 1
1000	100 ± 3	97 ± 2	88 ± 2	90 ± 3	100 ± 2	—	13 ± 1
10000	100 ± 5	94 ± 2	34 ± 2	7 ± 5	99 ± 2	—	—

^aneměřeno

4.10 Validace a aplikace metody na vybrané autentické vzorky

Na závěr této práce byla provedena validace metody měřením certifikovaných referenčních materiálů. Jelikož v současné době je velmi omezená nabídka referenčních materiálů s certifikovanou hodnotou koncentrace Rh, byly pro ověření přesnosti vyvinuté metody vybrány dva pevné certifikované referenční materiály – SRM 2556 (použitý automobilový katalyzátor) a OREAS 684 (ruda obsahující prvky ze skupiny platinových kovů). Jelikož kovové rhodium se takřka nerozpouští v anorganických kyselinách a velmi obtížně v lučavce královské, tyto materiály musely být před analýzou PCVG-ICP-MS připraveny tavením s peroxidem sodným [66–68] (650 °C), přičemž tavenina byla následně rozpuštěna v kyselině dusičné (podrobněji viz oddíl 3.3). Porovnání výsledků získaných pomocí metody kalibrační přímky, metody standardního přídavku (dvě přidané koncentrace) a certifikovaných hodnot je uvedeno v tabulce 4.

Tabulka 4 – stanovené koncentrace Rh v materiálech OREAS 684 a SRM 2556 metodou standardního přídavku a metodou kalibrační přímky a srovnání s certifikovanými hodnotami

vzorek	stanovená hodnota metodou kalibrační přímky, mg kg ⁻¹	stanovená hodnota metodou standardního přídavku, mg kg ⁻¹	certifikovaná hodnota, mg kg ⁻¹
OREAS 684	0,301 ± 0,005	0,284 ± 0,005	0,280 ± 0,013
SRM 2556	49,8 ± 0,8	50,4 ± 0,6	51,2 ± 0,5

Z dat uvedených v tabulce 4 je patrná dobrá shoda výsledků s certifikovanými hodnotami a také fakt, že obě kalibrační techniky poskytují

velmi podobné výsledky. Bylo tedy ověřeno, že v případě PCVG-ICP-MS analýzy většího počtu takto připravených vzorků je bezpečné pro kalibraci využít metodu kalibrační přímky, což podstatně zjednodušuje analýzu.

Vyvinutá metoda byla následně aplikována na autentické vzorky vod (voda z řeky Vltavy a jezera Jägersee) a certifikované referenční materiály vod (říční voda SRLS-6 a pitná voda AQUA-1), u nichž není obsah rhodia certifikován. Vzorky byly přímo připraveny v reakčním médiu, přičemž výsledný ředící faktor, daný přidavkem koncentrované kyseliny mravenčí a roztoků modifikátorů (Cu^{2+} , Co^{2+} a NaNO_3), činil přibližně 1,75. Stanovení bylo provedeno metodou standardního přidavku. Přidávky odpovídaly koncentracím 0,5 a 1 ng dm^{-3} Rh pro materiály AQUA-1 a SRLS-6 a 1 a 2 ng dm^{-3} Rh pro vzorek řeky Vltavy a jezera Jägersee. Výtěžnost metody byla určena jako poměr směrnice standardního přidavku a směrnice kalibrační přímky. Výsledky jsou uvedeny v tabulce 5.

Tabulka 5 – stanovené koncentrace Rh v referenčních materiálech a autentických vzorcích vod a výtěžnosti metody PCVG-ICP-MS

vzorek	stanovená hodnota, ng dm^{-3}	výtěžnost, %
AQUA-1	< 0,022 ^a	103 ± 1
SRLS-6	0,022–0,074 ^b	101 ± 5
Vltava	< 0,022 ^a	103 ± 3
Jägersee	< 0,022 ^a	104 ± 3

^ahodnota pod LOD; ^bhodnota mezi LOD a LOQ (upravené na ředění vzorku přípravou v reakčním médiu)

Z uvedených výsledků lze vyčíst, že přes velmi dobrou citlivost metody PCVG-ICP-MS nebylo rhodium kvantifikováno ani v jednom vzorku vod,

neboť byly všechny hodnoty pod LOQ či LOD. Koncentrace Rh ve vzorcích životního prostředí jsou tedy velmi nízké. Nicméně dosažené výtěžnosti jasně dokazují, že metoda může poskytnout spolehlivé výsledky v případech zvýšených koncentrací Rh rozpuštěného ve vzorcích.

5 Závěr

Tématem této práce byla optimalizace podmínek fotochemického generování těkavých specií rhodia s detekcí metodou ICP-MS. Optimalizována byla průtoková rychlost nosného plynu, doba ozařování a také složení reakčního média. Bylo zjištěno, že přítomnost měďnatých a kobaltnatých kationtů stejně jako dusičnanových aniontů v roztoku reakčního média má velmi pozitivní vliv na účinnost generování.

Experimenty dále naznačují, že těkavá specie rhodia (pravděpodobně $\text{Rh}(\text{CO})_4\text{H}$) je poměrně málo stabilní a vyžaduje rychlé oddělení od kapalného reakčního média a rychlý transport do detektoru proudem nosného plynu. Při zvolených optimálních podmínkách účinnost generování dosahovala téměř 14 %, což je sice méně, než bylo dosaženo pro jiné prvky ze skupiny platinových kovů (Ir a Ru) [52, 53, 55], ale i přesto byla získána velmi dobrá opakovatelnost metody a velmi nízká mez detekce (13 pg dm^{-3}). Ta je dokonce více než o tři řády nižší než mez detekce, která byla dříve publikována v jediné práci zabývající se PCVG Rh s ICP-MS detekcí [49], a ve skutečnosti se jedná o druhou nejnižší mez detekce, jaká byla dosud pro kterýkoliv prvek dosažena s využitím metody PCVG bez použití prekoncentrace analytu. Byl také testován vliv potenciálně interferujících látek a byla zjištěna poměrně nízká tolerance vůči chloridovým aniontům.

Na závěr byla ověřena přesnost metody měřením autentických vzorků vod a pevných certifikovaných referenčních materiálů, pro jejichž přípravu bylo použito tavení s peroxidem sodným. Navzdory vynikající citlivosti metody nemohlo být rhodium ve vodných vzorcích kvantifikováno ani detekováno, což naznačuje, že jeho koncentrace jsou ve vzorcích životního prostředí opravdu velmi nízké.

6 Seznam použité literatury

- [1] Cramer, S. D.; Covino, B. S., Jr; Moosbrugger, C. (2005). *ASM Handbook, Volume 13B: Corrosion Materials*. ASM International.
- [2] Nordberg, G. F.; Costa, M. (2021). *Handbook on the Toxicology of Metals: Volume II: Specific Metals*. Academic Press.
- [3] *Gold spot prices | Silver Prices | Platinum & Palladium | KITCO*. Dostupné z URL <https://www.kitco.com/price/precious-metals> (navštíveno 15.5.2024)
- [4] Vilar, M. D. L. L.; Diógenes, M. J. N.; Vilar, J. L.; Filho, J. G. B.; Dantas, J. D. P.; De Souza, J. a. L.; De Moraes, S. M. (2004). Contact dermatitis associated with Astronium urundeuva (allemão) Engl., a traditional medicinal plant from Brazil. *Contact Dermatitis*, 51(5–6), 311.
- [5] Merget, R.; Sander, I.; Van Kampen, V.; Raulf-Heimsoth, M.; Ulmer, H.; Kulzer, R.; Bruening, T. (2009). Occupational immediate-type asthma and rhinitis due to rhodium salts. *American Journal of Industrial Medicine*, 53(1), 42–46.
- [6] Franken, A.; Eloff, F.; Du Plessis, J.; Badenhorst, C. J.; Jordaan, A.; Du Plessis, J. (2014). In vitro permeation of platinum and rhodium through Caucasian skin. *Toxicology in Vitro*, 28(8), 1396–1401.
- [7] Skoog, D. A.; West, D. M.; Holler, F. J.; Crouch, S. R. (2021). *Fundamentals of Analytical chemistry*.
- [8] Cornelis, R., Caruso, J., Crews, H., & Heumann, K. (Eds.). (2003). *Handbook of Elemental Speciation*. John Wiley & Sons.
- [9] Robinson, J. W. (2019). *Handbook of Spectroscopy: Volume II*. CRC Press.
- [10] Olesik, J. W.; Hobbs, S. E. (1994). Monodisperse dried microparticulate injector: a new tool for studying fundamental processes in inductively coupled plasmas. *Analytical Chemistry*, 66(20), 3371–3378.
- [11] May, T. W.; Wiedmeyer, R. H. (1998). A Table of Polyatomic Interferences in ICP-MS. *Atomic Spectroscopy*, 19(5), 150–155.
- [12] Vaculovič, T.; Holá, M.; Sobek, K. (2023). *Kurz ICP 2023*.
- [13] Marcinkowska, M.; Barańkiewicz, D. (2016). Multielemental speciation analysis by advanced hyphenated technique – HPLC/ICP-MS: A review. *Talanta*, 161, 177–204.

- [14] Bouyssiere, B.; Szpunar, J.; Lobinski, R. (2002). Gas chromatography with inductively coupled plasma mass spectrometric detection in speciation analysis. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, 57(5), 805–828.
- [15] Chen, F. F. (2016). Introduction to plasma physics and controlled fusion. *Springer eBooks*.
- [16] Ganguli, A.; Tarey, R. D. (2002). UNDERSTANDING PLASMA SOURCES. *Current Science*, 83(3), 279–290.
- [17] Liley, B. S.; Kelley, M. C.; Potter, S. *Plasma | Physics, State of Matter, & Facts*. Encyclopedia Britannica. Dostupné z URL <https://www.britannica.com/science/plasma-state-of-matter> (navštíveno 15.5.2024)
- [18] US Pat 649621. Tesla, N.: *Apparatus for transmitting electrical energy*. U.S. Patent Office. 15.5.1900.
- [19] Hopwood, J. (1992). Review of inductively coupled plasmas for plasma processing. *Plasma Sources Science & Technology*, 1(2), 109–116.
- [20] Boss, C. B.; Fredeen, K. J. (2004). *Concepts, instrumentation and techniques in inductively coupled plasma Optical Emission spectrometry*. PerkinElmer.
- [21] Okumura, T. (2010). Inductively coupled plasma sources and applications. *Physics Research International*, 2010, 1–14.
- [22] Thomas, R. H. (2011). *Practical Guide to ICP-MS: A Tutorial for Beginners, Second edition*. CRC Press.
- [23] Hill, S. J. (Ed.). (2008). *Inductively Coupled Plasma Spectrometry and its Applications*. John Wiley & Sons.
- [24] Vonderach, T.; Günther, D. (2021). Fundamental studies on droplet throughput and the analysis of single cells using a downward-pointing ICP-time-of-flight mass spectrometer. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(12), 2617–2630.
- [25] Gray, A. L. (1985). Solid sample introduction by laser ablation for inductively coupled plasma source mass spectrometry. *Analyst*, 110(5), 551.
- [26] Bings, N. H.; Niessen, J. O. O. V.; Schäper, J. (2014). Liquid sample introduction in inductively coupled plasma atomic emission and mass spectrometry — Critical review. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, 100, 14–37.

- [27] Dams, R.; Goossens, J.; Moëns, L. (1995). Spectral and non-spectral interferences in inductively coupled plasma mass-spectrometry. *Mikrochimica Acta*, 119(3–4), 277–286.
- [28] Vaculovič, T. (2015). *Spektrální Interference v ICP-MS*. Brno: Spektroskopická společnost Jana Marka Marci.
- [29] Machát, J. (2001). *Kolizní cela v ICP-MS. Spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem*. Brno: Masarykova univerzita v Brně.
- [30] D'Ulivo, A.; Sturgeon, R. (2022). *Vapor generation techniques for trace element analysis: Fundamental Aspects*. Elsevier.
- [31] Sturgeon, R. E.; Guo, X.; Mester, Z. (2005). Chemical vapor generation: are further advances yet possible? *Analytical and Bioanalytical Chemistry/Analytical & Bioanalytical Chemistry*, 382(4), 881–883.
- [32] Dědina, J. (2010). Generation of volatile compounds for analytical atomic spectroscopy. *Encyclopedia of Analytical Chemistry*.
- [33] Musil, S.; Matoušek, T.; Currier, J. M.; Stýblo, M.; Dědina, J. (2014). Speciation Analysis of Arsenic by Selective Hydride Generation-Cryotrapping-Atomic Fluorescence Spectrometry with Flame-in-Gas-Shield Atomizer: Achieving Extremely Low Detection Limits with Inexpensive Instrumentation. *Analytical Chemistry*, 86(20), 10422–10428.
- [34] Černohorský, T.; Červený, V.; Dempírová, L.; Dočekal, B.; Komárek, J.; Kratzer, J.; Kubáň, V.; Musil, S.; Otruba, V.; Spěváčková V.; Sysalová, J.; Száková, J. (2019). *Atomová absorpční spektrometrie: Kurz AAS II*. Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha.
- [35] Dědina, J.; Tsalev, D. L. (1995). *Hydride Generation atomic absorption spectrometry*. Wiley.
- [36] Černohorský, T.; Červený, V.; Dočekal, B.; Komárek, J.; Kratzer, J.; Spěváčková, V.; Sysalová, J. (2015). *Atomová absorpční spektrometrie: Kurz AAS I*. Spektroskopická společnost Jana Marka Marci, Praha.
- [37] Bobbins, W. B.; Caruso, J. A. (1979). Development of hydride generation methods for atomic spectroscopic analysis. *Analytical Chemistry*, 51(8), 889A–899A.
- [38] D'Ulivo, A.; Dědina, J.; Mester, Z.; Sturgeon, R. E.; Wang, Q.; Welz, B. (2011). Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element

- determination (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 83(6), 1283–1340.
- [39] Campanella, B.; D'Ulivo, A. (2024). Mechanisms of chemical vapor generation by aqueous boranes for trace element analysis. Twenty years of investigations. *Applied Spectroscopy Reviews*, 1–48.
- [40] Červený, V.; Rychlovský P.; Hraníček, J.; Šíma, J. (2009). Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chemické Listy*. 103, 652–660.
- [41] Denkhaus, E.; Beck, F.; Bueschler, P.; Gerhard, R.; Golloch, A. (2001). Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium, and tin - mechanistic aspects and figures of merit. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 370(6), 735–743.
- [42] Sturgeon, R. E. (2017). Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(12), 2319–2340.
- [43] Leonori, D.; Sturgeon, R. E. (2019). A unified approach to mechanistic aspects of photochemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 34(4), 636–654.
- [44] Rybínová, M.; Červený V.; Hraníček J.; Rychlovský P. (2015). UV-fotochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrometrických metod. *Chemické listy*. 109(12), 930–937.
- [45] Pagliano, E.; Vyhnanovsky, J.; Musil, S.; De Oliveira, R. M.; Forczek, S. T.; Sturgeon, R. E. (2022). GC-MS exploration of photochemically generated species of Os, W and Ru from reductive and oxidative media. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 37(3), 528–534.
- [46] Nováková, E.; Horová, K.; Červený, V.; Hraníček, J.; Musil, S. (2020). UV photochemical vapor generation of Cd from a formic acid based medium: optimization, efficiency and interferences. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(7), 1380–1388.
- [47] Zhen, Y.; Chen, H.; Zhang, M.; Hu, J.; Hou, X. (2021). Cadmium and cobalt ions enhanced-photochemical vapor generation for determination of trace rhenium by ICP-MS. *Applied Spectroscopy Reviews*, 57(4), 318–337.

- [48] Vyhnanovský, J.; Sturgeon, R. E.; Musil, S. (2019). Cadmium assisted photochemical vapor generation of tungsten for detection by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 91(20), 13306–13312.
- [49] De Oliveira, R. M.; Borges, D. L. G. (2018). 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(10), 1700–1706.
- [50] Yang, Q.; Chen, H.; Hu, J.; Huang, K.; Hou, X. (2021). Simultaneous detection of ruthenium and osmium by photochemical vapor Generation-Inductively coupled Plasma-Mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 94(2), 593–599.
- [51] Gao, Y.; Li, S.; He, H.; Tong-Lin, L.; Yu, T.; Liu, R.; Ni, S.; Shi, Z. (2017). Sensitive determination of osmium in natural waters by inductively coupled plasma mass spectrometry after photochemical vapor generation. *Microchemical Journal*, 130, 281–286.
- [52] Musil, S.; Jeníková, E.; Vyhnanovský, J.; Sturgeon, R. E. (2023). Highly efficient photochemical vapor generation for sensitive determination of iridium by inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 95(7), 3694–3702.
- [53] Jeníková, E.; Vyhnanovský, J.; Hašlová, K.; Sturgeon, R. E.; Musil, S. (2024). Efficient Photochemical Vapor Generation from Low Concentration Formic Acid Media. *Analytical Chemistry*. 96(3), 1241-1250.
- [54] De Oliveira, R. M.; Borges, D. L. G.; Grinberg, P.; Sturgeon, R. E. (2021). High-efficiency photoreductive vapor generation of osmium. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 36(10), 2097–2106.
- [55] Musil, S.; Vyhnanovský, J.; Sturgeon, R. E. (2021). Ultrasensitive detection of ruthenium by coupling cobalt and cadmium Ion-Assisted photochemical vapor generation to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 93(49), 16543–16551.
- [56] Qin, D.; Gao, F.; Zhang, Z.; Zhao, L.; Liu, J.; Ye, J.; Li, J.; Zheng, F. (2013). Ultraviolet vapor generation atomic fluorescence spectrometric determination of mercury in natural water with enrichment by on-line solid phase extraction. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, 88, 10–14.

- [57] Šoukal, J.; Sturgeon, R. E.; Musil, S. (2018). Efficient photochemical vapor generation of molybdenum for ICPMS detection. *Analytical Chemistry*, 90(19), 11688–11695.
- [58] Gustavsson, A. (1984). The determination of some nebulizer characteristics. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, 39(5), 743–746.
- [59] Pace, H. E.; Rogers, N. J.; Jarolimek, C. V.; Coleman, V. A.; Higgins, C.; Ranville, J. F. (2011). Determining transport efficiency for the purpose of counting and sizing nanoparticles via single particle inductively coupled plasma mass spectrometry. *Analytical Chemistry*, 83(24), 9361–9369.
- [60] Cuello-Núñez, S.; Abad-Álvarez, I.; Bartczak, D.; Del Castillo Busto, M. E.; Ramsay, D. A.; Pellegrino, F.; Infante, H. G. (2020). The accurate determination of number concentration of inorganic nanoparticles using spICP-MS with the dynamic mass flow approach. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 35(9), 1832–1839.
- [61] Vyhnanovský, J.; Yıldız, D.; Štádlarová, B.; Musil, S. (2021). 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.
- [62] Grinberg, P.; Sturgeon, R. E.; Gardner, G. J. (2012). Identification of volatile iron species generated by UV photolysis. *Microchemical Journal*, 105, 44–47.
- [63] Lopes, G. S.; Sturgeon, R. E.; Grinberg, P.; Pagliano, E. (2017). Evaluation of approaches to the abatement of nitrate interference with photochemical vapor generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 32(12), 2378–2390.
- [64] Rybínová, M.; Musil, S.; Červený, V.; Vobecký, M.; Rychlovský, P. (2016). UV-photochemical vapor generation of selenium for atomic absorption spectrometry: Optimization and ⁷⁵Se radiotracer efficiency study. *Spectrochimica Acta. Part B, Atomic Spectroscopy*, 123, 134–142.
- [65] Šoukal, J.; Musil, S. (2022). Detailed evaluation of conditions of photochemical vapor generation for sensitive determination of nickel in water samples by ICP-MS detection. *Microchemical Journal*, 172, 106963.

- [66] Balcerzak, M. (2002). Sample digestion methods for the determination of traces of precious metals by spectrometric techniques. *Analytical Sciences*, 18(7), 737–750.
- [67] Rao, C.; Reddi, G. (2000). Platinum group metals (PGM); occurrence, use and recent trends in their determination. *TrAC. Trends in Analytical Chemistry*, 19(9), 565–586.
- [68] Payette, M. (1999). The determination of platinum, palladium and rhodium in autocatalyst: an exploration of sample preparation techniques for the rapid sequential multi-elemental ICP-MS analysis. *Laurentian University of Sudbury*.