UNIVERZITA KARLOVA

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Petr Živný

Stanovení hafnia metodami atomové spektrometrie

Determination of hafnium by atomic spectrometry methods

Bakalářská práce

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

Praha 2024

Prohlášení

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

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

Poděkování

Mé poděkování patří především RNDr. Jakubu Hraníčkovi, Ph.D. za jeho ochotu, trpělivost a rady, které mi poskytl při vypracovávání této práce. Dále bych rád poděkoval své rodině a přátelům za jejich oporu, kterou mi poskytovali v průběhu celého bakalářského studia.

Abstrakt

Základem této práce byla optimalizace a následné porovnání jednotlivých analytických atomově spektrometrických metod stanovení prvku hafnia v jeho stopovém množství. K tomuto stanovení byly využity metody atomové absorpční spektrometrie (AAS) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Prvek hafnium je jeden z méně analyzovaných prvků v chemické praxi a vzhledem k množství jeho izotopů, je jeho analýza specifická. Cílem práce bylo analýzu tohoto prvku ozřejmit a najít řešení případných komplikací při měření v souvislosti s hledáním vhodné metody.

Pro stanovení byly použity nejdříve standardy a byly vypracovány kalibrační závislosti, ze kterých byly následně zjištěny optimální podmínky pro stanovení tohoto prvku. Ověření samotného stanovení hafnia v praxi probíhalo na dvou vzorcích zeolitů.

Během optimalizace a porovnání jednotlivých metod bylo zjištěno, že AAS není vhodnou metodou pro stanovení stopového množství hafnia. Daleko efektivnější a přesnější bylo použití ICP-MS, které bylo použito pro následné vzorky.

Abstract

The foundation of this thesis was the optimization and subsequent comparison of various atomic spectrometric methods for determining trace amounts of hafnium. The methods employed for this determination were Atomic Absorption Spectrometry (AAS) and Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry (ICP-MS). Hafnium is one of the less frequently analyzed elements in chemical practice, and its analysis is specific due to the presence of multiple isotopes. The goal of this work was to elucidate the analysis of this element and to identify solutions to potential measurement complications while searching for the most suitable method.

Standards were initially used for the determination, and calibration curves were developed to establish the optimal conditions for determining this element. The verification of hafnium determination in practice was conducted on two samples of zeolites.

During the optimization and comparison of the methods, it was found that AAS is not suitable for the determination of trace amounts of hafnium. ICP-MS proved to be far more effective and accurate and was subsequently used for analyzing the samples.

Obsah

Seznam použitých zkratek a symbolů....7
1. Úvod....8
2. Teoretická část....9
2.1. Hafnium....9
2.2. Atomová absorpční spektrometrie (AAS)....10
2.3. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)....13
2.4. Mikrovlnné tlakové rozklady....15
2.5. Přehled metod stanovení Hf....16
3. Experimentální část....18
3.1. Přístroje a pomůcky....18
3.2. Chemikálie....18
3.3. Pevné vzorky....19
3.4. Příprava roztoků....19
3.5. Pracovní postup....20
3.3.1. Měření pomocí AAS....20
3.3.2. Příprava přístroje na měření ICP-MS....21
3.3.3. Rozklad vzorku....21
3.3.4. Měření vzorku ICP-MS....22
3.6. Zpracování naměřených dat....23
4. Výsledková část a diskuse....25
4.1. AAS....25
4.2. ICP-MS....29
4.2.1. Optimalizace....29
4.2.2. Kalibrace....30
3.7. Měření pevných vzorku ICP-MS....32
5. Závěr....33
6. Literatura....34

Seznam použitých zkratek a symbolů

AAS	atomová absorpční spektrometrie
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ppm	„parts per milion“ (jednotka 10^{-6})
eV	elektronvolt ($1{,}602 \cdot 10^{-19}$ J)
A	neutronové číslo
F-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací
ETA-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
HG-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů
TOF	detektor time-of-flight (doba průletu iontu)
p	tlak
P	výkon
LOD	mez detekce
LOQ	mez kvantifikace
h_p	výška plamene
Q_v	rychlost průtoku plynu
c_{kal1}	koncentrace u kalibrace ICP-MS
c_{kal2}	koncentrace u kalibrace AAS
v_{Ar}	rychlost průtoku argonu u ICP-MS
P_{RF}	výkon radiofrekvenčního záření
CPS	„counts per second“ počet signálů iontu za 1 sekundu

1. Úvod

Prvek hafnium je znám svojí přítomností ve stopovém množství jako součást zirkonia, prvku s podobnými vlastnostmi. Součástí stanovení tak je i vhodná separace. Vzhledem ke komplikované separaci hafnia z matrice je nutné použít optimální vysoce citlivou analytickou metodu, která umí rozlišit látky na atomární úrovni.

Vycházíme z předpokladu, že ideálními metodami bude atomová absorpční spektrometrie a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. Každá z těchto metod má své výhody a slabiny, spojením znalostí jednotlivých úskalí a jednotlivých výhod obou metod bude určen přesný obsah hafnia.

V praktické části tak budou nabité teoretické poznatky a optimalizované podmínky konfrontovány s praxí na molekulách zeolitu. Tento zeolit bude hafnium obsahovat a použitím správné kombinace optimalizovaných metod bude stanoven co nejpřesněji i jeho kvantitativní obsah.

Optimalizace a charakterizace metody pro stanovení Hf bude tedy provedena v modelovém kapalném a pevném vzorku.

2. Teoretická část

2.1. Hafnium

Hafnium je chemický prvek, který patří do skupiny přechodných kovů a nachází se v periodické tabulce pod zirkoniem (Zr) s chemickým vzorcem Hf. Jeho atomové číslo je 72 a má atomovou hmotnost 178,49 g/mol. Hafnium je pevný kov, který má stříbřitý lesk a je relativně odolný proti korozi. Vyskytuje se v 6 izotopech, jejichž procentuální obsah je zobrazen v Tabulka 1. Elektronová konfigurace atomu hafnia činí [Xe] $4f^{1}5d^{2}6s^{2}$. Jeho obsah v zemské kůře se pohybuje na přibližné hodnotě 4,5 ppm. Získává se většinou z minerálu zirkonitu ($ZrSiO_4$), který je běžně k nalezení v zemské kůře.

Hafnium bylo poprvé izolováno a identifikováno v roce 1923 německým chemikem Georgem de Hevesym a Dirkem Costerem. Jelikož má hafnium podobné chemické vlastnosti jako zirkonium, bylo původně mylně považováno za prvek s atomovým číslem 72 v tabulce, ale později bylo správně zařazeno.

Hlavním zdrojem tohoto prvku jsou minerální suroviny jako je zirkon nebo ilmenit. Pro získání čistého hafnia se využívají různé procesy, jako je třeba redukce fluoridů hafnia.

Dalším významným průmyslovým využitím hafnia je jeho použití v elektrodách pro výrobu plazmových televizorů a různých elektronických zařízení, jako jsou mobilní telefony, počítače, tablety atd. Hafnium má vysokou schopnost udržet a přenášet elektrický proud, což je pro tyto aplikace důležité.

Hafnium má také některé unikátní vlastnosti, které jsou využívány ve výzkumných a vědeckých aplikacích. Například v jaderné technologii se používá jako absorbér neutronů v jaderných reaktorech a jeho izotop ^{178}Hf se používá k detekci neutronů.

Izotopy hafnia:

Hafnium má 5 základních izotopů vyskytujících se v přírodě. ^{176}Hf až ^{180}Hf a jedním známým radioaktivním ^{174}Hf, jenž disponuje poločasem rozpadu $7{,}0 \cdot 10^{16}$ let [1]. Žádný z izotopů se nevyskytuje v nadpoloviční většině viz Tabulka 1, a tak při stanovování je potřeba zvažovat přítomnost všech těchto izotopů. [2]

Tabulka 1 – Izotopy hafnia a jejich procentuální zastoupení

A	174	176	177	178	179	180
%	0,16	5,26	18,60	27,28	13,62	35,08

Dalšími klíčovými vlastnostmi hafnia pro spektrometrickou analýzu jsou hodnoty ionizační energie: 1. činí 6,83 eV, 2. poté 14,90 eV [3]

Vzhledem k jeho vlastnostem a aplikacím je analýza a stanovení obsahu hafnia ve vzorcích velmi důležitá. K tomu se používají různé analytické metody, jako je spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-OES nebo ICP-MS), atomová absorpční spektrometrie nebo třeba rentgenová fluorescenční spektrometrie (XRF). Tyto metody umožňují detekci hafnia ve stopových a nízkých koncentracích.

Celkově je hafnium důležitým prvkem s mnoha průmyslovými aplikacemi a významem ve vědeckém výzkumu. Jeho unikátní vlastnosti a schopnost reagovat s dalšími prvky umožňují široké využití v různých odvětvích a přispívají k technologickému pokroku a vědeckým objevům.

2.2. Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je analytická technika, která se používá k identifikaci a kvantifikaci stopových množství prvků ve vzorcích. Principem AAS je měření absorpce elektromagnetického záření atomovými či iontovými atomy vzorku, což umožňuje stanovit koncentraci analytů v nízkých a stopových množstvích. Pomocí AAS lze stanovovat přes 60 různých analytů. [4]

Zdroje záření

Výbojka s dutou katodou

Nejstarší a stále velmi často používaný zdroj. Skládá se ze skleněného pláště o průměru 30–50 mm a délce asi 20 cm, který obsahuje dutou katodu z analyzovaného prvku a anodu z běžného kovu. Vakuově zatěsněná nádoba je naplněna inertním plynem (neon, argon) pod

tlakem 100–200 Pa. Po aplikaci vysokého napětí dojde ke vzniku doutnavého výboje, kdy ionty vzácného plynu uvolňují atomy z katody. Tyto atomy se excitují a následně vyzařují elektromagnetické záření specifické pro analyzovaný prvek. Nevýhodou je nutnost výměny lampy pro různé prvky, což lze částečně řešit multielementálními lampami, které však mohou snížit citlivost měření.

Bezelektronová výbojka

U tohoto typu výbojky dochází k výboji ve vysokofrekvenčním elektromagnetickém poli. Vychází z baňky naplněné vzácným plynem doplněné o miligramové množství těkavých halogenidů analyzovaného prvku. Výsledkem proudu energie v cívce ve vysokofrekvenčním zdroji je vznik prstencového výboje a spektrálních čar.

AAS využívá atomizaci vzorku, což zahrnuje fáze atomizace a excitačního stavu. Nejprve se vzorek rozpustí nebo převede na plynovou fázi. Poté dochází k atomizaci, při které se analyty přemění na atomy nebo ionty. Podle způsobu atomizace dělíme metodu na F-AAS (plamenová atomová absorpční spektrometrie), ETA-AAS (atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací) a HG-AAS (atomová absorpční spektrometrie s atomizací pomocí generování hydridů). [5]

Typy atomizací

Plamenová atomizace. Ta se používá převážně pro stanovení vyšších koncentrací analytu (desetiny až desítky mg/l). Použit je specifický hořák. Před hořákem je umístěna zmlžovací komora. Jako hořlavá směs se nejčastěji používá acetylen v kombinaci se vzduchem nebo oxidem dusným. Nedostatkem této techniky je její nízká účinnost při převodu vzorku do plynné fáze, dále také vysoké ředění atomů analytu v plameni. Některé látky, jejichž tenze par u plamene je nízká, nelze stanovovat. [6]

Elektrotermická atomizace. K odpaření vzorku je použit elektricky vyhřívané kyvety. V optické dráze přístroje je umístěna grafitová kyveta. Vzorek je nanesen na studenou plaformu uvnitř kyvety pomocí dávkovací kapiláry. Zahřívání probíhá elektrickým proudem v proudu inertního plynu. [7]

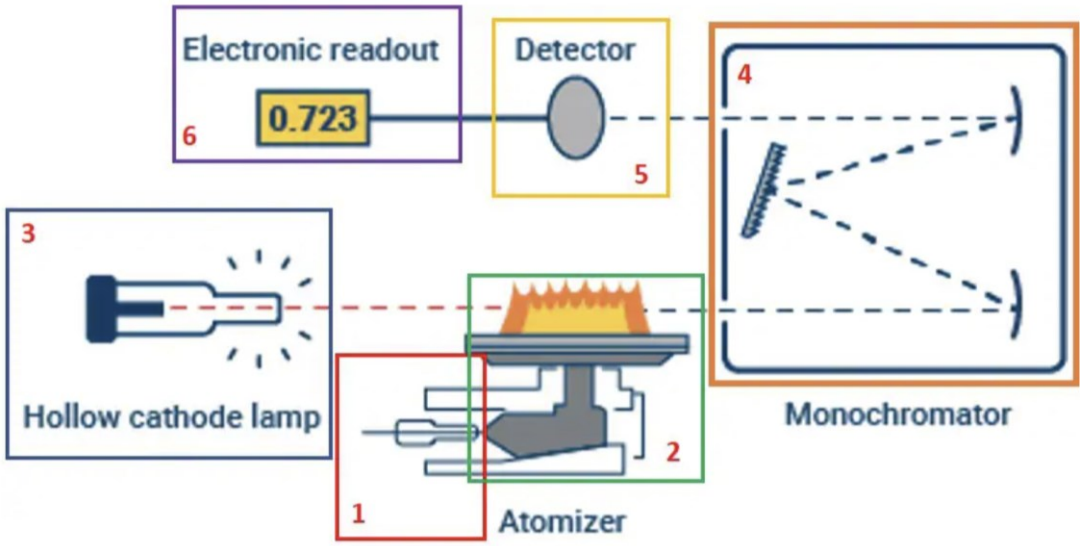
Atomizace spojená s generováním hydridů. Roztok vzorku je postoupen do části nazývané generátor hydridů. Generátor hydridů je zařízení, ve kterém dochází nejčastěji pomocí chemické reakce k reakci analytu ve vzorku za vzniku hydridů. Například arsen,

antimon a selen vytvářejí hydridy, jako jsou arsany (AsH_3), antimony (SbH_3) a selenovodík (H_2Se), které jsou plynné a mohou být snadno převedeny do atomizátoru.

Každý prvek má specifické charakteristické absorpční čáry, které jsou jedinečné pro daný prvek a lze je využít k jeho identifikaci. Intenzita absorpce záření je úměrná koncentraci analytu ve vzorku, což umožňuje kvantifikaci množství prvku. (příklad hafnium). K určení koncentrace na základě intenzity absorpce pomůže Lambert-Beerův zákon a kalibrační přímka. [8]

$$\boldsymbol{\phi = \phi_0 \cdot e^{-\chi \cdot l \cdot N}},$$

kde $\boldsymbol{\phi}$ je tok záření po absorpci, $\boldsymbol{\phi_0}$ tok vstupujícího monochromatického záření, $\boldsymbol{\chi}$ monochromatický absorpční koeficient, $\boldsymbol{l}$ tloušťka absorbujícího prostředí a $\boldsymbol{N}$ je počet volných atomů v základním energetickém vztahu v jednotce objemu absorbujícího plynu (cm^3).



Obrázek 1 - Schéma AAS (9)

1. zavádění vzorku, 2. atomizace v plameni, 3. výbojka s dutou katovou, 4. disperze záření, 5. dekteror, 6. zpracování a zobrazení signálu

Detektory

V atomové absorpční spektrometrii je často využíván fotonásobič jako detektor. Tento přístroj se skládá z fotokatody, anody a sady dynod. Když světelné fotony dopadnou na

fotokatodu, uvolní se z ní elektrony. Tyto elektrony jsou následně zrychlovány elektrickým polem a přitahovány k dynodě, kde vyvolají emisi dalších elektronů. [9] Tímto způsobem se zvyšuje proud mezi katodou a anodou. Hlavními výhodami fotonásobiče jsou jeho vysoká citlivost a nízká časová odezva. Díky svým vlastnostem je fotonásobič ideální pro rychlé analýzy s širokým rozsahem intenzit. Lineární odezva fotonásobiče je obvykle v rozsahu 5-6 řádů.

2.3. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry) je vysoce výkonná analytická technika, která se používá k identifikaci a kvantifikaci širokého spektra prvků ve vzorcích všech skupenství (zejména ale kapalných vzorků). Tato metoda je oblíbená pro svou vysokou citlivost, přesnost a široký lineární dynamický rozsah, což umožňuje analýzu prvků v stopových a ultra-stopových koncentracích.

Princip ICP-MS spočívá v generování plazmatu pomocí indukční cívky. Vzorek je zmlžen do plazmatu, kde je atomizován a ionizován. Tímto způsobem jsou atomy vzorku přeměněny na ionty. Tento ionizovaný vzorek je následně veden do hmotnostního spektrometru, kde jsou ionty odděleny a detekovány podle jejich poměru hmotnosti a náboje. ICP-MS se vyznačuje několika klíčovými výhodami. Jednou z nich je vysoká citlivost, která umožňuje detekci prvků v koncentracích řádově až do pikogramů na litr. Díky tomu se ICP-MS často používá pro analýzu stopových prvků v různých vzorcích, jako jsou vody, potraviny, kosmetika, minerály a další. Další výhodou je rychlost analýzy, která umožňuje zpracování velkého počtu vzorků za relativně krátkou dobu. [10]

Indukčně vázané plazma (ICP)

ICP je vysoce výkonným analytickým nástrojem, který se používá k přeměně atomů a molekul vzorku na ionty pro následnou identifikaci a kvantifikaci prvků ve vzorcích. Tato technika je základní součástí mnoha moderních laboratoří a je klíčová pro analýzu prvků s vysokou citlivostí a přesností.

Plazma je generováno v analytických přístrojích pomocí indukční cívky, kterou prochází vysokofrekvenční elektrický proud. Tento proud vytváří silné elektromagnetické pole, které

ohřeje plazmový plyn na extrémně vysokou teplotu (často tisíce stupňů Celsia). Tato vysoká teplota způsobuje, že vzorek procházejícím plazmatem je převeden do atomárního a následně intového stavu, ve kterém jsou elektrony vytrženy z atomů. [11]

Použití tohoto plazmatu má několik klíčových vlastností, včetně vysoké teploty, nízkého tlaku a vysokého stupně ionizace, což umožňuje úplnou atomizaci vzorku a tvorbu iontů.

Hmotnostní spektrometrie (MS)

Hmotnostní spektrometrie (MS) je pokročilá analytická technika používaná ke kvantitativnímu a kvalitativnímu studiu atomů, molekul, iontů a jejich hmotnostních rozdílů. Tato metoda se stala nepostradatelnou ve vědeckém výzkumu, průmyslu a zdravotní diagnostice díky své schopnosti poskytovat detailní informace o složení a struktuře chemických sloučenin.

Hmotnostní spektrometr vybavený plazmovým zdrojem je přístroj schopný převést analyty v kapalném skupenství na ionty v plynném skupenství, rozdělit je na základě poměru hmotnosti a náboje m/z, detegovat je a zobrazit výsledek v podobě hmotnostního spektra. [12] Klíčovými komponenty hmotnostního spektrometru jsou ionizační zdroj, analyzátor hmotnosti a detektor. Základní popis, jak tato technika funguje:

Ionizace – Vzorek je převeden na aerosol a ten dále pokračuje do ionizačního zdroje, kde je přeměněn na ionty.

Analyzátor hmotnosti – Ionty jsou následně vstřikovány do analyzátoru hmotnosti, což je zařízení schopné oddělit ionty na základě jejich hmotnosti a náboje. Existuje několik typů analyzátorů, jako je kvadrupol, time-of-flight (TOF) nebo iontová past, každý s vlastními výhodami a aplikacemi.

Detekce – Nakonec se oddělené ionty detekují. Detektor zaznamená signály v závislosti na hmotnosti iontů a jejich intenzitě. Tím se vytváří hmotnostní spektrum, které obsahuje informace o hmotnosti a relativní koncentraci iontů ve vzorku.

Dalšími omezujícími faktory mohou být vysoká salinita vzorku, která výrazně mění rozložení jednotlivých fragmentů ve spektru a stanovení není možné. Problémem může být také vysoký ionizační potenciál, především u halogenidů. Jejich analýza je obtížná, a především fluor analyzovat vůbec nelze. Málo vídaným problémem především u lanthanoidů jsou dvakrát

nabité ionty, ty vznikají u prvků, jejíž druhý ionizační potenciál je vysoký podobně tomu prvnímu. Dalším větším problémem je vznik podobných izotopů. Tento problém vzniká u některých izotopů kovů a dá se korigovat matematickou korekcí. Vůbec největší komplikací bývají tzv. polyatomické interference, tyto interference vznikají u látek s vyšším protonovým číslem (>30), které mohou být zakryty ionty molekul dvou menších prvků. Jako například ion $^{35}Cl^{40}Ar^{+}$ lze zaměnit za ^{75}As. [13]

ICP-MS je důležitou analytickou technikou, která umožňuje komplexní a precizní analýzu prvků ve vzorcích. Oproti ostatním technikám atomové spektrometrie umožňuje ICP-MS ve velmi krátkém čase (minuty) stanovovat vedle sebe stopové koncentrace prvků společně s prvky tvořícími matrice, tedy s prvky o řádově vyšší koncentraci. [14]

2.4. Mikrovlnné tlakové rozklady

Mikrovlnné tlakové rozklady (MWPA - Microwave-Assisted Pressure Digestion) je relativně nový analytický proces, který se využívá k rozkladu organických a anorganických vzorků pro následné stanovení jejich prvkového složení. Tato metoda kombinuje mikrovlnnou energii s vyvíjeným tlakem, což umožňuje rychlý a účinný rozklad vzorků za vysokých teplot a tlaků, což vede k výraznému zvýšení efektivity extrakce analytů. [15]

Principem mikrovlnných tlakových rozkladů je vystavit vzorek mikrovlnnému záření ve speciálních odolných tlakových nádobách. Tyto nádoby jsou vyrobeny z materiálů, které jsou odolné vůči kyselinám, zásadám a vysokým teplotám, nejčastěji se používá teflon a křemen. Vzorek je umístěn do těchto nádob spolu s vhodnými reaktanty nebo rozpouštědly a uzavřen pod tlakem. Magnetron produkuje záření o frekvenci 2 450 MHz, která je vhodná pro absorpci vzorkem. (16) Použitím mikrovlnného záření se dosáhne rychlého ohřevu vzorku, což způsobí rychlý a účinný rozklad organických látek a rozpouštění anorganických sloučenin. Navíc tlaková reakční podmínka přispívá k zvýšení rozpustnosti a reaktivnosti vzorku, což vede k lepším výtěžkům extrakce a nižšímu výskytu interferencí v analýze.

Mikrovlnné tlakové rozklady mají několik výhod oproti tradičním metodám rozkladu, jako je využití konvenčních digestorů nebo trávicích bloků. Patří sem rychlost rozkladu, úspora času a spotřebovaných reaktantů, minimalizace možné kontaminace a snížení množství nebezpečných odpadů. Výběrem vhodného materiálu nádob, specifických rozkladných směsí a

úpravou teplotního programu (intenzita záření, čas…) lze dosáhnou ideálních podmínek pro rozklady velmi rozdílných matric. [17] Navíc mikrovlnná energie umožňuje dosáhnout konzistentních a opakovatelných výsledků.

Mezi drobné nevýhody může patřit relativně vysoká pořizovací cena a cena jednotlivých dílů (rozkladných patron). Dále může komplikovat práci nutnost malých homogenních navážek. Do 200 °C je samotné rozložení neefektivní a pro HG-AAS dochází k interferenci některých prvků (Sb, As, Se,…).

Díky svým výhodám přispívá mikrovlnný tlakový rozklad k efektivnějšímu a přesnějšímu stanovení obsahu prvků a chemických sloučenin ve vzorcích.

2.5. Přehled metod stanovení Hf

Hafnium se získává pro technické účely především z minerálů, jako je zirkon ($ZrSiO_4$) a baddelyit (ZrO_2). Zirkon je obzvláště bohatý na hafnium, a proto je jedním z hlavních zdrojů tohoto prvku. Pro získání hafnia je třeba provést několik kroků:

Drcení a mletí – Minerály obsahující hafnium, jako je zirkon, se nejprve drtí a namelou na jemný prášek. Tím se zvýší jejich povrchová plocha a usnadní se následná extrakce.

Úprava vzorku – Získaný prášek se musí dále upravit, aby se odstranily nežádoucí nečistoty a případné nečisté prvky, které by mohly ovlivnit analýzu.

Chemická extrakce – Hafnium lze extrahovat z upraveného vzorku několika chemickými metodami, ale nejběžnější metodou je tzv. separace hafnia od zirkonia. To je obvykle provedeno oxidačním působením na zirkonium, které je snáze oxidovatelné než hafnium. Výsledkem je oddělení hafnia ve formě hafnium (IV) oxidu (HfO_2).

Přeměna na rozpustnou formu – Hafnium (IV) oxid se následně přemění na rozpustnou formu, obvykle chlorid, který je lépe rozpustný v kyselinách. S postupem času a rozvojem analytických technik byly vyvinuty různé metody pro stanovení hafnia ve vzorcích. Některé z nejlepších metod jsou:

ICP-OES (Emisní spektroskopie s indukčně vázaným plazmatem) - Tato metoda je založena na měření emisního spektra atomů hafnia generovaných v plazmatu. ICP-OES je rychlá a umožňuje stanovit hafnium ve vzorcích s vysokou citlivostí a přesností. [18]

ICP-MS **-** Je vysoce výkonná metoda, která kombinuje ICP s hmotnostní spektrometrií. Tato technika umožňuje kvantitativní analýzu hafnia až do stopových koncentrací s vysokou citlivostí. [19]

XRF (Rentgenová fluorescenční spektroskopie) **-** XRF je nedestruktivní metoda, která využívá interakce rentgenového záření s atomy hafnia ve vzorcích. Tato metoda je rychlá a umožňuje stanovit hafnium ve vzorcích s dobrým rozlišením. [20]

AAS (Atomová absorpční spektrometrie) **-** AAS měří absorpci specifických vlnových délek elektromagnetického záření atomy hafnia v základním stavu. Tato metoda je vhodná pro stanovení hafnia ve vzorcích s vyššími koncentracemi.

ICP-AES (Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem) **-** Tato metoda je založena na měření emisního spektra atomů hafnia generovaných v plazmatu. ICP-AES umožňuje stanovit hafnium ve vzorcích s dobrým rozlišením a citlivostí.

NEA (Neutronová aktivace) **-** NEA je metoda, která využívá interakce neutronů s atomy hafnia ve vzorcích. Tato metoda je citlivá na stanovení hafnia a některých jeho izotopů.

Každá z těchto metod má své výhody a omezení, a volba vhodné metody závisí na požadované citlivosti, rozsahu měření, typu vzorku a dostupnosti vybavení. Kombinace více metod může poskytnout komplexní analýzu hafnia a zajistit přesnost a spolehlivost výsledků. Rutinními metody jsou především AAS a ICP-MS. Díky těmto metodám lze přesně stanovit obsah hafnia ve vzorcích, což je důležité pro mnoho vědeckých, průmyslových a výzkumných úkolů.

3. Experimentální část

3.1. Přístroje a pomůcky

- Přístroj na výrobu deionizované vody Milli-Q PLUS (Millipore, USA)
- Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Agilent 7900 ICP-MS s kvadrupólovým hmotnostním analyzátorem (Agilent Technologies, USA)
- Atomový absorpční spektrometr GBC 933AA (GBC Scientific Equipment, Australia)
- Atomový absorpční spektrometr GBC SavantAA Suma (GBC Scientific Equipment, Australia)
- Analytické váhy (Sartorius RC 210 D, Sartorius AG, Germany)
- Rozkladné zařízení Speedwave Xpert (Berghof Products, Germany), vybavený rozkladnými teflonovými patronami DAP-60

3.2. Chemikálie

Všechny roztoky v této práci byly připraveny pomocí deionizované vody (0,055 μS) výhradně připravené zařízením Milli-Q PLUS. Dále bylo v celé práci využíváno:

- Kyselina dusičná, 65 % čistoty Analpure (Analytika, ČR)
- Standardní roztok hafnia (Hf v 5% HNO_3 + 1% HF (v/v) o koncentraci 1000 ± 2 mg/l (Analytika, ČR)

Pro experimenty s AAS bylo navíc využito:
- Acetylen čistý (stlačený, Linde Gas, ČR)
- Oxid dusný (stlačený, Linde Gas, ČR)
- Kyselina chlorovodíková, 35-37 % čistoty Analpure (Analytika, Česká republika)

Pro experimenty s ICP-MS bylo navíc využito:
- Kapalný argon hluboce zchlazený Eurcyl 240 (SIAD, ČR)
- Helium, 99,998% (SIAD, ČR)
- Certifikovaný referenční materiál Astasol AN9094MFN o koncentraci analytů 1,0 mg/l (Analytika, ČR)
- Ladící roztok pro ICP-MS o koncentraci analytů 1 μg/l (Agilent, USA)

- 48% HF (Analytika, ČR)
- H_3BO_3 prášková (Analytika, ČR) (c = 37,8 g/l)

3.3. Pevné vzorky

Pro analýzu byly použity dva práškové bílé vzorky zeolitů. V obou případech se jedná o komerční zeolit BETA od firmy Zeolyst (Si/Al = 25), který byl dealuminován pomocí koncentrované HNO_3 a následně byla provedena iontová výměna s Hf, kdy v jednom případě byl použitý byl Hf-ethoxid (vzorek 1) a podruhé Hf-chlorid (vzorek 2). Bylo naváženo přibližně přesně 50 mg na analytických vahách viz Tabulka 2.

Tabulka 2 – Pořadí vzorku a navážka

Číslo vzorku	Navážka (mg)
1	51,07
2	49,96

3.4. Příprava roztoků

AAS

Byl připraven 0,24 % roztok kyseliny dusičné. Byla připravena sada kalibračních roztoků podle **Chyba! Nenalezen zdroj odkazů.** a jeden BLANK každý o objemu 15 ml.

Tabulka 3 – koncentrace kalibračních roztoků na AAS

c_{kal2}(mg/l)					
0	50	100	250	500	1000

Po změření bylo připraveno ještě 50 ml roztoku o koncentraci 500 mg/l a pro kalibraci parametrů.

ICP-MS

Byl připraven proplachovací roztok 2% kyseliny dusičné smícháním 30 ml 65% HNO_3 k 1 000 ml deionizované vody.

Pro stanovení byla připravena sada 6 kalibračních roztoků a jednoho standardu bez přídavku roztoku s obsahem hafnia. Celkový objem kalibračních roztoků činil 50 ml. Koncentrace jsou znázorněny v tabulce 4

Tabulka 4 – koncentrace kalibračních roztoků na ICP-MS

c_{Hf} (mg/l)						
0	0,0032	0,016	0,08	0,40	2,0	10

Pro ověření kalibrace byl připraven jeden kalibrační roztok o obsahu většího množství prvků včetně hafnia o koncentraci 10 mg/l, ten byl zředěn na 1,0 mg /ml.

3.5. Pracovní postup

Do centrifugační zkumavky bylo odpipetováno 0,5 ml roztoku hafnia a doplněno 2% roztokem HNO_3 do 50 ml. Takto vzniklý roztok byl pak použit pro další roztoky, a to vždy odebíráním 10 ml toho předchozího k tvorbě toho dalšího, kdy ten následující byl vždy doplněn roztokem HNO_3 na 50 ml. Byl připraven roztok víceprvkového standardu pro zpřesnění kalibrace v celkovém objemu 10 ml.

3.3.1. Měření pomocí AAS

Byly připraveny roztoky standardu hafnia o uvedených koncentracích. Byl spuštěn přístroj GBC 933AA a spuštěn program GBC Avanta ver. 1.33. Byli nastaveny parametry měření podle tabulky 4. Byly otevřeny tlakové lahve s acetylenem, vzduchem a oxidem dusným a zároveň byl zapnut odtah zplodin. Byla umístěna výbojka pro stanovení Hf, výbojka byla zapnuta a ponechána stabilizovat se 10 minut. Jako voda na oplach byla použita deionizovaná voda (0,055 μS). Byl zapálen acetylenový hořák a spuštěn přívod pomocného oxidu dusného. Proběhlo kalibrační měření a optimalizace jednotlivých parametrů (Q_V, výška plamene). Jednotlivé závislosti byly vyneseny do grafu. Následně bylo proměřeno 15 měření pro BLANK a 500 mg/l pro stanovení limitů a stability měření.

Tabulka 5 – Přístrojové parametry pro měření AAS

I (mA)	λ (nm)	Q_V (l/min)	Počet měření	Doba mezi měřením (s)	h (mm)
10,0	307,3	10-16	3	3	0 – 17,5

Tabulka 6 – základní charakteristiky stanovení hafnia

LOD (mg/l)	36,7
LOQ (mg/l)	122
citlivost ($\cdot 10^{-5}$)	7
Opakovatelnost (%)	0,13
R (do 1000 mg/l)	0,996

3.3.2. Příprava přístroje na měření ICP-MS

Byly naladěny vnější podmínky (teplota v místnosti 21 °C, přívod argonu spuštěn). Byl zapnut program Masshunter, ve kterém probíhalo vyhodnocení výsledků. V tomto programu bylo spuštěno ladění přístroje a optimalizace na co nejvyšší citlivost. Celé ladění bylo provedeno při hodnotách průtoku 1,04 l/min rozprašovacího plynu, 0,90 l/min pomocného plynu a 15,0 l/min plazmového plynu. K celému ladění byl vytvořen protokol s doplňujícími údaji. Následně byly proměřeny kalibrační roztoky a sestrojena kalibrační závislost na základě odezvy jejich intenzity a známé koncentraci.

3.3.3. Rozklad vzorku

Navážka vzorku byla v rozkladné nádobce doplněna 1,8 ml 68% HNO_3, 5,4 ml 37% HCl, 1,8 ml 48% HF. Byla ponechána 20 minut stát. Poté byla nádobka uzavřena a umístěna do rozkladného zařízení. Byl připraven roztok H_3BO_3 (c = 37,8 g/l) z práškové H_3BO_3 a vody. Byl zapnut program na rozklad zeolitu (Tabulka 7) Po vychladnutí byly nádobky doplněny 16 ml H_3BO_3 (c = 37,8 g/l) a byl zapnut program na komplexaci (Tabulka 8) Vychladnutý vzorek byl přelit do 50ml centrifugační zkumavky.

Tabulka 7 – parametry programu na rozklad zeolitů

	T (°C)	*p* (bar)	Ramp	Hold	*P* (%)
1	170	30	5	5	80
2	210	30	5	25	90
3	50	30	1	30	0
4	50	0	0	0	0
5	50	0	0	0	0

Tabulka 8 – parametry programu na komplexaci

	T (°C)	*p* (bar)	Ramp	Hold	*P* (%)
1	190	35	5	10	90
2	50	0	1	10	0
3	50	0	0	0	0
4	50	0	0	0	0
5	50	0	0	0	0

3.3.4. Měření vzorku ICP-MS

Byly nastaveny vnější podmínky pro správné měření (přívod argonu, teplota v místnosti 21 °C, chlazení). Byla připravena sada kalibračních roztoků, roztok CRM (1 mg/l) a roztok vzorku s mikrovlnného rozkladu vzniklý smícháním 1 ml daného roztoku a 14 ml 2% HNO3. Bylo zapnuto plazma a nastaven program pro vyčištění a ladění přístroje za pomoci 2% HNO3 a ladícího roztoku. Připravený přístroj proměřil nejprve kalibrační řadu, následně centrální referenční materiál a poté oba vzorky (vše zároveň s BLANK). Naměřené hodnoty byli následně porovnány s přídavkem a bez přídavku interního standardu. Bylo zjištěno, jestli koncentrace roztoku se vzorkem vhodně spadá do kalibrační řady.

3.6. Zpracování naměřených dat

Konfidenční interval (CI)

Konfidenční interval je statistický ukazatel používaný k odhadu hodnoty parametru populace na základě vzorku dat. Je to rozsah hodnot, u kterých se s určitou pravděpodobností očekává, že obsahují skutečnou hodnotu parametru. Obvykle se vyjadřuje s určitou mírou jistoty (například 95 %). Pro jeho výpočet se využívá znalost rozdělení pravděpodobnosti, zpravidla normálního rozdělení [21]. Konfidenční interval je důležitý pro interpretaci výsledků výzkumu a umožňuje statistické generalizace získaného vzorku na celou populaci. Čím vyšší je úroveň spolehlivosti, tím širší je konfidenční interval, a naopak. Pro konfidenční interval 95 % platí:

$$CI = x + \frac{1{,}96 \cdot SD}{\sqrt{n}}$$

Kde CI je konfidenční interval, x je medián naměřených hodnot, SD je směrodatná odchylka a n je počet měření.

Směrodatná odchylka (SD)

Směrodatná odchylka je statistický ukazatel, který měří míru variability nebo rozptýlení dat kolem průměru. Je to odmocnina z rozptylu a vyjadřuje se ve stejných jednotkách jako data [22] . Čím je směrodatná odchylka vyšší, tím jsou data více rozptýlena kolem průměru a naopak. Je důležitá pro kvantifikaci rozmanitosti datové sady a poskytuje informace o stabilitě a přesnosti průměru. V praxi se často používá při analýze dat a ve výzkumných studiích pro porovnání rozptýlení různých souborů dat a pro odhadování chyb v predikcích. Směrodatná odchylka hraje klíčovou roli v mnoha statistických metodách, včetně inferenční statistiky a analýzy rozptylu.

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

Rozptyl

Rozptyl je statistický pojem, který popisuje míru variability či rozptylu hodnot v daném souboru dat. Jedná se o míru, jak jsou data rozložena kolem střední hodnoty nebo průměru. Čím vyšší je rozptyl, tím více jsou hodnoty dat rozptýleny kolem střední hodnoty. [23] Naopak, nižší rozptyl naznačuje menší variabilitu mezi jednotlivými hodnotami. Rozptyl je často používán

jako jeden ze základních ukazatelů variability v datových souborech a je klíčovým prvkem v analýze dat a statistických modelech.

LOD (Limit of Detection)

Neboli mez detekce, je nejnižší koncentrace analytu, kterou lze spolehlivě detekovat, ale ne nutně přesně kvantifikovat. Je definována jako trojnásobek směrodatné odchylky šumu pozadí (3σ). LOD je důležitým parametrem v analytických metodách, protože určuje citlivost přístroje nebo metody. Nízká hodnota LOD umožňuje detekovat velmi malé koncentrace látek, což je nezbytné například při monitorování znečištění životního prostředí nebo při analýze stopových prvků v biomedicínských vzorcích. V atomové absorpční spektrometrii (AAS) je dosažení nízkého LOD klíčové pro přesné a spolehlivé detekování stopových množství kovů**.**

LOQ (Limit of Quantification)

Neboli mez kvantifikace, je nejnižší koncentrace analytu, kterou lze spolehlivě a přesně kvantifikovat. Je definována jako desetinásobek směrodatné odchylky šumu pozadí (10σ). LOQ je klíčovým parametrem pro kvantitativní analýzu, protože zaručuje, že koncentrace analyzované látky může být měřena s vysokou přesností a opakovatelností. V praxi to znamená, že hodnota LOQ je vyšší než hodnota LOD. V atomové absorpční spektrometrii (AAS) je důležité, aby hodnota LOQ byla co nejnižší, což umožňuje přesné měření nízkých koncentrací kovů ve vzorcích, což je nezbytné například v analytické chemii a environmentálních studiích.

4. Výsledková část a diskuse

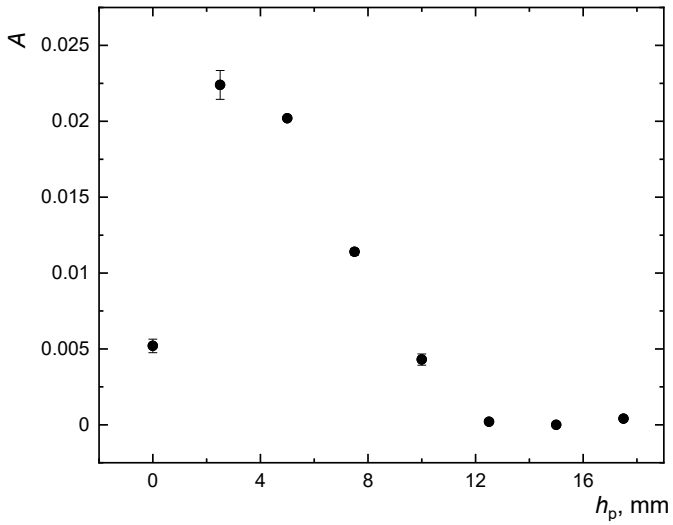
4.1. AAS

Nejdříve bylo provedeno přibližné určení kalibračního rozsahu bez předběžné optimalizace. To ukázalo lineární závislost až při koncentraci 250 mg/l a vyšší. Nutná tedy byla optimalizace. U AAS byla optimalizována výška plamene a průtoková rychlost paliva.

Použitým plamenem byl acetylen a oxid dusný, dle manuálu na měření hafnia na AAS. Výška plamene je důležitým parametrem, který může ovlivnit citlivost a přesnost měření. Optimalizace výšky plamene je klíčová pro dosažení nejlepších výsledků. Výška plamene má mnoho významů jako např.:

1. **Citlivost a signál:**
    - Různé prvky mají optimální atomizační podmínky v různých výškách plamene. Nastavení správné výšky plamene může maximalizovat absorpční signál a tím zlepšit citlivost měření.
2. **Interference:**
    - Správná výška plamene může minimalizovat spektrální interference a fyzikálně-chemické interference, což vede k přesnějším výsledkům.
3. **Teplota plamene:**
    - Teplota plamene se mění s výškou. Některé prvky vyžadují vyšší teploty pro efektivní atomizaci, zatímco jiné mohou být detekovány při nižších teplotách.

Optimalizace výšky plamene byla vedena s roztokem o c = 500 mg/l a bylo použito 8 pozic s tím, že pozice 1 odpovídá 17,5 mm a pozice 8 odpovídá 0 mm (skok po 2,5 mm). Naměřené absorbance byly vyneseny do grafu 1. Z něj vyplývá, že velikost absorbance roste nepřímo úměrně s výškou plamene, až do výšky 2,5 mm kde dosahuje vrcholu. Proto byla použita výška plamene na hladině 7, která odpovídá 2,5 mm.



Graf 1 - Závislost absorbance na výšce plamene pro c = 500 mg/l

Průtok plynů v atomové absorpční spektrometrii je méně kritický parametr, který ale také významně ovlivňuje citlivost měření. Správné nastavení průtoku paliva a okysličovadla je klíčové pro dosažení optimálních podmínek atomizace a minimalizace interferencí. Ovlivňuje tyto faktory:

Teplota plamene:

Průtok paliva (např. acetylénu) a okysličovadla (např. vzduchu nebo oxidu dusíku) určuje teplotu plamene. Vyšší průtok paliva nebo nižší průtok okysličovadla může zvýšit teplotu plamene, což je důležité pro atomizaci některých prvků.

Stabilita plamene:

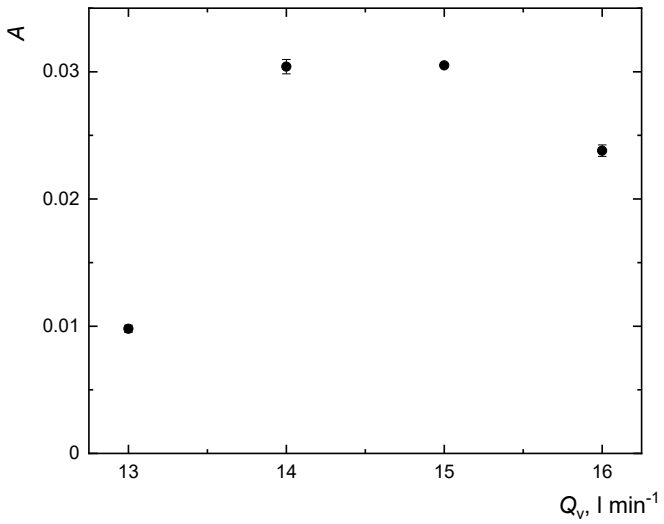
Správný průtok zajišťuje stabilitu plamene, což je klíčové pro konzistentní měření. Nestabilní plamen může vést k fluktuacím v absorpčním signálu a tím k nepřesným výsledkům.

Účinnost atomizace:

Optimální průtok plynů zajišťuje účinnou atomizaci vzorku. Příliš vysoký nebo příliš nízký průtok může způsobit neúplnou atomizaci nebo vznik interferenčních efektů.

Průtoková optimalizace byla měřena pro rozsah průtoků 10 – 16 l/min přičemž jednotlivé skoky odpovídali 1 l/min. Hodnoty absorbance pro 10 – 12 l/min nebyly prakticky

zaznamenatelné a první kladné hodnoty absorbance vykazoval až průtok 13 l/min a vyšší. Do grafu 2 tak byla zanesena závislost až od této hodnoty. Graf vykazuje dva prakticky srovnatelné vrcholy při průtoku 14 – 15 l/min.

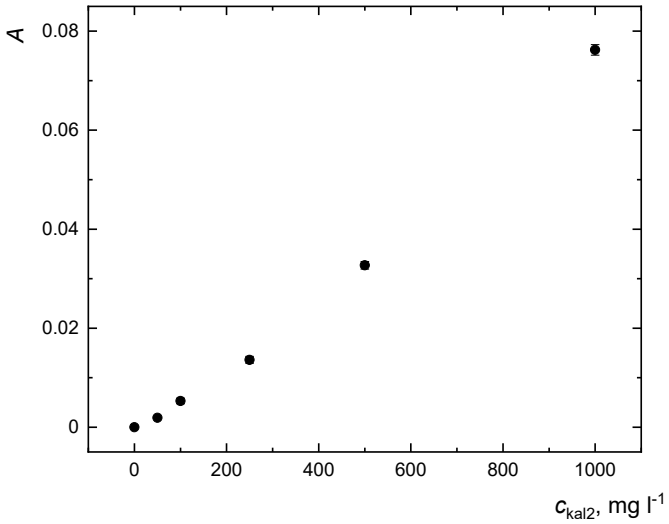


Graf 2 - Závislost absorbance na průtoku pro c=500 mg/l

Tabulka 9 – optimalizované hodnoty průtoku a výšky plamene

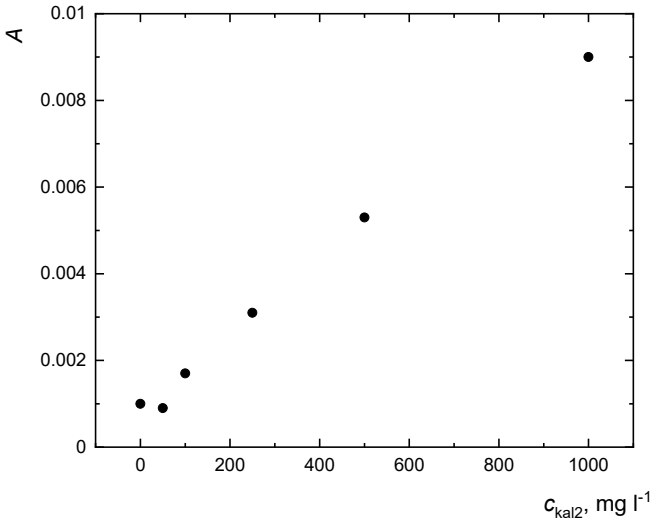
Q_V (l/min)	h (mm)
15	2,5

Po nastavení optimálních podmínek pro měření hafnia pomocí AAS byla proměřena kalibrační závislost pro různé koncentrace hafnia. Na základě naměřených dat byla stanovena rovnice přímky, která popisuje vztah mezi signálem detektoru a koncentrací hafnia. Hodnota koeficientu determinace R^2 této rovnice byla velmi vysoká, což indikuje vynikající linearitu kalibrační křivky. Vysoká hodnota R^2 svědčí o tom, že většina variability v signálu je vysvětlena změnami v koncentraci analytu, což zvyšuje přesnost a spolehlivost měření. Dále bylo zjištěno, že AAS dokáže detekovat hafnium již od koncentrace 100 mg/l, což umožní stanovení vyšších koncentrací hafnia ve vzorcích.



Graf 3 - Závislost absorbance na koncentraci kalibračních roztoků po optimalizaci.

Měření proběhlo i na novějším přístroji GBC SavantAA Suma, které disponuje schopností vlastní automatické optimalizace Měření kalibrační závislosti na přístroji GBC SavantAA Suma však ukázalo velice nízké hodnoty absorbance i přes automatickou optimalizaci, závislost však byla lineární s velice přijatelnou hodnotou R^2. Nicméně stanovení pomocí AAS se ukázalo být pro hafnium nepraktické.



Graf 4 – Závislost A na koncentraci na přístroji GBC SavantAA

4.2. ICP-MS

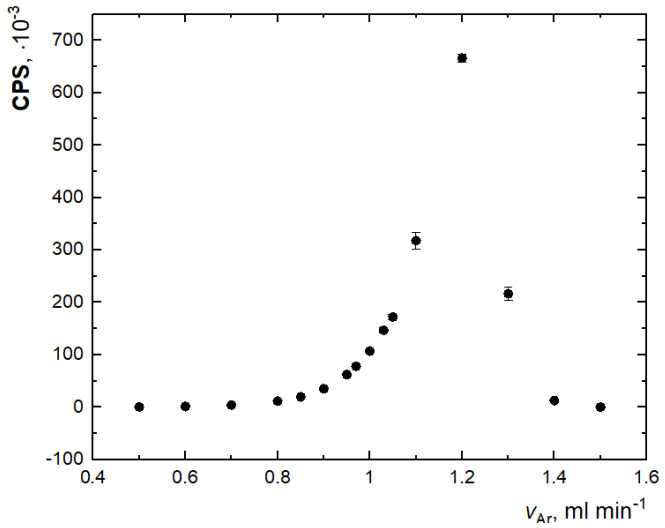
4.2.1. Optimalizace

U měření na ICP-MS byly optimalizovány především dva parametry. Nejdříve bylo potřeba zjistit, jaká rychlost průtoku argonového plynu bude pro detektor nejvhodnější a vykáže nejvyšší signál, pokud možno s nejmenší chybou.

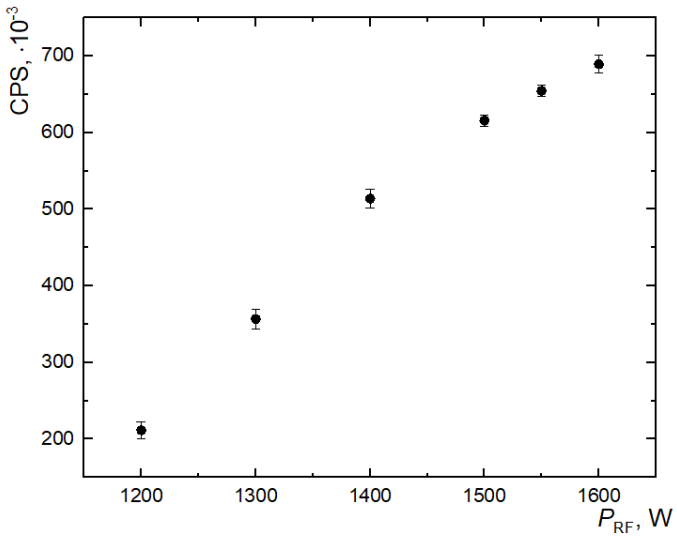
Pro optimalizaci byla měřena rychlost průtoku od 0,5 až po 1,5 l/min a byla sledována odezva (počet signálů dopadajících iontů za sekundu – CPS). Z grafu 5 bylo zjištěno, že nejvyšší hodnoty CPS byly zaznamenány při průtoku 1,2 l/min.

Druhým optimalizovaným parametrem byl výkon (RF power) vložený do plazmové hlavice. Tento výkon udržuje plazmový výboj konstantní a velikost jeho síly má vliv na intenzitu signálu samotného přístroje. (24) Zde se dalo očekávat přímo úměrnou závislost, a tak je třeba zahrnout i určitou šetrnost k přístroji a zvolit takový parametr, při němž je signál vysoký, avšak není použit maximální výkon.

Rozmezí bylo od 1200 W až do 1600 W se skoky velikosti 100 W a ve vyšších hodnotách 50 W. Závislost zde byla prakticky lineárně stoupající, avšak vzhledem k doporučení nebyl použit nejvyšší výkon ale výkon 1550 W, jehož CPS nebylo o mnoho menší.



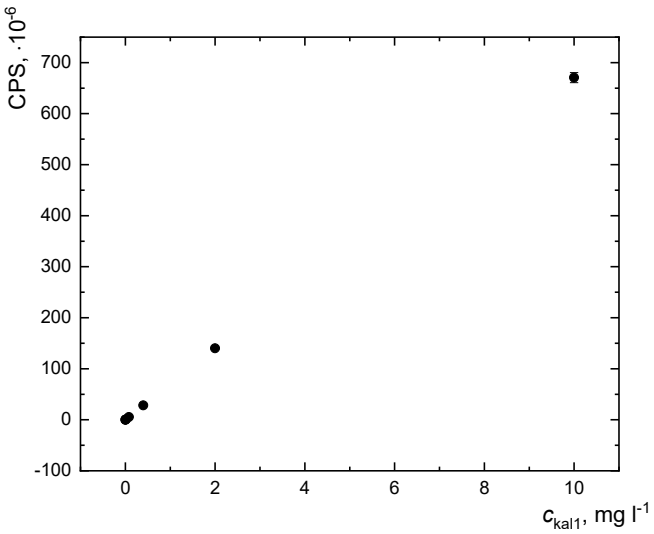
Graf 5 – Závislost CPS na rychlosti průtoku



Graf 6 – Závislost CPS na RF Power (W)

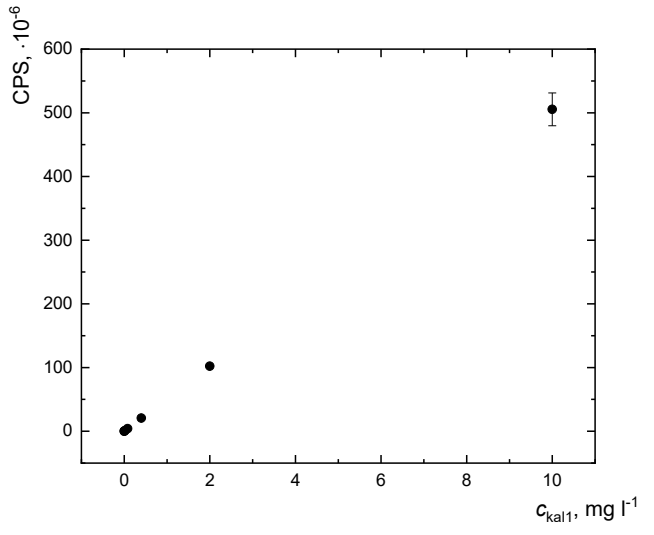
4.2.2. Kalibrace

Kalibrační závislost s interním standardem ^{209}Bi udává citlivost stanovení a chybu měření. Pomocí interního standardu se normalizuje signál analytů, což kompenzuje variace způsobené například změnami v průtoku, stabilitě plazmatu a účinnost ionizace. Tím se zvyšuje celková přesnost měření a redukuje se chyba způsobená těmito variacemi. [25] Interní standard zároveň poskytuje cenné informace o vlivu jednotlivých interferencí, což je důležité pro interpretaci výsledků a jejich validaci.

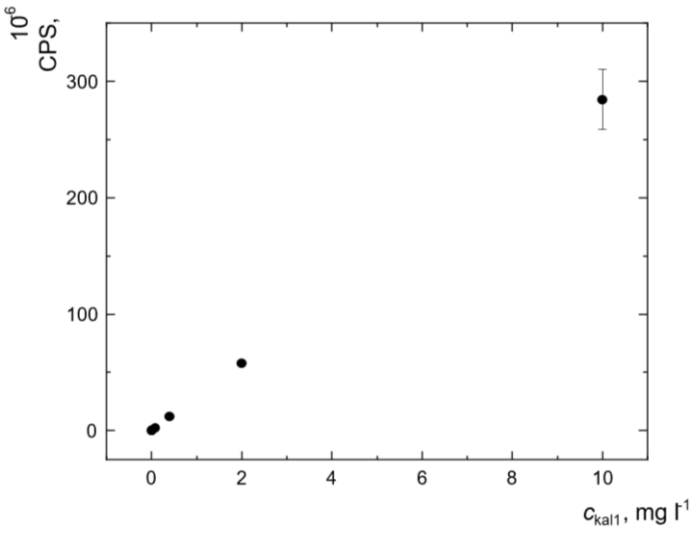


Graf 7 - kalibrační závislost CPS na c_{kal} se standardem ^{209}Bi

Nicméně, v některých případech může být stanovení pomocí interního standardu méně přesné než stanovení bez něj, pokud jsou vlivy interferencí ve vzorcích minimální. Přidání interního standardu totiž může zavést další variabilitu, například pokud není jeho koncentrace ve všech vzorcích zcela konzistentní nebo pokud dochází k nečekaným interakcím mezi interním standardem a složkami vzorku. V takových případech, kdy jsou interference nízké, může jednoduchá kalibrace bez interního standardu poskytovat lepší výsledky díky menšímu počtu proměnných, které je třeba kontrolovat. Analýzou hrubých dat z přístroje se zdálo být měření bez standardu ^{209}Bi mírně přesnější.



Graf 8 - kalibrační závislost CPS na c_{kal} bez standardu ^{209}Bi



Graf 9 - kalibrační závislost CPS na c_{kal} bez standardu ^{209}Bi při He modu

3.7. Měření pevných vzorku ICP-MS

Měření hafnia pomocí ICP-MS bylo provedeno ve dvou různých režimech: bez přídavku helia (No gas) a s přídavkem helia (He mód). Výsledky měření v (No gas) jsou uvedeny v Tabulce 10. Koncentrace hafnia v jednotlivých vzorcích byla přepočítána na mg/g vzorku, což umožňuje snadné porovnání mezi různými metodami a vzorky.

Celkové hodnoty koncentrací hafnia se mezi režimy No gas a helium viditelně liší, přičemž rozdíl je přibližně 20 %. Tento rozdíl může být způsoben různými faktory, jako jsou

Interference:

Režim s přídavkem helia je často používán ke snížení interferencí způsobených polyatomickými ionty a jinými složkami matrice, což může vést k přesnějším výsledkům. Helium funguje jako kolizní plyn, který snižuje energetické interference a zlepšuje signál analytu [26].

Ionizační účinnost:

Přídavek helia může také ovlivnit ionizační účinnost hafnia v plazmě, což může vést k vyšší nebo nižší detekovatelnosti analytu v závislosti na konkrétních podmínkách měření.

Výsledky měření ukazují, že ředění použité pro ICP-MS bylo zvoleno optimálně.

Tabulka 10 – Pořadí vzorku, výsledná koncentrace hafnia a konfidenční interval

Vzorek	Nalezená *c* (mg/g)	CI (mg/g)	Očekávaná c (mg/g)
Vzorek 1	35,1	0,44	34 – 37
Vzorek 2	20,3	0,16	20 – 23

5. Závěr

Cílem této práce bylo optimalizovat a standardizovat měření hafnia pomocí metod atomové absorpční spektrometrie (AAS) a Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS). Obě metody byly předem vybrány jako optimální pro stanovení hafnia vzhledem k jejich vysoké citlivosti a přesnosti pro tento prvek. Po dokončení optimalizace byly tyto podmínky aplikovány na analýzu dvou vzorků zeolitu, u kterých se stanovoval obsah hafnia.

Jednotlivé práškové vzorky zeolitu byly nejprve podrobeny mikrovlnnému rozkladu, aby se zajistilo úplné uvolnění hafnia ze struktury zeolitu do roztoku. Tímto krokem se zajistila homogenizace vzorků a připravenost pro následnou analýzu.

Pro měření hafnia pomocí AAS byly použity dva různé přístroje. U obou přístrojů byl nastaven režim doporučený pro stanovení hafnia. Mezi upravované parametry patřila výška plamene a průtok plynu, což jsou klíčové faktory ovlivňující citlivost a přesnost měření. Na základě těchto optimalizovaných podmínek byla vytvořena kalibrační řada.

Při měření absorbancí pomocí AAS se však zjistilo, že naměřené hodnoty byly příliš nízké na obou přístrojích. Tento problém způsobil, že měření práškových vzorků by bylo vysoce nepřesné a nespolehlivé.

Pro ICP-MS byla proměřena kalibrační řada se standardem ^{209}Bi a bez něj, aby se vyhodnotil vliv interferencí na měření. Výsledky ukázaly, že interference měly velmi malý vliv, což naznačuje vysokou přesnost této metody. Pro stanovení samotných vzorků byly použity dva režimy: "No gas" bez přídavku helia a režim s přídavkem helia. Výsledky měření ukázaly znatelný rozdíl (20 %) mezi oběma režimy při stanovení celkové koncentrace hafnia.

Optimalizace a standardizace měření hafnia pomocí AAS a ICP-MS ukázala, že ICP-MS je citlivější a přesnější metodou pro stanovení hafnia v zeolitech. Zatímco AAS měla problémy s nízkými hodnotami absorbance, ICP-MS poskytla spolehlivější výsledky, zvláště při použití interního standardu a optimalizovaných podmínek. Analýza pomocí ICP-MS v režimu s přídavkem helia a bez něj také ukázala důležitost volby správného režimu pro minimalizaci interferencí a zajištění přesnosti měření.

6. Literatura

1. CARACCIOLO, V. et al. Search for α decay of naturally occurring Hf-nuclides using a Cs2HfCl6 scintillator. *Nuclear physics. A*. Elsevier B.V, 2020, roč. 1002, s. 121941. ISSN 0375-9474. DOI: 10.1016/j.nuclphysa.2020.12194

2. Hafnium : Chemical Characteristics, Production. And Applications. In: [cit. 24.06.2023]. Dostupné z: https://web.s.ebscohost.com/ehost/ebookviewer/ebook/ZTAwMHh3d19fOTI4NzAyX19BTg2?sid=1bc86748-e2f9-4b83-8383-80cd84a739ee@redis&vid=0&format=EB&lpid=lp_i&rid=0

3. Hafnium - EniG. Periodic Table of the Elements. In: [cit. 21.01.2024]. Dostupné z: https://www.periodni.com/hf.html

4. KOMÁREK, Josef. *Atomová absorpční spektrometrie*. 1. vyd. vyd. Brno: Masarykova univerzita, Přírodovědecká fakulta, 2000. ISBN 80-210-2500-X.

5. NĚMCOVÁ, Irena, Ludmila ČERMÁKOVÁ a Petr RYCHLOVSKÝ. *Spektrometrické analytické metody I.*. 2., vydání. vyd. Praha: Karolinum, 2004. Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80-246-0776-X.

6. KOIRTYOHANN, S. R. A HISTORY OF ATOMIC ABSORPTION SPECTROMETRY. *Analytical chemistry (Washington)*. American Chemical Society, 1991, roč. 63, č. 21, s. 1024A-1031A. ISSN 0003-2700. DOI: 10.1021/ac00021a716

7. VÁVROVÁ, Jaroslava. Poznámky atomová absorpční spektroskopie. In: [cit. 02.09.2023]. Dostupné z: https://dastacr.cz/DS3/hypertext/JVABL.htm

8. KLOUDA, Pavel. *Moderní analytické metody*. Třetí, upravené vydání. vyd. Ostrava: Pavel Klouda - nakladatelství Pavko, 2016. ISBN 978-80-86369-22-8.

9. Atomic Absorption Spectroscopy, How Does AAS Work, AAS FAQs | Agilent. In: [cit. 04.06.2024]. Dostupné z: https://www.agilent.com/en/support/atomic-spectroscopy/atomic-absorption/flame-atomic-absorption-instruments/how-does-aas-work-aas-faqs

10. AL-HAKKANI, Mostafa F. Guideline of inductively coupled plasma mass spectrometry “ICP–MS”: fundamentals, practices, determination of the limits, quality control, and method validation parameters. *SN Applied Sciences*. 2019, roč. 1, č. 7, s. 791. ISSN 2523-3971. DOI: 10.1007/s42452-019-0825-5

11. LEE, Hyo-Chang. Review of inductively coupled plasmas: Nano-applications and bistable hysteresis physics. *Applied Physics Reviews*. 2018, roč. 5, č. 1. ISSN 1931-9401. DOI: 10.1063/1.5012001

12. Crouch, S.R.; Holler, F.J.; West, D.M. et al.: Analytická chemie. 1st ed. Praha: VŠCHT, 2019.

13. PICK, Denis, Matthias LEITERER a Jürgen W. EINAX. Reduction of polyatomic interferences in biological material using dynamic reaction cell ICP-MS. *Microchemical journal*. Elsevier B.V, 2010, roč. 95, č. 2, s. 315–319. ISSN 0026-265X.

14. Mestek, O.: Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem. (2010), 33.

15. Microwave Dissolution. *Analytical Chemistry*. American Chemical Society, 1988, roč. 60, č. 11, s. 715A-715A. ISSN 0003-2700. DOI: 10.1021/ac00162a748

16. Mader, P.; Čurdová, E.: METODY ROZKLADU BIOLOGICKÝCH MATERIÁLŮ PRO STANOVENÍ STOPOVÝCH PRVKŮ., 1997.*

17. Products, B.; Gmbh, I.: Speedwave Microwave digestion for all requirements speed wave microwave digestion. Manuál k přístroji Speedwave Xpert

18. KALYANARAMAN, Srinivasan. a Tsutomu. FUKASAWA. Spectrophotometric determination of zirconium and hafnium with 4-(2-pyridylazo)resorcinol. *Analytical Chemistry*. American Chemical Society, 1983, roč. 55, č. 14, s. 2239–2241. ISSN 0003-2700. DOI: 10.1021/ac00264a010

19. LIU, Ya Xuan et al. Application of the Zr/Hf Ratio in the Determination of Hafnium in Geochemical Samples by High-Resolution Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry. *Analytical Chemistry*. American Chemical Society, 2014, roč. 86, č. 23, s. 11570–11577. ISSN 0003-2700. DOI: 10.1021/ac503517f

20. HEVESY, G. The Discovery and Properties of Hafnium. *Chemical Reviews*. American Chemical Society, 1925, roč. 2, č. 1, s. 1–41. ISSN 0009-2665. DOI: 10.1021/cr60005a001

21. Briš R., Litschmannová M.; STATISTIKA I. pro kombinované a distanční studium; Elektronické skriptum VŠB TU Ostrava 2004

22. Anděl, J. : Statistické metody. Matfyzpress, Praha, 1998.

23. Hendl, J. (1997). Úvod do kvalitativního výzkumu. Praha, Karolinum, 1997, ISBN: 244 s. 80-7184-549-3

24. BALCAEN, Lieve; BOLEA-FERNANDEZ, Eduardo; RESANO, Martín a VANHAECKE, Frank. Inductively coupled plasma – Tandem mass spectrometry (ICP-MS/MS): A powerful and universal tool for the interference-free determination of (ultra)trace elements – A tutorial review. Online. Analytica chimica acta. 2015, roč. 894, s. 7-19. ISSN 0003-2670. Dostupné z: https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.08.053.

25. HILL, Steve J. *Inductively coupled plasma spectrometry and its applications*. Oxford: Blackwell, c2007. ISBN 978-1-4051-3594-8.

26. NELMS, Simon M. *Inductively coupled plasma mass spectrometry handbook*. Oxford: Blackwell, c2005. ISBN 1-4051-0916-5.