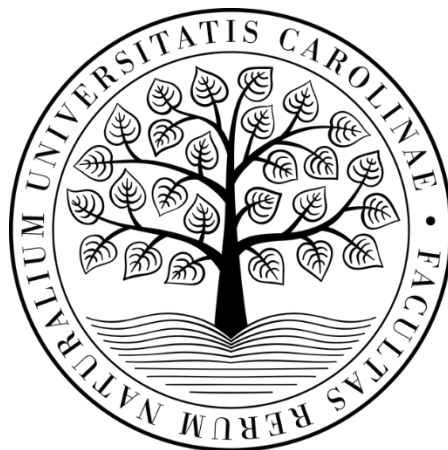


UNIVERZITA KARLOVA  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Analytická chemie



Bc. Daniel Nentvich

Interference při fotochemickém generování těkavých specií  
Se s využitím  $\text{TiO}_2$  jako fotokatalyzátoru

Interference in the photochemical generation of volatile  
Se species using  $\text{TiO}_2$  photocatalyst

Diplomová práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Eliška Nováková, 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 nebo stejného 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.

V Praze dne 17. května 2024.

---

Daniel Nentvich

## **Poděkování**

Tímto bych chtěl poděkovat své školitelce RNDr. Elišce Novákové, Ph.D. za cenné rady, které mi v průběhu vedení diplomové práce poskytla. Chtěl bych také poděkovat kolegům z laboratoře za vytvoření přátelské atmosféry a své rodině za podporu během studia a Ing. Ondřeji Nentvichovi, PhD. za naprogramování algoritmu pro vyhodnocení ploch píků.

## Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá studiem interferencí u metody UV-fotochemického generování těkavých specií Se v prostředí kyseliny mravenčí katalyzované nanokrystalickým oxidem titaničitým. K detekci byla použita atomová absorpční spektrometrie s vysokým rozlišením a zdrojem spojitého záření.

Bylo pozorováno, že  $\text{Se}^{\text{VI}}$  je ve srovnání se  $\text{Se}^{\text{IV}}$  méně odolný ke zvýšení pH reakčního média a zároveň při  $\text{pH} = 2,3$  u této specie došlo ke zvýšení odezvy o 20 %. Dále bylo zjištěno, že generované těkavé specie  $\text{Se}^{\text{IV}}$  i  $\text{Se}^{\text{VI}}$  jsou v plynné fázi odolné vůči působení UV-záření o  $\lambda = 253,7$  nm.

Ionty  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Ag}^+$  se projeví zejména u  $\text{Se}^{\text{IV}}$  jako významný interferent. Interferenční chování bylo pozorováno také u  $\text{Cd}^{2+}$  iontů a stříbrných nanočástic. U  $\text{Cd}^{2+}$  iontů docházelo zřejmě ke generování kadmium selenidu. U  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  a zejména  $\text{Ni}^{2+}$  iontů došlo k nárůstu odezvy o více než 30 %, respektive 40 % v případě  $\text{Ni}^{2+}$  iontů. Ionty  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  byly zvoleny jako reakční modifikátory.

U metody UV-fotochemického generování těkavých specií selenu s fotokatalyzátorem a reakčními modifikátory došlo k čtyřnásobnému snížení limitů detekce a limitů stanovitelnosti vůči metodě bez modifikátorů. Dále byla stanovena celková účinnost generování pro  $\text{Se}^{\text{IV}}$  (64,7 %) a  $\text{Se}^{\text{VI}}$  (68,6 %). Na základě poměru směrnice pro stanovení s modifikátory a bez nich má stanovení bez modifikátorů přibližně třetinovou účinnost generování.

Ionty  $\text{NO}_3^-$  se projeví jako významný interferent a to jak ve formě kyseliny dusičné tak dusičnanu sodného, protože nejen snížily odezvu ale také pozměnily tvar píku. Interferenční chování bylo pozorováno ve vyšších koncentracích  $\text{SO}_4^{2-}$  iontů jak u kyseliny sírové, tak u síranu sodného. U  $\text{Cl}^-$  iontů došlo naopak k nárůstu relativní odezvy až do nejvyšší měřené koncentrace  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## Klíčová slova

Seleničitan, selenan, interference, oxid titaničitý

## Abstract

The diploma thesis deals with the study of interferences in the method of UV-photochemical vapour generation of volatile Se species in formic acid media catalysed by nanocrystalline titanium dioxide. High resolution continuum source atomic absorption spectrometry was used for detection.

It was observed that  $\text{Se}^{\text{VI}}$  was less resistant to pH change relative to  $\text{Se}^{\text{IV}}$ , while at  $\text{pH} = 2.3$ , a 20% increase in response was observed for this specie. It was further observed that both the generated volatile  $\text{Se}^{\text{IV}}$  and  $\text{Se}^{\text{VI}}$  species are resistant to UV radiation in the gas phase.

The  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Ag}^+$  ions were particularly significant interferences in the  $\text{Se}^{\text{IV}}$  determination. Interference behaviour was also observed for  $\text{Cd}^{2+}$  ions and silver nanoparticles. In the case of  $\text{Cd}^{2+}$  ions, the generation of cadmium selenide was likely observed. For  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  ions, there was an increase in response of more than 30% and 40%, in case of  $\text{Ni}^{2+}$  ions. The  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$  ions were chosen as reaction modifiers.

For the UV-photochemical vapour generation of selenium species with photocatalyst and reaction modifiers, there was a 4-fold improvement in detection limits and limits of quantification compared to the method without these modifiers. In addition, the overall generation efficiencies for  $\text{Se}^{\text{IV}}$  (64.7 %) and  $\text{Se}^{\text{VI}}$  (68.6 %) were determined. Based on the ratio of slopes of the calibration curves with and without modifiers, the one with modifiers has approximately 3-fold generation efficiency.

The  $\text{NO}_3^-$  ions were a significant interferent for both nitric acid and sodium nitrate because they not only decreased the response but also changed the peak shape. Interference behaviour was observed at higher  $\text{SO}_4^{2-}$  ions concentrations for both sulfuric acid and sodium sulphate. For  $\text{Cl}^-$  ions, on the other hand, there was an increase in the relative response up to the highest measured concentration of  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ .

## Keywords

Selenite, selenate, interference, titanium dioxide

# Obsah

<b>1</b>	<b>Teoretický úvod</b> .....	<b>11</b>
1.1	Selen .....	11
1.1.1	Funkce v organismu .....	11
1.1.2	Toxicita.....	11
1.2	Úvod do tématu generování těkavých specií .....	12
1.3	UV-fotochemické generování těkavých specií .....	15
1.3.1	Předpokládaný mechanismus UV-fotochemického generování.....	16
1.3.2	Katalyzované UV-fotochemické generování .....	17
1.4	Atomová absorpční spektrometrie .....	20
1.4.1	Atomová absorpční spektrometrie s vysokým rozlišením a zdrojem spojitého záření	21
1.5	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem .....	21
1.6	Interference .....	21
1.6.1	Spektrální interference .....	21
1.6.2	Nespektrální interference .....	22
1.7	Dosavadní poznatky.....	23
<b>2</b>	<b>Cíl práce</b> .....	<b>24</b>
<b>3</b>	<b>Experimentální část</b> .....	<b>25</b>
3.1	Roztoky.....	26
3.1.1	Roztoky seleničitanu a selenanu sodného .....	26
3.1.2	Suspenze nanokrystalického oxidu titaničitého.....	26
3.1.3	Zásobní roztoky interferentů kovů .....	26
3.1.4	Zásobní roztoky interferentů kyselin a solí .....	27
3.2	Přístroje a metody .....	28
3.2.1	Soupis přístrojů a laboratorního vybavení.....	28
3.2.2	Aparatura pro UV-fotochemické generování .....	28
3.2.3	Detekce atomovou absorpční spektrometrií .....	30
3.2.4	Kalibrace .....	31
3.2.5	Vyhodnocení dat a jejich statistické zpracování .....	32
3.2.6	Stanovení fotostability plynných produktů generování.....	33
3.2.7	Interferenční studie.....	33
3.2.8	Stanovení optimální koncentrace modifikátorů.....	35
3.2.9	Kalibrace s modifikátory .....	36
3.2.10	Měření absorpčních spekter kovových interferentů.....	36
3.2.11	Stanovení celkové účinnosti generování s modifikátory .....	36

<b>4</b>	<b>Výsledky a diskuze .....</b>	<b>39</b>
4.1	Ověření podmínek metody.....	39
4.2	Kalibrace a základní charakteristiky metody .....	39
4.3	Stanovení základních charakteristik metody.....	41
4.4	Stabilita plynných produktů .....	42
4.5	Vliv pH .....	43
4.6	Interferenční studie .....	44
4.6.1	Interferenční studie kovů .....	45
4.6.2	Absorpční spektra interferentů kovů .....	50
4.6.3	Interference anorganických kyselin a jejich solí.....	51
4.7	Fotochemické generování s modifikátory.....	55
4.7.1	Stanovení optimální koncentrace modifikátorů.....	55
4.7.2	Kalibrace s modifikátory .....	56
4.7.3	Stanovení celkové účinnosti s modifikátory.....	57
	<b>Závěr.....</b>	<b>59</b>
	<b>Seznam literatury .....</b>	<b>61</b>



# Seznam zkratek a symbolů

UV-PVG	UV-fotochemické generování těkavých specií („ <i>UV-Photochemical Vapour generation</i> “)
FIA	Průtoková injekční analýza („ <i>Flow Injection Analysis</i> “)
LOD	Limit detekce („ <i>Limit Of Detection</i> “)
LOQ	Limit kvantifikace („ <i>Limit of Quantification</i> “)
$\lambda$	Vlnová délka [nm]
$\tau_{oz.}$	Doba ozařování [s]
$\tau$	Čas [s, min]
HR-CS-AAS	Atomová absorpční spektrometrie s vysokým rozlišením a zdrojem spojitého záření („ <i>High Resolution Continuum Source Atomic Absorption Spectrometry</i> “)
ICP-MS	Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem („ <i>Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry</i> “)
LDR	Lineární dynamický rozsah
$T_{at.}$	Teplota atomizace [°C, K]
$n$	Počet opakovaných stanovení
i.d.	Vnitřní průměr („ <i>Inner Diameter</i> “) [mm]
o.d.	Vnější průměr („ <i>Outer diameter</i> “) [mm]
$F_r$	Průtoková rychlost [ml min <sup>-1</sup> ]
$R$	Rozptyl dat
$\sigma$	Směrodatná odchylka
$\sigma_r$	Relativní směrodatná odchylka
$\bar{x}$	Aritmetický průměr
$a_{PVG}$	Směrnice fotochemického generování těkavých specií
$a_N$	Směrnice zmlžování
$\varepsilon_{PVG}$	Celková účinnost fotochemického generování
$\varepsilon_N$	Účinnost zmlžování
$c$	Molární koncentrace [mol dm <sup>-3</sup> ]
$u_c$	Kombinovaná nejistota měření
$V$	Objem [ $\mu$ l, ml dm <sup>-3</sup> ]
$e_h^-$	Hydratovaný elektron
$E^\circ$	Standardní redoxní potenciál [V]
$h\nu$	Světelné kvantum
AAS	Atomová absorpční spektrometrie



# 1 TEORETICKÝ ÚVOD

## 1.1 Selen

Selen se vyskytuje převážně formě seleničitanu ( $\text{SeO}_3^{2-}$ ,  $\text{HSeO}_3^{2-}$ ) a selenanu ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ), v menším množství také jako elementární selen ( $\text{Se}^0$ ) a selenid ( $\text{Se}^{2-}$ ). Forma selenidu převažuje v organických sloučeninách (zejména selenomethioninu, selenocysteinu a methylselenocysteinu. [1–3])

V přírodě se vyskytuje nejčastěji jako nečistota v sulfidových rudách, ve kterých tvoří selenidy s dalšími kovy (s železem, olovem, kadmíem, mědí, nebo stříbrem [1]). Do životního prostředí se uvolňuje spalováním uhlí a z průmyslové činnosti např. z výroby skla a keramiky, kde je selen využíván jako červený pigment. Vyšší obsah Se je také v horninách s vyšším zastoupením organických látek (břidlice). [2]

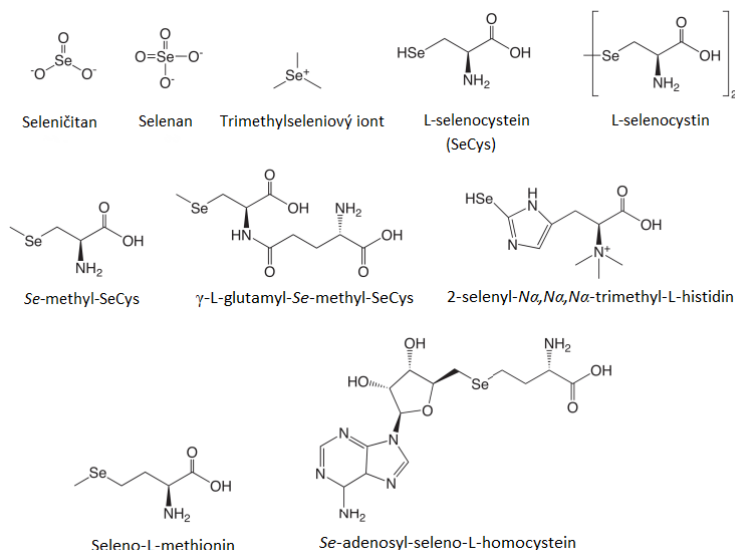
Zastoupení a biodostupnost selenu v půdě a vodách je geograficky nerovnoměrné. Pláně v severních oblastech USA a severozápad Indie jsou bohaté na půdní selen, zatímco převážná část Evropy, Blízkého východu a regiony v pásmu od jihozápadu po severovýchod Číny mají v půdě nedostatek selenu. Selen je přijímán především v pitné vodě a potravě. V regionech s deficitním zastoupením Se v půdě je doporučeno doplňovat jeho hladiny v těle doplňky stravy. [1,4]

### 1.1.1 Funkce v organismu

I když je selen v lidském těle přítomen pouze v malém množství, hraje zde roli hned v několika oblastech. Ukázalo se, že slouží k prevenci poškození buněk vlivem volných radikálů, kdy je ve formě neesenciální aminokyseliny selenocysteinu inkorporován do aktivního centra antioxidantních enzymů, jako jsou glutathionperoxidasy a thioredoxinreduktasy. Také se podílí na funkci enzymů štítné žlázy – jodothyronindejodas. [1,5]

### 1.1.2 Toxicita

Dle světové zdravotnické organizace je doporučená denní dávka selenu 55  $\mu\text{g}$ , vedle toho maximální doporučovaný příjem je 400  $\mu\text{g}$  za den. [5] V Evropské Unii je doporučený denní příjem selenu dle Evropského úřadu pro bezpečnost potravin 70  $\mu\text{g}$  [6]. Potraviny mohou obsahovat organické i anorganické sloučeniny selenu, jak ilustruje **Obr. 1.2**. Bylo zjištěno, že selenoproteiny přítomné v mořských plodech mohou pomoci snižovat zdravotní riziko spojované s obsahem rtuť v nich[7].



**Obr. 1.1:** Příklady struktur sloučenin Se identifikovaných v potravinách. Převzato a upraveno z [7]

Anorganické sloučeniny selenu mají výrazně vyšší akutní toxicitu než organické, k čemuž přispívá i snazší vylučování. [8] Dle zprávy (FRL5649–7) Agentury pro ochranu životního prostředí USA má seleničitan ( $12,8 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) téměř  $10\times$  vyšší akutní toxicitu než selenan ( $185,9 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) [9]. Anorganické formy selenu mohou např. oxidovat sloučeniny obsahující thiolové skupiny a přispívat ke vzniku reaktivních forem kyslíku. [5]

Akutní otrava Se má často nespecifické příznaky. Mohou zahrnovat hypotenzi, tachykardii, svalové bolesti či třes. Akutní otrava Se spojená s konzumací tropického ovoce *Lecythis ollaria* bohatého na Se se projevovala ztrátou vlasů, průjmem a zvracením. [2] Chronická otrava je spojená se ztrátou vlasů a oslabením nehtů a zubů, nebo bolestí kloubů a také typickým zápachem postižených osob po česneku v důsledku přítomnosti těkavého dimethylselenidu [10].

## 1.2 Úvod do tématu generování těkavých specií

Největší limitaci stopové prvkové analýzy představují i v dnešní době techniky zavádění kapalných vzorků do atomového spektrometru. Tato limitace byla po 30 letech od patentování prvního atomové absorpčního spektrometru v roce 1954 považována za největší úskalí této analytické metody. V ideálním případě by technika zavádění analytu měla být efektivní, reprodukovatelná a cenově dostupná a zároveň by měla předcházet, popřípadě minimalizovat vznik interferencí. [11]

Problematika vnášení kapalných vzorků do spektrometru je běžně řešena pomocí různých typů zmlžovačů. Dochází v nich k převedení roztoku do formy aerosolu, ve kterém je analyt unášen nosným plynem do atomizátoru. V něm dochází k desolvataci mokrého aerosolu a atomizaci analytu. Účinnost zmlžování pneumatickými zmlžovači je však často do 5 %. Moderní zmlžovače pro hmotnostní spektrometrii s indukčně význaným plazmatem (ICP-MS) dosahují účinnosti

do 10 % při rychlosti nasávání vzorku v řádu stovek  $\mu\text{l min}^{-1}$ . [11,12] Z toho vyplývá, že pouze tato malá frakce atomů vzorku se dostane až do detektoru a je zde velký potenciál ke zlepšení dosažitelných citlivostí a limitů detekce (LOD).

Alternativou ke zmlžování jako způsobu zavádění kapalných vzorků je technika generování těkavých specií. Podstatou této techniky je převedení netěkavé formy analytu (typicky iontové, nebo organokovové povahy) skrze fyzikální, nebo chemické reakce na vhodné těkavé specie analytu (nepolární, nebo málo polární), které jsou odděleny od matrice v separátoru fázi. Za optimálních podmínek generování lze u tohoto způsobu převedení vzorku do plynného stavu dosáhnout konverze analytu až ze 100 %. [11,12]

Metodu generování těkavých specií lze, stejně jako zmlžování, spojit se separačními metodami, díky čemuž lze zvýšit selektivitu stanovení. Propojení je možné jak s vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií, iontovou chromatografií a elektroforetickými metodami (separace předchází generování), tak s plynovou chromatografií (generování směsi těkavých specií ze směsi analytů ve vzorku a jejich následná separace). [11,12]

Plynová chromatografie může u techniky generování těkavých specií sloužit kromě jejich kvantifikace, také k určení jejich identity. K identifikaci těkavých specií analytů a určení mechanismu konverze analytu na těkavou specii je vzhledem k radikálové povaze reakcí, a tedy i konečných produktů a zejména meziproductů používána elektronová paramagnetická rezonance. [11,13]

Jako detekční metodu je možné použít různé metody atomové spektrometrie detegující atomy analytu v základním stavu (atomová absorpční spektrometrie, atomová fluorescenční spektrometrie), nebo excitované atomy či ionty (např. ICP-MS nebo optická emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem, využívající k atomizaci/ionizaci vzorku plazma). [11] Vybrané metody využívané v této diplomové práci jsou více popsány v **kap. 1.4 a 1.5**

Technika generování těkavých specií má omezenou možnost aplikace na reálné vzorky (komplexnost matrice), odezvy od jednotlivých analytů se mohou zásadně lišit. Kromě toho, i pro nejlépe prozkoumanou techniku chemického generování, která je nejrobustnější je nutné používat nestabilní a potenciálně drahé chemikálie. [12] Z toho důvodu je prozatím limitováno širší rozšíření této techniky derivatizace vzorku v rutinních analýzách

Generátory těkavých specií se skládají z reaktoru, ve kterém dochází ke generování těkavých specií, transportního vedení a separátoru fázi. V něm dochází k oddělení plynné a kapalně fáze, přičemž plynná fáze je vedena do detektoru a kapalná je odváděna do odpadu. Podle konstrukce lze generátory dělit na dávkové a průtokové. Průtokové generátory mohou pracovat buď v módu průtokové injekční analýzy (FIA) nebo v módu kontinuální průtokové analýzy. [14] Kromě toho lze generátory konstruovat tak, že jsou produkované těkavé specie bez dalšího kroku

atomizovány, nebo je možné sestavit aparaturu, ve které je těkavá specie nejprve prekoncentrována kryogenní kolekcí a poté je znovu řízeně odpařena z kolekcí trubice a detegována. [11]

H																			He
Li	Be												B	C	N	O	F	Ne	
Na	Mg												Al	Si	P	S	Cl	Ar	
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr		
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe		
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn		
Fr	Ra	Ac	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og		
		Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu				
		Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lw				

**Obr. 1.2:** Prvky, u kterých byly generovány analyticky stanovitelné hydridy různými technikami generování těkavých specií: **tyrkysově** – chemické generování a generování těkavých halogenidů; **žlutě** – elektrochemické generování; **růžově** – UV-fotochemické generování; **zeleně** – generování těkavých chelátů; **modře** – termochemické a sonochemické generování; **červeně** – plazmatem zprostředkované generování. Převzato a upraveno z [11]

Analyt lze převést na jeho těkavou specii vhodným chemickým činidlem (chemické generování a generování těkavých chelátů), účinkem elektrického proudu (elektrochemické generování těkavých specií) anebo k redukci využít vhodné radikálové reakce. Radikály mohou být generovány účinkem UV-záření (UV-fotochemické generování těkavých specií UV-PVG), ultrazvuku (sonochemické generování těkavých specií) nebo zvýšením teploty (termochemické generování těkavých specií). Těkavé specie lze generovat také radikálovými reakcemi zprostředkovanými interakcí s plazmatem (plazmatem zprostředkované generování těkavých specií). [11] Nejčastější je chemické, elektrochemické a UV-fotochemické generování těkavých specií.

Výše uvedenými technikami generování těkavých specií již bylo v literatuře popsáno stanovení řady prvků v periodické soustavě prvků, které ilustruje **Obr. 1.2**. Kromě hydridotvorných prvků již bylo popsáno stanovení většiny přechodných kovů a díky technice plazmou zprostředkovaného generování těkavých specií také většiny prvků ze skupiny lanthanoidů. [11,12] Díky využívání jak heterogenních katalyzátorů (ve formě suspenze), tak zejména homogenních (kovových) sensitizérů umožnila technika UV-PVG za posledních pět let stanovit více než deset nových prvků [15].

### 1.3 UV-fotochemické generování těkavých specií

V roce 2003 Guo a kolektiv jako první publikovali analytické uplatnění techniky UV-PVG konkrétně pro stanovení  $\text{Se}^{\text{IV}}$  detegované atomovou absorpční spektrometrií [16]. Podstatou této techniky derivatizace vzorku je fotolýza roztoku obsahující nízkomolekulární organickou kyselinu UV-zářením vedoucí ke generování hydratovaných elektronů ( $e_{\text{h}}^-$ ). Vzniklé radikály se účastní redukce kovového analytu, čímž dochází ke generování jeho těkavých specií. Zdrojem radikálů bývá nejčastěji kyselina mravenčí ( $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{CO}_2^\bullet$ ), octová ( $\text{CH}_3^\bullet$ ,  $\text{CO}_2^\bullet$ ) popřípadě propionová ( $\text{CH}_2\text{CH}_3^\bullet$ ,  $\text{CO}_2^\bullet$ ), popřípadě alkoholy a aldehydy. [12,17] Zdrojem UV-zářením bývá nejčastěji nízkotlaká rtuťová výbojka. Těkavé specie prvků generované fotolýzou z nízkomolekulárních kyselin detegované plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí s přímým vstupem vzorku nebo s prekoncentrací kryogenní kolekcí shrnuje **Tab. 1.1** (cit.[12])

**Tab. 1.1:** Hlavní specie vybraných prvků generované technikou UV-PVG v kyselině mravenčí, octové a propionové. BR: bez reakce, nutné použití fotokatalyzátoru; /: nebylo stanoveno. Převzato a upraveno z [12].

Nízkomolekulární organická kyselina			
Prvek	Mravenčí	Octová	Propionová
$\text{Hg}^{\text{II}}$	$\text{Hg}^0$	$\text{Hg}^0$	$\text{Hg}^0$
$\text{Se}^{\text{IV}}$	$\text{SeH}_2 + \text{SeCO}$	$\text{Se}(\text{CH}_3)_2 + \text{SeCO}$	$\text{Se}(\text{C}_2\text{H}_5)_2 + \text{SeCO}$
$\text{Se}^{\text{VI}}$	BR ( $\text{TiO}_2$ )	BR ( $\text{TiO}_2$ )	BR ( $\text{TiO}_2$ )
$\text{As}^{\text{III/V}}$	$\text{AsH}_3$	$\text{As}(\text{CH}_3)_2$	$\text{As}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$
$\text{I}^{-1}$	HI	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$
$\text{Br}^{-1}$	HBr	$\text{CH}_3\text{Br}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$
$\text{Ni}^{\text{II}}$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	/
$\text{Fe}^{\text{II/III}}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	/
$\text{Co}^{\text{II}}$	$\text{Co}(\text{CO})_4\text{H}_2$	/	/

Kritickým krokem techniky UV-PVG je rychlý transport generovaných těkavých specií z fotoreaktoru. Tím se předchází jejich fotodegradaci a zároveň se omezuje jejich opětovné rozpuštění v roztoku. [12]

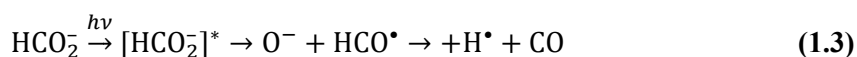
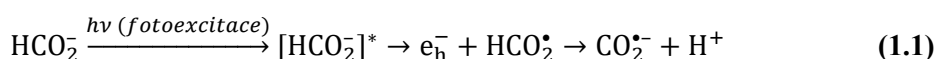
Technika UV-PVG byla vyvinuta jako alternativa k chemickému a elektrochemickému generování těkavých specií, která zároveň výrazně zlepšuje LOD. [17] Pro spojení s detektorem ICP-MS je zásadní výhodou techniky UV-PVG výrazné snížení generování vodíku, který narušuje stabilitu plazmatu, oproti chemickému generování.

Technikou UV-PVG lze převádět analyt na těkavou specii ve formě hydridu, karbonylu, alkyly, atomárních par redukovaného kovu ( $\text{Hg}^0$ ,  $\text{Cd}^0$ ) a dalších derivátů. [17] Typ těkavé specie a její zastoupení je ovlivněno použitou organickou kyselinou, typem fotoreaktoru, stanovovaným analytem, použitím katalyzátoru a dalšími parametry.

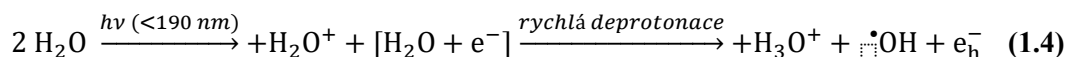
### 1.3.1 Předpokládaný mechanismus UV-fotochemického generování

Mechanismy UV-PVG byly postulovány na základě vygenerovaných specií identifikovaných plynovou chromatografií s hmotnostní detekcí za předpokladu, že určujícím krokem je fotochemická reakce. [16] Pro techniku jsou předpokládány dva odlišné mechanismy v závislosti na tom, zdali je pro fotoredukci využíván fotokatalyzátor, nebo ne.

Při anaerobní UV-fotolýze kyseliny mravenčí dochází ke generování  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  anion radikálu dle **Rov. (1.1)**, **(1.2)** a  $\text{H}^{\cdot}$  radikálu dle **Rov. (1.3)**. [17,18]

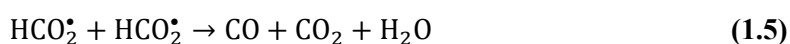


S rostoucí délkou uhlíkatého řetězce je reakce popsaná **Rov. (1.2)** méně pravděpodobná, a tedy i generování těkavých specií ve formě karbonylu je potlačeno. Ve fotoreaktoru dochází dle již velmi dobře popsané **Rov. (1.4)** k homolytickému štěpení vody při  $\lambda \leq 190$  nm. Fotoreakcí vzniká  $e_{\text{h}}^-$ , který může vychytávat  $\text{H}^+$  ionty z roztoku za vzniku  $\text{H}^{\cdot}$ . [17,18]



Při fotolýze nízkomolekulární organické kyseliny může také docházet k homolytickému štěpení  $\sigma$ -vazby R–C ve sloučenině s obecným vzorcem R–CO<sub>2</sub>H. Generované R $\cdot$  a  $\cdot$ CO<sub>2</sub>H radikály mohou vznikat z nedisociované (neionizované) kyseliny. Malá míra disociace kyseliny mravenčí a octové ve vodném prostředí ( $\text{p}K_{\text{a}} = 3,77$  a  $4,76$ ) umožňuje i tento způsob generování radikálů. [17]

Při generování těkavých specií přechodných kovů, které tvoří těkavé karbonyly, je nezbytnou podmínkou současný vznik CO. Generování CO je zvýšeno při vyšší koncentraci kyseliny mravenčí, respektive nižší hodnotě pH a také dle **Rov. (1.5)** [18]. Generované částice ( $e_{\text{h}}^-$ ) a radikály ( $\text{H}^{\cdot}$ ,  $\text{CO}_2^{\cdot-}$ ) mají velmi silné redukční účinky dané jejich standardními redoxními potenciály:  $E^\circ(e^-/e_{\text{h}}^-) = -2,9$  V,  $E^\circ(\text{H}^+/\text{H}^{\cdot}) = -2,3$  V a  $E^\circ(\text{CO}_2/\text{CO}_2^{\cdot-}) = -1,9$  V vůči standardní vodíkové elektrodě [19].



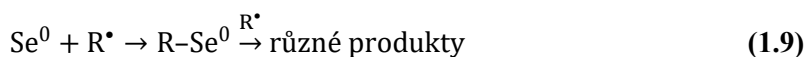
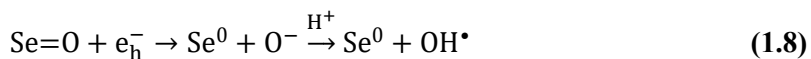
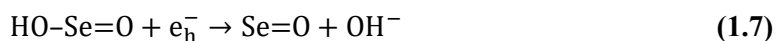
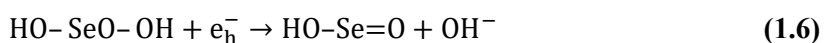
Přechodné kovy mohou vystupovat nejen v roli analytu, ale i v roli sensitizéru zvyšujícího produkci reduktivních radikálů. V přítomnosti přechodných kovů je možné generovat  $\text{CO}_2^{\cdot-}$  anion radikál i při ozařování delšími, a tedy i energeticky méně bohatými vlnovými délkami. Tyto



reakce se mohou zřejmě uskutečnit díky počáteční komplexaci kovu s karboxylovou kyselinou a následnému fotoindukovanému přenosu náboje z ligandu na kov. [17]

Fotochemické generování ze zředěných roztoků kyseliny mravenčí a octové je výhodné, protože v UV-C oblasti vykazují značnou absorpci záření vlivem  $\pi \rightarrow \pi^*$  přechodů. Kyselina mravenčí vykazuje při  $\lambda = 254$  nm vyšší extinkční koeficienty, díky čemuž se předpokládá i vyšší výtěžnost fotochemických reakcí. Výhodné může být i stanovení některých prvků ve směsi kyseliny octové s kyselinou mravenčí, jelikož by díky lepším absorpčním vlastnostem mohlo být dosaženo vyšší účinnosti generování [12]. Směs kyselin byla použita např. ke stanovení  $\text{Te}^{4+}$ , kdy směs kyselin poskytla vyšší odezvu než samotná kyselina octová, respektive minimální odezvu v kyselině mravenčí [20].

Vygenerované radikály se silnými redukčními účinky popsané výše se účastní redukce selenu na jeho těkavé specie. Průběh redukce lze popsat **Řov. (1.6)–(1.9)**. Rychlé vychytávání  $\text{H}^\bullet$ , CO a  $\text{CH}_3$  radikálů nascentním  $\text{Se}^0$ , popřípadě možnými elektrostatickými interakcemi mezi  $\text{Se}^{-II}$  a  $\text{H}^+$  vede k tvorbě těkavých specií  $\text{SeH}_2$ ,  $\text{SeCO}$  v kyselině mravenčí, respektive  $\text{SeCO}$  a  $\text{Se}(\text{CH}_3)_2$  v kyselině octové. [12,18]



V dosud popisovaném mechanismu bylo předpokládáno, že iniciačním krokem fotoredukce je radikálové štěpení organické kyseliny. Fotolýzou kyseliny mravenčí a octové by dle návrhu Takatani a Fitzgerald [21] mohli vznikat reaktivní meziprodukty obsahující karbonylovou skupinu (karbonyly, respektive keteny). Na základě interpretací teoretických výpočetních studií, by tvorba uvedených meziproduktů měla být energeticky výhodnější. Na druhou stranu nebyla dosud prokázána dostatečná stabilita ketenů v kapalně fázi za běžných teplot [22].

Technikou UV-PVG je možné efektivně redukovat pouze  $\text{Se}^{IV}$ . Redukce ze  $\text{Se}^{VI}$  je možná, ale kinetika redukce na  $\text{Se}^{IV}$  nebo  $\text{Se}^0$  je výrazně pomalejší. To je v souladu s nízkou účinností ( $< 8 \pm 4$  %) stanovení  $\text{Se}^{VI}$  technikou chemického generování těkavých specií využívající silné redukční činidlo tetrahydridoboritan sodný. [18] Využitím heterogenních katalyzátorů (např.  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ) je možné i tuto specii Se stanovit technikou UV-PVG [23].

### 1.3.2 Katalyzované UV-fotochemické generování

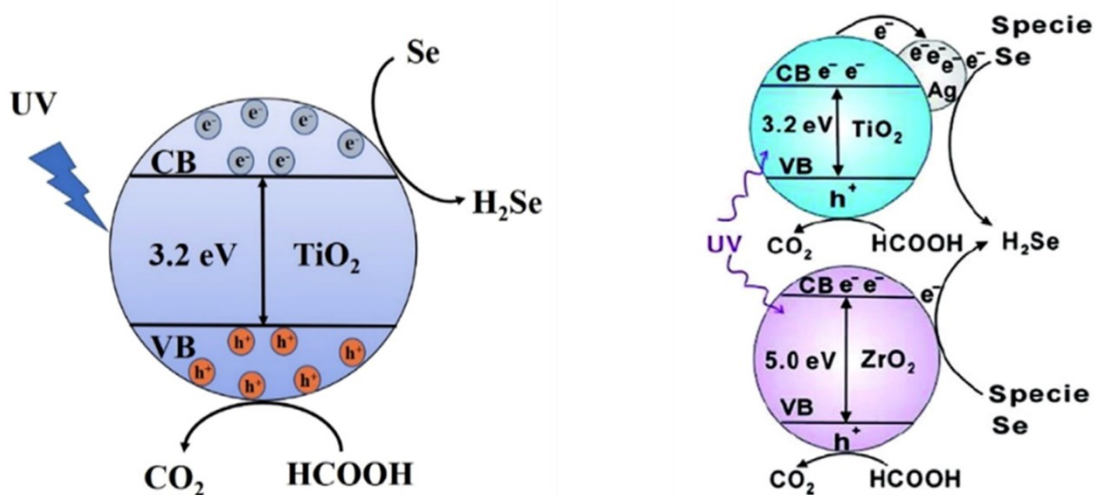
Hydridově aktivní specie prvků je možné stanovit bez nutnosti před-redukce. Vyšší oxidační stupně hydridotvorných prvků ( $\text{Se}^{VI}$ ,  $\text{Te}^{VI}$ ,  $\text{As}^V$ ,  $\text{Sb}^V$ ) je nutné převést na příslušné hydridotvorné

specie ( $\text{Se}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Te}^{\text{IV}}$ ,  $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{Se}^{\text{III}}$ ). Před-redukci je nutné provést při stanovení celkového obsahu prvku a speciální analýze. [24]

Pro před-redukci  $\text{As}^{\text{V}}$  a  $\text{Sb}^{\text{V}}$  ve spojení s technikou chemického generování těkavých hydridů je nejčastěji používán jodid draselný, popřípadě v kombinaci s kyselinou askorbovou v prostředí poměrně koncentrované kyseliny chlorovodíkové, aby před-redukce proběhla rychle. Často je také používán L-cystein, kvůli nižší toxicitě i nižší požadované koncentraci kyseliny. [25,26]

Převodění  $\text{Se}^{\text{VI}}$  i  $\text{Te}^{\text{VI}}$  na čtyřmocné sloučeniny je dosahováno povařením vzorku v kyselině chlorovodíkové o koncentraci 4–7 mol  $\text{dm}^{-3}$  po dobu 20–45 min [27,28]. Další možností redukce  $\text{Se}^{\text{VI}}$  na  $\text{Se}^{\text{IV}}$  je použití kombinace kyseliny bromovodíkové s bromičnanem draselným [29]. Redukce za pomoci L-cysteinu vede až k redukci na  $\text{Te}^0$  [30], není proto použitelná. Redukce selenu vzhledem k podobnosti obou prvků probíhá pravděpodobně také na  $\text{Se}^0$ .

Fotochemické generování poskytuje elegantní řešení před-redukce Se a Te za pomoci fotokatalýzy. S využitím heterogenních katalyzátorů je možné provést před-redukci tzv. „online“, tedy v průběhu samotného generování těkavých specií [31]. Před-redukce probíhá za podmínek techniky UV-PVG. K redukci analytu dochází za účasti fotokatalyzátoru (např. oxidu titaničitého nebo zirkoničitého) ve formě suspenze nebo filmu na pevném podkladě v prostředí nízkomolekulární organické kyseliny vystavené ve fotoreaktoru UV-záření. Fotokatalyzátor je možné imobilizovat (fyzikálně nebo chemicky) na vnitřní stěny fotoreaktoru, čímž odpadá problém s jeho sedimentací a zároveň se snižuje jeho spotřeba [32–34] a produkce odpadu.

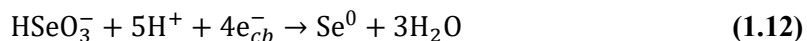
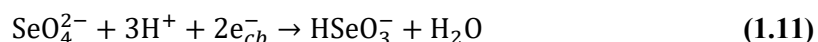


**Obr. 1.3:** Redoxní reakce iniciované UV-zářením probíhající na povrchu fotokatalyzátoru. **Vlevo:** oxid titaničitý, **vpravo:** oxid titaničitý dopovaný stříbrem a oxid zirkoničitý. VB – valenční pás; CB – vodivostní pás. Převzato a upraveno z [35].

Při fotochemickém generování s foto-katalyzátorem dochází po absorpci UV-záření na jeho povrchu k přechodu elektronu z valenčního do vodivostního pásu (viz **Obr. 1.3**). K přechodu elektronu dojde v případě, že je povrch oxidu titaničitého ozářen  $\lambda < 387$  nm. Tato vlnová délka odpovídá energetickému rozdílu mezi valenčním a vodivostním pásem, tedy zakázanému pásu.

U oxidu titaničitého nabývá hodnoty 3,2 eV (anatas). Po přechodu elektronu do vodivostního pásu vznikne ve valenčním pásu kladně nabitá díra  $h^+$  (**Rov. (1.10)**). Na povrchu oxidu titaničitého může docházet jak k oxidačním, tak k redukčním reakcím [31], pro fotochemické generování jsou rozhodující redukční reakce zajišťované elektrony. Je tedy žádoucí, aby doba života elektronu byla co nejdelší a aby dosáhl povrchu fotokatalyzátoru. Vzniklé díry je proto nutné vychytávat, aby nedošlo k jejich okamžité rekombinaci s elektronem na povrchu katalyzátoru. V systému musí být přítomna látka schopná tyto elektronové vakance akceptovat a oxidovat se. V technice UV-PVG jsou jí nízkomolekulární organické kyseliny (mravenčí [34], octová [32], nebo propionová [33]).

I pro katalyzované UV-fotochemické generování je v literatuře předpokládán sled reakcí dle **Rov. (1.10)–(1.15)** vedoucí k redukci  $Se^{IV}$  i  $Se^{VI}$  na detekovatelné těkavé specie. Omezit rekombinaci elektronů a děr je možné zvýšením zakázaného pásu použitím jiného fotokatalyzátoru (oxid zirkoničitý má šířku zakázaného pásu 5,0 eV), nebo je možné dopovat oxid titaničitý ušlechtilými kovy (např. Au, Ag). Na jejich povrchu dochází k akumulaci elektronů, a tedy ke zvýšení elektronové hustoty (viz **Obr. 1.3\_vpravo nahore**). [35]



Výše popisované heterogenní fotokatalyzátory na bázi polovodičů výrazně zvyšují účinnost generování těkavých specií. Heterogenita prostředí zhoršuje preciznost a opakovatelnost analytického stanovení. Oproti tomu ve vodě dobře rozpustné sensitizéry/katalyzátory ve formě iontů kovů taktéž významně zvyšují účinnost generování a navíc jsou cenově dostupnější. [35]

V organické syntéze se široce používají přechodné kovy k fotochemické přípravě řady organických a organokovových sloučenin. Specie přechodných kovů při těchto reakcích vystupují jako redoxně aktivní katalyzátory a tripletové sensitizéry. Mohou se také přímo účastnit jak při substituci/eliminaci ligandů, tak redoxních reakcí. Ty zahrnují celou řadu přenosů nábojů z ligandu na kov, z kovu na ligand, z ligandu na ligand a přenos náboje do rozpouštědla. [17]

Při generování těkavých specií již byla popsána řada použití katalýzy ionty kovů. Jako homogenní katalyzátory byly v literatuře dosud využity  $Cu^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$  a  $Ni^{2+}$  ionty popřípadě jejich kombinace. V jednom případě bylo využito kombinace iontů  $Fe^{2+}$

s heterogenním fotokatalyzátorem oxidem titaničitým pro stanovení  $\text{Te}^{\text{IV}}$  a  $\text{Te}^{\text{VI}}$ . Ionty kovů použitých ke katalýze hydridotvorných prvků ( $\text{As}^{\text{III}}$ ,  $\text{As}^{\text{V}}$ ,  $\text{Se}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Te}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Te}^{\text{VI}}$ ,  $\text{Pb}^{\text{II}}$  a  $\text{Bi}^{\text{III}}$ ), méně častých hydridotvorných prvků ( $\text{Cd}^{\text{II}}$ ,  $\text{Hg}^{\text{II}}$ ,  $\text{MeHg}^{\text{I}}$ ,  $\text{Tl}^{\text{I}}$ ), halogenů (F, Cl, Br) a přechodných kovů ( $\text{Mo}^{\text{VI}}$ ,  $\text{W}^{\text{VI}}$ , Re, Os, Rh, Ir) shrnují v práci Zou a kolektiv. [35]

## 1.4 Atomová absorpční spektrometrie

Principem atomové absorpční spektroskopie (AAS) je absorpce elektromagnetického záření atomy kovových a nekovových prvků. Jako nejčastější zdroj záření je využívána výbojka s dutou katodou, která obsahuje na povrchu katody analyzovaný kov. Jeho atomy jsou excitovány prostřednictvím ionizovaného inertního plynu a emitují záření o vlnových délkách charakteristických pro daný prvek. Po výběru rezonanční vlnové délky monochromátorem je záření absorbováno volnými atomy v základním stavu v atomizačním prostředí a tato odezva je detektorem, např. fotonásobičem, převedena na elektrický signál vyhodnocovaný počítačem. [36] Způsoby atomizace v AAS obecně zahrnují: plamenovou atomizaci, elektrotermickou atomizaci, atomizaci atomárních par využívanou především pro stanovení rtuti a atomizaci těkavých hydridů. Poslední zmíněný způsob atomizace je podrobně popsán v **kap. 1.2**. Metoda AAS a její modifikace jsou vhodné pro stanovení analytů v rozsahu koncentrací  $\mu\text{g dm}^{-3}$  až  $\text{mg dm}^{-3}$  dle prvku a intenzity zvolené čáry. [37]

Plamenová atomizace je nejstarším provedením AAS. I přes nižší citlivost, je tato metoda pro svou jednoduchost a nízké provozní náklady dosud využívána k analýze některých kovů, kterým postačují mírnější podmínky atomizace plamenem. Vzorek kovu v roztoku je transportován do zmlžovače, ve kterém je rozptýlen na aerosol. Ten je dále smísen s palivem a oksylichovadlem a dochází k jeho atomizaci v plameni. Pokud je jako oksylichovadlo použit vzduch, dosahuje teplota plamene maximálně  $2500\text{ }^{\circ}\text{C}$ , při použití oxidu dusného je teplota plamene zvýšena až na  $2900\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Účinnost atomizace vzorku se obvykle pohybuje pouze kolem 5 %. Jako nevýhody této metody jsou uváděny relativně nízká efektivita zmlžovače, krátký čas setrvání analytu v optické dráze detektoru a ředění atomizovaných kovů plyny. [36–38]

Elektrotermická atomizace využívá k atomizaci roztoků, suspenzí či pevných vzorků elektricky vyhřívanou grafitovou kyvetu. Ta je umístěna v optické dráze spektrometru. Vzorek je podroben teplotním programu, který zahrnuje sušení, pyrolýzu, atomizaci a čištění kyvety. Tento způsob atomizace se vyznačuje vyšší citlivostí oproti atomizaci v plameni. Hodnotami LOD analytu se blíží ICP-MS. Nevýhody představují pořizovací i provozní náklady a významný vliv interferencí. [37]

### **1.4.1 Atomová absorpční spektrometrie s vysokým rozlišením a zdrojem spojitého záření**

Atomová absorpční spektrometrie s vysokým rozlišením a zdrojem spojitého záření (HR-CS-AAS) využívá jako zdroj spojitého záření xenonovou výbojku. Hlavními charakteristikami tohoto provedení je zlepšení limitů detekce a zajištění vysokého rozlišení vlnové délky. Tyto charakteristiky jsou zajišťovány jednak opticky Eschelle polychromátorem, schopným lépe oddělovat jednotlivé vlnové délky, čímž klesá riziko spektrální interference a také použitím plošného CCD detektoru. Tento typ detekce obsahuje několik stovek pixelů, z nichž každý disponuje nezávislým zesilovačem a umožňuje tak i současné snímání více vlnových délek nebo umožňuje rozlišení sousedících spektrálních čar. [39]

### **1.5 Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem**

Metoda ICP-MS spojuje princip detekce hmotnostní spektrometrie s atomizací a ionizací analytu pomocí indukčně vázaného plazmatu. To je tvořeno argonem ionizovaným ve fluktuujícím elektrickém poli generovaném indukčními cívkami. Analyt převedený do roztoku je vysokou teplotou plazmatu (až 10000 K) ionizován a pokračuje přes expanzní komoru a iontovou optiku do evakuovaného prostoru s kvadrupólovým hmotnostním analyzátozem. [40] V něm dochází k zakřivení dráhy iontů působením vysokofrekvenčního elektromagnetického pole v závislosti na poměru jejich hmotnosti a náboje. Signál vyvolaný průchodem iontů kvadrupólem je zaznamenán detektorem, kterým je elektronový násobič. Pomocí ICP-MS je možné stanovit analyzované látky s LOD až v řádu  $\text{ng dm}^{-3}$ . V porovnání s AAS je metoda ICP-MS citlivější a je vhodná pro víceprvkovou analýzu [36,41], ale hrozí při ní jiné typy interferencí.

## **1.6 Interference**

Interference je efekt vyvolávající odchylky signálu analytu (pozitivní nebo negativní) v přítomnosti matrice. U metody AAS může docházet ke dvěma typům interferencí, ke spektrálním a nespektrálním.

### **1.6.1 Spektrální interference**

Spektrální interference v AAS mohou nastat za předpokladu, že dojde k překryvu absorpční čáry atomu analytu s absorpční čarou jiného prvku přítomného v roztoku. Jelikož jsou spektrální čáry výbojky s dutou katodou velmi úzké a charakteristické pro stanovovaný analyt, je malá pravděpodobnost, že dojde k absorpci jiným prvkem. Příkladem spektrální interference může být překryv spektrálních čar železa ( $\lambda = 213,859 \text{ nm}$ ) a zinku ( $\lambda = 213,856 \text{ nm}$ ). Řešením je volba jiné atomární čáry analytu nebo zmenšení vstupní štěrbinu monochromátoru. [37]

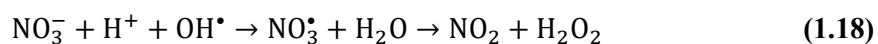
## 1.6.2 Nespektrální interference

Jelikož u techniky generování těkavých specií dochází k atomizaci pouze plynných produktů vlivem derivatizace vzorku a malého množství aerosolu, je vliv spektrálních interferencí velmi málo pravděpodobný. Velký vliv na stanovení touto technikou mají nespektrální interference. Ty se dále dělí na interference v kapalně a plynné fázi. K interferencím v kapalně fázi dochází během generování hydridů a během separace těkavých specií od kapalně matrice. Při oddělení těkavých specií od matrice dochází k interferencím vlivem změny rychlosti uvolnění hydridu anebo vlivem snížení účinnosti uvolnění těkavých specií z kapalně matrice. [42]

Vliv interferencí z matrice je možné potlačit zředěním vzorku, protože interferenty bývají obvykle ve značném nadbytku. Problém může nastat při nízkých koncentracích analytu ve vzorku, protože by po zředění již nemusel být detegovatelný. Interferenty z matrice mohou být prvky ze skupin VIII–IIB periodické soustavy, nebo kyseliny používané k rozkladu a uchování vzorků (např. kyselina dusičná). Tento typ interferentů ovlivňuje generování hydridu a účinnost uvolnění těkavých specií. Interferenty z matrice mohou být transportovány aerosolem do atomizátoru ve formě volných atomů kovů nebo těkavých specií. [42]

Odhad míry a mechanismu interference v plynné fázi lze odvozovat i z prací zabývajících se chemickým generováním hydridů, protože je předpokládán vznik stejné těkavé specie. V plynné fázi může docházet k interferencím s vygenerovanými těkavými speciemi ve formě aerosolu nebo těkavé specie interferentu. V plynné fázi rozlišujeme dva typy interferencí podle místa vzniku. Transportní interference představují ztráty analytu v kapilárách transportního vedení mezi generátorem a atomizátorem popřípadě opoždění signálu analytu. Při transportu těkavých specií do atomizátoru může ve specifických případech docházet ke vnášení vzniklých nanočástic do atomizátoru. Negativní efekt nanočástic spočívá v možnosti adsorpce těkavých specií na jejich povrch. Druhým typem interferencí vyskytující se v plynné fázi jsou atomizační interference. Nejčastěji je zdrojem těchto interferencí kompetice s jinými hydridy v atomizátoru. Např. mechanismus atomizace v křemenném atomizátoru vychází z kolizí molekul těkavých specií s  $H^{\bullet}$  radikálem a k atomizaci dochází rozpadem molekuly těkavé specie po této kolizi. [42] K atomizační interferenci tak dojde snížením dostupnosti  $H^{\bullet}$  těkavou specií interferentu.

Postulované mechanismy interferencí v kapalně fázi jsou např.: předčasné ukončení radikálových reakcí oxidačními činidly jako jsou dusičnany a dusitany a kompetitivní komplexace, která může vést k bočním reakcím a generování meziproductů s jinou reaktivitou. [17] Kyselina dusičná může vychytávat reduktivní radikály a hydratované elektrony např. způsoby popsány následujícími **Rov. (1.16)–(1.18)**. Rozpuštěný kyslík spolu s dusičnany, dusitany a chloridy jsou všeobecně známé jako zhášecí radikálových reakcí kvůli jejich afinitě k  $e_h^-$ ,  $H^{\bullet}$  a  $R^{\bullet}$  radikálu. [12]



Druhý typ interferencí vede k meziproduktům s jinou reaktivitou. Do této kategorie spadá i interferenční chování přechodných kovů, které mohou působit jako interferenty, nebo sensitizéry; rozhodující pro výsledný efekt jsou reakční podmínky (typ kyseliny, její koncentrace, vlnová délka ozařování).

## 1.7 Dosavadní poznatky

V naší laboratoři spektrometrických metod se zabýváme nejen stanovením celkového obsahu řady hydridotvorných prvků a prvků tvořících jiné těkavé specie, ale i speciální analýzou. Konkrétně byly v poslední době publikovány nebo jsou aktuálně vyvíjeny metody stanovení Se [43,44], Te [45,46], As [47], Hg [48], Cd [49], Sb, Zn [50]. Těkavé sloučeniny jsou generovány metodami založenými na chemickém, elektrochemickém nebo UV-fotochemickém generování těkavých sloučenin. Vygenerované těkavé sloučeniny jsou detekovány metodami AAS, atomové fluorescenční spektrometrie nebo ICP-MS.

## 2 CÍL PRÁCE

Cílem diplomové práce bylo provést rozsáhlejší interferenční studii pro optimalizovanou metodu UV-fotochemického generování těkavých specií Se s využitím suspenze nanokrystalického oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru. Dále bylo cílem využít sensitizéry, ionty zvyšující účinnost generování, za účelem vylepšení základních charakteristik analytické metody. Posledním cílem bylo stanovení celkové účinnosti generování těkavé specie Se za optimálních podmínek v přítomnosti sensitizérů.



### 3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Na přípravu roztoků a promývání aparatury byla použita deionizovaná voda o měrném odporu 18,2 MΩ cm, která byla produkována výrobníkem deionizované vody MilliQ<sub>PLUS</sub> (Millipore, USA). V **Tab. 3.1** jsou uvedeny použité chemikálie, plyny a certifikované referenční materiály.

**Tab. 3.1:** Seznam chemikálií, plynů a certifikovaných referenčních materiálů s danou čistotou/koncentrací a výrobcem

<b>Chemikálie</b>	<b>Čistota/koncentrace</b>	<b>Výrobce</b>
Dusičnan sodný	p.a.	Lachner, ČR
Chlorid sodný	> 95 %	Merck, Německo
Kyselina dusičná*	67–69 %	ANALYTIKA <sup>®</sup> , ČR
Kyselina dusičná <sup>†</sup>	65 %	Lachner, ČR
Kyselina fluorovodíková	38–40 %	ANALYTIKA <sup>®</sup> , ČR
Kyselina chlorovodíková	34–37 %	ANALYTIKA <sup>®</sup> , ČR
Kyselina mravenčí	98–99 %	Merck, Německo
Kyselina sírová	> 95 %	ANALYTIKA <sup>®</sup> , ČR
Mravenčan sodný	p.a.	Merck, Německo
Nanočástice stříbra (~ 41 ± 5 nm)	0,02 mg ml <sup>-1</sup>	Nanocomposix, USA
Octan kademnatý dihydrát	p.a.	Merck, Německo
Octan kobaltnatý tetrahydrát	p.a.	Lachner, ČR
Octan manganatý tetrahydrát	≥ 99 %	Sigma-Aldrich, USA
Octan měďnatý monohydrát	p.a.	Merck, Německo
Octan nikelnatý tetrahydrát	p.a.	Sigma-Aldrich, USA
Octan zinečnatý dihydrát	> 99 %	Sigma-Aldrich, USA
Oxid titaničitý nanokrystalický (~ 21 nm)	99,5 %	Sigma-Aldrich, USA
Selenan sodný dekahydrát	99,999 %	Sigma-Aldrich, USA
Seleničitan sodný pentahydrát	> 99 %	Sigma-Aldrich, USA
Síran sodný bezvodý	> 95 %	Lachner, ČR
Síran železnatý heptahydrát	≥ 99 %	Chemapol, ČR
<b>Plyny</b>	<b>Čistota</b>	<b>Výrobce</b>
Argon <sup>‡</sup>	99,998 %	Linde, ČR
Argon <sup>§</sup>	99,9990 %	SIAD, ČR
Vodík	99,90 %	Linde, ČR
<b>Certifikovaný referenční materiál</b>	<b>Koncentrace</b>	<b>Výrobce</b>
Cesium: Standard for AAS	1000 ± 4 mg dm <sup>-3</sup>	Sigma-Aldrich, USA
Paladium: ASTASOL <sup>®</sup> AN 8042C	100 ± 0,2 mg dm <sup>-3</sup>	ANALYTIKA <sup>®</sup> , ČR
Selen: ASTASOL <sup>®</sup> AN 9051(1N)	1000 ± 2 mg dm <sup>-3</sup>	ANALYTIKA <sup>®</sup> , ČR
Stříbro: ASTASOL <sup>®</sup> AN 90011N	1000 ± 2 mg dm <sup>-3</sup>	ANALYTIKA <sup>®</sup> , ČR

\* Kyselina dusičná s certifikovaným nízkým obsahem kovů, použita jako interferent

<sup>†</sup> Kyselina dusičná určená pro čištění aparatury fotochemického generování

<sup>‡</sup> Argon pro fotochemické generování

<sup>§</sup> Argon pro ionizaci v ICP-MS

## 3.1 Roztoky

### 3.1.1 Roztoky seleničitanu a selenanu sodného

K přípravě zásobního roztoku  $\text{Se}^{\text{IV}}$  a  $\text{Se}^{\text{VI}}$  o koncentraci  $1000 \text{ mg dm}^{-3}$  bylo na analytických vahách naváženo požadované množství pentahydrátu seleničitanu sodného, respektive dekahydrátu selenanu sodného. Navážka uvedená **Tab. 3.2** v byla kvantitativně převedena do 100ml odměrné baňky a rozpuštěna v deionizované vodě. Zásobní roztoky byly důkladně promíchány a uchovány v lednici. Koncentrace zásobních roztoků  $\text{Se}^{\text{IV}}$  a  $\text{Se}^{\text{VI}}$  byla ověřena na ICP-MS.

**Tab. 3.2:** Navážené množství pentahydrátu seleničitanu sodného a dekahydrátu selenanu sodného

Specie	Navážka / g
$\text{Se}^{\text{IV}}$	0,33365
$\text{Se}^{\text{VI}}$	0,46703

### 3.1.2 Suspenze nanokrystalického oxidu titaničitého

K přípravě zásobní 1,0% suspenze nano- $\text{TiO}_2$  (w/v) bylo na analytických vahách naváženo 0,50 g nano- $\text{TiO}_2$ , které bylo kvantitativně převedeno do 50ml plastové centrifugační zkumavky. Po jejím doplnění na požadovaný objem deionizovanou vodou byla suspenze řádně promíchána. Pro měření UV-PVG bylo do plastové láhve připraveno 250 ml 0,02% suspenze nano- $\text{TiO}_2$  v prostředí 3M kyseliny mravenčí. Rovnoměrné distribuce částic  $\text{TiO}_2$  v 3M kyselině mravenčí v průběhu měření bylo dosahováno intenzivním mícháním magnetickým míchadlem.

### 3.1.3 Zásobní roztoky interferentů kovů

K přípravě zásobního roztoku interferentu kovu bylo naváženo vypočítané množství hydrátu octanu kademnatého, kobaltnatého, manganatého, měďnatého, nikelnatého a zinečnatého a také síranu železnatého. Navážky uvedené v **Tab. 3.3** byly kvantitativně převedeny do 50ml odměrných baněk. Po rozpuštění byly odměrné baňky doplněny deionizovanou vodou po rysku, řádně promíchány, víčka utěsněna parafilmem a odměrné baňky byly uchovány v lednici.

Jelikož došlo u roztoku železnatých iontů po několika hodinách k jeho vysrážení, byl zvolen jiný postup přípravy. Navážka síranu železnatého byla rozpuštěna v kyselině octové odpovídající octanovým iontům v roztocích ostatních kovů ( $0,07 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Při tomto způsobu přípravy k vysrážení železa ze zásobního roztoku nedošlo. Roztok byl použit k měření v den jeho přípravy.

Pro měření byly 50ml odměrných baněk připraveny roztoky v 3M kyselině mravenčí obsahující  $75 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$   $\text{Se}^{\text{IV}}$  nebo  $\text{Se}^{\text{VI}}$  a požadované množství potenciálního interferentu kovu. Připravené roztoky byly řádně promíchány.

**Tab. 3.3:** Navážky interferentů kovů použité k přípravě jejich zásobních roztoků

<b>Interferent</b>	<b>Navážka / g</b>
Cd <sup>2+</sup>	0,57827
Co <sup>2+</sup>	0,70310
Cu <sup>2+</sup>	0,54931
Fe <sup>2+</sup>	0,91494
Mn <sup>2+</sup>	0,70784
Ni <sup>2+</sup>	0,70424
Zn <sup>2+</sup>	0,59955

Roztoky stříbrných iontů byly připraveny pipetováním požadovaného množství certifikovaného referenčního materiálu, jehož matricí byla 2% kyselina dusičná. Roztoky pro stanovení vlivu nanočástic stříbra byly připraveny až těsně před měřením. Zásobní roztok s nanočásticemi stříbra v prostředí citrátového pufru o pH = 7,9 byl po dobu 2 minut sonikován v ultrazvuku. Pro měření byly 25ml odměrných baněk připraveny roztoky v 3M kyselině mravenčí obsahující 75 μg dm<sup>-3</sup> Se<sup>IV</sup> nebo Se<sup>VI</sup> a požadované množství disperze nanočástic stříbra. Připravené roztoky byly intenzivně promíchány a ihned změřeny.

### 3.1.4 Zásobní roztoky interferentů kyselin a solí

K přípravě zásobních roztoků interferentů solí o koncentraci aniontu 1 mol dm<sup>-3</sup>, respektive 2 mol dm<sup>-3</sup> bylo naváženo vypočítané množství příslušné soli: dusičnanu sodného, chloridu sodného a síranu sodného. Navážky solí uvedené v **Tab. 3.4**, respektive pipetované objemy kyselin uvedené v **Tab. 3.5** byly kvantitativně převedeny/pipetovány do 50ml, popřípadě 100ml odměrných baněk, pro přípravu požadované koncentrace zásobního roztoku potenciálního interferentu. Odměrné baňky byly doplněny deionizovanou vodou po rysku a řádně promíchány.

**Tab. 3.4:** Navážky sodných solí uvedených aniontů použitých k přípravě zásobních roztoků o dané koncentraci a objemu.

<b>Interferent</b>	<b>Navážka / g</b>	<b>c / mol dm<sup>-3</sup></b>	<b>V / ml</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,8284	1	50
Cl <sup>-</sup>	19,2709	2	100
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	42,0133	2	100

**Tab. 3.5:** Pipetované objemy kyselin použité k přípravě zásobních roztoků o uvedené koncentraci a objemu

<b>Interferent</b>	<b>Pipetováno / ml</b>	<b>c / mol dm<sup>-3</sup></b>	<b>V / ml</b>
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	3,35	0,5	100
Cl <sup>-</sup>	4,54	1	50
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	2,83	1	50

## 3.2 Přístroje a metody

### 3.2.1 Soupis přístrojů a laboratorního vybavení

#### Přístroje

- Atomový absorpční spektrometr s vysokým rozlišením a zdrojem spojitého záření ContrAA (Analytik Jena, Německo)
- Hmotnostní spektrometr s indukčně vázaným plazmatem Agilent 7900 (Agilent, USA)
- UV/VIS spektrometr Specord 210 (Analytik Jena, Německo)

#### Aparatura UV-fotochemického generování

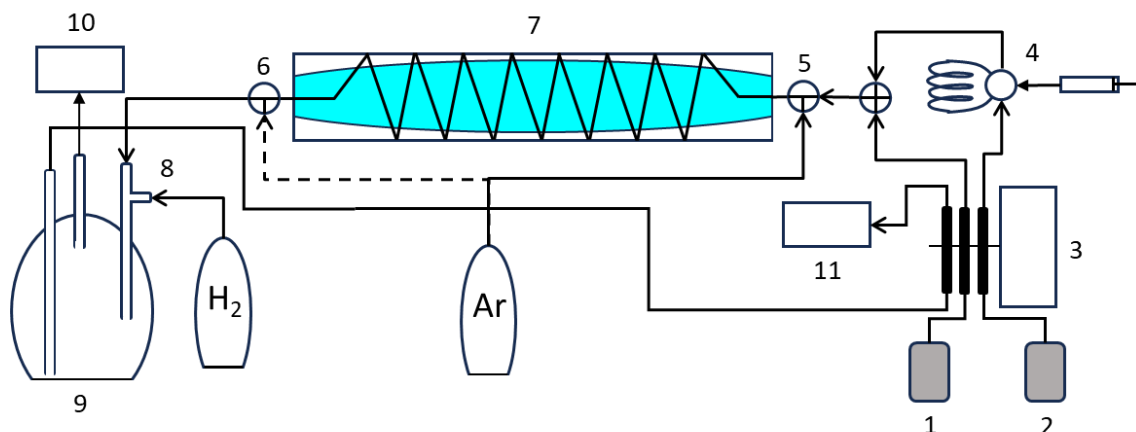
- Nízkotlaká rtuťová výbojka – výkon 20 W, délka 610 mm, o.d. 35 mm (Ushio, Japonsko); délka obmotané teflonové kapiláry 3500 mm, i.d. 0,8 mm, objem fotoreaktoru 1,76 ml)
- Nízkotlaká rtuťová výbojka (pouze pro stanovení stability těžkých specií) – výkon 6 W, délka 150 mm, o.d. = 16 mm (Krüss, Německo); délka obmotané teflonové kapiláry 5350 mm, i.d. = 0,8 mm, objem fotoreaktoru 2,69 ml)
- Teflonová kapilára – i.d. = 0,8 mm (Sigma-Aldrich, USA)
- Separátor fází – rozměry jsou uvedeny na **Obr. 3.2\_A** na straně 30
- Křemenný atomizátor – rozměry jsou uvedeny na **Obr. 3.2\_B** na straně 30
- Peristaltická pumpa – MasterFlex L/S, 8 válcová (Cole-Parmer, USA)
- Peristaltická pumpa (pouze pro stanovení účinnosti) – Reglo Digital, 12-válcová (Cole-Parmer, USA)
- Průtokoměr pro argon – mass flow controller 0–500 ml min<sup>-1</sup> (Cole-Parmer, USA)
- Průtokoměr pro vodík – mass flow controller 0–100 ml min<sup>-1</sup> (Cole-Parmer, USA)
- Magnetická míchačka – Ultra-Thin Magnetic Stirrer (Fisher Scientific, USA)
- Šesticestný ventil – (IDEX, USA)
- Šesticestný ventil (pouze při stanovení účinnosti) – (IDEX, USA)
- Tygonové hadičky – i.d. = 0,89 a 1,02 mm (Ismatec, Švýcarsko)

#### Laboratorní vybavení

- Výrobník deionizované vody – MilliQ<sub>PLUS</sub> (Millipore, USA)
- Ultrazvuková lázeň – Elmasonic E30H (Elma, Německo)
- Analytické váhy Sartorius RC 210 D (Sartorius AG, Německo)
- Předvážky – XP-300 (Denver Instrument, USA)
- Stolní pH-metr – Adwa AD1000 (Adwa Instruments, Maďarsko)

### 3.2.2 Aparatura pro UV-fotochemické generování

Během měření byla používána aparatura v uspořádání FIA pro UV-PVG selenu v prostředí kyseliny mravenčí za účasti fotokatalyzátoru nano-TiO<sub>2</sub> ve formě suspenze. Schéma aparatury pro fotochemické generování bylo vytvořeno v programu Microsoft PowerPoint a je znázorněno na **Obr. 3.1**.



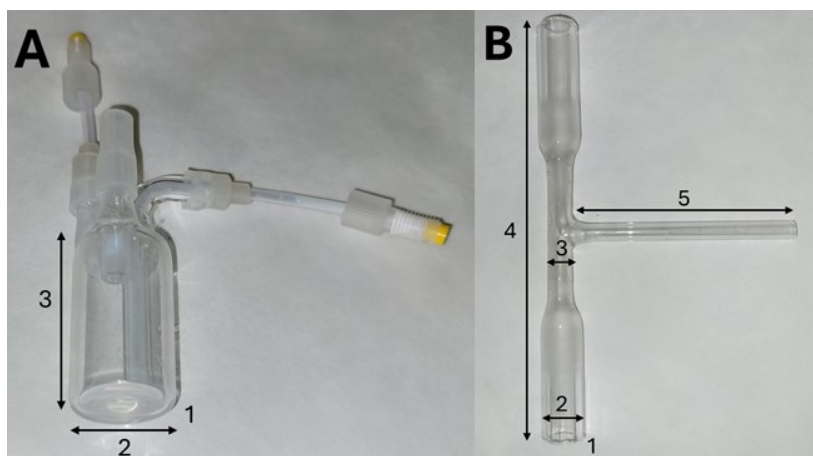
**Obr. 3.1:** Schéma aparatury pro UV-PVG v režimu FIA:

1 – suspenze fotokatalyzátoru 0,02% nano-TiO<sub>2</sub> míchaná na magnetické míchačce; 2 – roztok 3M kyseliny mravenčí; 3 – peristaltická pumpa; 4 – dávkování vzorku do šesti-cestného ventilu; 5 – vstup nosného plynu argonu před foto-reaktor; 6 – alternativní vstup nosného plynu argonu za foto-reaktor; 7 – foto-reaktor (nízkotlaká rtuťová výbojka); 8 – přívod atomizačního plynu vodíku; 9 – separátor fází; 10 – detektor (HR-CS-AAS s externě vyhřívaným křemenným atomizátorem nebo ICP-MS); 11 – odpad

Peristaltickou pumpou byl tygonovými čerpacími hadičkami nasáván roztok kyseliny mravenčí (i.d. = 1,02 mm) a suspenze fotokatalyzátoru (i.d.= 0,89 mm), která byla míchaná na magnetické míchačce. K dávkování vzorku byl použit šesti-cestný ventil s dávkovací smyčkou o objemu 226  $\mu$ l. Pomocí průtokoměru byl regulován průtok nosného plynu argonu, který byl připojen před, nebo alternativně za fotoreaktor. Fotoreaktor byl tvořen nízkotlakou rtuťovou výbojkou, kolem které byla natěsno obmotána teflonová kapilára (i.d. = 0,8 mm). Vygenerované plynné specie selenu byly od matrice odděleny v separátoru fází, který byl externě chlazen v ledové lázni, za účelem snížení výparu kyseliny. Za separátor fází byl přiváděn vodík, jehož průtok byl regulován pomocí průtokoměru. K ověření průtoku plynů (argonu i vodíku) průtokoměrem byl použit jednoduchý v laboratoři sestavený průtokoměr založený na rychlosti postupu filmu mýdlové vody unášené proudem argonu/vodíku mezi dvěma ryskami byrety.

V externě vyhřívaném křemenném atomizátoru byly atomizovány těkavé sloučeniny Se a atomy Se byly detegovány HR-CS-AAS při rezonanční atomové čáře Se 196,089 nm. Většina měření byla provedena s detekcí HR-CS-AAS, pouze při stanovení celkové účinnosti generování těkavých sloučenin selenu bylo k atomizaci a detekci použito ICP-MS (viz **kap. 3.2.11**). Při použití ICP-MS detekce nebyl do separátoru přidáván vodík, který by snižoval stabilitu plazmatu. Průtok nosného plynu Ar byl s ICP-MS detekcí navýšen ze 70 ml min<sup>-1</sup> na 75 ml min<sup>-1</sup>, čímž byl zachován celkový průtok plynu.

Kapalná fáze byla ze separátoru fází odčerpávána do sběrné nádoby stejnou peristaltickou pumpou, která sloužila pro čerpání nosného toku opačným směrem. Jednotlivé části aparatury byly propojeny teflonovými kapilárami s využitím krátkých spojek z tygonových hadiček.



**Obr. 3.2:** Panel A: Rozměry použitého separátoru fází: (1) tloušťka stěny z borosilikátového skla – 1 mm; (2) šířka – 22 mm; (3) výška – 40 mm. Panel B: Rozměry křemenného atomizátoru: (1) tloušťka křemenné stěny – 1 mm; (2) vnitřní průměr okrajových částí – 10 mm; (3) vnitřní průměr v oblasti atomizace – 5 mm; (4) délka optického ramena – 140 mm; (5) délka přívodního ramena – 70 mm.

Podle potřeby byl křemenný atomizátor čištěn v lázni koncentrované kyseliny dusičné po dobu 15 minut. Následně byly obě poloviny optického ramena křemenného atomizátoru promývány koncentrovanou kyselinou fluorovodíkovou po dobu 5 minut. Poté byl atomizátor vložen na 10 minut zpět do lázně s koncentrovanou kyselinou dusičnou. Nakonec byl křemenný atomizátor důkladně omyt deionizovanou vodou a nechal se sušit na vzduchu do druhého dne. Dle potřeby byla čištěna i aparatura fotochemického generování od nasorbovaných interferentů promýváním roztokem 5%, popřípadě koncentrované kyseliny dusičné se zapnutou UV-výbojkou.

Po sestavení aparatury pro fotochemické generování byla ověřena její plynotěsnost a byl vycentrován křemenný atomizátor do optické roviny spektrometru. Plynotěsnost byla ověřována také při změně přívodu argonu do aparatury. Po vyčištění aparatury nebo křemenného atomizátoru bylo nutné ustálit podmínky fotochemického generování opakovaným měřením roztoku selenu v prostředí kyseliny mravenčí do ustálení odezvy detektoru.

### 3.2.3 Detekce atomovou absorpční spektrometrií

K detekci těkavých specií selenu byl z velké části používán HR-CS-AAS. Těkavé specie selenu byly detegovány při atomové čáře selenu. Zvolen byl součet absorbance ze tří pixelů s centrálním pixelem odpovídajícím 196,089 nm. Výstupem měření byla odezva ve tvaru píku. Získaný pík byl integrován v integračním algoritmu naprogramovaném za tímto účelem (viz **kap.3.2.5**). Výstupní odezvou je tedy „peak volume selected absorbance“ [51], v diplomové práci dále označovanou jako plocha píku. Měření probíhala za podmínek uvedených v **Tab. 3.6**, které byly převzaty z diplomové práce Natálie Remperové [52]. Převzaté podmínky byly ověřeny a změněn byl pouze průtok nosného plynu argonu z 50 ml min<sup>-1</sup> na 70 ml min<sup>-1</sup>. Důvodem této změny byl i přes mírně sníženou odezvu lepší tvar získaného píku. S rostoucí

koncentrací roztoků musela být prodlužována doba měření a snižována frekvence sběru dat. Doba měření byla vždy volena tak, aby bylo dosaženo návratu signálu na základní linii.

**Tab. 3.6:** Podmínky fotochemického generování

<b>Parametr</b>	<b>Optimální hodnota</b>
$F_r(\text{Ar}) / \text{ml min}^{-1}$	70
$F_r(\text{H}_2) / \text{ml min}^{-1}$	5
$T_{\text{at.}} / ^\circ\text{C}$	950
$\tau_{\text{oz.}} / \text{s}$	1,4
$F_r(3\text{M HCOOH}) / \text{ml min}^{-1}$	0,9
$F_r(0,02\% \text{ nano-TiO}_2) / \text{ml min}^{-1}$	0,7
$F_{r, \text{celk. (nosný tok)}} / \text{ml min}^{-1}$	1,6
$V_{\text{vzorek}} / \mu\text{l}$	226
$\lambda_{\text{ozářování}} / \text{nm}$	253,7; 365,0

### 3.2.4 Kalibrace

Do 50ml odměrných baněk byly připraveny kalibrační roztoky  $\text{Se}^{\text{IV}}$  a  $\text{Se}^{\text{VI}}$  v prostředí 3M kyseliny mravenčí. V **Tab. 3.7** je uvedena koncentrace kalibračních roztoků selenu pro obě uspořádání zavedení argonu do aparatury fotochemického generování.

**Tab. 3.7:** Koncentrace kalibračních roztoků Se v 3M kyselině mravenčí pro stanovení kalibračních závislostí.

<b>c(Se) / <math>\mu\text{g dm}^{-3}</math></b>	
<b>Argon před fotoreaktorem</b>	<b>Argon za fotoreaktorem</b>
0	0
10	100
25	250
50	500
100	1000
250	2500
500	5000
750	7500
1000	10000

Pro stanovení LOD, limitu stanovitelnosti (LOQ) a opakovatelnosti, byla do 50ml odměrných baněk připravena druhá kalibrační řada o nízkých koncentracích selenu a do 100ml odměrné baňky roztok pro stanovení opakovatelnosti. V **Tab. 3.8** je uvedena koncentrace kalibračních roztoků selenu v prostředí 3M kyseliny mravenčí.

**Tab. 3.8:** Koncentrace kalibračních roztoků Se v 3M kyselině mravenčí pro stanovení LOD, LOQ a opakovatelnosti.

$c(\text{Se}) / \mu\text{g dm}^{-3}$	
Argon před fotoreaktorem	Argon za fotoreaktorem
0	0
10	100
20	250
30	500
40	1000
50	2500
<b>Opakovatelnost</b>	<b>Opakovatelnost</b>
400	4000

### 3.2.5 Vyhodnocení dat a jejich statistické zpracování

Plocha píku byla získána jeho integrací pomocí vyhodnocovacího algoritmu vytvořeném pomocí programu Python. Všechny experimenty byly měřeny alespoň jako triplikáty s ohledem na statistické vyhodnocení. Odhady střední hodnoty ploch píků ve výsledkové části jsou při malém počtu opakovaných měření ( $n \leq 7$ ) uváděny jako medián. Při vyšším počtu opakovaných měření ( $n > 7$ ) jsou plochy píků uváděny jako aritmetický průměr.

Pro odhad variability dat byla počítána směrodatná odchylka  $\sigma$ . Pokud byl počet opakovaných měření  $n \leq 7$ , byla  $\sigma$  počítána z rozpětí dat  $R$  dle vzorce (3.1)

$$\sigma = k_n \times R = k_n \times (x_{\max} - x_{\min}), \quad (3.1)$$

kde  $k_n$  je tabelovaná hodnota pro daný počet opakování. Pro experimenty, kde byl počet opakování  $n > 7$ , byla  $\sigma$  počítána dle vzorce (3.2)

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (3.2)$$

Opakovatelnost byla stanovena (Rov. (3.3)) z deseti opakovaných měření, za shodných podmínek, v krátkém časovém intervalu, stejným operátorem na stejném místě i přístroji. Koncentrace měřeného roztoku byla zvolena přibližně uprostřed lineárního dynamického rozsahu kalibrace.

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{\bar{x}} \times 100, \quad (3.3)$$

Další ze základních charakteristik je LOD. Jedná se o nejnižší množství analytu, jehož detekce je relevantní a je možné jej odlišit od šumu základní linie. Lze jej vypočítat jako podíl trojnásobku  $\sigma$  a směrnice kalibrační závislosti  $a$  dle Rov. (3.4).

$$\text{LOD} = \frac{(3 \times \sigma)}{a}, \quad (3.4)$$



Mezi charakteristiky metody patří také LOQ. Ten představuje nejnížší množství analytu, které je možné danou metodou spolehlivě stanovit. Je možné jej vypočítat dle **Rov. (3.5)**.

$$\text{LOQ} = \frac{(10 \times \sigma)}{a} \quad (3.5)$$

### 3.2.6 Stanovení fotostability plyných produktů generování

Byl proveden experiment testující, zda a do jaké míry je vzniklá těkavá specíe degradována UV-zářením. U aparatury (schéma viz **Obr. 3.1** na straně 29) byly provedeny následující úpravy. Nově byla mezi separátor fází a křemenný atomizátor připojena druhá nízkotlaká rtuťová výbojka. Plyné produkty proudící kapilárou byly ozařovány vlnovými délkami 253,7 a 365,0 nm po dobu 2,15 s. Experiment probíhal za shodných podmínek generování, jako u předchozích experimentů (viz **Tab. 3.6** na straně 31). Použité koncentrace selenu jsou uvedeny v **Tab. 3.9**. Každý roztok byl změřen jako triplikát nejprve s vypnutou a poté se zapnutou druhou UV-výbojkou. Experiment byl vyhodnocen jako poměr ploch píků při zapnuté ku vypnuté druhé UV-výbojce.

**Tab. 3.9:** Koncentrace Se zvolené pro stanovení fotostability plyných produktů

$c(\text{Se}) / \mu\text{g dm}^{-3}$	
Argon před fotoreaktorem	Argon za fotoreaktorem
50	800
400	2000
800	/

### 3.2.7 Interferenční studie

Do 50 ml odměrných baněk byly připraveny roztoky v 3M kyselině mravenčí obsahující  $75 \mu\text{g dm}^{-3}$   $\text{Se}^{\text{IV}}$  nebo  $\text{Se}^{\text{VI}}$  a požadované množství potenciálního interferentu kovu (viz **Tab. 3.10**), anorganické kyseliny nebo soli (viz **Tab. 3.11**). Připravené roztoky byly řádně promíchány. Interferenční studie byla provedena pouze s argonem přiváděným před fotoreaktor za podmínek fotochemického generování uvedených v **Tab. 3.6** na straně 31, protože bylo nejdříve ověřeno, že toto uspořádání poskytuje lepší základní charakteristiky a vyšší účinnost generování. U roztoků s potenciálním interferentem ve formě aniontu anorganické kyseliny, nebo její soli bylo změřeno pH.

**Tab. 3.10:** Koncentrace potenciálních interferentů kovů v roztocích spolu se Se o koncentraci  $75 \mu\text{g dm}^{-3}$  v prostředí 3M kyseliny mravenčí. Kontrolu představuje roztok bez interferentu změřený na konci měření.

<b>Argon před fotoreaktorem</b>									
<b>c(interferentu kovu) / <math>\mu\text{g dm}^{-3}</math></b>									
<b>c(Se/kov)</b>	<b>Cu<sup>2+</sup></b>	<b>Co<sup>2+</sup></b>	<b>Ni<sup>2+</sup></b>	<b>Cd<sup>2+</sup></b>	<b>Fe<sup>2+</sup></b>	<b>Mn<sup>2+</sup></b>	<b>Zn<sup>2+</sup></b>	<b>Ag<sup>+</sup></b>	<b>Ag NPs</b>
75:0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15:1	5	5	5	5	5	5	5	5	5
1:1	75	75	75	75	75	75	75	75	75
1:2	150	150	150	150	150	150	150	150	150
1:5	375	375	375	375	375	375	375	375	375
1:10	750	750	750	750	750	750	750	750	750
1:20	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500	1500
1:30	2250	2250	/	/	/	/	/	/	/
1:50	/	3750	3750	3750	3750	3750	3750	3750	/
1:75	/	5625	/	/	/	/	/	/	/
1:100	/	7500	7500	7500	7500	7500	7500	/	/
1:250	/	/	/	18750	/	/	/	/	/
1:500	/	37500	37500	37500	37500	37500	37500	/	/
1:750	/	/	/	/	/	/	/	/	/
1:1000	/	75000	75000	75000	75000	75000	75000	/	/
Kontrola	Ne	Ne	Ne	Ano	Ano	Ano	Ano	Ano	Ano

**Tab. 3.11:** Koncentrace potenciálních interferentů aniontů anorganické kyseliny a její soli v roztocích spolu se Se o koncentraci  $75 \mu\text{g dm}^{-3}$  v prostředí 3M kyseliny mravenčí. Kontrolu představuje roztok bez interferentu změřený po všech roztocích s interferentem.

<b>Argon před fotoreaktorem</b>						
<b>c(interferentu anorganické kyseliny/soli) / <math>\text{mol dm}^{-3}</math></b>						
<b>NO<sub>3</sub><sup>-</sup></b>		<b>Cl<sup>-</sup></b>		<b>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></b>		
<b>HNO<sub>3</sub></b>	<b>NaNO<sub>3</sub></b>	<b>HCl</b>	<b>NaCl</b>	<b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	<b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	
0	0	0	0	0	0	
0,1	0,1	1	1	1	1	
1	1	5	5	5	5	
5	5	10	10	10	10	
10	10	/	/	/	/	
25	25	50	50	50	50	
50	50	100	100	100	100	
100	100	250	250	/	/	
/	/	500	500	500	500	
/	/	1000	1000	1000	1000	
Kontrola	Ano	Ano	Ano	Ano	Ano	

Při studování vlivu pH na UV-PVG selenu probíhal experiment podobně. Níže jsou popsány odlišnosti od výše popsaných experimentů interferenční studie. Místo odměrných baněk byly pro roztoky selenu a suspenze fotokatalyzátoru použity 50ml centrifugační zkumavky. Experiment byl měřen v obou způsobech zavedení argonu do fotoreaktoru. Byla zvolena taková koncentrace selenu, aby bylo dosaženo přibližně stejné odezvy ( $150 \mu\text{g dm}^{-3}$  pro argon před a  $6000 \mu\text{g dm}^{-3}$  pro argon za fotoreaktor). Do všech roztoků (kyselina mravenčí, fotokatalyzátor i roztok selenu)

byla dle **Tab. 3.12** pipetována rostoucí koncentrace mravenčanu sodného. Aby byla, pokud možno, zachována konstantní koncentrace nedisociované kyseliny mravenčí ve všech roztocích, bylo pH upravováno místo hydroxidu sodného mravenčanem sodným. U roztoků kyseliny mravenčí a roztoku selenu bylo před měřením změřeno pH. Výsledná hodnota pH pro jednu sadu kalibračních roztoků byla vypočtena jako medián těchto hodnot. Přítomnost selenu v roztoku kyseliny mravenčí pH neovlivní.

**Tab. 3.12:** Koncentrace mravenčanu sodného v roztocích Se, kyseliny mravenčí a suspenzi fotokatalyzátoru u stanovení vlivu pH

$c(\text{HCOONa}) / \text{mol dm}^{-3}$	pH
0	1,47
0,25	2,34
0,5	2,62
1	2,96
2	3,36
3	3,61

Experimenty celé interferenční studie byly vyhodnoceny jako poměr plochy píků roztoku s interferentem/mravenčanem sodným ku roztoku bez něj. Roztok bez interferentu byl měřen před roztoky s interferentem. Pro většinu interferentů byl změřen také kontrolní vzorek bez interferentu po nejvyšší koncentraci interferentu, jehož účelem bylo prokázat nebo vyloučit trvalou změnu účinnosti UV-PVG způsobenou interferentem (paměťový efekt). Součástí interferenční studie kovů bylo také hledání možných modifikátorů (sensitizerů) zvyšujících účinnost generování.

### 3.2.8 Stanovení optimální koncentrace modifikátorů

Byly připraveny dvě řady roztoků v kyselině mravenčí a Se o koncentraci  $75 \mu\text{g dm}^{-3}$  s proměnlivým obsahem studovaných modifikátorů, tedy  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  iontů. Koncentrace byly zvoleny na základě výsledků interferenční studie kovů popsanych v **kap. 4.6.1**.

Do roztoků první kalibrační řady byly pipetovány  $\text{Co}^{2+}$  ionty shodně o koncentraci  $750 \mu\text{g dm}^{-3}$  a rostoucí koncentrace  $\text{Ni}^{2+}$  iontů dle **Tab. 3.13**. Po změření a vyhodnocení této kalibrace byla stejným způsobem připravena druhá kalibrační řada. Tentokrát byla konstantní koncentrací  $\text{Ni}^{2+}$  iontů a rostoucí koncentrace  $\text{Co}^{2+}$  iontů. Na základě výsledků z první kalibrační řady byla zvolena koncentrace  $\text{Ni}^{2+}$  iontů poskytující maximální odezvu, tedy  $375 \mu\text{g dm}^{-3}$ .

**Tab. 3.13:** Koncentrace modifikátorů  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  použitých k přípravě dvou řad kalibračních roztoků Se o koncentraci  $75 \mu\text{g dm}^{-3}$  v prostředí kyseliny mravenčí ke stanovení jejich optimální koncentrace. Levá část tabulky byla měřena s konstantní koncentrací  $\text{Co}^{2+}$  a rostoucí koncentrace  $\text{Ni}^{2+}$ . Pravá část tabulky byla měřena s konstantní koncentrací  $\text{Ni}^{2+}$  a rostoucí koncentrace  $\text{Co}^{2+}$ . Kontroly představují kalibrační roztok bez přidavku modifikátoru.

<b>Argon před fotoreaktorem</b>			
$c(\text{Co}^{2+}) = 750 \mu\text{g dm}^{-3}$		$c(\text{Ni}^{2+}) = 375 \mu\text{g dm}^{-3}$	
$c(\text{Se}/\text{Ni}^{2+})$	$c(\text{Ni}^{2+}) / \mu\text{g dm}^{-3}$	$c(\text{Se}/\text{Co}^{2+})$	$c(\text{Co}^{2+}) / \mu\text{g dm}^{-3}$
75:0	0	75:0	0
15:1	5	15:1	5
1:1	75	1:1	75
1:2	150	1:2	150
1:5	375	1:5	375
1:10	750	1:10	750
1:50	3750	1:50	3750
1:100	7500	1:100	7500
Kontrola	0	Kontrola	0

### 3.2.9 Kalibrace s modifikátory

Do 50ml odměrných baněk byly připraveny kalibrační roztoky v 3M kyselině mravenčí obsahující rostoucí koncentraci Se (0; 25; 50; 100; 250; 500; 750 a  $1000 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) a zvolené koncentrace modifikátorů ( $375 \mu\text{g dm}^{-3} \text{Co}^{2+}$  a  $188 \mu\text{g dm}^{-3} \text{Ni}^{2+}$ ). Připravené roztoky byly řádně promíchány. Při přípravě roztoků však vznikla chyba, kvůli které obsahovaly všechny kalibrační roztoky poloviční koncentrace obou modifikátorů (uvedené v textu výše) oproti vybraným koncentracím na základě výsledků v **kap. 4.7.1**.

Pro stanovení LOD, LOQ a opakovatelnosti metody, byla připravena druhá sada kalibračních roztoků. Do 50ml odměrných baněk byly připraveny roztoky v 3M kyselině mravenčí obsahující Se o koncentraci (0; 5; 10; 20; 30; 40 a  $50 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) a roztok pro stanovení opakovatelnosti o koncentraci Se ( $250 \mu\text{g dm}^{-3}$ ). Všechny roztoky opět obsahovaly modifikátory ve formě  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  iontů o koncentraci  $375$  a  $188 \mu\text{g dm}^{-3}$ .

### 3.2.10 Měření absorpčních spekter kovových interferentů

Pomocí molekulového absorpčního spektrometru byla proměřena absorpční spektra v oblasti 200–800 nm nejen zásobních roztoků všech kovových interferentů, ale i roztoků pro fotochemické generování poskytujících u daného kovového interferentu maximální odezvu.

### 3.2.11 Stanovení celkové účinnosti generování s modifikátory

Stanovení účinnosti je založené na porovnání směrnice zmlžování a generování za shodných podmínek. Je tedy nutné do ICP-MS současně zavádět zmlžovanou kapalinu a produkty vycházející z generátoru těkavých specií spolu s nosným plynem. Jedním systémem pro zavádění vzorku je přiváděn slepý vzorek a druhým analyt. Do kanálu zmlžování vzorku do ICP-MS byl doplněn druhý šesticestný ventil, aby bylo možné zmlžovat zónu vzorku o definovaném objemu. Použita byla stejná dávkovací smyčka jako při generování, tedy o objemu  $226 \mu\text{l}$ . Výstup

ze separátoru fázi byl spojen s ICP-MS v místě vstupu ředícího plynu do ICP-MS, tedy až za mlžnou komorou. Při detekci těkavé specie současně probíhalo zmlžování roztoku 2% kyseliny dusičné. Při měření v režimu zmlžování probíhalo současně fotochemické generování z nosného toku kyseliny mravenčí za účasti fotokatalyzátoru.

Pro fotochemické generování byly připraveny kalibrační roztoky  $\text{Se}^{\text{IV}}$  a  $\text{Se}^{\text{VI}}$  s modifikátory  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  o koncentraci 375 respektive 188  $\mu\text{g dm}^{-3}$  v 3M kyselině mravenčí. Kromě Se roztoky obsahovaly také  $\text{Cs}^+$  ionty, které tvoří těkavé specie a tedy v experimentu reprezentují frakci analytu, která se do detektoru dostane ve formě aerosolu.

Roztoky pro zmlžování byly připraveny ze seleničitanu v 2% kyseliny dusičné. Koncentrace Se a Cs byly zvoleny podle očekávané citlivosti prvku při zmlžování. Jejich koncentrace v kalibračních roztocích pro fotochemické generování i zmlžování jsou uvedeny v **Tab. 3.14**.

**Tab. 3.14:** Koncentrace Se a Cs v kalibračních roztocích pro fotochemické generování a zmlžování pro stanovení celkové účinnosti UV-PVG selenu s modifikátory na ICP-MS. Modifikátory:  $\text{Co}^{2+}$  o koncentraci 375  $\mu\text{g dm}^{-3}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  o koncentraci 188  $\mu\text{g dm}^{-3}$

Fotochemické generování		Zmlžování	
c(Se) / $\mu\text{g dm}^{-3}$	c(Cs) / $\text{mg dm}^{-3}$	c(Se) / $\mu\text{g dm}^{-3}$	c(Cs) / $\mu\text{g dm}^{-3}$
0	0	0	0
50	1	50	1
100	2	75	2
150	3	100	3
300	4	150	4

Před samotným měřením bylo nutné na základě odezvy zmlžované směsi prvků provést ladění přístroje (optimální pozice plazmové hlavice, napětí na iontových čočkách a ověření rozlišení, citlivosti přístroje a nízkého zastoupení nežádoucích dvojnásobně nabitých iontů a oxidů). Poté byla připojena aparatura pro generování a bylo provedeno jemné doladění iontových čoček při zavádění produktů z generování do plazmatu.

Experiment byl měřen v módu bez kolizního plynu za podmínek uvedených v **Tab. 3.15**. Během celého měření byl současně zmlžován také roztok interního standardu. Tím byl roztok Pd o koncentraci 5  $\mu\text{g dm}^{-3}$  v 2% kyselině dusičné. Během měření byly detegovány atomy analytu ( $^{78}\text{Se}$ ), interního standardu ( $^{105}\text{Pd}$ ), a cesných iontů ( $^{133}\text{Cs}$ ). Plochy píků Se a Cs a průměrná odezva Pd byly vyhodnoceny pomocí integračního algoritmu v programu Microsoft Excel. Experiment byl vyhodnocen jako poměr plochy píku  $^{78}\text{Se}$  a průměrné konstantní odezvy interního standardu  $^{105}\text{Pd}$ . Plochy píků byly statisticky zpracovány a byly sestaveny kalibrační závislosti pro obě specie Se jak pro fotochemické generování, tak pro zmlžování vzorku. Stejným způsobem bylo vyhodnoceno i Cs. Frakce Cs transportovaná do plazmatu při generování odpovídá transportu aerosolu z reaktoru/separátoru fázi do plazmatu; reprezentuje příspěvek Se transportovaného ve formě aerosolu nikoliv těkavé specie.

**Tab. 3.15:** Parametry ICP-MS nastavené při měření celkové účinnosti UV-PVG selenu

Parametr	Hodnota
Výkon radiofrekvenčního generátoru / W	1550
$F_r$ (zmlžovacího plynu Ar) / $\text{dm}^{-3} \text{min}^{-1}$	1,15
$F_r$ (středního plazmového plynu Ar) / $\text{dm}^{-3} \text{min}^{-1}$	0,9
$F_r$ (vnějšího plazmového plynu Ar) / $\text{dm}^{-3} \text{min}^{-1}$	15
$T$ (mlžné komory) / °C	2
$F_r$ (interního standardu) / $\text{ml min}^{-1}$	0,073
$F_r$ (zmlžovaného vzorku) / $\text{ml min}^{-1}$	0,307
$\tau$ (integrace) / s	0,1
Hloubka vzorkování <sup>a</sup> / mm	8

<sup>a</sup> – vzdálenost mezi ústím plazmové hlavice a vzorkovacím kuželem

Celková účinnost UV-PVG selenu, neboli frakce selenu, která je přeměněna na těkavou specii a transportována až do plazmatu ( $\varepsilon_{\text{PVG}}$ ) byla stanovena jako poměr směrnic kalibračních závislostí fotochemického generování ( $a_{\text{PVG}}$ ) a zmlžování ( $a_{\text{N}}$ ) vynásobených účinností zmlžování ( $\varepsilon_{\text{N}}$ ) (viz **Rov. (3.6)**)

Účinnost zmlžování byla stanovena upravenou metodou sběru odpadu v dynamickém provedení, která je založena na průběžném sledování úbytku hmotnosti kontinuálně zmlžovaného roztoku. [15] Na analytických vahách byl sledován hmotnostní úbytek deionizované vody, která byla nasávána hadičkami pro zmlžování vzorku a interního standardu z malé kádinky známou průtokovou rychlostí a současně se do kádinky vracel nezmlžený odpad. Váhy byly částečně přikryty tak, aby byl minimalizován odpar vody. Po ustálení hmotnostního úbytku za čas byla hmotnost odečítána v 5-ti minutových intervalech po dobu 90 minut. Účinnost zmlžování byla vypočtena jako poměr směrnice dané závislosti (úbytku hmotnosti) a celkového průtoku kapalin do zmlžovače ( $0,381 \text{ ml min}^{-1}$ ).

$$\varepsilon_{\text{PVG}} = \frac{a_{\text{PVG}}}{a_{\text{N}}} \times \varepsilon_{\text{N}} \quad (3.6)$$

Dle **Rov. (3.7)** byla vypočítána kombinovaná nejistota měření  $u_c$ . Při výpočtu  $u_c$  celkové účinnosti fotochemického generování reprezentují  $\sigma_1$  a  $x_1$  směrodatnou odchylku, respektive hodnotu účinnosti zmlžování,  $\sigma_2$  a  $x_2$  směrodatnou odchylku, respektive hodnotu směrnice zmlžování  $S_e$  a  $\sigma_3$  a  $x_3$  směrodatnou odchylku, respektive hodnotu směrnice fotochemického generování.

Při výpočtu  $u_c$  účinnosti zmlžování reprezentují  $\sigma_1$  a  $x_1$  směrodatnou odchylku, respektive hodnotu průtoku interního standardu,  $\sigma_2$  a  $x_2$  směrodatnou odchylku, respektive hodnotu průtoku nosného toku a  $\sigma_3$  a  $x_3$  směrodatnou odchylku, respektive hodnotu směrnice úbytku hmotnosti.

$$u_c = \sqrt{\left(\frac{\sigma_1}{x_1}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_2}{x_2}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_3}{x_3}\right)^2} \quad (3.7)$$

## 4 VÝSLEDKY A DISKUZE

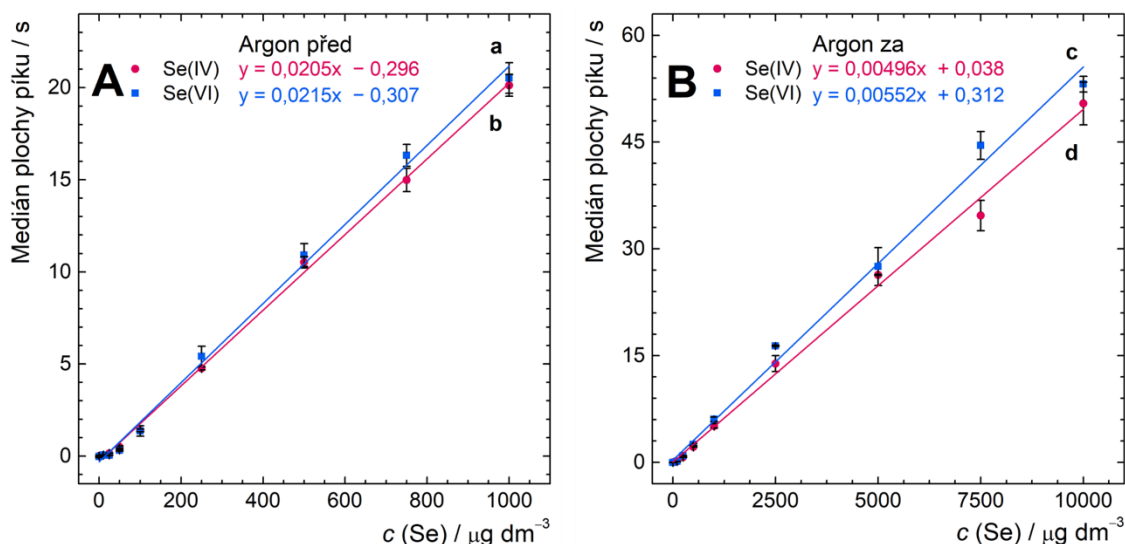
V této kapitole jsou stručně shrnuty a diskutovány dosažené výsledky. Po ověření převzatých podmínek UV-fotochemického generování z diplomové práce Natálie Remperové [52] byla proměřena kalibrace v uspořádání argonu před a za fotoreaktorem pro obě specíe selenu. V obou uspořádáních přívodu argonu byl proměřen také vliv pH a fotostabilita generovaných specií Se. Zbývající experimenty byly proměřeny pouze s argonem přiváděným před fotoreaktor. Pro většinu experimentů vyjma stanovení účinnosti fotochemického generování byl jako detektor použit HR-CS-AAS. Celková účinnost fotochemického generování byla stanovena pomocí ICP-MS. Podmínky fotochemického generování jsou uvedeny v **Tab. 3.6** na straně 31.

### 4.1 Ověření podmínek metody

Nejprve byly ověřeny podmínky stanovené Natálií Remperovou v její diplomové práci [52]. Z podmínek fotochemického generování byl ověřen průtok plynů (argonu a vodíku) a průtok nosného toku tvořeného 3M kyselinou mravenčí a 0,02% suspenzí fotokatalyzátoru nano-TiO<sub>2</sub>. Podmínky byly ověřovány v uspořádání, kdy je nosný plyn argon přiváděn před fotoreaktor (viz schéma aparatury na **Obr. 3.1** na straně 29). Použité optimální podmínky fotochemického generování shrnuje **Tab. 3.6** v experimentální části práce. Oproti původní práci byl upraven průtok nosného plynu argonu z 50 ml min<sup>-1</sup> na 70 ml min<sup>-1</sup>. Důvodem pro tuto změnu byl i přes mírně nižší odezvu detektoru lepší tvar píku a mírně kratší čas analýzy.

### 4.2 Kalibrace a základní charakteristiky metody

Byly změřeny kalibrační závislosti pro obě specíe selenu. Měření byla provedena v uspořádání s argonem přiváděným jak před, tak za fotoreaktor. Koncentrace kalibračních roztoků Se při obou způsobech zavádění argonu jsou uvedeny v **Tab. 3.7** na straně 31.



**Obr. 4.1:** Kalibrační závislosti u metody UV-PVG selenu v módu FIA v uspořádání s argonem přiváděným před (**Panel A**) a za fotoreaktor (**Panel B**) měřený v koncentračním rozmezí 0–1000, respektive 0–10000  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% \text{ m/V nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Z kalibračních závislostí na **Obr. 4.1** vyplývá, že pro obě specie selenu ( $\text{Se}^{\text{IV}}$  i  $\text{Se}^{\text{VI}}$ ) je závislost lineární v celém měřeném rozsahu pro obě uspořádání přívodu argonu (před i za fotoreaktor). Pro kalibrační závislost s přívodem argonu za fotoreaktor (**Obr. 4.1: c+d**) byly z důvodu nižší odezvy použity 10× vyšší koncentrace kalibračních roztoků (viz **Tab. 3.7** na straně 31), protože byla směrnice, a tedy i citlivost metody pro obě specie selenu 4× nižší.

Při zapojení argonu před fotoreaktor (**Obr. 4.1: a+b**) jsou generované plynné specie ve fotoreaktoru unášeny středem kapiláry, kde proudí argon vlivem nejmenšího odporu, zatímco u stěny je tenký film kapaliny. Jelikož je ozařována tenčí vrstva kapaliny, předpokládá se zvýšená účinnost fotochemického generování. I přes kratší čas ozařování byly získány vyšší odezvy oproti měření, kdy je argon zavedený za fotoreaktor.

Z **Obr. 4.1** je dále patrné, že ani u vysokých koncentrací Se nedošlo k zakřivení kalibrace, plochy zůstávaly úměrné koncentraci, ačkoliv výška píku se již nezvyšovala ale píky se rozšiřovaly. Doba sběru dat se s rostoucí koncentrací selenu neúměrně prodlužovala. V případě uspořádání, kdy je argon přiváděn před fotoreaktor, byla doba sběru dat prodloužena ze standardních tří minut pro koncentrace selenu do 500  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , na pět minut pro koncentraci Se 1000  $\mu\text{g dm}^{-3}$ .

Příčinou mohla být saturace aktivních míst na fotokatalyzátoru, popřípadě nedostatečnou kinetikou reakce nebo desorpce plynných produktů ve fotoreaktoru. Další zvažovanou hypotézou byl nedostatek reaktivních vodíkových radikálů v atomizátoru, kde jsou redukovány těkavé specie Se na atomární selen pouze do jejich určité koncentrace. Této hypotéze ale neodpovídal tvar signálu. Lze očekávat, že pik by se nerozšiřoval. Jelikož je tato metoda uvažována ke stanovování

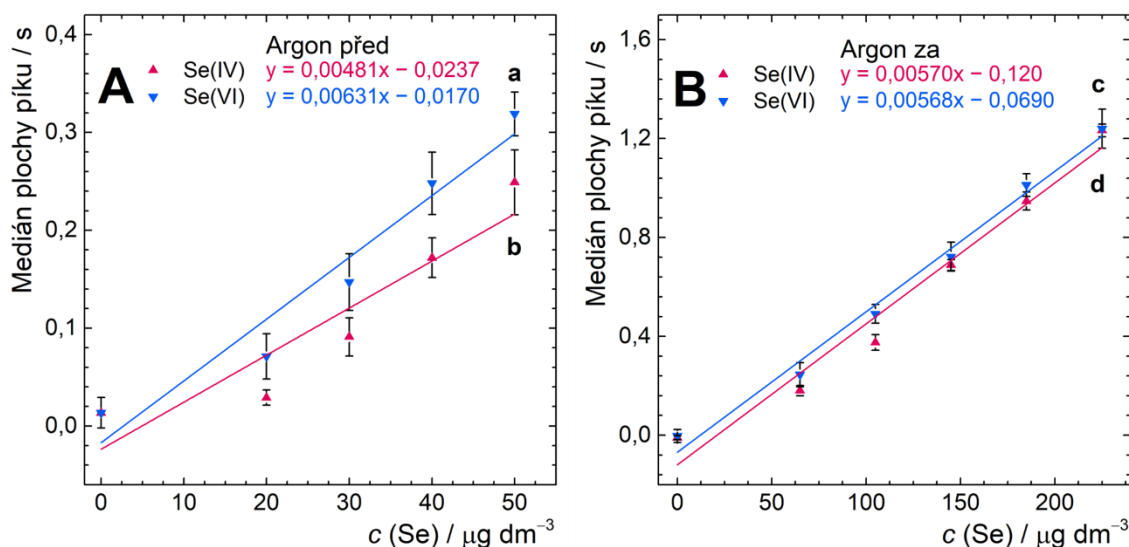


stopových koncentrací Se nikoliv vysokých, nebyl tento trend nadále studován. Pro vyšší koncentrace Se by bylo nutné reoptimalizovat podmínky fotochemického generování.

Pro uspořádání s argonem zaváděným za fotoreaktor je trend prodlužování doby sběru dat ještě markantnější. Základní doba sběru dat byla pět minut do koncentrace Se  $1000 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Pro koncentraci  $2500 \mu\text{g dm}^{-3}$  sedm minut, pro koncentraci  $5000 \mu\text{g dm}^{-3}$  deset minut, pro koncentraci  $7500 \mu\text{g dm}^{-3}$  třináct minut a pro koncentraci  $10000 \mu\text{g dm}^{-3}$  byla doba sběru dat šestnáct minut. Jiné metody včetně této s argonem přiváděným před fotoreaktor dokáží stanovovat koncentrace selenu v jednotkách  $\text{mg dm}^{-3}$  za mnohem kratší čas. V práci Saygi a kolektiv [53] zaměřené na stanovení a speciaci Se s atomizací v grafitové kytvě trval teplotní program 94 s.

### 4.3 Stanovení základních charakteristik metody

Důležitou součástí každé analytické metody je stanovení základních charakteristik. Kromě citlivosti se jedná především o stanovení LOD, LOQ, opakovatelnosti a určení LDR. Podrobnosti o experimentu a výpočtech jsou uvedeny v **kap. 3.2.4** a **3.2.5**. Horní hranice LDR nebyla určena zakřivením kalibrační závislosti ale jinými kritérii (viz diskuze v **kap. 4.2** a **Obr. 4.1**).



**Obr. 4.2:** Kalibrační závislosti v nízkých koncentracích Se stanovené metodou UV-PVG v módu FIA s argonem přiváděným před (**Panel A**) a za fotoreaktor (**Panel B**) měřená v koncentračním rozmezí Se  $0\text{--}50 \mu\text{g dm}^{-3}$ , respektive  $0\text{--}225 \mu\text{g dm}^{-3}$ .

Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% \text{ m/V nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Z kalibračních závislostí v nízkých koncentracích selenu zobrazených na **Obr. 4.2** byl vypočítán LOD a LOQ. Opakovatelnost byla stanovena z deseti opakovaných měření roztoku selenu o koncentraci  $400 \mu\text{g dm}^{-3}$  a  $4000 \mu\text{g dm}^{-3}$  pro zavedení argonu před, respektive za fotoreaktor. Všechny stanovené základní charakteristiky metody UV-PVG selenu shrnuje **Tab. 4.1**.

**Tab. 4.1:** Základní charakteristiky metody UV-PVG stanovené pro oba způsoby zavedení argonu a obě specie selenu.

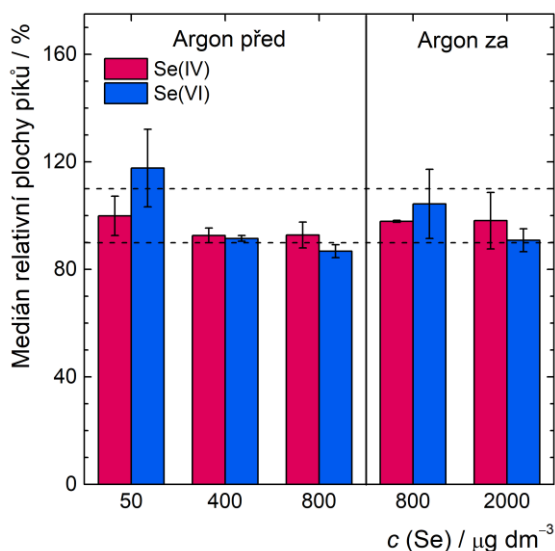
Parametr	Argon před fotoreaktorem		Argon za fotoreaktorem	
	Se <sup>IV</sup>	Se <sup>VI</sup>	Se <sup>IV</sup>	Se <sup>VI</sup>
LOD / $\mu\text{g dm}^{-3}$	3,4	2,3	3,3	3,4
LOQ / $\mu\text{g dm}^{-3}$	11,4	7,8	11,0	11,3
LDR / $\mu\text{g dm}^{-3}$	LOQ–1000	LOQ–1000	LOQ–10000	LOQ–10000
Citlivost · $10^3 / \text{s dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$ *	20,5	21,5	4,96	5,52
Citlivost · $10^3 / \text{s dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$ †	4,81	6,31	5,70	5,68
Opakovatelnost / %	5,16	4,01	5,05	3,40
Korelační koeficient*	0,9993	0,9983	0,9978	0,9969
Korelační koeficient†	0,9317	0,9708	0,9852	0,9946

\* Citlivost a korelační koeficient pro kalibrační závislosti (**Obr. 4.1**)

† Citlivost a korelační koeficient pro kalibrační závislosti v nízkých koncentracích (**Obr. 4.2**)

## 4.4 Stabilita plyných produktů

Dílčím experimentem v diplomové práci bylo stanovení fotostability vygenerovaných plyných produktů Se vůči UV záření. Důvodem pro zařazení experimentu do diplomové práce byla rozdílná doba ozařování. Při zavedení argonu před fotoreaktor byl roztok ozařován po dobu v řádu nižších jednotek sekund (na základě průtoku plynu je minimální  $\tau = 1,5$  s), zatímco s argonem přivedeným za fotoreaktor je  $\tau = 68$  s. Doba ozařování může mít velký vliv na generování těkavých produktů, protože dochází ke kompetici mezi fotochemickou syntézou a rozkladem generovaných plyných specií [33]. Pro tento experiment bylo nutné provést několik úprav aparatury fotochemického generování. Ty jsou spolu s postupem měření a vyhodnocení uvedeny v **kap. 3.2.6**.



**Obr. 4.3:** Fotostabilita plyných produktů vůči UV-záření. Čárkované linie označují 10% odchylku od referenční hodnoty zvolené jako prokázání vlivu.

Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% \text{ m/V nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Z **Obr. 4.3** je patrné, že při ozařování plyných produktů fotoreakce na druhé rtuťové výbojce nedochází vlivem UV-záření k výraznému snížení odezvy, v plyné fázi jsou tedy těkavé

produkty reakce stálé. Je otázkou, zda může docházet k rozpadu vygenerovaných těkavých sloučenin v kapalně fázi vlivem ataku reaktivních radikálů. V práci Campanella a kolektiv [54] testovali fotostabilitu obvykle generovaných těkavých sloučenin Se na příkladu  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  (generován z kyseliny octové) jeho ozařováním po rozpuštění v deionizované vodě. Při ozařování spektrálními čarami nízkotlaké rtuťové výbojky  $\lambda = 184,5$  a  $253,7$  nm došlo k 90% snížení odezvy, a tedy pravděpodobně i k rozkladu těkavé sloučeniny. Ozařováním stejného roztoku pouze méně energeticky bohatou spektrální čarou ( $\lambda = 253,7$  nm) došlo pouze k 10% snížení odezvy. Autoři práce navrhli dvě možné hypotézy. První se zabývá možností absorpce UV-záření ( $\lambda = 254$  nm) molekulou  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$ . Druhým navrhovaným vysvětlením by mohla být reakce  $(\text{CH}_3)_2\text{Se}$  s  $\text{OH}^\bullet$  radikály generovanými fotolýzou vody při  $\lambda = 184,5$  nm. Tím by vznikly méně těkavé sloučeniny, které by nepřešly z kapalně do plynně fáze. [54] Tento mechanismus ovšem není v mém reaktoru pravděpodobný. Pravděpodobnějším vysvětlením je méně efektivní průchod záření do hloubky suspenze v reaktoru při zavádění argonu za reaktor vedoucí k menší účinnosti fotochemické konverze iontové formy Se na těkavý produkt.

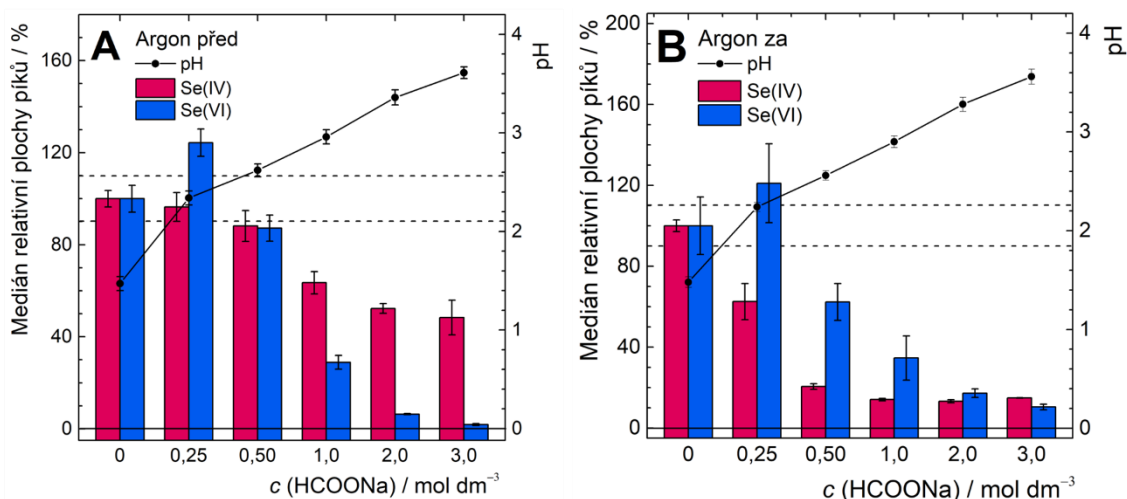
I přesto že v mém experimentu byly generovány těkavé specie Se z kyseliny mravenčí ( $\text{SeH}_2$  a  $\text{SeCO}$ ) lze i pro ně principiálně předpokládat podobné chování. Při ozařování roztoku spektrální čarou  $\lambda = 254$  nm bylo v porovnávaných případech dosaženo podobných výsledků.

## 4.5 Vliv pH

Jedním z cílů práce bylo stanovit vliv pH na UV-PVG Se s využitím nano- $\text{TiO}_2$  jako fotokatalyzátoru. Sorpce Se na jeho povrch je výrazně ovlivněna hodnotou pH roztoku [34]. S ohledem na hodnoty  $\text{p}K_a$  seleničitanu ( $\text{p}K_{a,1} = 2,5$ ;  $\text{p}K_{a,2} = 7,3$ ) a selenanu ( $\text{p}K_a = 2,0$ ) je selenan silnější kyselinou [55], v prostředí kyseliny mravenčí lze očekávat částečnou disociaci obou solí. V kyselém prostředí jsou koncové skupiny oxidu titaničitého dle **Rov. (4.1)** zastoupené převážně jako  $\text{Ti}-\text{OH}_2^+$  a  $\text{Ti}_2=\text{OH}$  ( $\text{p}K_a \approx 4,8$ ; [56]).



Na kladně nabitý povrch  $\text{TiO}_2$  se elektrostaticky váže záporně nabitý seleničitan ( $\text{HSeO}_3^-$ ) i selenan ( $\text{SeO}_4^{2-}$ ). Adsorpce na aktivní místa fotokatalyzátoru probíhá s ohledem na hodnoty  $\text{p}K_a$  přednostně v kyselém prostředí při  $\text{pH} = 1-4$ . [34]



**Obr. 4.4:** Vliv pH, v uspořádání s přívodem argonu před (**Panel A**) i za fotoreaktor (**Panel B**). Čárkované linie označují 10% odchylku od referenční hodnoty zvolené jako prokázání vlivu. Koncentrace Se 150, respektive 6000  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% \text{ m/V nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Z **Obr. 4.4** je patrný rozdíl mezi speciemi Se. Rozdíl je výrazný zejména při zapojení argonu před fotoreaktor (**Obr. 4.4\_A**), kdy generování  $\text{Se}^{\text{IV}}$  je méně náchylné ke změně pH oproti  $\text{Se}^{\text{VI}}$ . Při zapojení argonu za fotoreaktor (**Obr. 4.4\_B**) naopak dochází u  $\text{Se}^{\text{IV}}$  k výraznějšímu poklesu odezvy s rostoucím pH. U  $\text{Se}^{\text{VI}}$  byl u obou zapojení argonu do aparatury při koncentraci mravenčanu sodného 0,25  $\text{mol dm}^{-3}$  (pH = 2,2) pozorován nárůst relativní odezvy o 20 % následovaný poklesem.

Výrazný pokles signálu u Se s rostoucím pH lze vysvětlit rozdílnou schopností kompetice záporně nabitých forem selenu s disociovanou kyselinou mravenčí ( $\text{p}K_a = 3,75$  [57], která je také záporně nabitá. Dalším možným vysvětlením je snížená schopnost vazby záporně nabitých forem Se na méně pozitivně nabitý povrch  $\text{TiO}_2$ , protože pozitivita jeho povrchu s rostoucím pH klesá [34].

## 4.6 Interferenční studie

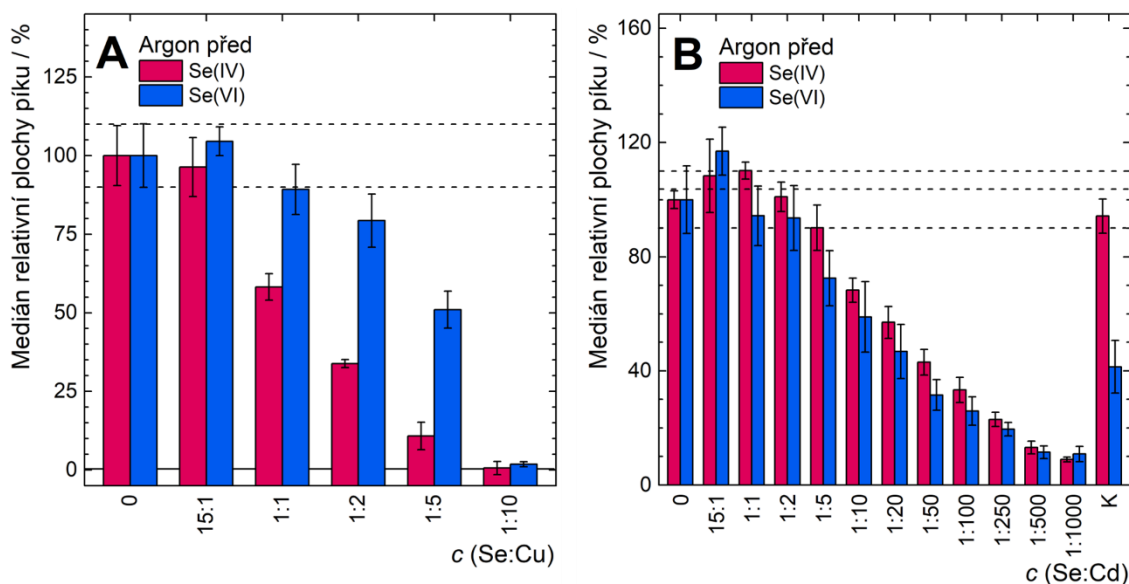
Značná část diplomové práce byla zaměřena na studování vlivu vybraných interferentů na stanovení Se metodou UV-PVG. Do interferenční studie byly na základě literární rešerše zařazeny ionty přechodných kovů a anorganických kyselin a jejich solí. Vliv potenciálních interferentů byl studován pouze v kapalně fázi, kdy byl měřen roztok v prostředí kyseliny mravenčí obsahující Se o koncentraci 75  $\mu\text{g dm}^{-3}$  a příslušný interferent. Princip a typy interferencí jsou popsány v **kap. 1.6** v teoretické části práce. V následujících kapitolách budou diskutovány vybrané interferenty a budou uváděny do souvislosti s poznatky z literatury.

To zda se u daného analytu projeví přidávaná studovaná sloučenina jako interferent nebo modifikátor záleží na mnoha faktorech. Vliv má nejen použitá nízkomolekulární organická kyselina a její koncentrace, ale také typ fotoreaktoru, protože se liší ve využití energeticky bohatší

spektrální čáry rtuťové výbojky o  $\lambda = 184,5$  nm. Při ozařování touto vlnovou délkou může docházet ke generování odlišných radikálů, a lišit se může i finální zastoupení těžkých sloučenin. Vliv má určité i doba ozařování, uspořádání dávkování vzorku (FIA, kontinuální průtoková analýza, dávkové uspořádání) a další experimentální podmínky.

#### 4.6.1 Interferenční studie kovů

Do části interferenční studie zabývající se ovlivňováním UV-PVG Se ionty přechodných kovů byly na základě literatury zařazeny  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Ag}^+$  ionty. Kromě stříbrných iontů byly do interferenční studie zařazeny také nanočástice stříbra. Cílem této části interferenční studie bylo zjistit nejen, které kovy se chovají jako interferenty, ale z vybraných iontů kovů objevit i potenciální modifikátory, které by mohli zvýšit citlivost UV-fotochemického generování.



**Obr. 4.5:** Vliv Cu (Panel A) a Cd (Panel B) ve vzorku, koncentrace Se  $75 \mu\text{g dm}^{-3}$ . K značí kontrolní měření bez interferentu. Čárkované linie označují 10% odchylku od referenční hodnoty zvolenou jako prokázání vlivu. Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% (m/V) \text{ nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

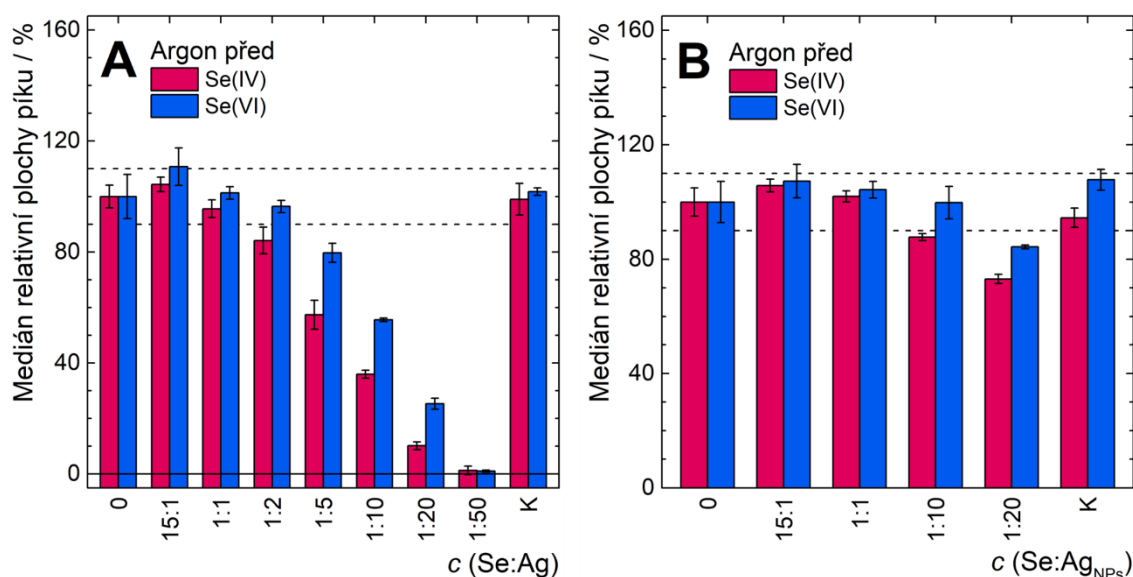
V literatuře byly popsány  $\text{Cu}^{2+}$  ionty jako významný interferent při stanovení prvků metodou UV-PVG např. u selenu [54,58] s kyselinou mravenčí o koncentraci 0,1, respektive 0,5  $\text{mol dm}^{-3}$  nebo u olova [59]. To je v souladu s mým pozorováním ilustrovaném na **Obr. 4.5\_A**. Jako silný interferent se  $\text{Cu}^{2+}$  ionty projevují zejména u  $\text{Se}^{\text{IV}}$  a to již při velmi nízkých koncentracích v řádu desítek  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Odezva obou specií Se shodně klesla na nulu při desetinasobném nadbytku  $\text{Cu}^{2+}$  iontů nad Se.

Příčinou takto razantního poklesu může být tvorba elementární mědi ve fotoreaktoru. Na těchto částicích může docházet k adsorpci vygenerovaných těžkých sloučenin, čímž by mohlo docházet ke snížení celkové účinnosti generování. [58] Negativní vliv je možné dle literatury u  $\text{Cu}^{2+}$  iontů částečně (z 25–30 %) ovlivnit změnou koncentrace kyseliny mravenčí [54].

Na **Obř. 4.5\_B** je znázorněn získaný trend  $\text{Cd}^{2+}$  iontů u metody UV-PVG Se. Pro obě specie byl pozorován stejný trend. Při nízkých koncentracích  $\text{Cd}^{2+}$  iontů ( $5 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) byl pozorován nárůst relativní odezvy až o 15 %. Dále již s rostoucí koncentrací relativní odezva detektoru klesala. U experimentu byla na konci měření kalibrační řady změřena také kontrola, tedy roztok bez interferentu. Jelikož se odezva po změření kontroly nevrátila na původní hodnotu (sloupec „K“ v obrázku), byla aparatura promyta nejdřívě 5% a následně koncentrovanou kyselinou dusičnou. Poté již bylo dosaženo původní odezvy Se. U  $\text{Cd}^{2+}$  iontů tedy byl pozorován paměťový efekt u stanovení  $\text{Se}^{\text{VI}}$ .

V literatuře je popsáno, že při ozarování  $\text{Se}^{\text{VI}}$  v kyselině octové byly v přítomnosti  $\text{Cd}^{2+}$  in-situ generovány kadmium selenidu, které zvýšily účinnost generování z 5 na 75 %. Generovaný kadmium selenid v citované studii urychloval fotoreakce, vystupoval jako fotokatalyzátor. [60] Formování tohoto typu fotokatalyzátoru bylo pozorováno také u  $\text{Te}^{4+}$ [61].

V případě přítomnosti  $\text{Cd}^{2+}$  iontů ve vzorku způsobuje jejich redukce na kadmium selenid trvalé navázání Se a znemožňuje jeho konverzi na těkavé specie. S tímto závěrem není úplně v souladu pozorování, že při měření  $\text{Se}^{\text{VI}}$  docházelo s rostoucí koncentrací  $\text{Cd}^{2+}$  iontů k výraznému posunu maxima píku (z 53 na 110 s). To by mohlo naznačovat, že pokud již reakční směs jeden fotokatalyzátor obsahuje, může přítomnost druhého vést ke kompetici při adsorpci nebo zpomalení přenosu elektronu. Naopak u  $\text{Se}^{\text{IV}}$  tento efekt pozorován nebyl. Vysvětlují si jeho absenci tak, že fotoredukce  $\text{Se}^{\text{IV}}$  na  $\text{Se}^0$  může snadno probíhat i bez fotokatalyzátoru.



**Obř. 4.6:** Vliv  $\text{Ag}^+$  (**Panel A**) a stříbrných nanočástic Ag NPs (**Panel B**) ve vzorku, koncentrace Se  $75 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Koncentrace nanočástic je hmotnostní koncentrací obsaženého Ag. K značí kontrolní měření bez interferentu. Čárkované linie označují 10% odchylku od referenční hodnoty zvolenou jako prokázání vlivu.

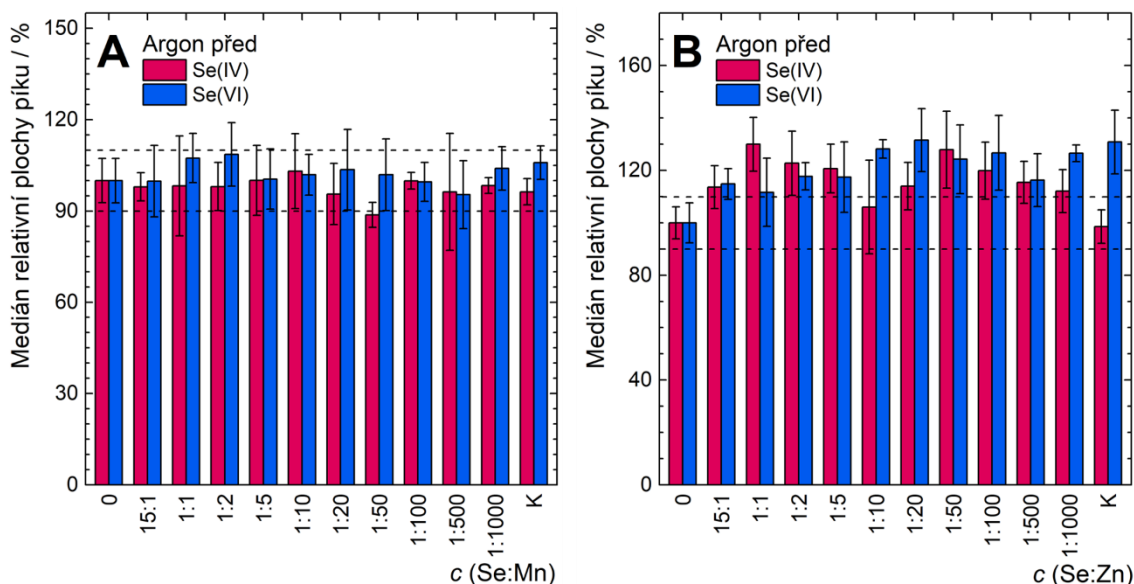
Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% (m/V) \text{ nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Podobný trend byl v interferenční studii pozorován a výše diskutován také pro  $\text{Cu}^{2+}$  ionty, které jsou ve stejné skupině v periodické soustavě prvků. Odlišností od roztoků použitých

pro  $\text{Cu}^{2+}$  ionty bylo prostředí kyseliny dusičné, jejíž koncentrace u nejvyšší měřené koncentrace  $\text{Ag}^+$  iontů dosahovala  $0,030 \text{ mol dm}^{-3}$ . Vliv kyseliny dusičné, která je ve fotochemickém generování častým a výrazným interferentem, byl také v interferenční studii stanoven a je popsán v **kap. 4.6.3**.

Hypotézu, že příčinou poklesu odezvy je adsorpce vzniklého těkavého produktu na redukované částice stříbra jsem se pokusil ověřit experimentem se stříbrnými nanočásticemi, který ilustruje **Obr. 4.6\_B**. Stříbrné nanočástice byly dostupné jako certifikovaný referenční materiál se známou koncentrací i průměrem částic a byly dispergovány v citrátovém pufru o  $\text{pH} = 7,9$ . Do vzorku byl přidán takový objem disperze, aby hmotnostní koncentrace  $\text{Ag}$  odpovídaly hmotnostním obsahům iontové formy změřené dříve. Při tomto experimentu tedy nebyl brán v potaz počet nanočástic ve vzorku a vliv jejich rozpouštění a agregace. Byl u nich pozorován stejný trend poklesu, avšak byl zřetelně menší při stejných koncentracích interferentu. Při koncentraci nanočástic stříbra  $20\times$  vyšší vůči koncentraci  $\text{Se}$  dosahovala relativní odezva přibližně 80 % vůči roztoku bez interferentu. Odlišný trend pro obě specíe  $\text{Se}$  popsány výše pro  $\text{Ag}^+$  byl pozorován i v případě studovaných interferencí nanočástic stříbra.

Ve studii autorů Li a kolektiv [62], byly  $\text{Ag}^+$  ionty použity jako kokatalyzátor spolu s nano- $\text{TiO}_2$ . Ionty stříbra/kovové stříbro ve formě nanočástic bylo zabudováno přímo do struktury fotokatalyzátoru a ovlivňovaly dobu života elektronů umožňujících redukci. Autoři popisují nárůst odezvy při stanovení anorganických i organických forem selenu metodou UV-PVG v kyselině mravenčí.



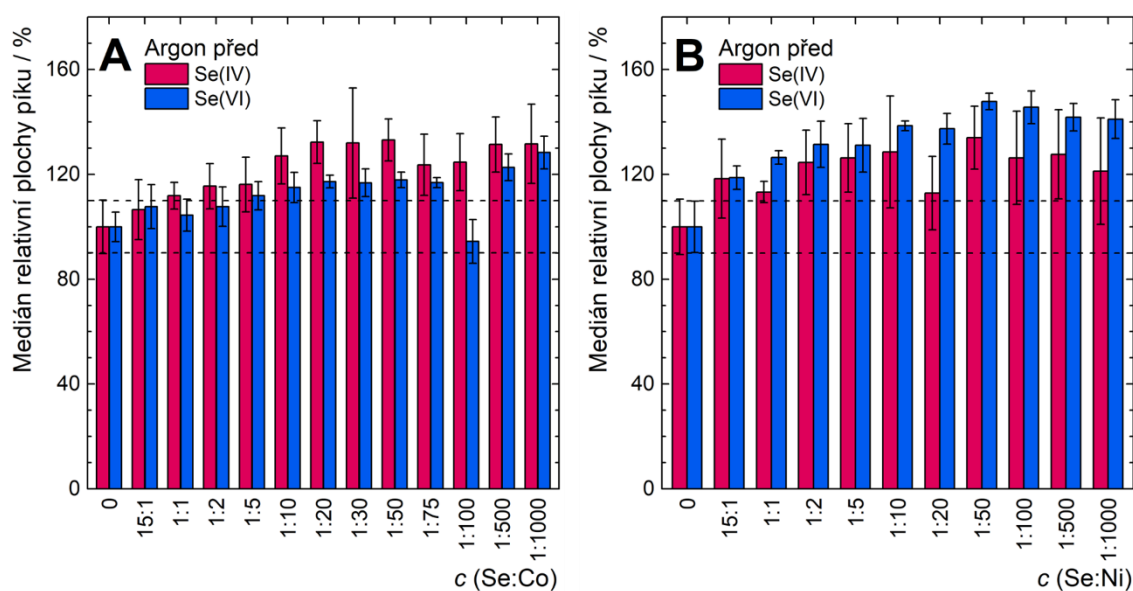
**Obr. 4.7:** Vliv  $\text{Mn}^{2+}$  (**Panel A**) a  $\text{Zn}^{2+}$  (**Panel B**) ve vzorku, koncentrace  $\text{Se}$   $75 \mu\text{g dm}^{-3}$ . K značí kontrolní měření bez interferentu. Čárkované linie označují 10% odchylku od referenční hodnoty zvolenou jako prokázání vlivu.

Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% (m/V) \text{ nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Na **Obr. 4.7\_A** je ilustrován vliv  $\text{Mn}^{2+}$  iontů na UV-PVG selenu. Z obrázku je patrné, že nedošlo k jednoznačnému projevu potenciálního interferentu ani pozitivně ani negativně,

jelikož nedošlo k překročení 110% nebo 90% hranice, které jsou považovány za projevení vlivu potenciálního interferentu. V práci Jeníková a kolektiv[20] byly  $Mn^{2+}$  v kombinaci s  $Fe^{2+}$  ionty použity jako reakční modifikátor fotochemického generování  $Te^{4+}$  spadajícího též do hydridotvorných prvků. V dané práci byl ovšem použit vysokoúčinný reaktor produkující vlnovou délku 184,5 nm, poměr a množství generovaných radikálových meziproduktů tedy mohly být odlišné.

Na **Obr. 4.7\_B** je ilustrován vliv  $Zn^{2+}$  iontů, u kterých došlo ke zvýšení relativní odezvy vůči roztoku bez interferentu o 20–30 % pro obě specie Se. I když jsou  $Zn^{2+}$  a  $Cd^{2+}$  ionty ve stejné skupině periodické soustavy prvků, byl získán zcela odlišný výsledek. Ionty  $Cd^{2+}$  se projeví jako výrazný interferent, zatímco  $Zn^{2+}$  ionty jako potenciální modifikátor. V literatuře se  $Zn^{2+}$  ionty u UV-PVG hydridotvorných prvků např.  $Pb^{2+}$  projeví mírným zvýšením odezvy [59] podobně jako v mé práci.



**Obr. 4.8:** Vliv  $Co^{2+}$  (**Panel A**) a  $Ni^{2+}$  (**Panel B**) ve vzorku, koncentrace Se  $75 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Čárkované linie označují 10% odchylku od referenční hodnoty zvolené jako prokázání vlivu. Podmínky fotochemického generování:  $F_r(Ar) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(H_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3M HCOOH) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% (m/V) \text{ nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

**Obr. 4.8\_A** popisuje vliv  $Co^{2+}$  iontů na UV-PVG selenu, které zvýšili odezvu vůči roztoku bez interferentu až o 30 % u obou specií Se. U  $Se^{IV}$  se maximální zvýšení odezvy projevilo při koncentraci  $Co^{2+}$  ku  $Se^{IV} \geq 10:1$  ( $750 \mu\text{g dm}^{-3}$ ). Při této koncentraci  $Co^{2+}$  iontů dosahovala relativní odezva pro  $Se^{VI}$  115 % vůči roztoku bez  $Co^{2+}$ . Růst relativní odezvy  $Se^{VI}$  byl pozorován až do nejvyšší měřené koncentrace  $Co^{2+}$  iontů ( $75000 \mu\text{g dm}^{-3}$ ).

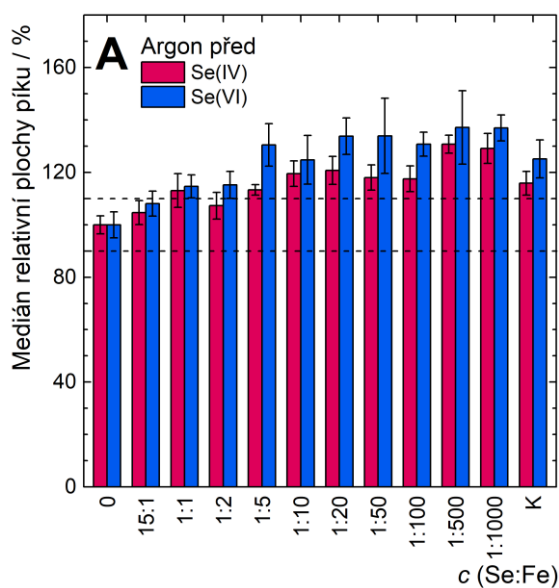
U  $Ni^{2+}$  iontů byla stejně jako u  $Co^{2+}$  iontů výrazně překročena 110% hranice relativní odezvy (viz **Obr. 4.8\_B**), která značí, že se potenciální interferent projevil statisticky významným zvýšením odezvy. U  $Ni^{2+}$  iontů byl pozorovaný pozitivní efekt ještě vyšší než u  $Co^{2+}$  iontů a to zejména u  $Se^{VI}$ . U této specie byla maximální odezva oproti roztoku bez interferentu zvýšena



o více než 40 %. Zvýšení relativní odezvy  $\text{Se}^{\text{VI}}$  o více než 30 % bylo pozorováno v širokém koncentračním rozmezí  $\text{Ni}^{2+}$  iontů ( $150\text{--}75000 \mu\text{g dm}^{-3}$ ).

V literatuře již bylo popsáno, úspěšné použití  $\text{Co}^{2+}$  iontů jako reakčních modifikátorů zejména při stanovení hydridotvorných prvků u metody UV-PVG v prostředí směsi kyseliny mravenčí a octové, např.  $\text{Bi}^{3+}$  [63], nebo  $\text{Sb}^{3+}$  [64]. Ionty  $\text{Ni}^{2+}$  byly v kombinaci s  $\text{Co}^{2+}$  aplikovány jako modifikátory pro stanovení  $\text{Pb}^{2+}$  metodou UV-PVG v kyselině mravenčí v průtokovém fotoreaktoru [59]. Dále je v literatuře popsáno, že dochází ke generování karbonylu jak u  $\text{Ni}^{2+}$ , tak  $\text{Co}^{2+}$  (cit.[12]). Těkává specie Ni, pravděpodobně  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  zvyšuje odezvu Se při UV-PVG i v případě, kdy je přimícháván k těkávé specii Se v plynné fázi [58]. To by naznačovalo, že mechanismus jeho účinku může spočívat nejen ve zvýšení účinnosti generování těkávé specie Se, ale i transportu.

Ionty  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  byly zvoleny jako modifikátory pro stanovení selenu metodou UV-PVG. Pro stanovení optimální koncentrace kombinace modifikátorů byla zvolena koncentrace  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  iontů  $750 \mu\text{g dm}^{-3}$  a  $375 \mu\text{g dm}^{-3}$ .



**Obr. 4.9:** Vliv  $\text{Fe}^{2+}$  (Panel A) ve vzorku, koncentrace Se  $75 \mu\text{g dm}^{-3}$ . K značí kontrolní měření bez interferentu. Čárkované linie označují 10% odchylku od referenční hodnoty zvolenou jako prokázání vlivu. Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% (m/V) \text{ nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

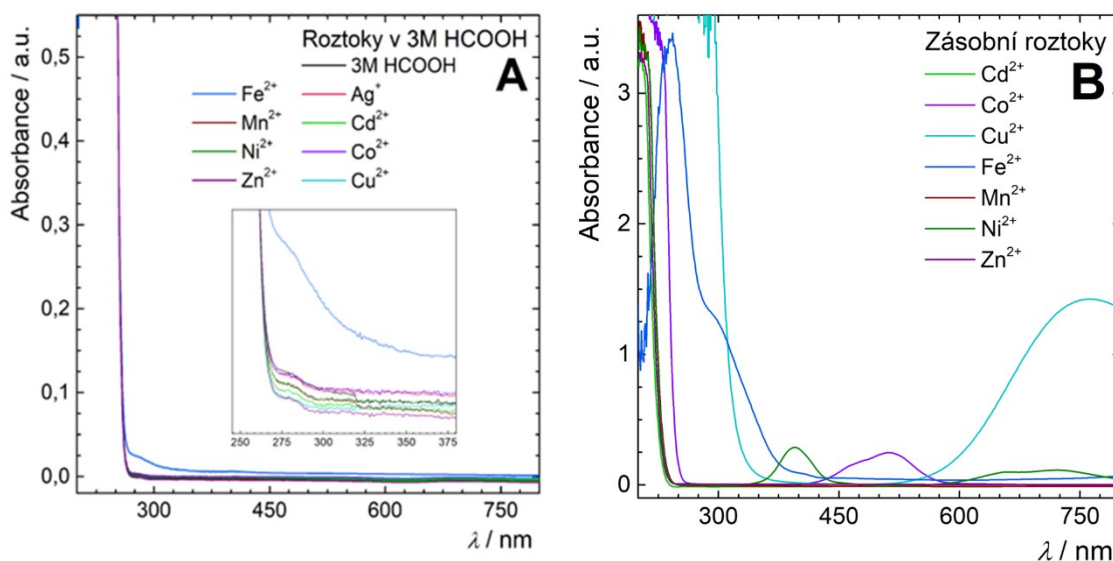
Z Obr. 4.9\_A je patrné, že u obou specií Se v přítomnosti  $\text{Fe}^{2+}$  iontů došlo k významnému nárůstu odezvy. Odezva  $\text{Se}^{\text{IV}}$  se zvýšila až o 30 % oproti roztoku bez interferentu. Roztok  $\text{Se}^{\text{VI}}$  s  $\text{Fe}^{2+}$  ionty vykazoval oproti roztoku bez interferentu nárůst odezvy až o 37 %.

Roztok  $\text{Fe}^{2+}$  iontů podléhal postupné oxidaci vzdušným kyslíkem na  $\text{Fe}^{3+}$  a bylo by nutné ho před každým měřením připravovat čerstvý. Jelikož nebyl roztok dlouhodobě stabilní, nebyly  $\text{Fe}^{2+}$  ionty vybrány mezi zvolené potenciální modifikátory ( $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$ ).

V literatuře již bylo popsáno použití jak  $\text{Fe}^{2+}$  tak  $\text{Fe}^{3+}$  iontů jako reakčních modifikátorů při stanovení  $\text{Te}^{4+}$  metodou UV-PVG v přítomnosti fotokatalyzátoru nano-TiO<sub>2</sub> v průtokovém fotoreaktoru. Nízkomolekulární organickou kyselinou byla směs kyseliny octové a mravenčí. [65] Stejně jako z  $\text{Ni}^{2+}$  a  $\text{Co}^{2+}$  se i z  $\text{Fe}^{2+}$  iontů při UV-PVG generují jejich karbonyly. [12]

#### 4.6.2 Absorpční spektra interferentů kovů

Existují dvě hypotézy vlivu sensitizérů na účinnost fotochemické reakce: první je zvýšení účinnosti absorpce záření a druhou navýšení produkce redukujících radikálů jiným mechanismem. První fotochemický zákon říká, že podmínkou proběhnutí fotochemické reakce je absorpce záření [12]. Byl tedy proveden experiment testující, zdali byla zvýšena absorpce při vlnové délce ozařování. Tím by byla zvýšena výtěžnost fotoreakce, tedy i množství vygenerovaných plynných produktů Se. Z toho důvodu byla změřena absorpční spektra v UV/VIS oblasti u roztoků poskytující u daného kovového interferentu nejvyšší odezvu. Výjimkou byly nanočástice stříbra o rozměru 40 nm, protože už jsme měli zjištěno, že iontová forma stříbra v oblasti okolo 254 nm absorpční pás nevykazuje a plazmonický pás těchto nanočástic se nachází ve viditelné oblasti.



**Obr. 4.10:** Absorpční spektra roztoků potenciálních kovových interferentů poskytující v interferenční studii maximální odezvu (**Panel A**) a jejich neřaděných zásobních roztoků (**Panel B**)

Ze změřených absorpčních spekter, které ilustruje **Obr. 4.10\_A** vyplývá, že u žádného z měřených roztoků obsahujících kovové interferenty v koncentracích testovaných v interferenční studii nebylo pozorováno významné zvýšení absorpce záření při vlnových délkách odpovídajících emisi nízkotlaké rtuťové výbojky v porovnání se samotnou 3M kyselinou mravenčí. Té patří absorpční pás v rozsahu  $\lambda = 200\text{--}270$  nm.

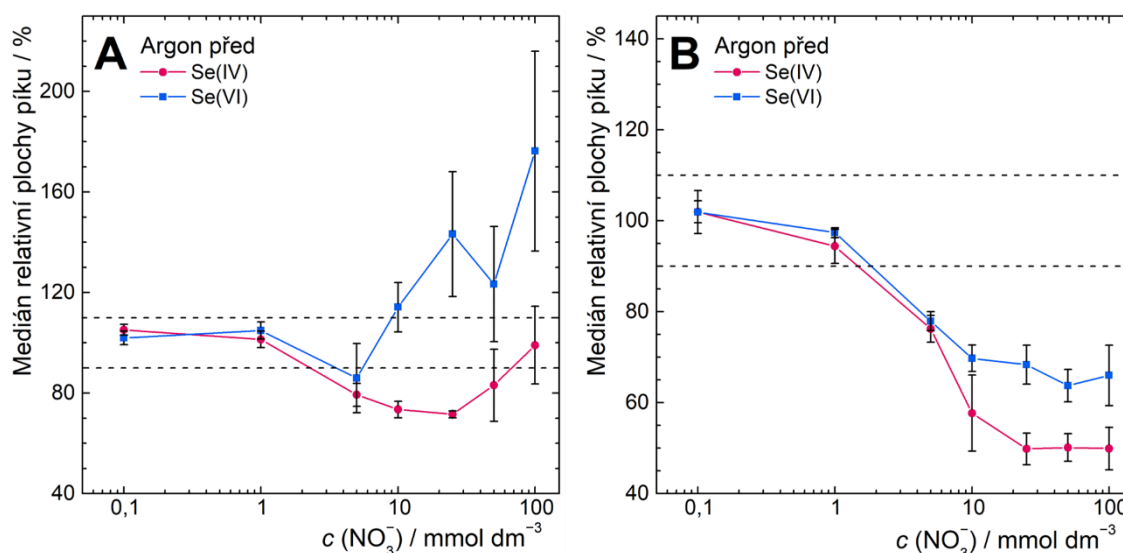
Díky tomu lze vyloučit nárůst odezvy Se zvýšením absorpce při fotochemické reakci ve fotoreaktoru. Příčina nárůstu nebo poklesu odezvy Se v detektoru bude zřejmě dána

odlišnou/efektivnější reakční cestou v přítomnosti kovových interferentů. Na základě pozorování různorodých vlivů přechodných kovů na účinnost generování těkavých specií a na základě několika prací využívajících elektronovou paramagnetickou rezonanci pro výzkum radikálových dějů při UV-PVG byla navržena alternativní hypotéza spočívající ve zvýšené produkci  $\text{CO}_2^-$  katalyzované přítomnými přechodnými kovy. [13]

Dále byly proměřeny neředěné zásobní roztoky kovových interferentů mimo stříbrných iontů a nanočástic stříbra. Na změřených absorpčních spektrech, které ilustruje **Obr. 4.10\_B**, jsou znázorněny jednak absorpční pásy organické části molekuly (octanu) tak charakteristické absorpční pásy jednotlivých kovů. Při použitých koncentracích potenciálních interferentů je příspěvek octanu k absorpčnímu pásu kyseliny mravenčí zanedbatelný. Přikláníme se tedy v naší studii k hypotéze o zvýšení účinnosti generování redukujících radikálů ( $\text{H}^\bullet$ ,  $\text{CO}_2^-$ ) vlivem homogenní katalýzy.

### 4.6.3 Interference anorganických kyselin a jejich solí

Ke stanovení vlivu aniontů ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Cl}^-$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ ) byly použity jak jejich kyseliny, tak sodné soli. Potenciálně odlišné chování obou forem aniontů na stanovení je pravděpodobně dáno změnou hodnoty pH roztoku. Vliv pH byl v diplomové práci studován a je popsán v **kap. 4.5**. Zmíněné anionty byly do interferenční studie zařazeny z důvodu nutnosti předúpravy reálných vzorků. Zmíněné kyseliny se používají jak pro jejich rozklad tak pro stabilizaci připravených roztoků. V matici roztoků se vyskytují v zanedbatelných koncentracích a mohou tedy mít zásadní vliv na samotné stanovení.



**Obr. 4.11:** Vliv  $\text{HNO}_3$  a  $\text{NaNO}_3$  ve vzorku. Experiment byl měřen s přívodem argonu před fotoreaktor s koncentrací selenu  $75 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Čárkované linie označují 10% odchylku od referenční hodnoty zvolené jako prokázání vlivu.

**Panel A:** Vliv  $\text{NO}_3^-$  iontů ve formě  $\text{HNO}_3$ ; **Panel B:** Vliv  $\text{NO}_3^-$  ve formě  $\text{NaNO}_3$ .

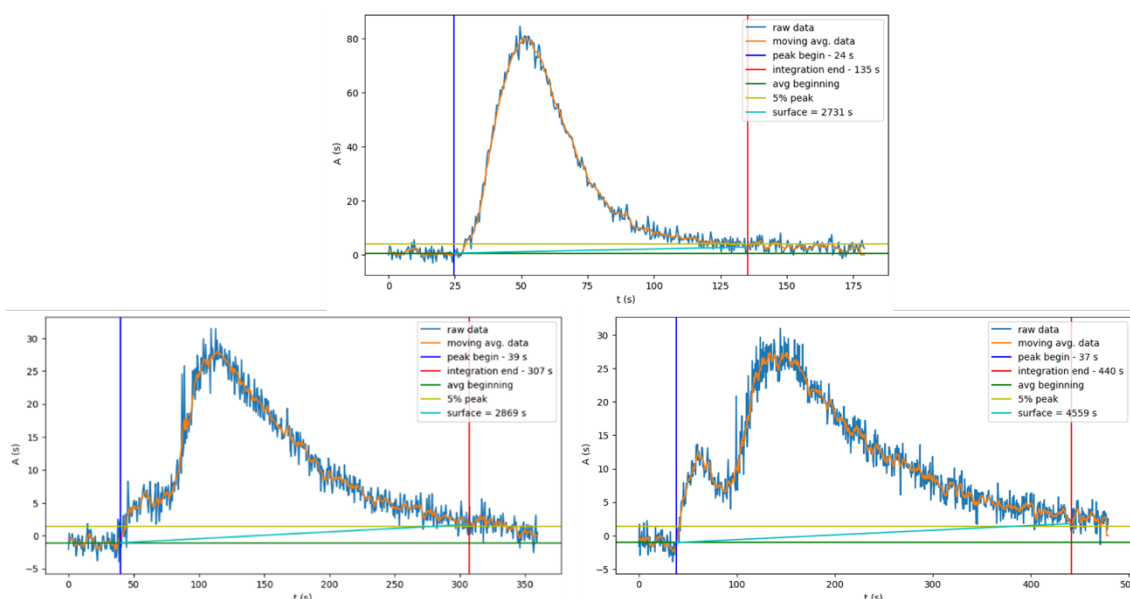
Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% (m/V) \text{ nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ionty  $\text{NO}_3^-$  jak ve formě kyseliny (**Obr. 4.11\_A**), tak sodné soli (**Obr. 4.11\_B**) byly vyhodnoceny jako nejsilnější interferent z řad elektrolytů, protože při koncentraci  $\text{NO}_3^-$  větší než  $25 \text{ mmol dm}^{-3}$  došlo ke snížení odezvy na 40 % oproti roztoku bez interferentu. Z výsledků plyne, že při použití kyseliny dusičné při předúpravě vzorku, bude nutné před stanovením analytu snížit její obsah v roztoku.

Fotochemické generování bez fotokatalyzátoru je na obsah kyseliny dusičné ve vzorku velmi citlivé. Snížení obsahu  $\text{NO}_3^-$  před UV-fotochemickým generováním se věnovali Mollo a Knochen [66]. Před-redukcí  $\text{Se}^{\text{VI}}$  na  $\text{Se}^{\text{IV}}$  povařením vzorku v kyselině chlorovodíkové a následném přidavku kyseliny sulfamové bylo dosaženo odstranění kyseliny dusičné do 3 %. Přídavkem 40% formaldehydu a následným vysušením bylo dosaženo odstranění kyseliny dusičné až do 21 %.

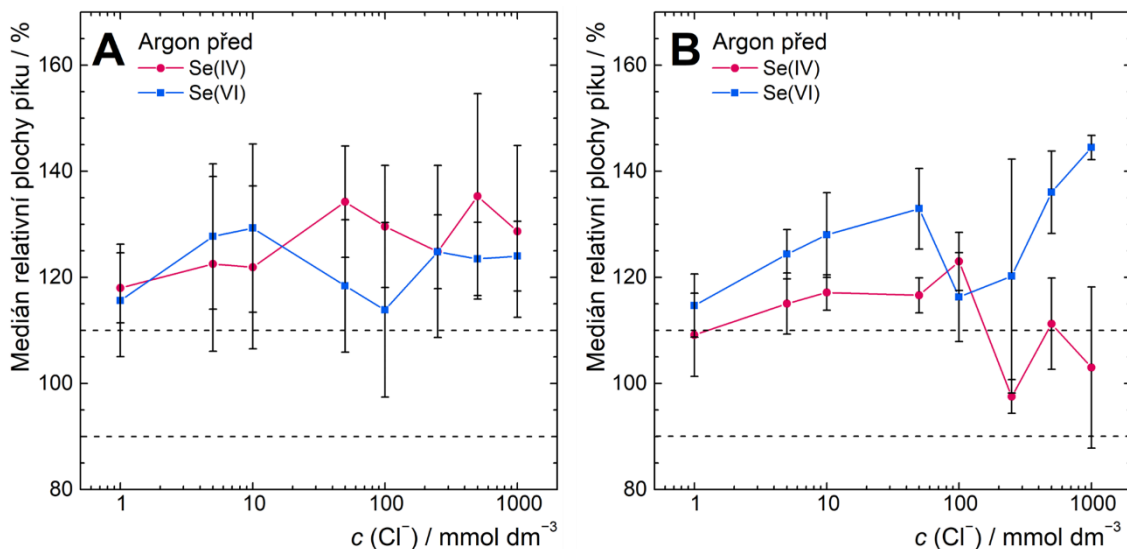
Anion  $\text{NO}_3^-$  je v literatuře popisován jako zhášec radikálových reakcí z důvodu jeho afinity k solvatovaným elektronům a vodíkovým a alkylovým radikálům. Kvůli tomu, že jsou zmíněné částice ionty  $\text{NO}_3^-$  částečně spotřebovány, mají sníženou schopnost redukce analytu. Z důvodu sníženého množství vodíkových radikálů v přítomnosti  $\text{NO}_3^-$  je upřednostňováno generování specíe  $\text{SeCO}$  vůči  $\text{SeH}_2$  v prostředí kyseliny mravenčí. [12] V práci Rybínová a kolektiv [67] pozorovali více než dvojnásobný nárůst odezvy (a tedy účinnosti generování) v přítomnosti kyseliny dusičné o koncentraci  $5 \text{ mmol dm}^{-3}$ . Nárůst odezvy vysvětlovali výše zmíněnou změnou zastoupení těkavých specií, kdy byly kromě  $\text{SeH}_2$  generován navíc i  $\text{SeCO}$ . Navzdory tomuto pozorování je  $\text{NO}_3^-$  považován za významný interferent při UV-fotochemickém generování, např u stanovení Te [20].

U atypického trendu interference kyseliny dusičné i dusičnanu sodného byly vyhodnocovány kromě ploch píků, také jejich tvar a čas jejich maxima. S rostoucí koncentrací kyseliny dusičné docházelo stejně jako u  $\text{Cd}^{2+}$  k posunu maxima píků. U kyseliny dusičné došlo k posunu u obou specií, zatímco u  $\text{Cd}^{2+}$  pouze u  $\text{Se}^{\text{VI}}$  (viz diskuze k **Obr. 4.5\_B**). S rostoucí koncentrací kyseliny dusičné docházelo také k významné změně tvaru píku, což ilustruje **Obr. 4.12**. V dosud publikovaných pracích zabývající se interferencemi kyseliny dusičné na stanovení prvků metodou UV-PVG nebyl používán fotokatalyzátor, proto nelze mé výsledky přímo srovnat s literaturou. Z výsledků tohoto experimentu nicméně vyplývá, že nejprve dochází pravděpodobně ke standardní fotoredukci Se a generování jeho těkavých specií ( $\tau \approx 50 \text{ s}$ ). Poté dojde ke zpomalení kinetiky a nástupu druhého maxima píku.



**Obr. 4.12:** Změna tvaru píku v přítomnosti kyseliny dusičné.

Jelikož byl u dusičnanu sodného pozorován stejný trend tvaru i maxima píku, vyplývá z toho, že za tento jev je zodpovědný  $\text{NO}_3^-$ . Rozdíl mezi formami  $\text{NO}_3^-$  je dán odlišnou hodnotou pH. U roztoků 3M kyseliny mravenčí obsahující kyselinu dusičnou došlo k poklesu pH z hodnoty 1,56 ( $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ) na 1,03 ( $100 \text{ mmol dm}^{-3}$ ), u roztoků dusičnanu sodného nebyl pozorovaný významný rozdíl hodnot pH do  $100 \text{ mmol dm}^{-3}$ .



**Obr. 4.13:** Vliv HCl a NaCl ve vzorku. Experiment byl měřen s přívodem argonu před fotoreaktor s koncentrací selenu  $75 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Čárkované linie označují 10% odchylku od referenční hodnoty zvolenou jako prokázání vlivu.

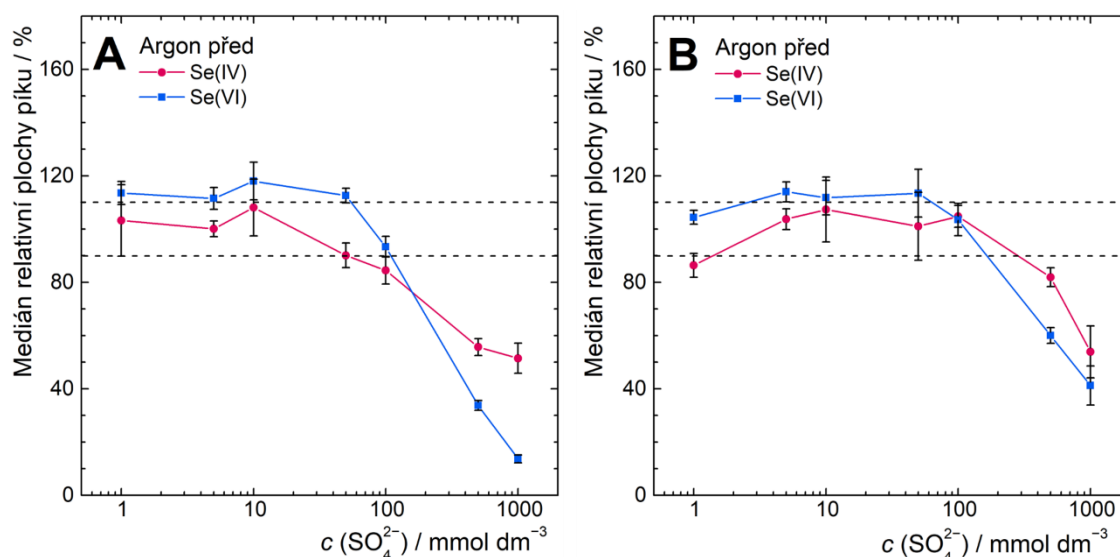
**Panel A:** Vliv  $\text{Cl}^-$  iontů ve formě HCl; **Panel B:** Vliv  $\text{Cl}^-$  ve formě NaCl.

Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% \text{ (m/V) nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Vzhledem k tomu že i  $\text{Cl}^-$  má schopnost zhášet volné radikály potřebné k proběhnutí fotoredukce hydridotvorných prvků, byl očekáván podobný trend jako v případě  $\text{NO}_3^-$  [12]. Ionty  $\text{Cl}^-$  jak ve formě kyseliny (**Obr. 4.13\_A**), tak sodné soli (**Obr. 4.13\_B**) neinterferovaly. Naopak

v celém studovaném rozsahu koncentrací (0–1000 mmol dm<sup>-3</sup>) došlo v přítomnosti Cl<sup>-</sup> u obou specií Se k nárůstu relativní odezvy až o 35 % u kyseliny a 45 % u sodné soli. Jelikož je metoda odolná vůči interferencím chloridů, je možné uvažovat o její aplikaci pro stanovení selenu v mořské vodě nebo jiných matricích s vysokým obsahem solí. Za tímto účelem bude nutné ověřit vliv ještě vyšší salinity.

Lze předpokládat, že fotolýzou ve fotoreaktoru mohou vznikat chloridové radikály. Vzhledem ke komplexnosti radikálových reakcí by se mohly účastnit také fotoredukce Se, čímž by mohlo vznikat více meziproduktů radikálového charakteru. Podobný trend byl pozorován u stanovení Se metodou UV-PVG z 0,5M kyseliny mravenčí bez fotokatalyzátoru ale pouze pro kyselinu chlorovodíkovou (nárůst odezvy o 55 % při koncentraci 15 mmol dm<sup>-3</sup>. U chloridu sodného byla při koncentraci 250 mmol dm<sup>-3</sup> snížena odezva na 45 %.[58]



**Obr. 4.14:** Vliv H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ve vzorku. Experiment byl měřen s přívodem argonu před fotoreaktor s koncentrací selenu 75 μg dm<sup>-3</sup>. Čárkované linie označují 10% odchylku od referenční hodnoty zvolenou jako prokázání vlivu.

**Panel A:** Vliv SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> iontů ve formě H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; **Panel B:** Vliv SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ve formě Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% \text{ (m/V) nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Ionty SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> jak ve formě kyseliny (**Obr. 4.14\_A**), tak sodné soli (**Obr. 4.14\_B**) měly ve srovnání s NO<sub>3</sub><sup>-</sup> výrazně slabší interferenční efekt. Interferenční efekt se u obou forem SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> projevil shodně až při koncentraci 500 mmol dm<sup>-3</sup>. Podobný trend pro síran sodný byl pozorován také u stanovení Te<sup>4+</sup> metodou UV-PVG [15]

V práci Zheng a kolektiv [33] je uvedeno, že v závislosti na koncentraci kyseliny sírové se projeví buď její schopnost v nízkých koncentracích katalyzovat generování radikálů (u složitějších struktur organických kyselin). Alternativně ve vyšších koncentracích při ozařování UV-zářením převáží její oxidační charakter. Autoři pozorovali, že u UV-PVG seleničitanu bez fotokatalyzátoru v prostředí kyseliny mravenčí došlo vlivem její jednoduché struktury k převážení oxidačních vlastností kyseliny sírové. Oproti tomu v kyselině octové a propionové

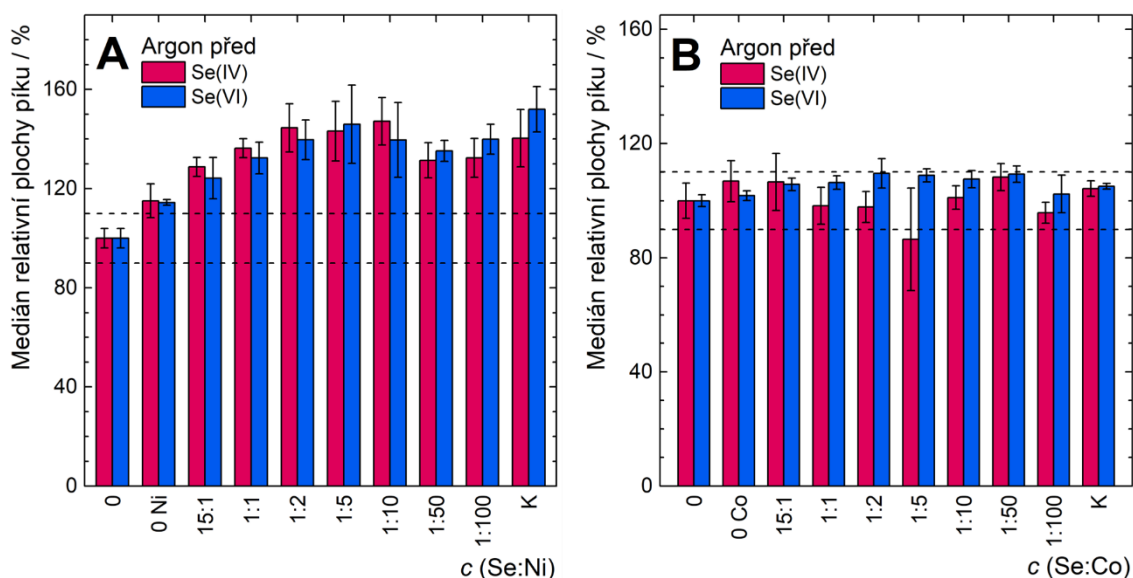
pozorovali s rostoucí koncentrací kyseliny sírové i síranu draselného nárůst odezvy, který koresponduje se složitější strukturou organické kyseliny.

Kromě ovlivnění disociace kyseliny mravenčí, povrchu oxidu titaničitého a seleničitanu a selenanu se ionty  $\text{SO}_4^{2-}$  (a také  $\text{PO}_4^{3-}$ ) mohou adsorbovat na fotochemicky aktivní místa fotokatalyzátoru (nano-TiO<sub>2</sub>). [33] S touto tezí by mohl korespondovat i výraznější pokles odezvy u Se<sup>VI</sup>, protože ke své efektivní redukci vyžaduje adsorpci na fotokatalyzátor, zatímco Se<sup>IV</sup> nikoli.

## 4.7 Fotochemické generování s modifikátory

### 4.7.1 Stanovení optimální koncentrace modifikátorů

Výstupem interferenční studie kovů bylo zvolení Co<sup>2+</sup> a Ni<sup>2+</sup> iontů o koncentraci 750  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , respektive 375  $\mu\text{g dm}^{-3}$  jako modifikátorů UV-PVG selenu. Dvojmocné kovy byly v různých pracích již použity jako senzitivizéry v kombinaci, proto bylo zkoumáno jejich spolupůsobení na účinnost generování těžkavých specií Se. Nejprve byla ověřena optimální koncentrace Ni<sup>2+</sup> iontů při zvolené koncentraci Co<sup>2+</sup> iontů (750  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ). Na základě výsledků prvního experimentu (viz Obr. 4.15\_A), ve kterém byl pozorován nárůst relativní odezvy Se vůči roztoku bez modifikátorů až o 45 % v součtu účinků obou modifikátorů. Jako optimální byla pro Ni<sup>2+</sup> ionty zvolena koncentrace 375  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . S ní byla následně stanovována optimální koncentrace Co<sup>2+</sup> iontů (viz Obr. 4.15\_B). Jelikož nebyl u žádné ze stanovovaných koncentrací Co<sup>2+</sup> iontů pozorován statisticky výrazný nárůst odezvy (o víc než 10 %), byla jako optimální zvolená původní koncentrace Co<sup>2+</sup> iontů, tedy 750  $\mu\text{g dm}^{-3}$ .



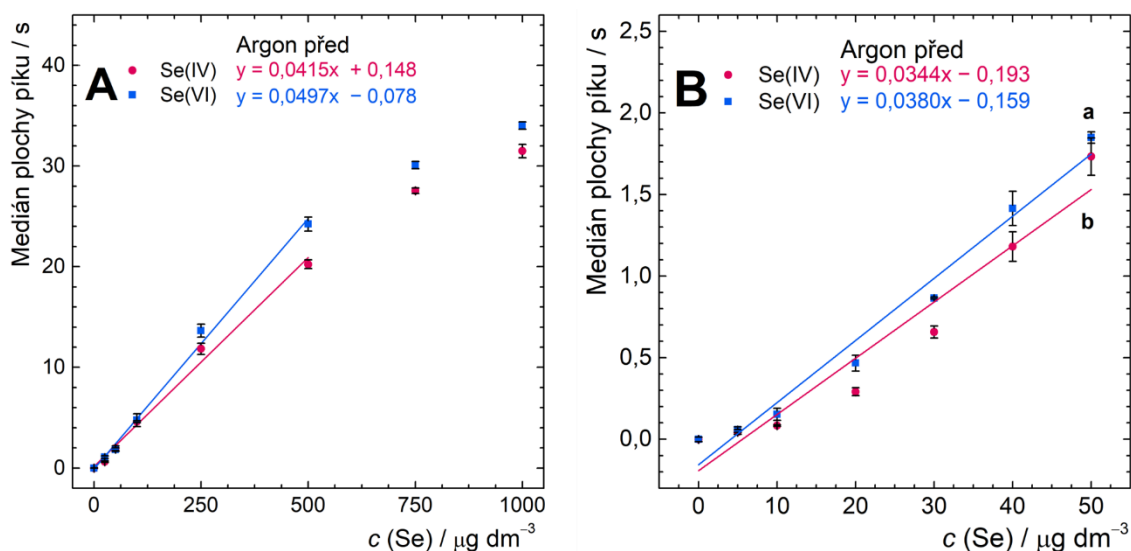
**Obr. 4.15:** Stanovení optimální koncentrace modifikátorů u metody UV-PVG selenu o koncentraci 75  $\mu\text{g dm}^{-3}$  měřené v módu FIA. K značí kontrolní měření bez obou modifikátorů na konci měření a 0 na začátku měření. **Panel A:** Stanovení optimální koncentrace Ni<sup>2+</sup> při konstantní koncentraci Co<sup>2+</sup> (750  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ). **Panel B:** Stanovení optimální koncentrace Co<sup>2+</sup> při stanovené konstantní koncentraci Ni<sup>2+</sup> (375  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ). Čárkované linie označují 10% odchylku od referenční hodnoty zvolenou jako prokázání vlivu.

Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% \text{ (m/V) nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Z **Obr. 4.15** vyplývá, že odezvy nevzrostly ani s přidávanými ionty  $\text{Co}^{2+}$  ani není patrný rozdíl při porovnání sloupců „0“ a „0 Co“, které reprezentují roztoky bez obou senzitizerů a roztok pouze s  $\text{Ni}^{2+}$  ionty. Závěrem tohoto pozorování je, že ionty  $\text{Co}^{2+}$  i  $\text{Ni}^{2+}$  zůstávají nasorbované na povrchu oxidu titaničitého, mají paměťový efekt a tedy trvale ovlivňují účinnost generování. Bohužel kontrolní měření nebyla s těmito prvky provedena v prvotní interferenční studii a do tohoto experimentu jsem si tak nebyl vědom, že je paměťový efekt  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  iontů trvalý.

## 4.7.2 Kalibrace s modifikátory

Při přípravě kalibračních roztoků došlo k chybě, kvůli čemuž obsahovaly poloviční koncentraci obou modifikátorů oproti stanovené optimální hodnotě. Kalibrační roztoky reálně obsahovaly  $375 \mu\text{g dm}^{-3}$   $\text{Co}^{2+}$  a  $188 \mu\text{g dm}^{-3}$   $\text{Ni}^{2+}$  iontů. Stejná koncentrace byla použita i při stanovení účinnosti. Vzhledem k závislostem uvedených na **Obr. 4.15** by ovšem tato chyba neměla mít výrazný vliv na účinnost generování a základní charakteristiky stanovení. Podrobnosti o experimentu a výpočtech jsou uvedeny v **kap. 3.2.9** a **3.2.5**.



**Obr. 4.16:** Kalibrační závislosti Se s modifikátory  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  o koncentraci 375 a  $188 \mu\text{g dm}^{-3}$ . **Panel A:** Kalibrace v koncentračním rozmezí Se 0–1000  $\mu\text{g dm}^{-3}$ , lineární závislost určena do 500  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . **Panel B:** Kalibrace v nízkých koncentracích Se (0–50  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ).

Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 70 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 5 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% \text{ m/V nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Z naměřených kalibračních závislostí na **Obr. 4.16\_A** je patrné značné zakřivení kalibračních závislostí při koncentracích Se vyšších než 500  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Z toho důvodu byly regresními přímkami proloženy kalibrační body pouze do těchto koncentrací Se. Z kalibračních závislostí v nízkých koncentracích Se ilustrovaných na **Obr. 4.16\_B** byl vypočítán LOD a LOQ. Opakovatelnost byla stanovena z deseti opakovaných měření roztoku Se o koncentraci 250  $\mu\text{g dm}^{-3}$ . Všechny stanovené základní charakteristiky metody UV-PVG selenu za účasti modifikátorů  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  shrnuje **Tab. 4.2**.



**Tab. 4.2:** Základní charakteristiky metody UV-PVG za účasti  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  modifikátorů stanovené pro obě specíe selenu.

Argon před fotoreaktorem		
Parametr	$\text{Se}^{\text{IV}}$	$\text{Se}^{\text{VI}}$
LOD / $\mu\text{g dm}^{-3}$	1,2	1,1
LOQ / $\mu\text{g dm}^{-3}$	4,1	3,7
LDR / $\mu\text{g dm}^{-3}$	LOQ–500	LOQ–500
Citlivost · $10^3 / \text{s dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$	34,4	38,0
Opakovatelnost / %	2,55	3,17
Korelační koeficient*	0,9958	0,9974
Korelační koeficient†	0,9688	0,9876

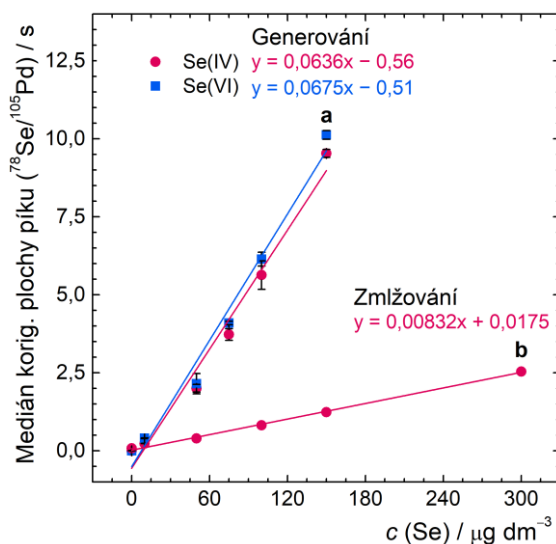
\* Korelační koeficient pro kalibrační závislosti (Obr. 4.16\_A)

† Korelační koeficient pro kalibrační závislosti v nízkých koncentracích (Obr. 4.16\_B)

Při použití modifikátorů došlo u metody UV-PVG selenu vůči metodě bez nich ke snížení LOD a LOQ přibližně na polovinu. V důsledku vyšší hodnoty směrnice kalibračních závislostí a tedy i citlivosti měření došlo k zakřivení kalibrační závislosti. Z toho důvodu byla snížena horní hranice LDR na polovinu, tedy  $500 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Současně navýšení směrníc odpovídá zvýšení účinnosti generování.

### 4.7.3 Stanovení celkové účinnosti s modifikátory

Pro fotochemické generování je zásadním parametrem jeho celková účinnost generování. Ke stanovení celkové účinnosti fotochemického generování byla použita stejně jako u kalibrace s modifikátory kombinace modifikátorů  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  iontů o koncentraci  $375 \mu\text{g dm}^{-3}$ , respektive  $188 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Detailní popis experimentu je uveden v **kap. 3.2.11**.



**Obr. 4.17:** Stanovení celkové účinnosti fotochemického generování (a) a zmlžování (b) selenu s ICP-MS detekcí. Nastavené parametry ICP-MS detekce jsou uvedeny v **Tab. 3.15**.

Podmínky fotochemického generování:  $F_r(\text{Ar}) = 75 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(\text{H}_2) = 0 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(3\text{M HCOOH}) = 0,9 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $F_r(0,02\% \text{ (m/V) nano-TiO}_2) = 0,7 \text{ ml min}^{-1}$ ;  $V(\text{vzorek}) = 226 \mu\text{l}$ ;  $T = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Celková účinnost fotochemického generování Se byla vypočtena dle **Rov. (3.6)** na straně 38 ze směrníc kalibračních závislostí pro fotochemické generování a zmlžování naměřených

s ICP-MS detekcí. K výpočtu byly pro danou specii použity směrnice z **Obr. 4.17** a účinnost zmlžování (8,5 %;  $u_c = 1,3$  %) stanovená upravenou metodou sběru odpadu v dynamickém provedení. Bylo dosaženo celkové účinnosti fotochemického generování 64,7 % pro  $\text{Se}^{\text{IV}}$  ( $u_c = 8,8$  %) a 68,6 % pro  $\text{Se}^{\text{VI}}$  ( $u_c = 8,4$  %). Celkovou účinnost generování bez modifikátorů lze odhadnout z navýšení směrnic v přítomnosti modifikátorů, které bylo víc než trojnásobné. Účinnost generování bez modifikátorů by tedy měla být přibližně 21 % a 22 %. To celkem odpovídá hodnotám z práce Natálie Remperové, která dosáhla celkové účinnosti generování 16,8 % pro  $\text{Se}^{\text{IV}}$  a 18,3% pro  $\text{Se}^{\text{VI}}$  [52]. Ovšem používala mírně nižší průtokovou rychlost nosného plynu (generování), kromě toho také nižší rychlost zmlžovacího plynu, a tudíž měla nižší účinnost zmlžování. Použitím citlivějšího detektoru bylo dosaženo přibližně o jeden řád nižších hodnot LOD a LOQ ve srovnání s AAS.

Stejným způsobem jako účinnost generování byl stanoven i příspěvek aerosolu ve formě Cs, jehož příspěvek k celkové odezvě Se činil 0,1 %. Z toho vyplývá, že aerosol měl na celkovou odezvu Se pouze zanedbatelný vliv.

Účinnost fotochemického generování je ovlivněna použitými podmínkami generování a nalezenými modifikátory, ale především typem aparatury fotochemického generování. Existují dva základní konstrukční přístupy. První z nich je typ použitý v této diplomové práci, a tedy nízkotlaká rtuťová výbojka obmotaná teflonovou kapilárou. Druhou používanou variantou jsou konstrukčně výrazně náročnější, a tedy i dražší křemenné aparatury, které mají výrazně vyšší účinnost. Ta je dána možností využít spektrální čáry s vyšší energií, které prostupují křemenem ale sklem nebo fluorovanými plasty již ne. Například v porovnání s vysokoúčinným průtokovým reaktorem s tloušťkou křemenné stěny  $\approx 0,3$  mm je v teflonovém reaktoru snížena intenzita spektrální čáry  $\lambda = 253,7$  nm na zhruba 52 %. Díky těmto faktorům je dosaženo výrazně vyšší účinnosti generování těkavých sloučenin ve vysokoúčinných křemenných reaktorech. Tyto aparatury se za optimálních podmínek blíží 100% účinnosti generování. [68]

## ZÁVĚR

Byla provedena interferenční studie optimalizované metody UV-fotochemického generování těkavých specií  $\text{Se}^{\text{IV}}$  a  $\text{Se}^{\text{VI}}$  v prostředí kyseliny mravenčí s využitím nanokrystalického oxidu titaničitého jako fotokatalyzátoru. Tato metoda byla dříve vyvinuta Natálií Remperovou. K detekci byla použita atomová absorpční spektrometrie s vysokým rozlišením a zdrojem spojitého záření. Do interferenční studie byly zahrnuty potenciální interferenty přechodných kovů ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^+$  a nanočástice stříbra) a minerální kyseliny ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a jejich sodné soli ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ).

Pro oba způsoby zavedení argonu do aparatury (před a za) bylo dosaženo podobných limitů detekce  $\text{Se}^{\text{IV}}$  (3,4 a 3,3  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) a  $\text{Se}^{\text{VI}}$  (2,3 a 3,4  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) i limitů stanovitelnosti  $\text{Se}^{\text{IV}}$  (11,4 a 11,0  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) a  $\text{Se}^{\text{VI}}$  (7,8 a 11,3  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ). V obou uspořádáních přívodu argonu byl při studiu vlivu pH při koncentraci mravenčanu sodného 0,25 mol  $\text{dm}^{-3}$  u  $\text{Se}^{\text{VI}}$  pozorován nárůst relativní odezvy o 20 %. Zároveň tato specie byla výrazně méně odolná vůči zvýšení pH oproti  $\text{Se}^{\text{IV}}$  při zavedení argonu před fotoreaktor. Pokud byl argon přiváděn za fotoreaktor byly na významné zvýšení hodnoty pH náchylné obě specie. Pro oba způsoby zavedení argonu bylo dále zjištěno, že generované těkavé specie  $\text{Se}^{\text{IV}}$  i  $\text{Se}^{\text{VI}}$  jsou v plynné fázi odolné vůči působení UV-záření. Zbytek experimentů byl změřen pouze s argonem přiváděným před fotoreaktor.

Ionty  $\text{NO}_3^-$  se projeví v obou formách jako významný interferent. V případě dusičnanu sodného došlo ke snížení relativní odezvy na 50 % při koncentraci  $\text{NO}_3^-$  vyšší než 25 mmol  $\text{dm}^{-3}$ . V případě kyseliny dusičné byl pozorován pokles relativní odezvy na 60 % při stejné koncentraci. Při vyšší koncentraci  $\text{NO}_3^-$  ve formě kyseliny dusičné byl pozorován nárůst signálu. Při koncentraci  $\text{SO}_4^{2-}$  vyšší než 100 mmol  $\text{dm}^{-3}$  došlo jak u formy kyseliny, tak soli k prudkému poklesu relativní odezvy zejména u  $\text{Se}^{\text{VI}}$  a kyseliny. U kyseliny chlorovodíkové došlo u obou specií selenu v celém měřeném rozsahu koncentrací  $\text{Cl}^-$  (1–1000 mmol  $\text{dm}^{-3}$ ) k nárůstu odezvy až o 30 %. Obdobný trend byl pozorován také u chloridu sodného.

Ionty  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Ag}^+$  se projeví zejména u  $\text{Se}^{\text{IV}}$  jako významný interferent. Při 10 $\times$ , respektive 50 $\times$  vyšší koncentraci interferentu vůči Se došlo k poklesu signálu o téměř 100 %. Jako interferent se projeví také  $\text{Cd}^{2+}$  ionty, kdy relativní odezva při poměru Cd:Se 1000:1 klesla na 10 %. Pouze u  $\text{Cd}^{2+}$  byl u  $\text{Se}^{\text{VI}}$  pozorován paměťový efekt, který by mohl souviset s tvorbou kadmium selenidu. U nanočástic stříbra byl pozorován podobný ale mírnější trend jako u  $\text{Ag}^+$  iontů. V případě  $\text{Mn}^{2+}$  iontů nedošlo v celém koncentračním rozsahu k významné změně odezvy, zatímco u  $\text{Zn}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{2+}$  iontů byla relativní odezva zvýšena až o 20–30 %, respektive 37 %. Z důvodu nestability zásobního roztoku nebyly ionty  $\text{Fe}^{2+}$  zvoleny jako modifikátor. Ionty  $\text{Co}^{2+}$  a  $\text{Ni}^{2+}$  tento nedostatek nevykazovaly. Z toho důvodu na základě zvýšení relativní odezvy detektoru až o 30 % u  $\text{Co}^{2+}$ , respektive až o 40 % u  $\text{Ni}^{2+}$  byly vybrány jako reakční modifikátory.

S kombinací modifikátorů  $\text{Co}^{2+} + \text{Ni}^{2+}$  o koncentraci 375 a 188  $\mu\text{g dm}^{-3}$  byly na atomovém absorpčním spektrometru stanoveny limity detekce  $\text{Se}^{\text{IV}}$  a  $\text{Se}^{\text{VI}}$  (1,2 a 1,1  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) a limity stanovitelnosti (4,1 a 3,7  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ). Z důvodu zakřivení kalibrační závislosti byla horní hranice lineárního dynamického rozsahu snížena na polovinu (500  $\mu\text{g dm}^{-3}$ ) oproti metodě bez modifikátorů. Celková účinnost UV-fotochemického generování těžkých specií  $\text{Se}^{\text{IV}}$  (64,7 %;  $u_c = 8,8$  %) a  $\text{Se}^{\text{VI}}$  (68,6 %;  $u_c = 8,4$  %) byla stanovena porovnáním s účinností zmlžování na hmotnostním spektrometru s indukčně vázaným plazmatem. Použitím citlivějšího detektoru bylo dosaženo přibližně o jeden řád nižších hodnot limitu detekce a limitu stanovitelnosti.

Na základě výše shrnutých výsledků je možné konstatovat, že všechny cíle stanovené pro tuto diplomovou práci byli splněny.

## SEZNAM LITERATURY

- [1] D. Constantinescu-Aruxandei, R.M. Frîncu, L. Capră, F. Oancea, Selenium Analysis and Speciation in Dietary Supplements Based on Next-Generation Selenium Ingredients, *Nutrients* 2018, Vol. 10, Page 1466 10 (2018) 1466. doi: 10.3390/NU10101466.
- [2] F. Fordyce, Selenium geochemistry and health, *Ambio* 36 (2007) 94–97. doi: 10.1579/0044-7447(2007)36[94:sgah]2.0.co;2.
- [3] P. Kumkrong, K.L. LeBlanc, P.H.J. Mercier, Z. Mester, Selenium analysis in waters. Part 1: Regulations and standard methods, *Science of The Total Environment* 640–641 (2018) 1611–1634. doi: 10.1016/J.SCITOTENV.2018.05.392.
- [4] X.G. Lei, G.F. Combs, R.A. Sunde, J.S. Caton, J.D. Arthington, M.Z. Vatamaniuk, Dietary Selenium Across Species, *Annu Rev Nutr* 42 (2022) 337–375. doi: 10.1146/annurev-nutr-062320-121834
- [5] G. Genchi, G. Lauria, A. Catalano, M.S. Sinicropi, A. Carocci, Biological Activity of Selenium and Its Impact on Human Health, *International Journal of Molecular Sciences* 2023, Vol. 24, Page 2633 24 (2023) 2633. doi: 10.3390/IJMS24032633.
- [6] R. Stoffaneller, N.L. Morse, A Review of Dietary Selenium Intake and Selenium Status in Europe and the Middle East, *Nutrients* 7 (2015) 1494. doi: 10.3390/NU7031494.
- [7] S. Yoshida, M. Haratake, T. Fuchigami, M. Nakayama, Selenium in seafood materials, *Journal of Health Science* 57 (2011) 215–224. doi: 10.1248/JHS.57.215.
- [8] I. Rohn, T.A. Marschall, N. Kroepfl, K.B. Jensen, M. Aschner, S. Tuck, D. Kuehnelt, T. Schwerdtle, J. Bornhorst, Selenium species-dependent toxicity, bioavailability and metabolic transformations in *Caenorhabditis elegans*, *Metallomics* 10 (2018) 818–827. doi: /10.1039/C8MT00066B.
- [9] U.S. Environmental Protection Agency, Proposed Selenium Criterion Maximum Concentration for the Water Quality Guidance for the Great Lakes System (FRL–5649–7), 1996. <https://www.federalregister.gov/documents/1996/11/14/96-28910/proposed-selenium-criterion-maximum-concentration-for-the-water-quality-guidance-for-the-great-lakes> [cit. 14.5. 2024].
- [10] M. Kieliszek, S. Błazejak, Current Knowledge on the Importance of Selenium in Food for Living Organisms: A Review, *Molecules* 21 (2016). doi: 10.3390/MOLECULES21050609.
- [11] A. D’Ulivo, R.E. Sturgeon, Introduction to vapor generation techniques, in: *Vapor Generation Techniques for Trace Element Analysis: Fundamental Aspects*, Elsevier, 2022; pp. 1–16. doi: 10.1016/B978-0-323-85834-2.00001-X.
- [12] R.E. Sturgeon, Photochemical vapor generation: a radical approach to analyte introduction for atomic spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 32 (2017) 2319–2340. doi: 10.1039/C7JA00285H.
- [13] J. Hu, H. Chen, X. Hou, X. Jiang, Cobalt and Copper Ions Synergistically Enhanced Photochemical Vapor Generation of Molybdenum: Mechanism Study and Analysis

- of Water Samples, *Anal Chem* 91 (2019) 5938–5944.  
doi: 10.1021/acs.analchem.9b00337
- [14] A. D’Ulivo, J. Dědina, Z. Mester, R.E. Sturgeon, Q. Wang, B. Welz, Mechanisms of chemical generation of volatile hydrides for trace element determination (IUPAC technical report), *Pure and Applied Chemistry* 83 (2011) 1283–1340.  
doi: 10.1351/PAC-REP-09-10-03.
- [15] S. Musil, E. Jeníková, J. Vyhnanovský, R.E. Sturgeon, Highly Efficient Photochemical Vapor Generation for Sensitive Determination of Iridium by Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry, *Anal Chem* 95 (2023) 3694–3702.  
doi: 10.1021/acs.analchem.2c04660
- [16] X. Guo, R.E. Sturgeon, Z. Mester, G.J. Gardner, UV vapor generation for determination of selenium by heated quartz tube atomic absorption spectrometry, *Anal Chem* 75 (2003) 2092–2099. doi: 10.1021/ac020695h
- [17] D. Leonori, R.E. Sturgeon, A unified approach to mechanistic aspects of photochemical vapor generation, *J Anal At Spectrom* 34 (2019) 636–654.  
doi: 10.1039/C8JA00354H.
- [18] R.E. Sturgeon, Photo-sono-thermo-chemical vapor generation techniques, in: *Vapor Generation Techniques for Trace Element Analysis: Fundamental Aspects*, Elsevier, 2022: pp. 213–263. doi: 10.1016/B978-0-323-85834-2.00002-1.
- [19] D.A. Armstrong, R.E. Huie, S. Lyman, W.H. Koppenol, G. Merényi, P. Neta, D.M. Stanbury, S. Steenken, P. Wardman, Standard electrode potentials involving radicals in aqueous solution: Inorganic radicals, *Bioinorg React Mech* 9 (2013) 59–61. doi: 10.1515/IRM-2013-0005.
- [20] E. Jeníková, E. Nováková, J. Hraniček, S. Musil, Ultra-sensitive speciation analysis of tellurium by manganese and iron assisted photochemical vapor generation coupled to ICP-MS/MS, *Anal Chim Acta* 1201 (2022) 339634.  
doi: 10.1016/J.ACA.2022.339634.
- [21] T. Takatani, N. Fitzgerald, J.M. Galbraith, Proposed reaction mechanisms for selenium UV photolysis vapor generation by computational methods, *Anal Bioanal Chem* 388 (2007) 859–862. doi: 10.1007/s00216-006-0742-5.
- [22] R.E. Sturgeon, P. Grinberg, Some speculations on the mechanisms of photochemical vapor generation, *J Anal At Spectrom* 27 (2012) 222–231.  
doi: 10.1039/C2JA10249H.
- [23] E. Kikuchi, H. Sakamoto, Kinetics of the Reduction Reaction of Selenate Ions by TiO<sub>2</sub> Photocatalyst, 2000. doi: 10.1149/1.1394106
- [24] J. Dedina, D.L. (Dimiter L.) Tsalev, *Hydride generation atomic absorption spectrometry*, New York, John Wiley & Sons, 1995.
- [25] R. Miravet, J.F. López-Sánchez, R. Rubio, Comparison of pre-reducing agents for antimony determination by hydride generation atomic fluorescence spectrometry, *Anal Chim Acta* 511 (2004) 295–302. doi: 10.1016/J.ACA.2004.02.014.
- [26] H. Chen, I.D. Brindle, X. chun Le1, Prereduction of Arsenic(V) to Arsenic(III), Enhancement of the Signal, and Reduction of Interferences by L-Cysteine in the

- Determination of Arsenic by Hydride Generation, *Anal Chem* 64 (1992) 667–672. doi: 10.1021/AC00030A018/ASSET/AC00030A018.FP.PNG\_V03.
- [27] R. Clough, C.F. Harrington, S.J. Hill, Y. Madrid, J.F. Tyson, Atomic spectrometry update: review of advances in elemental speciation, *J Anal At Spectrom* 38 (2023) 1339–1371. doi: 10.1039/D3JA90022C.
- [28] C. Brunori, M.B. De La Calle-Guntiñas, R. Morabito, Optimization of the reduction of Se(VI) to Se(IV) in a microwave oven, *Fresenius J Anal Chem* 360 (1998) 26–30. doi: 10.1007/S002160050636/METRICS.
- [29] A. D’Ulivo, L. Lampugnani, I. Sfetsios, R. Zamboni, C. Forte, Studies on the breakdown of organoselenium compounds in a hydrobromic acid–bromine digestion system, *Analyst* 119 (1994) 633–640. doi: 10.1039/AN9941900633.
- [30] J.L. Goff, M.I. Boyanov, K.M. Kemner, N. Yee, The role of cysteine in tellurate reduction and toxicity, *BioMetals* 34 (2021) 937–946. doi: 10.1007/s10534-021-00319-8.
- [31] Q. Wang, J. Liang, J. Qiu, B. Huang, Online pre- reduction of selenium (VI) with a newly designed UV/TiO<sub>2</sub> photocatalysis reduction device, *J Anal At Spectrom* 19 (2004) 715–716. doi: 10.1039/B403129F.
- [32] T. Suzuki, R.E. Sturgeon, C. Zheng, A. Hioki, T. Nakazato, H. Tao, Influence of Speciation on the Response from Selenium to UV-Photochemical Vapor Generation, *Analytical Sciences* 28 (2012) 807–811. doi: 10.2116/ANALSCI.28.807.
- [33] C. Zheng, L. Wu, Q. Ma, Y. Lv, X. Hou, Temperature and nano-TiO<sub>2</sub> controlled photochemical vapor generation for inorganic selenium speciation analysis by AFS or ICP-MS without chromatographic separation, *J Anal At Spectrom* 23 (2008) 514–520. doi: 10.1039/B713651J.
- [34] W. Yang, Y. Gao, L. Wu, X. Hou, C. Zheng, X. Zhu, Preconcentration and in-situ photoreduction of trace selenium using TiO<sub>2</sub> nanoparticles, followed by its determination by slurry photochemical vapor generation atomic fluorescence spectrometry, *Microchimica Acta* 181 (2014) 197–204. doi: 10.1007/S00604-013-1101-9/TABLES/3.
- [35] Z. Zou, Y. Zhen, X. Hou, C. Zheng, Catalysts in photochemical vapor generation, in: *Vapor Generation Techniques for Trace Element Analysis: Fundamental Aspects*, Elsevier, 2022: pp. 265–281. doi: 10.1016/B978-0-323-85834-2.00009-4.
- [36] L. El Hosry, N. Sok, R. Richa, L. Al Mashtoub, P. Cayot, E. Bou-Maroun, Sample Preparation and Analytical Techniques in the Determination of Trace Elements in Food: A Review, *Foods* 12 (2023). doi: 10.3390/FOODS12040895.
- [37] V. Yeung, D.D. Miller, M.A. Rutzke, Atomic Absorption Spectroscopy, Atomic Emission Spectroscopy, and Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry, (2017) 129–150. doi: 10.1007/978-3-319-45776-5\_9.
- [38] A.G.G. Dionísio, A.M.D. de Jesus, R.S. Amais, G.L. Donati, K. dos A. Miranda, M.B.B. Guerra, J.A. Nóbrega, E.R. Pereira-Filho, Old and New Flavors of Flame (Furnace) Atomic Absorption Spectrometry, *Int J Spectrosc* 2011 (2011) 1–30. doi: 10.1155/2011/262715.

- [39] B. Welz, High-resolution continuum source AAS: The better way to perform atomic absorption spectrometry, *Anal Bioanal Chem* 381 (2005) 69–71. doi: 10.1007/s00216-004-2891-8
- [40] M. Mihaljevič, L. Strnad, O. Šebek, Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii, *Chemické Listy* 98 (2004) 123–130.
- [41] J.T. Watson, O.D. Sparkman, *Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation: Fourth Edition*, Introduction to Mass Spectrometry: Instrumentation, Applications and Strategies for Data Interpretation: Fourth Edition (2008) 1–819. doi: 10.1002/9780470516898.
- [42] A.R. Kumar, P. Riyazuddin, Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry* 29 (2010) 166–176. doi: 10.1016/j.trac.2009.12.002.
- [43] M. Rybínová, V. Červený, J. Hraníček, P. Rychlovský, UV-photochemical vapor generation with quartz furnace atomic absorption spectrometry for simple and sensitive determination of selenium in dietary supplements, *Microchemical Journal* 124 (2016) 584–593. doi: 10.1016/J.MICROC.2015.10.004.
- [44] E. Nováková, O. Linhart, V. Červený, P. Rychlovský, J. Hraníček, Flow injection determination of Se in dietary supplements using TiO<sub>2</sub> mediated ultraviolet-photochemical volatile species generation, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 134 (2017) 98–104. doi: 10.1016/J.SAB.2017.06.007.
- [45] E. Jeníková, E. Nováková, H. Ruxová, S. Musil, · Jakub Hraníček, UV-photochemical vapor generation of tellurium in a thin-film photoreactor with fast stripping of volatile compounds, *Monatshefte Für Chemie - Chemical Monthly* 2022 153:9 153 (2022) 811–819. doi: 10.1007/S00706-022-02954-4.
- [46] E. Nováková, J. Smolejová, T. Položijová-Resslerová, J. Hraníček, Increasing the sensitivity of electrochemical generation of volatile Te species, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 149 (2018) 294–299. doi: 10.1016/J.SAB.2018.09.009.
- [47] O. Linhart, J. Smolejová, V. Červený, J. Hraníček, E. Nováková, T. Resslerová, P. Rychlovský, Determination of As by UV-photochemical generation of its volatile species with AAS detection, *Monatsh Chem* 147 (2016) 1447–1454. doi: 10.1007/s00706-016-1808-5
- [48] O. Linhart, A. Kolorosová-Mrázová, J. Kratzer, J. Hraníček, V. Červený, Mercury Speciation in Fish by High-Performance Liquid Chromatography (HPLC) and Post-Column Ultraviolet (UV)-Photochemical Vapor Generation (PVG): Comparison of Conventional Line-Source and High-Resolution Continuum Source (HR-CS) Atomic Absorption Spectrometry (AAS), *Anal Lett* 52 (2019) 613–632. doi: 10.1080/00032719.2018.1483380.
- [49] E. Nováková, K. Horová, V. Červený, J. Hraníček, S. Musil, UV photochemical vapor generation of Cd from a formic acid based medium: optimization, efficiency and interferences, *J Anal At Spectrom* 35 (2020) 1380–1388. doi: 10.1039/D0JA00086H.
- [50] E. Nováková, K. Sembschová, S. Musil, Efficiency of chemical generation of volatile species of zinc from non-acidic conditions, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 202 (2023) 106645. doi: 10.1016/J.SAB.2023.106645.



- [51] U. Heitmann, B. Welz, D.L.G. Borges, F.G. Lepri, Feasibility of peak volume, side pixel and multiple peak registration in high-resolution continuum source atomic absorption spectrometry, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 62 (2007) 1222–1230. doi: 10.1016/J.SAB.2007.10.011.
- [52] N. Remperová, Photocatalysed Se Volatile Species Generation, Diplomová práce, 2023. <https://dspace.cuni.cz/handle/20.500.11956/181117> [cit. 1. 5. 2024].
- [53] K.O. Saygi, E. Melek, M. Tuzen, M. Soylak, Speciation of selenium(IV) and selenium(VI) in environmental samples by the combination of graphite furnace atomic absorption spectrometric determination and solid phase extraction on Diaion HP-2MG, *Talanta* 71 (2007) 1375–1381. doi: 10.1016/J.TALANTA.2006.07.008.
- [54] B. Campanella, A. Mencias, M. Onor, C. Ferrari, E. Bramanti, A. D’Ulivo, Studies on photochemical vapor generation of selenium with germicidal low power ultraviolet mercury lamp, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 126 (2016) 11–16. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2016.10.007>.
- [55] E.H. Larsen, M. Hansen, T. Fan, M. Vahl, Speciation of selenoamino acids, selenonium ions and inorganic selenium by ion exchange HPLC with mass spectrometric detection and its application to yeast and algae, *J Anal At Spectrom* 16 (2001) 1403–1408. doi: 10.1039/B106355N.
- [56] M. Bischoff, N.Y. Kim, J.B. Joo, A. Marchioro, Water Orientation at the Anatase TiO<sub>2</sub>Nanoparticle Interface: A Probe of Surface pKa Values, *Journal of Physical Chemistry Letters* 13 (2022) 8677–8683. doi: 10.1021/acs.jpcclett.2c02453
- [57] I. Sit, B.T. Fashina, A.P. Baldo, K. Leung, V.H. Grassian, A.G. Ilgen, Formic and acetic acid pKa values increase under nanoconfinement, *RSC Adv* 13 (2023) 23147. doi: 10.1039/D2RA07944E.
- [58] E. Nováková, M. Rybínová, J. Hraníček, P. Rychlovský, V. Červený, Comparison of interference in chemical, electrochemical and UV-photochemical generation methods of volatile Se species, *J Anal At Spectrom* 33 (2018) 118–126. doi: 10.1039/c7ja00208d.
- [59] Y. Gao, M. Xu, R.E. Sturgeon, Z. Mester, Z. Shi, R. Galea, P. Saull, L. Yang, Metal ion-assisted photochemical vapor generation for the determination of lead in environmental samples by multicollector-icpms, *Anal Chem* 87 (2015) 4495–4502. doi: 10.1021/acs.analchem.5b00533
- [60] F. Xu, Z. Zou, J. He, M. Li, K. Xu, X. Hou, In situ formation of nano-CdSe as a photocatalyst: cadmium ion-enhanced photochemical vapour generation directly from Se( vi ), *Chemical Communications* 54 (2018) 4874–4877. doi: 10.1039/C8CC01513A.
- [61] Q. Mou, L. Dong, L. Xu, Z. Song, Y. Yu, E. Wang, Y. Zhao, Y. Gao, Integration of cobalt ion assisted Fenton digestion and photochemical vapor generation: a green method for rapid determination of trace cadmium in rice, *J Anal At Spectrom* 36 (2021) 1422–1430. doi: 10.1039/D1JA00037C.
- [62] H. Li, Y. Luo, Z. Li, L. Yang, Q. Wang, Nanosemiconductor-based photocatalytic vapor generation systems for subsequent selenium determination and speciation with atomic fluorescence spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry, *Anal Chem* 84 (2012) 2974–2981. doi: 10.1021/ac3001995

- [63] J. Vyhnanovský, D. Yildiz, B. Štádlarová, S. Musil, 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 (2021) 105997. doi: 10.1016/J.MICROC.2021.105997.
- [64] W. Zeng, Z. Hu, J. Luo, X. Hou, X. Jiang, Highly sensitive determination of trace antimony in water samples by cobalt ion enhanced photochemical vapor generation coupled with atomic fluorescence spectrometry or ICP-MS, *Anal Chim Acta* 1191 (2022) 339361. doi: 10.1016/J.ACA.2021.339361.
- [65] H. He, X. Peng, Y. Yu, Z. Shi, M. Xu, S. Ni, Y. Gao, Photochemical Vapor Generation of Tellurium: Synergistic Effect from Ferric Ion and Nano-TiO<sub>2</sub>, *Anal Chem* 90 (2018) 5737–5743. doi: 10.1021/acs.analchem.8b00022
- [66] A. Mollo, M. Knochen, Towards the abatement of nitrate interference on selenium determination by photochemical vapor generation, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 169 (2020) 105875. doi: 10.1016/J.SAB.2020.105875.
- [67] M. Rybínová, S. Musil, V. Červený, M. Vobecký, P. Rychlovský, UV-photochemical vapor generation of selenium for atomic absorption spectrometry: Optimization and <sup>75</sup>Se radiotracer efficiency study, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc* 123 (2016) 134–142. doi: 10.1016/J.SAB.2016.08.009.
- [68] E. Jeníková, J. Vyhnanovský, K. Hašlová, R.E. Sturgeon, S. Musil, Efficient Photochemical Vapor Generation from Low Concentration Formic Acid Media, *Anal Chem* 96 (2023) 1241. doi: 10.1021/acs.analchem.3c04472