

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

ŠTÚDIUM GENEROVANIA, ZÁCHYTU A ATOMIZÁCIE PRCHAVÝCH
HYDRIDOV PRE METÓDY ATÓMOVEJ SPEKTROMETRIE

-

VZÁJOMNÉ INTERFERENCIE HYDRIDOV As, Bi, Sb a Se PRI ICH
ZÁCHYTE V GRAFITOVOM ATOMIZÁTORE

DISERTAČNÍ PRÁCE

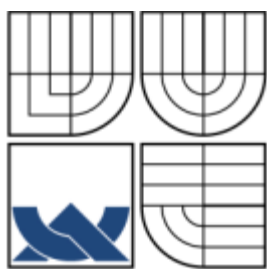
PhD THESIS

AUTOR PRÁCE

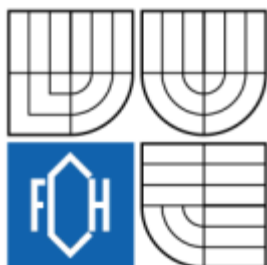
AUTHOR

RNDr. ZUZANA FURDÍKOVÁ

BRNO 2009



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ
CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL
PROTECTION

ŠTÚDIUM GENEROVANIA, ZÁCHYTU A ATOMIZÁCIE PRCHAVÝCH HYDRIDOV PRE METÓDY ATÓMOVEJ SPEKTROMETRIE – VZÁJOMNÉ INTERFERENCIE HYDRIDOV As, Bi, Sb a Se PRI ICH ZÁCHYTE V GRAFITOVOM ATOMIZÁTORE

STUDY OF GENERATION, TRAPPING AND ATOMIZATION OF HYDRIDE FORMING ELEMENTS FOR
ATOMIC SPECTOMETRY METHODS –
MUTUAL INTERFERENCE EFFECTS IN TRAPPING ARSENIC, BISMUTH, ANTIMONY AND SELENIUM
HYDRIDES WITHIN A GRAPHITE TUBE ATOMIZER

DISERTAČNÍ PRÁCE
PhD THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

RNDr. ZUZANA FURDÍKOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE
SUPERVISOR

Prof. RNDr. HANA DOČEKALOVÁ, CSc.

BRNO 2009

ABSTRAKT

V dizertačnej práci bolo preštudované vzájomné pôsobenie hydridotvorných prvkov (arzénu, antimónu, bizmutu a selénu) pri ich zachytávaní na platforme priečne vyhrievanej grafitovej trubice atomizátora (THGA), ktorá bola modifikovaná irídiom. Na skúmanie vzájomných interferencií týchto prvkov v plynnej fáze bol vyvinutý dvojkanálový systém na generovanie hydridov, ktorý zabezpečil oddelené nezávislé generovanie hydridov analytu (antimón, selén) a interferentu, a ich súčasné alebo postupné vnášanie do priestoru atomizátora. Okrem sledovania vplyvu množstva analytu a modifikátora bol študovaný i vplyv teploty kolekcie a zloženie plynnej fázy. Bol navrhnutý nový jednoduchý postup eliminácie interferencií modifikáciou plynnej fázy prídavkom podstechiometrického množstva kyslíka voči chemicky generovanému vodíku. Výsledkom riešenia dizertačnej práce je poznanie mechanizmu vzájomných interferencií hydridotvorných prvkov vedúce k ich eliminácii.

ABSTRACT

Interference effects of co-generated hydrides of arsenic, antimony, bismuth and selenium on trapping behavior of selenium and antimony hydrides (analytes) within iridium modified, transversely heated graphite tube atomizer (THGA) were investigated. A twin-channel hydride generation system was used for independent separate generation and introduction of analyte and interferent hydrides, i.e. in simultaneous and/or sequential analyte-interferent and interferent-analyte mode of operation. Influence of the analyte and modifier mass, interferent amount, trapping temperature and composition of the gaseous phase was studied. A simple approach for elimination of mutual interference effects by modification of the gaseous phase with oxygen in substoichiometric ratio to chemically generated hydrogen is proposed and suppression of these interference effects is demonstrated. A hypothesis on mechanism of trapping and mutual interference effects is drawn.

KEÚČOVÉ SLOVÁ

antimón, arzén, bizmut, selén, kolekcia hydridov, vzájomné interferencie, grafitový atomizátor, irídiový modifikátor

KEYWORDS

antimony, arsenic, bismuth, selenium, hydride trapping, mutual interference, graphite tube atomizer, iridium modifier

OBSAH

1. ÚVOD	5
2. SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY	6
2.1. Výskyt, chemické formy a toxikologické aspekty As, Bi, Sb, Se a ich zlúčenín	6
2.2. Metódy stanovenia prvkov tvoriacich prchavé hydridy	7
2.3. Vzájomné interferencie hydridotvorných prvkov	8
3. CIEĽ DIZERTAČNEJ PRÁCE	10
4. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ	10
4.1. Inštrumentácia	10
4.2. Pracovní postup	11
5. HLAVNÉ VÝSLEDKY PRÁCE	14
5.1. Vplyv modifikátora na mieru kolekcie analytu	14
5.2. Vplyv teploty na mieru kolekcie analytu	16
5.3. Interferencie	17
5.3.1. <i>Vplyv množstva modifikátora, teploty a postupnosti vnášania hydridov analytu a interferentu pri zachytávaní v grafitovej trubici</i>	17
5.3.2. <i>Termodynamické výpočty</i>	19
5.3.3. <i>Potlačenie interferencií modifikáciou plynnej fázy prídavkom kyslíka</i>	21
6. ZÁVER	23
7. PREHĽAD LITERATÚRY	26
8. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK	29

1. ÚVOD

Človek svojou činnosťou znečisťuje životné prostredie, predovšetkým jeho základné zložky – vodu, pôdu a ovzdušie, pričom nepriaznivo ovplyvňuje obeh chemických látok a vznikajú tak vážne škody na živých organizmoch. S rozvojom modernej techniky rastie veľmi rýchlo produkcia a spotreba kovov a metaloidov.

Stanovenie stopových množstiev niektorých z týchto prvkov, As, Bi, Pb, Sb, Se, Sn a Te, ktoré tvoria prchavé kovalentné hydridy, má veľký význam v otázke ochrany životného prostredia vzhľadom na ich toxické vlastnosti. Obavy pred rozsiahlym znečisťovaním prostredia a prísne predpisy upravujúce čistotu povrchových vôd, pitných a odpadových vôd, pôdy, vzduchu a potravín ešte zvyšujú význam stanovenia týchto prvkov.

Zvýšený záujem o tieto prvky je však daný nielen toxikologickými aspektmi pôsobenia týchto kovov (As, Sb), ale aj významným miestom niektorých z nich v účinnej a správnej funkcii biologických systémov (Se).

Neustále sa zdokonaľujú metódy stanovenia mikrogramových a submikrogramových množstiev týchto prvkov vo veľkom množstve vzoriek. Jednou z metód, ktorá sa zásluhou svojej jednoduchosti a špecifickosti dostala do popredia, je atómová absorpčná spektrometria (AAS). Najpoužívanejšou v AAS je technika využívajúca generovanie prchavých kovalentných hydridov (HG-AAS). Tato technika je založená na redukcii analytu na hydrid, na uvoľnení hydridu do plynnej fázy a jeho následnej atomizácii v optickej ceste atómového absorpčného spektrometra. V porovnaní s klasickými technikami AAS je analyt pri tejto technike separovaný od matrice vzorky a skoncentrovaný. To vedie k zvýšenej citlivosti stanovenia a k výraznému obmedzeniu interferencií zložkami vzorky pri atomizácii analytu. Pritom sa používa relatívne technicky jednoduchá aparatura, nevyžadujúca vysoké náklady. Jednou z výhodných experimentálnych variant hydridovej techniky je kolekcia hydridu priamo v atomizátore, tzv. technika in-situ kolekcie. Pre tieto účely je povrch atomizátorov modifikovaný drahými kovmi. Veľmi často sa využíva irídium, pretože umožňuje modifikovať permanentne povrch grafitového atomizátora.

Hoci sa autori mnohých prác venujú štúdiu interferencií a ich eliminácii v hydridovej technike, sú vzájomné interferencie hydridotvorných prvkov, vystupujúcich súčasne vo vzorke ako analyt a sprievodný prvok – potenciálny interferent, doposiaľ nepreštudovaným závažným typom interferencií. Tento typ interferencie môže bezpochyby významne ovplyvňovať správnosť analytickej metódy. Zámerom dizertačnej práce bolo preto študovať mechanizmus interferencií pri ich kolekcii v komerčných grafitových atomizátoroch modifikovaných irídiom a na základe toho potom nájsť možnosti ich potlačenia.

2. SÚČASNÝ STAV RIEŠENEJ PROBLEMATIKY

2.1. Výskyt, chemické formy a toxikologické aspekty As, Bi, Sb, Se a ich zlúčenín

Arzén patrí pre svoju vysokú toxicitu oddávna medzi prvky prvoradého záujmu toxikológov a analytických chemikov. Obsah v pôde kolíše od stôp k hodnotám 40 mg.kg^{-1} . V nízkych koncentráciách sa vyskytuje vo vulkanických plynch, pramenitej i morskej vode. V nepatrných koncentráciách je preto prakticky vždy prítomný vo všetkých živočíšnych a rastlinných tkanivách a tekutinách. V prírode sa najčastejšie vyskytuje vo forme sulfidov, z ktorých najrozšírenejší je arzenopyrit. Z hľadiska hygieny ovzdušia má význam vysoký obsah arzenu v niektorých druhoch uhlia, hlavne hnedého používaného pre energetické účely. V popole sa arzén nachádza vo forme arzenitanov a arzeničnanov železa, medi a vápnika. Časť arzenu je v pôde i vo vodnom prostredí metylovaná a vo forme mono-, di- a trimetylarzenu sa nachádza v ovzduší [1,2].

Hoci antimón našiel značné využitie v medicíne a kozmetike, dostáva sa tiež do životného prostredia, a tým aj do potravinového reťazca, čo môže mať nepriaznivý vplyv na ľudské zdravie. Toxicita antimónu závisí od jeho chemických foriem a oxidačného stavu. Sb (III) je toxickejší ako Sb (V) a metylované formy sú menej toxické ako anorganické soli. Antimón sa v prírode vyskytuje predovšetkým vo forme sulfidov, prípadne oxidov. V organických zlúčeninách to môžu byť metylované a fenylované formy. Nachádza sa prakticky vo všetkých zložkách životného prostredia, kam sa dostáva jednak z prírodných zdrojov (vulkanická činnosť, zvetrávanie hornín), ale najmä z priemyselných činností (spaľovanie fosílnych palív, ťažba uhlia a nerastných surovín, výroba olova a medi). Z priemyselných činností sa celosvetovo uvoľní odhadom $3,8 \cdot 10^{10}$ g antimónu za rok [3-5].

Selén je veľmi dôležitým esenciálnym prvkom pre ľudský organizmus. Kým voľný selén je netoxický, mnohé z jeho zlúčenín sú extrémne jedovaté. Zemská kôra obsahuje priemerne 0,05 - 0,09 mg/kg selénu. Vyskytuje sa väčšinou spolu so sírou a v ložiskách niektorých sulfidov kovov. Obsah selénu v prírodných vodách sa pohybuje medzi 0,1 – 400 $\mu\text{g/l}$, v pôdach medzi 0,06 - 1,8 ng/g. Selén sa môže vyskytovať vo forme anorganických aj organických zlúčenín. V pôde sa nachádza vo viacerých formách, a to vo forme voľných iónov (vodorozpustný), vymeniteľný, viazaný v organickej hmote, viazaný na rôzne minerály, ako sú sulfidy, karbonáty alebo oxidy, prípadne sa vyskytuje v reziduálnom zvyšku. Len prvé dve formy selénu - vodorozpustný a vymeniteľný sú biologicky prístupné pre rastliny. V biologických procesoch hrajú kľúčovú úlohu organické zlúčeniny selénu - selénoaminokyseliny, peptidy obsahujúce selén a selénové deriváty nukleových kyselín. Množstvo selénu v ľudskom organizme je dané primárne jeho príjmom z potravín a sekundárne fyziologickým stavom organizmu [6,7].

Bizmut sa vyskytuje v prírode jednak v rýdzom stave, jednak v zlúčeninách. Medzi nimi sú na prvom mieste sulfid bizmutitý a oxid bizmutitý. Toxicita bizmutu

je predovšetkým spájaná s nepriaznivými účinkami anorganických solí bizmutu na ľudský organizmus. Obvykle je však bizmut považovaný za málo toxický [8].

2.2. Metódy stanovenia prvkov tvoriacich prchavé hydridy

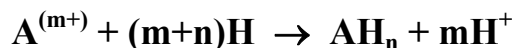
Prvky tvoriace prchavé plynné hydridy sa v environmentálnych a biologických vzorkách nachádzajú obyčajne vo veľmi nízkych koncentráciách, preto je potrebné použiť vysokocitlivé analytické metódy [9-11]. K najpoužívanejším patria metódy atómovej absorpčnej spektrometrie (AAS) v spojení s technikou generovania hydridov (HGAAS). V poslednom období sú metódy AAS kombinované so záchytným hydridom v elektrotermickom atomizátore (HG-ETAAS).

Generovanie prchavých zlúčenín spočíva v selektívnom prevedení analytu z kvapalnej fázy do plynnej fázy pomocou vhodnej chemickej reakcie vedúcej k vzniku prchavej zlúčeniny. Od zavedenia tetrahydridoboritanu sodného (NaBH_4) ako redukčného činidla, sa generovanie hydridov v spojení s atómovou absorpčnou spektrometriou (HGAAS) stalo veľmi dôležitou technikou pre stanovenie stopových a ultrastopových koncentrácií týchto prvkov. V porovnaní s klasickými technikami AAS je analyt pri tejto technike separovaný od matrice vzorky a skoncentrovaný. To vedie k zvýšenej citlivosti stanovenia a k výraznému obmedzeniu interferencií zložkami vzorky pri atomizácii analytu.

Procedúra stanovenia prvkov tvoriacich prchavé hydridy sa skladá z dvoch nezávislých krokov – generovania hydridov a atomizácie hydridov vrátane detekcie analytu.

Generovanie hydridov má dve základné fázy. Prvou je redukcia analytu v kvapalnej fáze a jeho prevedenie do plynnej fázy. Druhá fáza zahŕňa transport hydridu, pričom môže zahŕňať i kolekciu hydridu.

Tetrahydridoboritan sodný redukuje analyt v kyslom prostredí za vzniku hydridu v priebehu niekoľkých mikrosekúnd:



Za týchto podmienok je tetrahydridoboritan, ktorý je pridávaný v mnohonásobnom prebytku, rozkladaný kyselinou za vzniku vodíka:



Pre uvoľnenie hydridu je potrebné zabezpečiť určité optimálne podmienky. Predovšetkým analyt môže byť redukovaný len z niektorých jeho oxidačných foriem pri určitej kyslosti reakčného prostredia. Na priebeh generovania môže mať vplyv aj aktuálne usporiadanie generátora, koncentrácia, alkalita a rýchlosť dávkovania tetrahydridoboritanu, podobne ako objem, zloženie, či rýchlosť dávkovania vzorky [12].

Jednou z výhodných experimentálnych variant hydridovej techniky je kolekcia hydridu priamo v atomizátore, tzv. technika "in situ" kolekcie, ktorá využíva komerčný grafitový atomizátor ako kolekčné médium a následne ako atomizačnú celu. Hydridy privádzané z generátora sú vedené do elektrotermického atomizátora

vyhriateho na takú teplotu, že hoci dochádza k rozpadu hydridu, nedochádza k stratám analytu. Pri kolekcii je atomizátor obvykle vyhrievaný na teplotu 200-600 °C. Pre prívod hydridov do grafitovej trubice je používaná kremenná kapilára [13-15] s vnútorným priemerom 1mm, ktorá sa zavádza do atomizátora dávkovacím otvorom. Po skončení generovania je kapilára odstránená a zachytený zhromaždený analyt je atomizovaný pri teplotách nad 2000 °C.

"*In situ*" kolekcia sa osvedčila a je najcitlivejšou technikou atómovej spektrometrie vhodnou pre stanovenie viacerých hydridotvorných prvkov [16]. Je to pokroková metóda, ktorú je možné zaviesť v rôznych aplikáciách. Generovanie hydridov s "*in situ*" kolekciovou sa stalo populárnou metódou aj vďaka svojej jednoduchosti a nízkej cene potrebného vybavenia. Táto technika eliminuje tiež vplyv kinetiky uvoľnenia hydridu zo separátora fáz na pozorovaný signál a je veľmi odolná voči atomizačným interferenciám. Metódu "*in situ*" možno jednoducho automatizovať upevnením kremennej kapiláry na automatický dávkovač [17], čím je dosiahnutá výborná reprodukovateľnosť výsledkov.

Hydrid môže byť zachytávaný na vnútornom povrchu grafitovej trubičky atomizátora alebo na povrchu platformy. Vo väčšine prípadov je nutné, aby bol tento povrch modifikovaný [18], inak je účinnosť kolekcie veľmi nízka. Podrobné štúdie s rádioaktívnymi indikátormi dokázali, že hydridy, zachytávané na modifikovanom povrchu, sú koncentrované na veľmi malej ploche, v mieste oproti dávkovaciemu otvoru s kapilárou [19,20]. Na nedomodifikovanom povrchu sú hydridy rozptýlené po celom vnútornom povrchu grafitovej trubice. Modifikácia povrchu môže byť jednorazová, kedy je potrebné modifikovať po každom cykle, alebo permanentná [21,22], kedy tento povrch vydrží až niekoľko desiatok atomizačných cyklov.

Použitie modifikátorov je dôležitou časťou mnohých analytických procedúr v atómovej absorpčnej spektrometrii. V prípade prvkov tvoriacich prchavé hydridy modifikátory nielen zvyšujú termickú stabilitu zachytených foriem analytu [23], ale i eliminujú množstvo problémov spôsobených spektrálnymi interferenciami [24]. Ako chemické modifikátory možno použiť mnohé zlúčeniny. Najčastejšie sa v súčasnej dobe používajú na modifikáciu kovy zo skupiny platinových kovov ako Pd, Ru, Rh a Ir [25].

Najobvyklejším jednorazovým modifikátorom je paládium, ktoré v kombinácii s dusičnanom horečnatým slúži ako univerzálny modifikátor pre množstvo prvkov. Veľmi často sa využíva irídium, pretože umožňuje permanentne modifikovať povrch grafitového atomizátora [26].

2.3. Vzájomné interferencie hydridotvorných prvkov

Veľkou výhodou techniky HGAAS je separácia analytu od matrice vzorky a zvýšenie koncentrácie analytu v absorpčnom prostredí. To umožňuje redukovať alebo aspoň eliminovať interferencie spôsobené maticou počas atomizácie a zvýšiť taktiež citlivosť stanovenia. Je tu však stále množstvo závažných nespektrálnych interferencií, ktoré sa môžu vyskytovať či už v plynnej [27,28] alebo kvapalnej fáze [29].

Doposiaľ boli len veľmi málo študované interferencie v plynnej fáze, ktoré sú obvykle spôsobované prchavými látkami, unikajúcimi z reakčnej zmesi, alebo drobnými kvapôčkami, rozprášenými pri reakcii v generátore. Interferencie v plynnej fáze môže okrem vysokej teploty ovplyvniť aj materiál atomizátora. Najčastejšie sú však tieto interferencie spôsobené ostatnými hydridmi.

“*In situ*“ zachytávanie v grafitovom atomizátore, tak ako všetky metódy zhromažďovania, umožňuje zníženie interferencií v kvapalnej fáze riedením vzorky. Avšak interferencie vyskytujúce sa počas “*in situ*“ kolekcie v grafitových atomizátoroch by mohli byť v niektorých prípadoch závažné. Miera interferencie v plynnej fáze je závislá skôr na množstve zachyteného interferentu ako na koncentrácii interferentu vo vzorke. Interferencie by sa mohli vyskytovať v oboch krokoch “*in situ*“ procedúry, buď v kroku zachytávania alebo v atomizačnom kroku. Vzhľadom k vysokej teplote atomizácie, je však málo pravdepodobné, že by v grafitovej trubici dochádzalo k interferenciám počas atomizácie. Interferencie sú pravdepodobne prevažne spôsobované vzájomným ovplyvňovaním sa hydridov. Literatúra zaznamenáva len veľmi málo poznatkov o interferenciách v kroku kolekcie.

Na odseparovanie interferencií v plynnej a v kvapalnej fáze bol zostrojený dvojkanálový systém [30], ktorý slúži na oddelené generovanie hydridu analytu a interferentu. Súčasným generovaním oboch hydridov je možné zistiť ich vzájomné ovplyvňovanie sa v kvapalnej fáze. Naopak oddelené generovanie, kedy sa hydridy stretávajú až vo forme plynu, poskytuje obraz o interferenciách v plynnej fáze v priebehu atomizácie.

Literatúra [31-33] zaznamenáva niekoľko zaujímavých postrehov. Priaznivý vplyv modifikátora na potlačenie interferencií rastie so zvyšujúcou sa teplotou kolekcie a množstvom modifikátora. V prípade jednorazového modifikátora má tiež veľký vplyv na úspešné potlačenie interferencií nízka teplota prípravy modifikátora. Pomocou metódy využívajúcej rádioaktívne indikátory bolo dokázané, že zachytenie jednotlivých hydridotvorných prvkov je za optimálne zvolených podmienok kompletné. Rozsah interferencií pri zachytávaní hydridov analytov a interferentov je závislý na kapacite povrchu. Zvýšením kapacity povrchu dochádza k zníženiu rozsahu interferencií. Kapacita povrchu je zreteľne ovplyvňovaná typom modifikátora, jeho množstvom a spôsobom prípravy. Rôzne hydridotvorné prvky prítomné v atomizátore počas kroku zachytávania môžu mať rozdielnu afinitu k modifikovanému povrchu. Môže dochádzať k vzájomným interakciám medzi analytom, interferentom a tiež povrchom atomizátora. V priebehu tohto dynamického procesu môže dokonca dochádzať k vytesneniu už zachyteného analytu interferentom a naopak. Dvojkanálový systém umožňuje vnášať hydridy analytu a interferentu do atomizačnej trubice súčasne alebo postupne v poradí analyt/interferent, interferent/analyt. Mechanizmus týchto interferencií je stále otvorenou otázkou a je potrebné získať ešte množstvo informácií, aby mohla byť sformulovaná zrozumiteľná a zmysluplná hypotéza.

3. CIEĽ DIZERTAČNEJ PRÁCE

Cieľom dizertačnej práce bolo preštudovať mechanizmus vzájomných interferencií pri kolekcii hydridotvorných prvkov (arzénu, antimónu, bizmutu a selénu) v komerčných grafitových atomizátoroch s L'vovovou platformou a na základe získaných poznatkov navrhnúť postup pre elimináciu týchto interferencií. Pri tomto štúdiu bolo zámerom sledovať vplyv dôležitých experimentálnych parametrov na rozsah vzájomných interferencií týchto prvkov, a to hlavne teploty kolekcie hydridu, množstva modifikátora (Ir), množstva interferentu, časovej postupnosti kolekcie analytu a interferentu, doby akumulácie hydridu, dávkovaného objemu vzorky, prietoku a zloženia nosného plynu. Pre výskum interferencií bolo úlohou zostaviť dvojkanálovú aparatúru, ktorá dovoľuje oddelené nezávislé generovanie a transport hydridov analytu (antimónu, selénu) a interferentov, a ich súčasné alebo postupné vnášanie do priestoru grafitového atomizátora. Cieľom práce bolo taktiež posúdiť možné vzájomné interferencie sledovaných prvkov pomocou termodynamických výpočtov rovnovážneho zloženia v plynnej fáze.

Zámerom dizertačnej práce pre analytickú prax bolo zvýšiť robustnosť metódy stanovenia stopových množstiev významných esenciálnych (Se) a toxických prvkov (As, Sb), a zhodnotiť možnosti potlačenia, či prevencie tohto typu interferencií, ktoré môžu bezpochyby značne ovplyvňovať správnosť analytickej metódy.

4. EXPERIMENTÁLNA ČASŤ

4.1. Inštrumentácia

K meraniu bol použitý atómový absorpčný spektrometer AAnalyst 600 od firmy PerkinElmer riadený počítačom používajúcim program AA WinLab. Prístroj AAnalyst 600 je vybavený priečne vyhrievanou grafitovou trubicou (THGA) s integrovanou L'vovovou platformou využívanou k zachytávaniu a atomizácii analytu. THGA je uzavretý typ atomizátora tvaru trubice, ktorý svojimi stenami obmedzuje voľné šírenie pár analytu a doba ich zdržania v pozorovanom objeme je podstatne vyššia ako u otvorených typov atomizátorov. Spektrometer je vybavený Zeemanovskou korekciou nešpecifickej absorpcie v pozdĺžnom usporiadaní a automatickým dávkovačom AS 800. Ako zdroje špecifického žiarenia pre Se a Sb boli využívané bezelektrodové výbojky, ktoré pracovali s napájacím prúdom 260 mA pre výbojku Se a 410 mA pre výbojku Sb. Absorpčné signály selénu boli merané prevažne pri hlavnej vlnovej dĺžke λ_{Se} 196,0nm, v niektorých experimentoch bola použitá i alternatívna vlnová dĺžka λ_{Se} 204,0nm. Spektrálne šírky štrbiny pre jednotlivé vlnové dĺžky boli zvolené na základe predbežných experimentov. Pre hlavnú vlnovú dĺžku bola zvolená šírka štrbiny 0,2 nm a pre alternatívnu vlnovú dĺžku šírka štrbiny 0,7 nm. Meranie antimónu prebiehalo pri vlnových dĺžkach λ_{Sb} 217,6nm a λ_{Sb} 212,7nm so spektrálnymi šírkami štrbiny 0,2 nm a 0,7 nm.

4.2. Pracovní postup

Aparatúra použitá na generovanie hydridov (obrázok 1) pozostávala z dvoch identických jednotiek, ktoré slúžili pre oddelené generovanie hydridov analytu a interferentu. Každá jednotka pre generovanie hydridov sa skladala z peristaltických púmp (model 72624–71, Ismatec, Švajčiarsko), PTFE hadičiek (WATREX Praha, s.r.o., ČR) a separátora fáz. Prietokové rýchlosti pre 0,5 % m/v roztok NaBH_4 , 1 mol.l^{-1} HCl a odpad boli 0,84; 3,7 a $4,9 \text{ ml.min}^{-1}$. Vzorka bola dávkovaná do prúdu kyseliny chlorovodíkovej pomocou otočného injekčného ventilu so slučkou s objemom $100 \mu\text{l}$. Ku generovaniu hydridov dochádzalo v PTFE reakčnej slučke s vnútorným priemerom $1/16''$ a dĺžkou 100 cm . Na oddelenie plynnej fázy od kvapaliny bol použitý separátor fáz [34] s núteným odsávaním a s PTFE membránovým filtrom TE 36 (Schleicher-Schuell, Dassel, Nemecko) na výstupe plynnej fázy. Argón s prietokom 55 ml.min^{-1} privádzaný do reakčnej slučky zabezpečoval dôkladné zreagovanie roztokov. Privádzanie argónu do separátora fáz zaručovalo dokonalejšie oddelenie plynného hydridu od kvapalnej fázy. Plynné hydridy boli počas celého kroku generovania zavádzané dávkovacím otvorom do vyhrievanej grafitovej trubice atomizátora za pomoci tepelne izolovanej kremennej kapiláry. Kapilára bola upevnená do držiaka odsávacieho systému nad dávkovacím otvorom. Jej pneumatické zasúvanie bolo ovládané manuálne. Prchavé hydridy boli zachytávané na povrchu platformy, ktorá bola pre zvýšenie účinnosti zachytávania permanentne modifikovaná zredukovaným irídiom.

Teplotný program atomizátora pre kolekciu a následnú atomizáciu je špecifikovaný v tabuľke 1.

Pred začiatkom kroku kolekcie bola zapnutá peristaltická pumpa a všetky prietoky boli ustálené. Počas prvého kroku bol atomizátor vyhriaty na zvolenú teplotu. Za pomoci tepelne izolovanej kremennej kapiláry bol analyt (resp. interferent) vo forme hydridu zavedený do atomizačnej trubice a zachytávaný na modifikovanom povrchu platformy. V tomto kroku bol prívod argónu (250 ml.min^{-1}) zastavený. Na konci kroku kolekcie bola kremenná kapilára vysunutá z vnútra grafitovej trubice. V kroku 3 bola teplota atomizátora stabilizovaná vždy na konštantnú predatomizačnú teplotu $300 \text{ }^\circ\text{C}$.

Hydridy analytu a interferentu boli vnášané do atomizačnej trubice súčasne alebo postupne v poradí analyt/interferent, interferent/analyt.

Postup zaisťujúci paralelné zachytenie analytu a interferentu na modifikovanej platforme bol nasledovný: Analyt i interferent boli pomocou príslušných otočných ventilov dávkované do prúdu kyseliny chlorovodíkovej v rovnakom čase. Následne dochádzalo k súčasnému generovaniu v oddelených reakčných slučkách. K zmiešaniu prchavých hydridov analytu a interferentu dochádzalo v mieste spojenia hadičiek za separátormi fáz. Hydridy oboch prvkov boli zavedené do atomizačnej trubice, kde dochádzalo ku kolekci a následnej atomizácii.

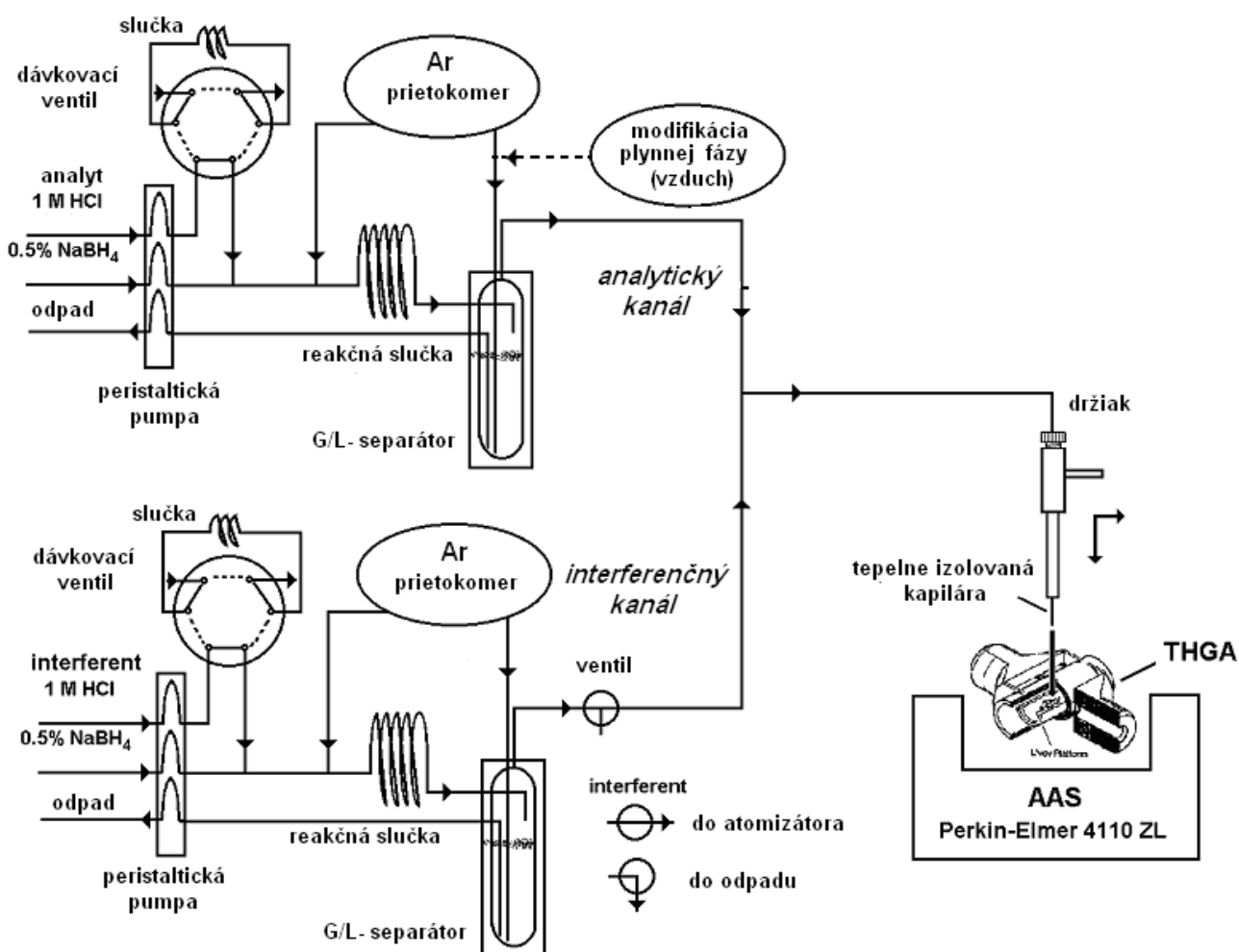
Na výskum vzájomných interferencií prvkov tvoriacich prchavé hydridy v plynnej fáze, špeciálne v kroku kolekcie s postupným vnášaním analytu a interferentu, bol využívaný teplotný program zobrazený v tabuľke 2. Po zavedení hydridu analytu

(resp. interferentu) na povrch modifikovanej platformy a ochladiení atomizačnej trubice, dochádzalo ku generovaniu a kolekcii interferentu (analytu). Po stabilizácii teploty atomizačnej trubice prebehla atomizácia a čistenie trubice.

Tabuľka 1: Teplotný program pre kolekciu hydridov a atomizáciu analytov Se a Sb, interferenčné štúdie (súčasné zavádzanie hydridov analytu a interferentu do atomizačnej trubice)

krok	teplota [°C]	doba nárastu [s]	čas trvania [s]	prietok Ar*
1 stabilizácia teploty	300 - 900	10	10	áno
2 kolekcia	300 - 900	1	40	nie
3 stabilizácia teploty	300	1	10	áno
4 atomizácia	2000	0	5	nie
5 čistenie	2100	1	1	áno

* pozn.: prietok interného plynu 250 ml.min⁻¹ Ar



obrázok 1: Aparatúra pre generovanie hydridov

Tabuľka 2: Teplotný program pre interferenčné štúdie (postupné zavádzanie hydridov analytu a interferentu do atomizačnej trubice)

krok	teplota [°C]	doba nárastu [s]	čas trvania [s]	prietok Ar*
1 stabilizácia teploty	300 - 900	10	10	áno
2 kolekcia	300 - 900	1	40	nie
3 ochladenie atomizátora	20	1	30	áno
4 stabilizácia teploty	300 - 900	10	10	áno
5 kolekcia	300 - 900	1	40	nie
6 stabilizácia teploty	300	1	10	áno
7 atomizácia	2000	0	5	nie
8 čistenie	2100	1	1	áno

* pozn.: prietok interného plynu 250 ml.min⁻¹ Ar

Modifikácia grafitovej trubice prebiehala podľa teplotného programu, ktorý je upresnený v tabuľke 3. V prvom kroku bol prostredníctvom automatického dávkovača nanesený na povrch L'vovovej platformy roztok irídia. Koncentrácia irídia v roztoku bola vždy prepočítaná tak, aby dávkovaný objem neprevyšoval 50 µl. Pri množstvách modifikátora nad 0,5 µg Ir, bolo potrebné nanášať zvolené množstvo modifikátora vo viacerých krokoch. Po každom nadávkovaní roztoku irídia nasledovalo sušenie a pyrolýza. Význam postupného sušenia a pyrolýzy dávkovaného roztoku modifikátora bol vo vytvorení rovnomernej vrstvy modifikátora na povrchu platformy v mieste oproti otvoru pre injekčnú kapiláru dávkovača. Permanentne modifikovaný povrch platformy vydržal niekoľko stoviek atomizačných výpalov.

Tabuľka 3: Teplotný program pre modifikáciu platformy

krok	teplota [°C]	doba nárastu [s]	čas trvania [s]	prietok Ar*
1 dávkovanie modifikátora	110	5	20	áno
2 sušenie	130	15	15	áno
3 pyrolýza	1000	50	10	áno
4 stabilizácia teploty	100	1	10	áno
5 kondicionácia modifikátora	2000	20	5	áno

* pozn.: prietok interného plynu 250 ml.min⁻¹ Ar

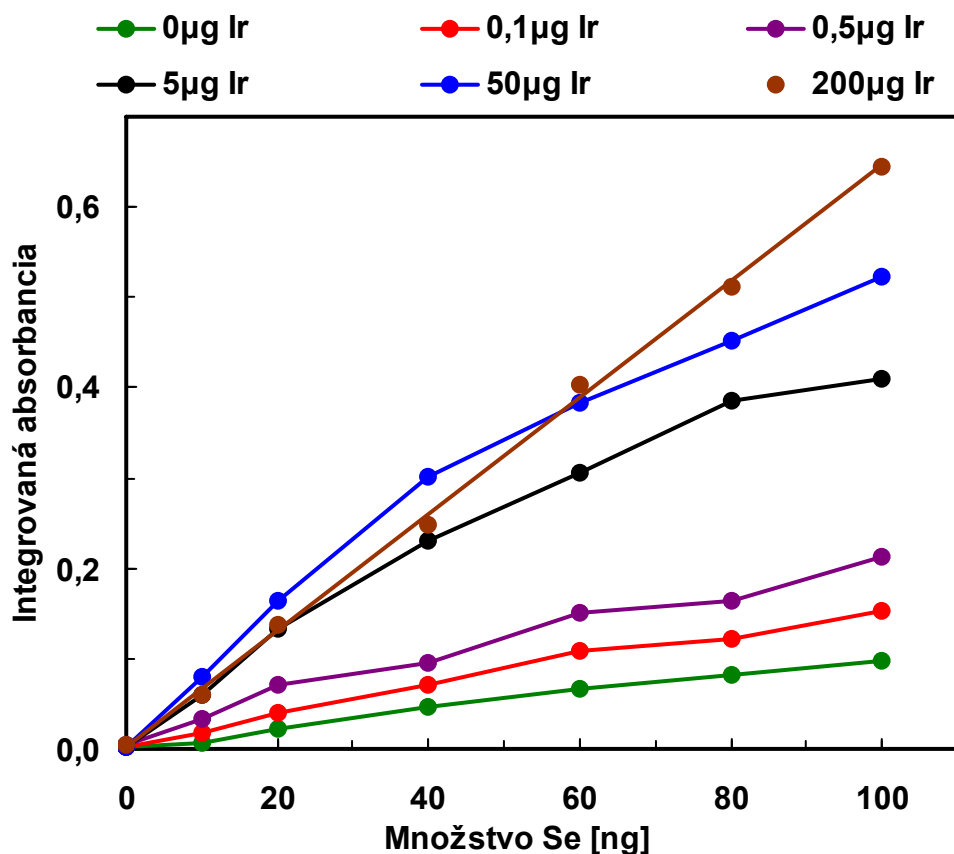
5. HLAVNÉ VÝSLEDKY PRÁCE

5.1. Vplyv modifikátora na mieru kolekcie analytu

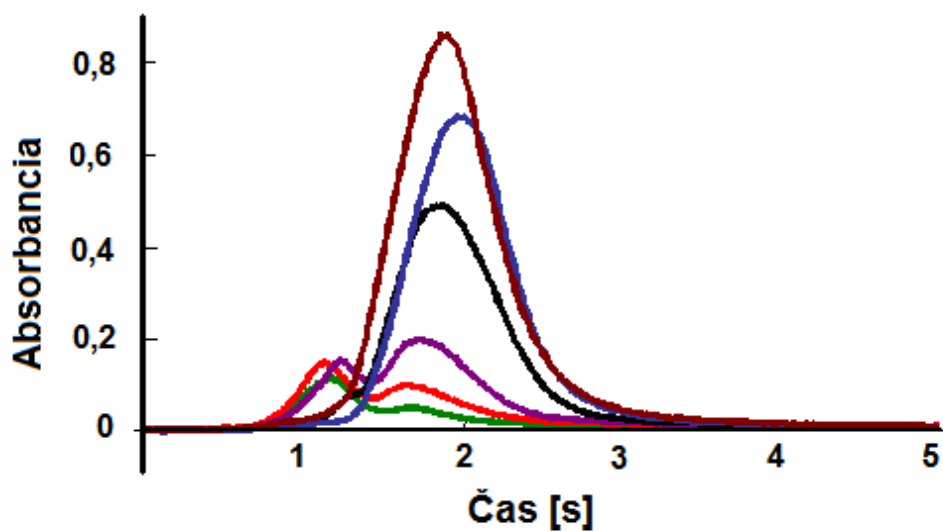
Na začiatku celého výskumu bolo potrebné nájsť odpoveď na viacero otázok. Ako prítomnosť modifikátora ovplyvní kolekciu analytu, či aké množstvo modifikátora je potrebné na dostatočne účinné zachytenie selénu v atomizátore za daných podmienok. Sledovaný bol vplyv modifikácie povrchu platformy (0 – 200 $\mu\text{g Ir}$) na účinnosť zachytávania analytu pri teplotách 400 °C a 900 °C pri rôznych zaťaženiach povrchu vlastným prvkom (selénom). Experimenty boli uskutočnené jednak pri hlavnej vlnovej dĺžke (196,0 nm), a jednak pri alternatívnej vlnovej dĺžke (204,0 nm). Predbežné experimenty s dávkovaním vodných roztokov ukázali, že kalibračné krivky sú lineárne v zvolenom koncentračnom rozsahu pri zvolenej vlnovej dĺžke analytu. To dokazuje, že akékoľvek odchýlky do linearity v ďalších experimentoch, pri zachytávaní hydridu analytu v atomizačnej trubici, sú výsledkom zmeny schopnosti povrchu zachytávať analyt. Pri prominentnej vlnovej dĺžke, kedy bolo zachytávané na povrchu atomizátora množstvo analytu do 10 ng, neboli pozorované žiadne odchýlky od linearity.

Postupnú stabilizáciu selénu na povrchu s narastajúcim množstvom modifikátora pri podstatne vyššom zaťažení povrchu platformy analytom (do 100 ng) ilustruje obrázok 1. Absorbancie analytu, zachytávaného pri teplote 400 °C na modifikovanom povrchu, boli namerané pri menej citlivej vlnovej dĺžke 204,0 nm. Na obrázku 2 sú znázornené tvary signálov odzrkadľujúce zachytenie 100 ng selénu na platforme modifikovanej rôznymi množstvami irídia. Dôsledkom nedostatočného množstva modifikátora pre zachytenie daného kvanta selénu je rozštiepenie signálu. Pík rozštiepeného signálu, ktorého maximum je posunuté k vyšším časovým hodnotám, znázorňuje selén zachytený na modifikovanom mieste platformy. Selén je zachytený stabilnejšie, k atomizácii dochádza neskôr a čas objavenia signálu je preto vyšší. Pík rozštiepeného signálu objavujúci sa ako prvý reprezentuje menej stabilné zachytenie selénu na nemodifikovanej časti platformy alebo trubice, tzn. na grafitovom povrchu. S rastúcim množstvom modifikátora je pozorované znižovanie sa prvého píku a nárast neskôr objavujúceho sa píku. Dochádza k postupnej tvorbe teplotne stabilnejšej formy, ktorá prevláda pri množstve modifikátora nad 5 $\mu\text{g Ir}$, kedy je v mieste objavenia sa prvého píku rozpoznateľné len akési zakrivenie, alebo pozostatok píku.

Ako potvrdzuje priebeh izoteriem, so zvyšujúcim sa množstvom modifikátora rastie kapacita povrchu pre zachytenie analytu. Linearita kalibračnej krivky je dosiahnutá až pri najvyššom množstve modifikátora (200 μg). Toto množstvo modifikátora teda postačuje na kompletne zachytenie analytu (selénu) až do množstva 100 ng selénu. Je zrejmé, že so zvyšujúcim sa množstvom modifikátora vzrastá počet aktívnych miest, ktoré sú potrebné pre stabilné zachytenie analytu. Vyššie množstvá modifikátora spôsobujú skreslenie signálu a výrazné chvostovanie. Z toho dôvodu bolo množstvo 200 mg irídia zvolené i pre ďalšie experimenty.



obrázok 2: Izotermy zachytávania selénu pre rozličné množstvá modifikátora, teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 204,0 nm.



obrázok 3: Tvary signálov pri záchyte 100 ng Se pre rozličné množstvá modifikátora, teplota kolekcie 400 °C, vlnová dĺžka 204,0 nm.

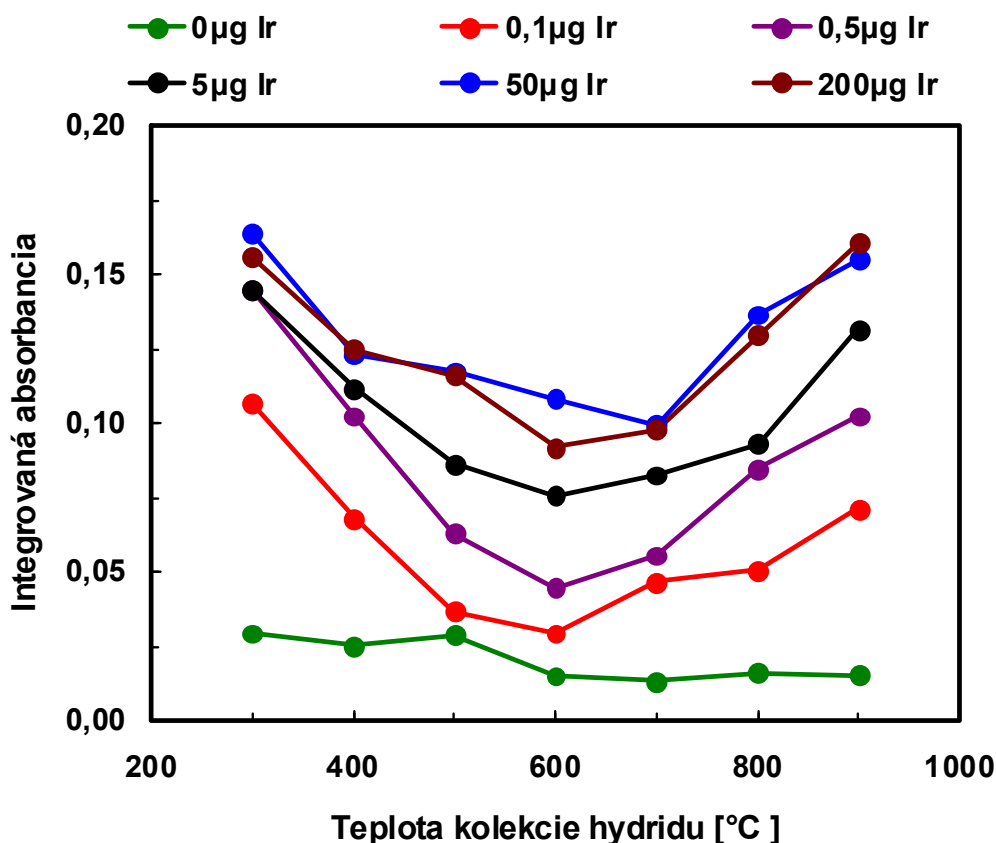
● 0 μg Ir, ● 0,1 μg Ir, ● 0,5 μg Ir, ● 5 μg Ir, ● 50 μg Ir, ● 200 μg Ir

5.2. Vplyv teploty na mieru kolekcie analytu

Kvôli kompletnému posúdeniu účinnosti zachytávania analytu na modifikovanom povrchu bol sledovaný i vplyv teploty v kroku kolekcie analytu. Teplota by mohla ovplyvňovať nielen procesy prebiehajúce v plynnej fáze atomizátora, ale i interakcie analytu s povrchom grafitovej platformy, či modifikátora.

Tak ako potvrdzuje priebeh izoteriem (obrázok 1), tak aj krivky závislosti na teplote kolekcie analytu dokazujú (obrázok 3), že so zvyšujúcim sa množstvom modifikátora rastie kapacita povrchu pre zachytenie analytu. Krivky kolekcie selénu namerané pre rozličné množstvá irídia majú charakteristický tvar. Závislosti hodnoty integrovanej absorbancie na teplote kolekcie majú klesajúci charakter až do teploty 600 °C. Pri vyšších teplotách kolekcie znovu dochádza k postupnému nárastu absorbancie.

Maximálna účinnosť zachytenia selénu je dosahovaná za teplôt 300 – 400 °C alebo 800 – 900 °C. Pri teplote 600 °C je pozorovaný výrazný pokles absorbancie, a to u všetkých použitých množstiev modifikátora. Pri teplotách nad 600 °C pri nízkych množstvách modifikátora (pod 1 µg) zaniká prvá časť dvojitého signálu (obrázok 4).



obrázok 4: Krivky kolekcie selénu (2 ng Se) pre rozličné množstvá modifikátora, vlnová dĺžka 196,0 nm

5.3. Interferencie

5.3.1. Vplyv množstva modifikátora, teploty a postupnosti vnášania hydridov analytu a interferentu pri zachytávaní v grafitovej trubici

Na konkrétnom príklade kolekcie selénu v prítomnosti arzénu bolo sledované ako rôzne množstvá permanentného modifikátora na platforme atomizátora ovplyvnia mieru zachytávania analytu v prítomnosti vybraného interferentu. Aby bolo možné posúdiť vzájomné interferencie hydridotvorných prvkov v plynnej fáze, hydridy analytu a interferentu boli generované z roztokov 1 M HCl v dvojkanálovom systéme na generovanie hydridov (obrázok 1). Selén vo forme hydridu bol zachytávaný na modifikovanej platforme atomizátora pri význačných teplotách 400 a 900 °C. Hydrid interferentu bol generovaný v druhom separačnom kanáli a do priestoru atomizačnej trubice bol vnášaný buď súčasne s analytom, alebo v poradí interferent/analyt, analyt/interferent.

S rastúcim množstvom modifikátora sa signál analytu zvyšuje a posúva k vyšším hodnotám času objavenia. Pri nízkych teplotách sa prejavuje vplyvom vyšších množstiev interferentu štepenie signálu (obrázok 5). So zvyšujúcou sa teplotou prvá časť štepeného signálu zaniká, druhá časť sa znižuje. Experimenty ukázali, že atomizačná trubica modifikovaná 200 µg irídia má najvyššiu kolekčnú kapacitu a je najviac odolná voči potenciálnym interferenciám pri kolekcii.

Je evidentné, že modifikátor na povrchu platformy atomizátora vytvára určitý počet aktívnych miest pre zachytávanie hydridov analytu a interferentu. Pri súčasnej kolekcii analytu a interferentu je v priestore atomizátora veľké množstvo častíc, ktoré by mohli obsadiť tieto aktívne miesta na povrchu platformy. Množstvo interferentu prevyšuje množstvo analytu o tri poriadky. S najväčšou pravdepodobnosťou teda obsadzujú aktívne miesta častice interferentu. Nezachytený analyt spolu s interferentom ostáva v priestore atomizátora v plynnej fáze a účinkom vysokých teplôt uniká z atomizátora. Tieto straty sú zaznamenané v podobe zníženia signálu. Schématické znázornenie zachytených špecií na povrchu modifikovanej platformy ukazuje obrázok 6, ktorý zobrazuje rôzne možnosti väzby analytu a interferentu.

Z disociačných (väzbových) energií [35] vyplýva, že je analyt prichytený na modifikátor pevnejšou väzbou, a že sa behom atomizačného kroku uvoľňuje neskôr než analyt viazaný slabšími silami, t.j. v polyatomických špeciách alebo na interferent, alebo dokonca na samotný grafitový skelet. Preto sa interferencie prejavujú štiepením signálov na dve časti (obrázok 5), pričom prvá časť pripomína chovanie selénu na nemodifikovanom povrchu (obrázok 3).

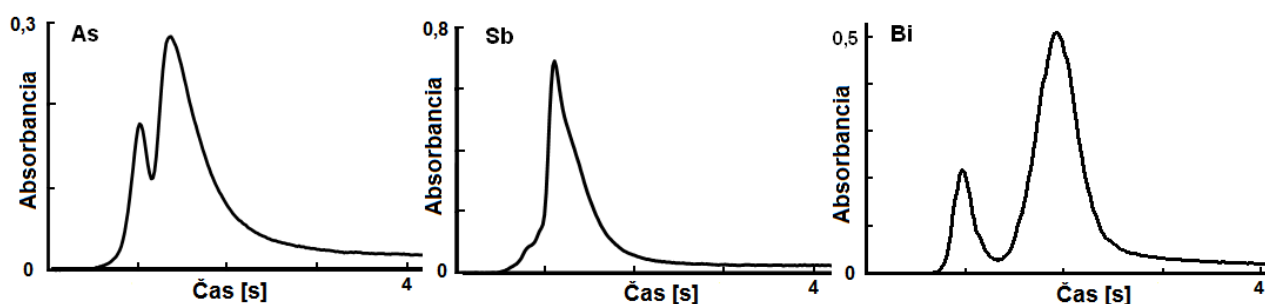
Pri generovaní hydridov a ich zachytávaní pri teplotách nad 600 °C je pravdepodobne naštartovaná [36,37] reakcia chemicky generovaného vodíka (rozklad NaBH₄) so stopami kyslíka rozpusteného vzduchu v reagujúcich roztokoch. Týmto spôsobom generované radikály vodíka vedú k rozkladu hydridov a k vzniku zachytiteľných špecií analytu a interferentu. Ak sú oba hydridy generované a

vnášané do atomizátora súčasne, súťažia spoločne o voľné radikály v plynnej fáze. Monoatomické a polyatomické špecie sú napokon proporcionálne zachytávané aktívnym povrchom platformy.

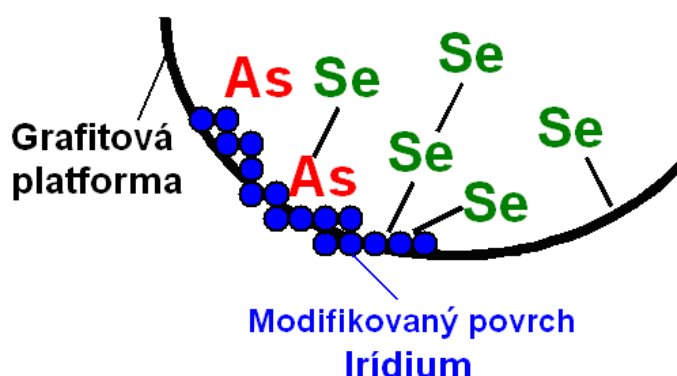
V prípade postupného generovania a zachytávania hydridov hrá určitú rolu i revolatilizácia zachyteného analytu alebo interferentu. V poradí generovania a zachytávania interferent/analyt tak logicky získavame vyššie signály než pre opačný prípad generovania a zachytávania (analyt/interferent), pretože v prvom prípade má hydrid analytu k dispozícii viacej voľných radikálov než v ostatných prípadoch.

Pre prípad kolekcie selénu a arzénu v poradí analyt/interferent pri vyšších teplotách kolekcie nad 600 °C je možné pripisovať straty analytu čiastočnej revolatilizácii už zachyteného analytu z tuhej fázy a zachytávaniu interferentu, t.j. výmene analytu za interferent, resp. interakcii analytu s interferentom.

Pri teplotách zachytávania nižších ako 600 °C prebieha zachytávanie pravdepodobne katalytickými procesmi, pretože za týchto teplôt reakcia vodíka s kyslíkom neprebíha významnou rýchlosťou. Vzácný kov, modifikátor, v spojení s grafitom môže mať tak úlohu katalyzátora v záchytnom kroku kolekcie.



obrázok 5: Vplyv arzénu (3 µg), antimónu (1 µg) a bizmutu (0,03 µg) na kolekciu selénu (4 ng) pri súčasnom generovaní a kolekcii hydridov analytu a interferentu.



obrázok 6: Schematické zobrazenie zachytených špecií analytu a interferentu na povrchu platformy.

5.3.2. Termodynamické výpočty

Termodynamické výpočty boli spracované za účelom posúdenia možných vzájomných interferencií v plynnej fáze. K výpočtom bol používaný program Chemeq, vyvinutý pracovníkmi Ústavu inžénrství pevných látok Fakulty chemické technologie Vysoké školy chemicko-technologické v Prahe. Program je určený pre výpočet rovnovážneho zloženia mnohozložkového a mnohofázového uzavretého systému za konštantnej teploty a tlaku, pričom je predpokladané ideálne chovanie všetkých fáz. Výpočty sú založené na hľadaní absolútneho minima celkovej Gibbsovej energie reakčného systému. Za rovnakých podmienok (látkové množstvá zlúčenín) je rovnovážne zloženie zmesi nezávislé na tom, v akej forme je analyt na začiatku (hydrid alebo oxid).

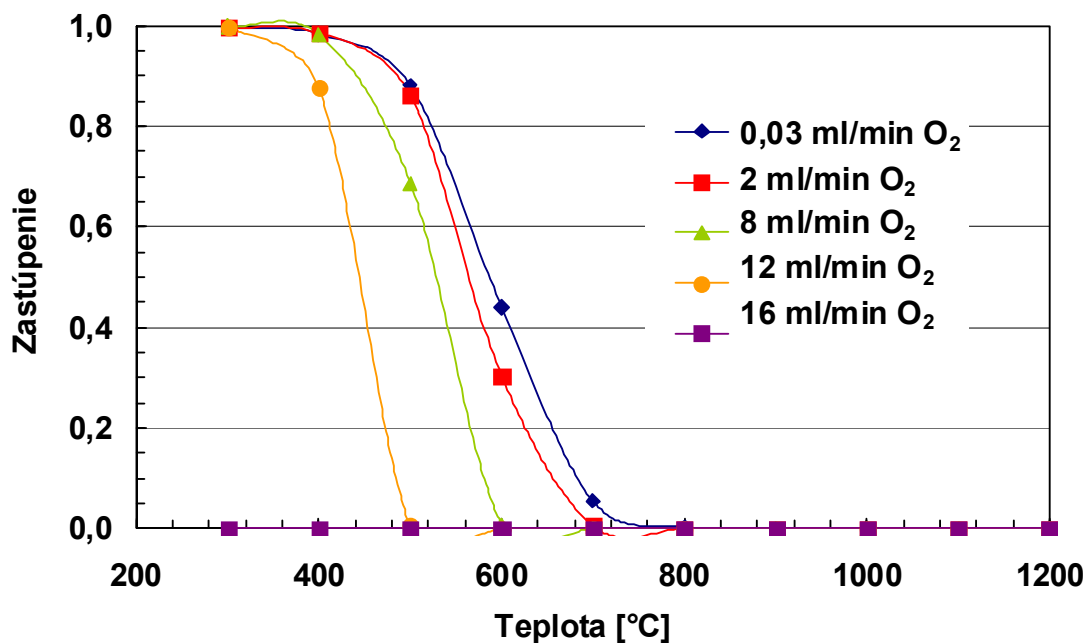
Plynnými špéciami zastúpenými v systéme výpočtov za zvolených podmienok boli: O_2 , O, H_2 , H, Ar, N_2 , H_2O , $Se_{n=1 \text{ až } 8}$, SeO, SeO_2 , SeH, $As_{n=1 \text{ až } 4}$, AsH_3 , AsH_2 , AsH, AsO, As_4O_6 , $Bi_{n=1 \text{ až } 4}$, BiH_3 , BiO, Bi_2O , Bi_2O_3 , Bi_3O_4 , Bi_4O_6 , $Sb_{n=1 \text{ až } 4}$, SbH_3 , SbO, Sb_4O_6 , a špécie analyt-interferent AsSe, BiSe, SbSe, pre ktoré boli v dobe výpočtov v literatúre dostupné termodynamické dáta.

Počiatkové množstvá základných súčastí plynnej fázy boli: $3,1 \cdot 10^{-3}$ mol Ar (celkový prietok 70 ml/min), $1,1 \cdot 10^{-3}$ mol H_2 (vodík chemicky generovaný rozkladom $NaBH_4$ s prietokom 24 ml/min) a $1,3 \cdot 10^{-6}$ mol O_2 , čo charakterizuje stopové množstvo kyslíka (s prietokom $0,03 \text{ ml/min}^{-1}$) prítomného (rozpusteného) v reakčnom roztoku [38].

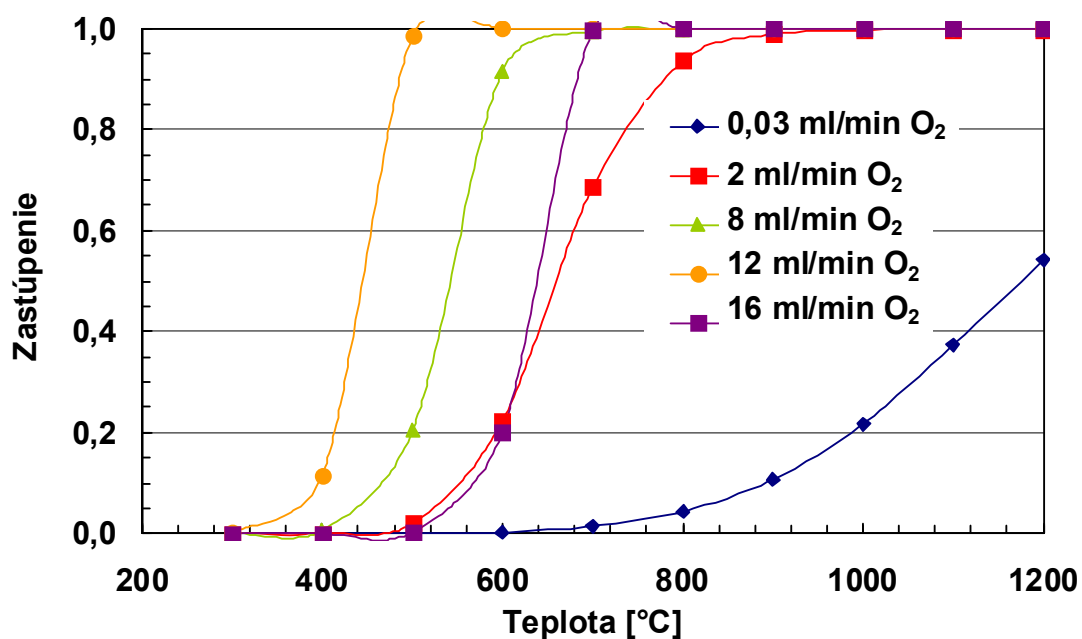
V niektorých výpočtoch bol pridávaný tiež kyslík (simulované vo forme vzduchu do plynnej fázy v separátore) s prietokom: 0, 2, 8, 12, 16 ml/min O_2 , čo pre výpočty zodpovedá množstvám $1,30 \cdot 10^{-6}$, $8,90 \cdot 10^{-5}$, $3,50 \cdot 10^{-4}$, $5,30 \cdot 10^{-4}$ a $7,10 \cdot 10^{-4}$ mol O_2 a 0, $3,50 \cdot 10^{-4}$, $1,40 \cdot 10^{-3}$, $1,30 \cdot 10^{-3}$ a $2,80 \cdot 10^{-3}$ mol N_2 . Prietok 12 ml/min O_2 reprezentuje stechiometrické množstvo pridávaného kyslíka do plynnej fázy voči generovanému vodíku v oboch kanáloch.

Presné hodnoty množstva konkrétnych hydridotvorných prvkov boli: analytu $5,0 \cdot 10^{-11}$ mol Se (4 ng), a interferentov $1,3 \cdot 10^{-8}$ mol As (1 μg), $8,2 \cdot 10^{-9}$ mol Sb (1 μg), $4,8 \cdot 10^{-9}$ mol Bi (1 μg).

Na základe termodynamických výpočtov je zrejmé, že za daných podmienok má v plynnej fáze v teplotnom rozmedzí 300 – 1000 °C najväčšie zastúpenie špécia H_2Se . Distribučné diagramy jasne poukazujú na skutočnosť, že pri teplote do 800 °C zloženie plynnej fázy nezávisí na množstve kyslíka, a nemení sa ani za prítomnosti interferentu. Znamená to teda, že prítomnosť interferentov by nemala ovplyvňovať distribúciu špécií selénu, a teda zachytávanie selénu. Na základe rozboru tvarov signálov (obrázok 5) je však zrejmé, že k vzájomnému ovplyvňovaniu týchto hydridotvorných prvkov dochádza. Interferencia teda pravdepodobne súvisí s tvorbou rozličných špécií interferentu.



obrázok 7: Vplyv kyslíka na zastúpenie As_4 v plynnej fáze v závislosti na teplote. (Podmienky: 4 ng Se, $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ Ar, $24 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ H₂, 0 - 16 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ O₂, 1 μg As)



obrázok 8: Vplyv kyslíka na zastúpenie AsO v plynnej fáze v závislosti na teplote. (Podmienky: 4 ng Se, $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ Ar, $24 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ H₂, 0 - 16 $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ O₂, 1 μg As)

Molekula As_4 má najväčšie zastúpenie pri teplotách okolo $300\text{ }^\circ\text{C}$ (obrázok 7). Zastúpenie tejto špecie klesá v prítomnosti stopového množstva kyslíka s rastúcou teplotou a pri teplote nad $800\text{ }^\circ\text{C}$ je jej prítomnosť zanedbateľná. V okamihu minimálneho zastúpenia špecie As_4 je zaznamenaná tvorba špecie AsO , ktorej zastúpenie rastie so zvyšujúcou sa teplotou (obrázok 8). Chovanie bizmutu je podľa výpočtov veľmi podobné arzenu. Tak je možné vysvetliť podobné prejavy interferencie oboch prvkov. Následkom výraznej afinity antimónu ku kyslíku je vysoké zastúpenie špecie SbO zaznamenané v závislosti od množstva antimónu už pri teplote $400\text{ }^\circ\text{C}$.

Ako zaznamenávajú distribučné diagramy (obrázok 7, 8), pridávaním kyslíka do plynnej fázy dochádza k premene polyatomických foriem interferentu na oxidické formy.

5.3.3. Potlačenie interferencií modifikáciou plynnej fázy prídavkom kyslíka

Poznanie predošlých súvislostí viedlo k záveru, že zvýšenie množstva vznikajúcich voľných vodíkových radikálov by mohlo odstrániť interferenciu pokiaľ sa nezmení kvalita povrchu, na ktorom dochádza k zachytávaniu. Pridávanie kyslíka do nosného plynu (argónu) v podstechiometrickom množstve voči vodíku, chemicky generovanému rozkladom tetrahydridoboritanu, by tak mohlo viesť vo veľkej miere k potlačeniu popísaných interferencií.

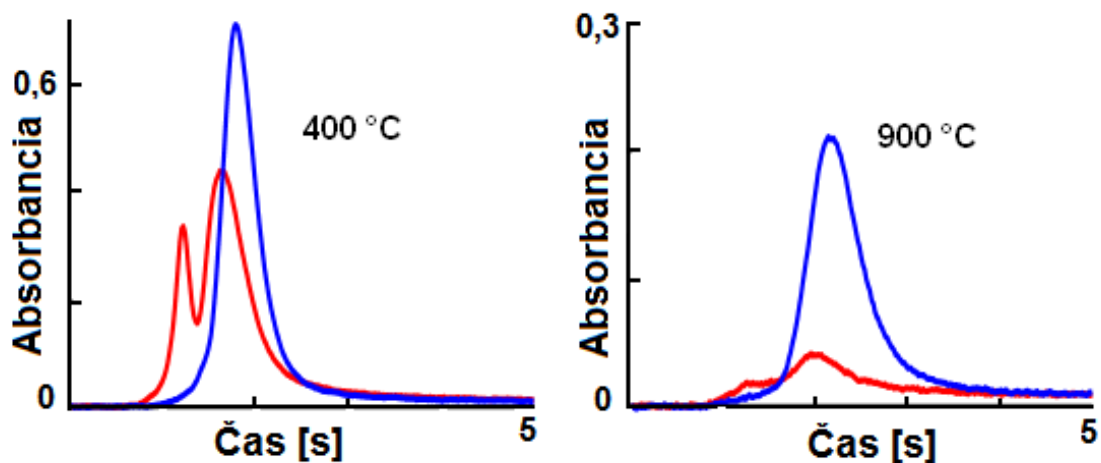
Experiment bol založený na kolekcii analytu a interferentu na modifikovanom povrchu atomizátora, pričom v kroku kolekcie hydridu boli pomocou ďalšieho kanála pridávané do priestoru separátora fáz rôzne množstvá vzduchu (obrázok 1) a tak bola plynná fáza obohacovaná o kyslík v rôznych pomeroch voči vodíku. Analyt a interferent boli zachytávané súčasne alebo postupne v poradí interferent/analyt pri teplotách 400 , 600 a $900\text{ }^\circ\text{C}$.

Interferencia arzenu a bizmutu sa prejavuje posunom signálu k nižším časovým hodnotám a jeho rozštiepením (obrázok 3). Pridávanie vzduchu do separátora fáz v podstechiometrickom množstve voči generovanému vodíku postupne zmiernuje interferenciu. Kyslík reaguje so stopami generovaného vodíka, pričom vzniká väčšie množstvo vodíkových radikálov, ktoré postačujú na reakciu s hydridmi analytu i interferentu za vzniku zachytiteľných foriem analytu a interferentu na modifikovanom povrchu. Vzduch pridávaný do nosného plynu s prietokom 24 ml/min (konverzný pomer $0,7$) spôsobí úplné odstránenie nepriaznivého vplyvu interferentu na zachytenie analytu pri teplotách 400 - $600\text{ }^\circ\text{C}$ pričom dokonca spôsobí mierne zvýšenie signálov v porovnaní s analytom bez prítomného interferentu (obrázok 9).

Na základe termodynamických výpočtov je zrejmé, že pri teplote $600\text{ }^\circ\text{C}$ sa antimón vyskytuje v plynnej fáze skoro výlučne vo forme SbO . Experimenty potvrdili, že k odstráneniu interferencie stačí už stopové množstvo kyslíka. Pri teplote $900\text{ }^\circ\text{C}$ dochádza vplyvom interferentu k viditeľnému zníženiu signálu

analytu. Postupným zvyšovaním prídavku kyslíka dochádza k zmierneniu interferencie.

Prídavkom vzduchu (kyslíku) v podstechiometrickom množstve voči chemicky generovanému vodíku je možné jednoducho redukovať interferenciu As, Bi a popr. Sb, prejavujúcu sa výrazným chvostovaním a štiepením signálov selénu. Metóda prídavku štandardu potom eliminuje závislosť signálu Se na koncentrácii interferentu, popr. koncentrácii kyslíka v plynnej fáze.



obrázok 9: Eliminácia interferencie As ($1 \mu\text{g}$) pri zachytávaní Se (4 ng) modifikáciou plynnej fázy prídávaním kyslíka. Stechiometrický pomer O_2/H_2 : ● 0, ● 0,71

6. ZÁVER

Vplyvom človeka dochádza k znečisťovaniu životného prostredia, predovšetkým jeho základných zložiek – vody, pôdy a ovzdušia. Vzhľadom k toxickým, ale i esenciálnym vlastnostiam prvkov tvoriacich prchavé hydridy má ich stanovenie nesmierny význam.

Hlavným predmetom záujmu tejto dizertačnej práce bolo získať nové poznatky o vzájomných interferenciách hydridotvorných prvkov; arzenu, antimónu, bizmutu a selénu; v plynnej fáze pri zachytávaní analytu na modifikovanej platforme grafitovej trubice a na základe získaných výsledkov nájsť možnosti ich potlačenia. Podrobné sledovanie vplyvu modifikátora na účinnosť zachytávania analytu (selénu a antimónu) pri rôznych zaťaženiach povrchu atomizátora vlastným prvkom ukázalo, že interakcia analytu s modifikátorom podstatne zvyšuje výťažok zachytávania analytu počas kroku kolekcie. Modifikátor stabilizuje analyt v atomizátore tvorbou termicky stabilnej zlúčeniny, takže je možné použiť i vyššie teploty v kroku zachytávania analytu na platforme. Množstvo zachyteného analytu rastie u oboch skúmaných analytov so zvyšujúcim sa množstvom modifikátora až do 200 µg irídia. Kapacita povrchu pre zachytenie analytu je relatívne vysoká a postačujúca pre praktické použitie a stanovenie selénu i antimónu na stopovej úrovni.

Maximálna účinnosť zachytenia selénu je dosahovaná pri teplotách 300 – 400 °C alebo 800 – 900 °C. Pri teplote 600 °C je pozorovaný výrazný pokles absorpcie u všetkých použitých množstiev modifikátora. Naopak antimón je zachytávaný s maximálnou účinnosťou pri teplote 600 °C, avšak len pre množstvá modifikátora do 0,5 µg. Za použitia vyšších množstiev modifikátora účinnosť zachytenia antimónu nezávisí na teplote kolekcie.

Na posúdenie vzájomných interferencií hydridotvorných prvkov v plynnej fáze bol použitý dvojkanálový systém na generovanie hydridov, ktorý zabezpečil oddelené generovanie hydridov analytu a interferentu, a ich súčasné alebo postupné vnášanie do vnútra atomizátora.

Na základe literárnych údajov, termodynamických výpočtov a získaných poznatkov o prejavoch vzájomných interferencií v tejto štúdií bola sformulovaná hypotéza o mechanizme zachytávania hydridov v grafitovom atomizátore. V rozmedzí teplôt 300 °C až 900 °C sú pozorované dva mechanizmy kolekcie hydridu na modifikovanom povrchu.

Plynná fáza vo vnútri tepelne vyhrievanej grafitovej trubice obsahuje okrem iných zložiek i chemicky generovaný vodík a stopy kyslíka. Za katalýzy kovového irídia reagujú vodík a kyslík pri teplotách pod 600 °C za vzniku vodíkových radikálov. Prchavé hydridy analytu, privádzané do vyhrievanej grafitovej trubice atomizátora pomocou tepelne izolovanej kremennej kapiláry, reagujú na povrchu modifikátora s voľnými vodíkovými radikálmi za vzniku medziproduktu rozkladu hydridu, ktorý je následne zachytávaný na povrchu atomizátora chemisorpciou. V závislosti na množstve modifikátora môžu byť pri nízkych teplotách pozorované rôzne formy

zachyteného analytu, termolabilnejšie polyatomické formy analytu, a v prítomnosti interferentu i polyatomické častice interferentu obsahujúce viazaný analyt, a termostabilnejšie formy analytu viazané na modifikátor. Obmedzené množstvo vodíkových radikálov spôsobuje, že hydridy analytu a interferentu sa nedostatočne rozkladajú, a preto atómy interferentu aglomerujú do polyatomických špecií, ktoré tvoria na povrchu menej stabilnú fázu sčasti zachytávajúcu i atómy analytu. Z disociačných (väzbových) energií vyplýva, že analyt je prichytený na modifikátor pevnejšou väzbou, a že sa behom atomizačného kroku uvoľňuje neskôr než analyt viazaný slabšími silami. Preto sa interferencie prejavujú štiepením signálov na dve časti, pričom prvá časť pripomína chovanie samotného analytu na nemodifikovanom povrchu. Štiepenie signálov selénu je pozorovateľné nielen v prítomnosti arzénu, ale i bizmutu, ktorého polyatomické špecie sú prchavejšie ako arzénové, a preto je štiepenie signálu selénu v prítomnosti bizmutu výraznejšie. Vďaka vysokej afinite antimónu ku kyslíku, a tak konverzii Sb na SbO, je tvorba polyatomických špecií antimónu nízka, a preto sa štiepenie signálov selénu výrazne neprejavuje.

Mechanizmus zachytávania analytu na modifikovanom povrchu grafitovej platformy pri teplotách nad 600 °C je založený na interakcii hydridu analytu s vodíkovými radikálmi, produkovanými samovoľne bez katalýzy, v dostatočnom množstve, rýchlou reakciou vodíka a kyslíka. K reakcii dochádza v plynnej fáze nad povrchom platformy. Produkt rozkladu hydridu je následne zachytený na povrchu platformy. Vyššia teplota zachytávania spôsobuje, že kolekcia analytu na platforme bez modifikátora je neúspešná, pretože prchavé formy analytu nie sú dostatočne stabilizované a analyt uniká z atomizátora. Vzájomné interferencie prchavých hydridov pri ich kolekcii na platforme modifikovanej irídiom sa pri teplote nad 600 °C taktiež prejavujú znížením signálu analytu. Hydridy oboch skúmaných prvkov reagujú s vodíkovými radikálmi a vytvorené medziprodukty sú zachytené na irídiu. Obmedzený počet vodíkových radikálov a vysoká koncentrácia hydridov oboch prvkov v plynnej fáze atomizátora spôsobuje, že nie všetky hydridy zreagujú za vzniku foriem analytu, či interferentu, ktoré sú schopné sa zachytiť proporcionálne ich koncentrácii na modifikovanom povrchu. Nezachytený analyt spolu s interferentom ostáva v priestore atomizátora v plynnej fáze a následne uniká z atomizátora. Tieto straty sú zaznamenané v podobe zníženia signálu.

Podľa termodynamických výpočtov, ktoré boli spracované za účelom posúdenia možných vzájomných interferencií v plynnej fáze, by sa v plynnej fáze mali vyskytovať polyatomické špecie arzénu pri teplotách pod 600 °C (tetraatomické špecie) a polyatomické špecie bizmutu pri teplote okolo 800 °C (dvojomolekulové špecie). Antimón, ktorý vykazuje veľmi silnú afinitu ku kyslíku, sa už za prítomnosti stopového množstva kyslíka (0,03 ml min⁻¹) viaže prevažne do monooxidickej formy, a preto by malo byť zastúpenie polyatomických špecií antimónu pri teplotách pod 600 °C výrazne nižšie, ako je tomu v prípade arzénu a bizmutu, a to i pri maximálnom zaťažení interferentom. Termodynamické výpočty ďalej poukazujú na to, že po zvýšení koncentrácie kyslíka v zmesi za

podstechiometrických podmienok voči generovanému vodíku by mali byť polyatomické špecie arzénu, bizmutu a antimónu prevedené na príslušné oxidy.

Poznanie predošlých súvislostí vedie k záveru, že zvýšenie množstva vznikajúcich voľných vodíkových radikálov by mohlo odstrániť interferenciu pokiaľ sa nezmení kvalita povrchu, na ktorom dochádza k zachytávaniu. Experimentálne bolo preukázané, že prídávaním kyslíka do nosného plynu (argónu) v podstechiometrickom množstve voči chemicky generovanému vodíku vo veľkej miere vedie k potlačeniu popísaných interferencií, a tým sa potvrdzuje i uvedená hypotéza o mechanizmoch zachytávania a interferencií.

Prídavkom vzduchu (kyslíka) v podstechiometrickom množstve voči chemicky generovanému vodíku je možné jednoducho redukovať interferenciu As, Bi a popr. Sb, prejavujúcu sa výrazným chvostovaním a štiepením signálov selénu. Metoda prídavkov štandardu potom eliminuje závislosť signálu selénu na koncentrácii interferentu, popr. koncentrácii kyslíka v plynnej fáze.

Chovanie antimónu je v súlade s hypotézou o mechanizme zachytávania a interferencií pre selén. Modifikátor na povrchu platformy atomizátora vytvára určitý počet aktívnych miest pre zachytávanie hydridov analytu a interferentu. Nezachytený analyt, ktorý ostáva v priestore atomizátora v plynnej fáze uniká účinkom vysokých teplôt z atomizátora. Tieto straty sú zaznamenané v podobe zníženia signálu. Antimón vykazuje podľa termodynamických výpočtov značnú afinitu voči kyslíku a je teda v prítomnosti interferentu minimálne ovplyvňovaný. Modifikáciu plynnej fázy kyslíkom nie je potrebné prevádzať. Potvrdili to i doplnujúce experimenty s prídavkom kyslíka do plynnej fázy až do stechiometrického pomeru voči chemicky generovanému vodíku. Metódou prídavkov štandardu sa dosiahne dostatočná korekcia prípadných vplyvov interferentu.

Poznanie mechanizmu vzájomných interferencií hydridotvorných prvkov vedie k zvýšeniu robustnosti metódy stanovenia stopových množstiev významných esenciálnych (Se) a toxických prvkov (As, Sb) a zároveň k eliminácii, či prevencii týchto interferencií modifikáciou plynnej fázy prídavkom podstechiometrického množstva kyslíka voči chemicky generovanému vodíku.

7. PREHLAD LITERATÚRY

1. Bencko, V., Cikrt, M., Leuer, J.: *Toxické kovy v životnom a pracovnom prostredí človeka*. Praha: Grada Publishing, 1995, p. 261, ISBN 80-7169-150-X.
2. Léonard, A.: Arsenic, Merian E. (ed): *Metals and Their compounds in the environment*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1991.
3. Filella, M., Belzile, N., Yu-Wei Chen: Antimony in the environment. *Earth Science Reviews*, 2002, vol. 57, pp. 125-176.
4. Fowler, B.A., Goering, P.L.: Antimony, Merian E. (ed): *Metals and Their compounds in the environmen*. Weinheim: VCH Verlagsgesellschaft, 1991.
5. Farkašovská, I., Závadská M., Žemberyová, M.: Stanovenie a špeciácia antimónu vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS. *Chem. Listy*, 1999, vol. 93, pp.173-180.
6. Výskumný ústav potravinársky v Bratislave; Mosnáčková, J. a kol.: *Selén v potravinách* [online]. Dostupné z: <http://www.vup.sk/index.php?mainID=1&navID=42>
7. Farkašovská, I., Žemberyová, M.: Stanovenie a špeciácia selénu v biologickom materiály a vo vzorkách životného prostredia technikami metódy AAS. *Chem. Listy*, 1999, vol. 93, pp. 633-638.
8. USGS, Science for a changing world: *Bismuth, Statistics and Information* [online]. Poslední revize 31.1.2009 [cit.2009-03-04]. Dostupné z: <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/bismuth/>
9. Gong, Z., Lu, X., Ma, M., Watt, C., Le, X.C : Arsenic speciation analysis. *Talanta*, 2002, vol. 58, no. 1, pp. 77-96
10. Hagarová, I., Žemberyová, M., Hrušovská, Z., Ševc, J., Klimek, J.: Determination of arsenic in noncontaminated environmental samples by FI HG AAS technique. *Chem. Listy*, 2006, vol. 100, pp. 901-905.
11. Niedzielski, P, Siepak, M: Analytical Methods for Determining Arsenic, Antimony and Selenium in Environmental Samples. *Polish Journal of Environ. Studies*, 2003, vol. 12, no. 6, pp. 653-667.
12. Dočekal B. a kol.: *Atomová absorpční spektrometrie*. 2 vyd. Český Těšín: THETA, 2003. 164 s. ISBN 80-86380-16-5.
13. Sturgeon, R.E., Willie, S.N., Berman, S.S.: Hydride generation atomic absorption determination of arsenic in marine sediments, tissues and sea water with in situ concentration in a graphite furnace. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1986, vol. 1, no. 2, pp. 115-118.
14. Sturgeon, R.E., Willie, S.N., Berman, S.S.: Hydride generation-graphite furnace atomic absorption spectrometry: new prospects. *Fresenius Z.Anal.Chem.*, 1986, vol. 323, no. 7, pp. 788-792.
15. Sturgeon, R.E., Willie, S.N., Sproule, G.I., Berman S.S.: Sorption and atomisation of metallic hydrides in a graphite furnace. *J. Anal. At. Spectrom.*, 1987, vol. 2, no. 7, pp. 719-722.

16. Dědina, J., Tsalev, D.L.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. Wiley, Chichester, UK, 1995.
17. Sinemus, H.W., Kleiner, J., State, H.H., Radziuk, B.: Combination of flow injection hydride generation and sequestration on a graphite tube for the automated determination of antimony in potable and surface waters. *J.Anal.At.Spectrom.*, 1992, vol. 7, no. 2, pp. 433-437.
18. Kopyć, E., Bulska, E., Wennrich, R.: On the use of noble metals modifiers for simultaneous determination of As, Sb and Se by electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 2003, vol. 58, no. 8, pp. 1515-1523.
19. Dočekal, B., Dědina, J., Krivan, V.: Radiotracer investigation of hydride trapping efficiency within a graphite furnace. *Spectrochim. Acta Part B*, 1997, vol. 52, no. 6, pp. 787-794
20. Korunová, V.: Autoradiography of ⁷⁵Se on the image plate. In *14th Radiochemical Conference. Mariánské Lázně, 14-19 April, 2002*. Praha: Czech Technical University in Prague, 2002, p. 154. ISBN 80-01-02430-6.
21. Tsalev, D.L., Slaveykova, V.I., Lampugnani L., D'Ulivo, A., Georgieva, R.: Permanent modification in electrothermal atomic absorption spectrometry — advances, anticipations and reality. *Spectrochimica Acta Part B*, 2000, vol. 55, no. 5, pp. 473-490.
22. Bulska, E., Liebert-Ilkowska, K., Hulanicki, A.: Optimization of electrochemical deposition of noble metals for permanent modification in graphite furnace atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 1998, vol. 53, no. 6-8, pp. 1057-1062
23. Bulska, E., Pyrzynska, K.: Comparison of chemical modifiers for the determination of selenium by electrothermal atomic-absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B*, 1997, vol. 52, no. 9-10, pp. 1283-1291.
24. Radziuk, B., Thomassen, Y.: Chemical modification and spectral interferences in selenium determination using Zeeman-effect electrothermal atomic absorption spectrometry. *J.Anal. At. Spectrom.*, 1992, vol. 7, no. 2, pp. 397-403.
25. Volynski, A.: Mechanisms of action of platinum group modifiers in electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta Part B*, 2000, vol. 55, no. 2, pp. 103-150.
26. Tsalev, D.L., D'Ulivo, A., Lampugnani, L., DiMarco, M., Zamboni, R.: Thermally stabilized iridium on an integrated, carbide-coated platform as a permanent modifier for hydride-forming elements in electrothermal atomic absorption spectrometry. Part 2. Hydride generation and collection, and behaviour of some organoelement species. *J.Anal.At.Spectrom.*, 1996, vol. 11, no. 10, pp. 979-988.
27. Dědina, J., Rubeška, I.: Hydride atomization in a cool hydrogen—oxygen flame burning in a quartz tube atomizer. *Spectrochimica Acta Part B*, 1980, vol. 35, pp.119-128.

28. Welz, B., Melcher, M.: Investigations on atomisation mechanisms of volatile hydride-forming elements in a heated quartz cell. Part 1. Gas-phase and surface effects; decomposition and atomisation of arsine. *Analyst*, 1983, vol. 108, no. 1283, pp. 213-224.
29. Meyer, A., Hofer, C.H., Töleg, G., Raptis, S., Knapp, G.: Cross-Interferences by elements in the determination of traces of selenium by the hydride-AAS procedure. *Fresenius'Z.Anal.Chem.*, 1979, vol. 296, pp. 337-344.
30. Hulanicki, A., Bulska, E., Walcerz, M.: Twin-channel flow system for the investigation of gas- and liquid-phase interferences in hydride generation atomic absorption spectrometry. *Fresenius Z. Anal. Chem.*, 1988, vol. 332, no. 2, pp. 176-177.
31. Dědina, J., Korunová, V., Matoušek, T., Vobecký, M.: In-situ trapping in graphite furnaces: Efficiency and Interferences – 14th Seminar on Atomic Spectrometry, September 1998, High Tatras – Podbanske, Slovak republic.
32. Korunová, V., Dědina, J., Matoušek, T., Vobecký, M.: Interferences with Se hydride trapping in graphite furnace – Radiotracer and atomic absorption investigation – 3rd European Furnace Symposium, 14-18 June, 1998, Prague, Czech republic.
33. Korunová, V., Dědina, J., Vobecký, M.: Radiotracer and atomic absorption investigation of interferences with selenium hydride trapping in permanently modified graphite furnace – CSI XXXIth Pre-symposium: Electrothermal atomization and vaporization techniques in AAS, OES and IPC-MS, 1-4 September, 1999, Nevsehir, Turkey.
34. Dočekal, B., Marek, P.: Optimisation of nickel tetracarbonyl generation and nickel in situ trapping within a transversely heated graphite furnace for atomic absorption spectrometry, *Spectrochim. Acta Part B*, 2000, vol. 55, no. 5, pp. 535–543.
35. Sturgeon, R.E., Willie, S.A., Sproule, G.I., Robinson, P.T., Berman, S.S.: Dissociative chemisorption. *Spectrochim. Acta Part B*, 1989, vol. 44, no. 7, pp. 667-682.
36. Matoušek, T., Dědina, J., Frech, W.: Atomization of selenium hydride in HGA. *J.Anal.At.Spectrom.*, 2002, vol. 17, no. 10, pp. 1323-1329.
37. Dočekal, B.: Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices. Part 2. Investigation of collection of arsenic and selenium hydrides on a surface and in a cavity of a graphite rod. *Spectrochim.Acta Part B*, 2004, vol. 59, no. 4, pp. 497-503
38. D'Ulivo, A., Dědina, J., Lampugnani, L.: Effect of contamination by oxygen at trace level in miniature flame hydride atomizers. *J.Anal.Atom.Spectrom.*, 2005, vol. 20, pp. 40-45.

8. ZOZNAM POUŽITÝCH SKRATIEK

AAS	atomic absorption spectrometry
HGAAS	hydride generation atomic absorption spectrometry
HG-ETAAS	hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry
THGA	transversely heated graphite atomizer

PUBLIKÁCIE V ODBORNÝCH ČASOPISOCH

Hrušovská, Z., Dočekal, B.: Investigation of trapping interference effects of arsenic, antimony and bismuth in collection of selenium hydride within an iridium-modified THGA. *Chemické listy*, 2005, vol. 99, pp. 143-144. ISSN 0009-2770.

Krejčí, P., Dočekal, B., **Hrušovská, Z.**: Trapping of hydride forming elements within miniature electrothermal devices. Part 3. Investigation of collection of antimony and bismuth on a molybdenum foil strip following hydride generation. *Spectrochim. Acta Part B*, 2006, vol. 61, pp. 444-449.

Furdíková, Z., Dočekal, B.: Trapping interference effects of arsenic, antimony and bismuth hydrides in collection of selenium hydride within iridium-modified transversally-heated graphite tube atomizer. *Spectrochim. Acta Part B*, manuscript ref. no. GL2026R1 accepted for publication on 3rd March, 2009, DOI 10.1016/j.sab.2009.03.001.

PREZENTÁCIA VÝSLEDKOV NA VEDECKÝCH KONFERENCIÁCH

6th European Furnace Symposium and 11th Solid Sampling Colloquium with Atomic Spectrometry (Balatonföldvár, 2004), XVIIth Slovak Spectroscopic Conference (Tatranské Zruby, 2004), Colloquium Analytische Atomspektroskopie - CANAS'05. (Freiberg, 2005), Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV (Antwerp, 2005), IV. International Conference on Inorganic Environmental Analysis (Pardubice, 2005), 3rd Meeting on Chemistry and Life (Brno, 2005).

GRANT

Hlavná riešiteľka grantu č. 919/2005/G6 Fondu rozvoje vysokých škôl (dotácia 108 tis. Kč), s názvom *Studium interferenci při kolekci hydridotvorných prvků v metodách atomové absorpční spektrometrie*.

CURRICULUM VITAE

MENO FURDÍKOVÁ ZUZANA

DÁTUM NARODENIA 3.6.1980

PRACOVNÉ SKÚSENOSTI

Dátum (od – do)	máj 2007-súčasnosť
Názov a adresa inštitúcie	PLIVA-Lachema a.s., Karásek 1, 621 33 Brno
Pozícia	Špecialista registrácií
Dátum (od – do)	august 2005- máj 2007
Názov a adresa inštitúcie	PLIVA-Lachema a.s., Karásek 1, 621 33 Brno
Pozícia	Manažér banky referenčných štandardov
Dátum (od – do)	január 2004 – jún 2005
Názov a adresa inštitúcie	Laboratórium stopovej prvkovej analýzy, Ústav analytickej chémie, Akadémia vied Českej republiky v.v.i. v Brne, Veveří 97, 602 00
Pozícia	Odborný pracovník

VZDELANIE

Dátum (od – do)	2003-súčasnosť
Typ štúdia, názov a adresa inštitúcia	Postgraduálne štúdium Ústav chémie a technológie ochrany životného prostredia, Fakulta chemická, VUT v Brně, Purkyňova 118, 612 00 Brno
Dátum (od – do)	december 2004
Typ štúdia, názov a adresa inštitúcie	Rigorózne skúšky Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského Bratislava, Mlynská dolina, pav.G, 842 15 Bratislava
Udelený titul	RNDr.
Dátum (od – do)	1998-2003
Typ štúdia, názov a adresa inštitúcie	Magisterské štúdium Katedra analytickej chémie, Prírodovedecká fakulta, Univerzita Komenského Bratislava, Mlynská dolina, pav.G, 842 15 Bratislava
Udelený titul	Bc., Mgr.