

UV-FOTOCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN PRO POTŘEBY ATOMOVÝCH SPEKTROMETRICKÝCH METOD

MARCELA RYBÍNOVÁ, VÁCLAV ČERVENÝ,
JAKUB HRANIČEK a PETR RYCHLOVSKÝ

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Albertov 6, 128 43 Praha
rybinova.marcela@natur.cuni.cz

Došlo 6.1.15, přijato 26.9.15.

Klíčová slova: UV-fotochemické generování, těkavé sloučeniny, konstrukce generátoru, reakční mechanismus, účinnost generování, záchyt, interference

Obsah

1. Úvod
 2. Počátky přímého UV-fotochemického generování těkavých sloučenin
 3. Experimentální uspořádání
 4. UV-fotochemický generátor
 5. Pracovní podmínky
 6. Závěr
- V rozšíření verzi na internetové adrese http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_12_930-937.pdf jsou jako dodatek zařazeny kapitoly:
7. Stanovované analyty
 8. Interference
 9. Účinnost generování těkavých sloučenin
 10. Identifikace těkavých specií
 11. Reakční mechanismus

1. Úvod

Generování těkavých sloučenin patří mezi široce a úspěšně využívané techniky zavádění vzorku pro analytické účely v atomové spektrometrii^{1,2}; kombinováno bylo téměř se všemi technikami atomové spektrometrie a je populární součástí tzv. hyphenated systémů užívaných ke speciální analýze a ke sledování kvality životního prostředí³. Jeho princip spočívá v přeměně netěkavých prekurzorů (nejčastěji iontových, kovových nebo organokovových) na těkavé či částečně těkavé sloučeniny, čímž dochází k převedení stanovovaného prvku z kondenzované fáze do fáze plynné^{1,4}.

Obliba technik generování těkavých sloučenin souvisí s řadou výhod, které přináší. Nabízí se srovnání s přímým zaváděním kapalných vzorků pomocí pneumatických zmlžovačů do chemického plamene. Pro něj je typická poměrně vysoká náchylnost k interferencím matrice

a naopak nízká účinnost (1–5 %) zavedení analytu z roztoku do spektroskopického zdroje. Při generování těkavých sloučenin jsou tyto obtíže v řadě případů eliminovány; odseparováním analytu od rušící matrice vzorku často dochází k omezení vlivu zmíněných interferencí. Další předností je právě vysoká účinnost transportu těkavého produktu do detektoru, kdy je analyt v plynné fázi přiveden do detekčního zdroje prakticky kvantitativně. Tím také dojde k významnému snížení detekčních limitů stanovení daného prvku. Kladem je v některých případech vysoká selektivita stanovení umožňující, často pouze na základě změny reakčních podmínek, odlišit chemické specie určitého prvku^{1,4}.

Tradiční chemické generování těkavých sloučenin je rozdělováno na několik podskupin lišících se tím, že jsou k redukci stanovovaných iontů analytu využívána různá reakční činidla za vzniku různých těkavých produktů. Patří sem generování hydridů, halogenidů, kovových karbonylů, alkylace či tvorba elementárních par (Cd a Hg)⁴. Nejčastěji se uplatňuje generování hydridů využívající redukci tetrahydroboritanem; jedná se především o reakci s NaBH₄ probíhající v prostředí minerální kyseliny, obvykle HCl. Přes svou dlouholetou uživatelskou oblibu však i tento způsob generování vykazuje jisté nedostatky. Přetrvává náchylnost k určitým typům interferencí, které obvykle zhoršují citlivost a opakovatelnost stanovení a mohou vést k nesprávným analytickým výsledkům. Tyto interference jsou způsobeny hlavně některými přechodnými kovy⁵ jako je např. Ni, Co nebo Cu a objevují se zejména během generačního kroku. Vedle analytu se totiž snadno redukuje i interferent za vzniku aktivního kovu, který následně rozkládá NaBH₄ nebo na svém povrchu adsorbuje generovaný hydrid studovaného prvku. Navíc je účinnost generování par závislá na chemické formě a oxidačním stavu analytu ve vzorku. V neposlední řadě je činidlo NaBH₄ relativně drahé a nestabilní, a díky tomu, že ho lze připravit jen v omezené čistotě, samo se stává potenciálním zdrojem kontaminací^{3,6}.

Jednu z alternativ k chemickému generování omezující používání chemických činidel při přípravě těkavých hydridů představuje elektrochemické generování. Místo redukčního činidla je při něm redukce provedena prostřednictvím elektrického proudu pouze v prostředí velmi čistých minerálních kyselin⁷. Kromě toho, že odpadá možnost kontaminace analyzovaného vzorku redukčním činidlem, přináší tento způsob generování i další výhody, jako např. relativní osvobození od závislosti na oxidačním stavu analytu při vhodném výběru materiálu katody^{8–11}. Navzdory zmíněným výhodám však některé komplikace přetrvávají. Na jedné straně sice odpadají interference způsobené konkurenční spotřebou chemického redukčního činidla, na druhé straně jsou ale možné interference vyplývající z konkurence dějů probíhajících na elektrodách. Také může

dojít k pasivaci elektrod popř. k paměťovým efektům.

Další nabízenou variantou může být právě UV-fotochemické generování těkavých sloučenin (UV-PVG; z angl. UV-photochemical vapor generation). Tato technika je založena na přeměně specií některých prvků z roztoku na jejich těkavé formy v důsledku působení UV záření na vzorek. Klíčovou roli přitom vedle UV záření zastávají některé organické látky, především nízkomolekulární organické kyseliny^{12–14}; nejčastěji je využívána kyselina mravenčí a octová. Jak se zatím zdá, tento stále se rozvíjející přístup ke generování těkavých sloučenin vykazuje vyšší toleranci k interferencím způsobeným vysokými koncentracemi přechodných kovů. Za pozitivum může být označeno i použití relativně jednoduchých a k životnímu prostředí šetrných chemikálií či minimalizace odpadů.

Stejně jako ostatní způsoby generování bylo i UV-PVG kombinováno s různými analytickými detekčními technikami. Využívá se atomová absorpční spektrometrie s křemennými^{12–15} (QF-AAS) i elektrotermickými^{16–18} (ET-AAS) atomizátory, atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)^{19–24}, atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)^{3,25,26} či hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) (cit.^{3,19,20,27–32}).

Předkládaný článek si klade za cíl představit rozvíjející se techniku UV-fotochemického generování těkavých sloučenin v oblasti analytické chemie. Největší prostor bude věnován UV-fotochemickému generování těkavých forem selenu, se kterým má naše pracoviště praktické zkušenosti a které bylo celkem hojně popsáno v literatuře.

Doposud získané informace na toto téma jsou přehledně shrnuty také v několika starších souhrnných publikacích^{6,33,34}.

2. Počátky přímého UV-fotochemického generování těkavých sloučenin

Za průkopnické práce týkající se přímého UV-fotochemického generování jakožto alternativy k tradičnímu chemickému nebo elektrochemickému generování jsou obvykle považovány studie Gua a spol. (pod vedením prof. Sturgeona) zabývající se nejprve generováním těkavých sloučenin selenu^{12–14} a vzápětí i dalších prvků^{3,25,32}. UV indukovaným redukcím sloučenin selenu se již dříve věnovalo několik autorů^{35–41}, teprve výše jmenovaný tým ale zveřejnil hodnotné příspěvky na téma přímého UV-fotochemického generování a jeho využití v oblasti analytické chemie.

Práce Gua a spol.^{12–14} z roku 2003 byly zaměřeny na stanovení selenu ve vodných roztocích atomovou absorpční spektrometrií. Prvotní výsledky plynoucí z těchto studií ukázaly, že by UV-fotochemické generování mohlo zaujmout rovnocenné postavení mezi ostatními technikami generování těkavých sloučenin. Následovala řada prací představujících různé aplikace a zahrnující generování těkavých sloučenin různých prvků. Doposud bylo nejvíce článků o UV-PVG publikováno v souvislosti se selenem

a rtutí. Zejména speciální analýza v kombinaci s generováním studených par rtuti nabírá v posledních letech na atraktivitě.

3. Experimentální uspořádání

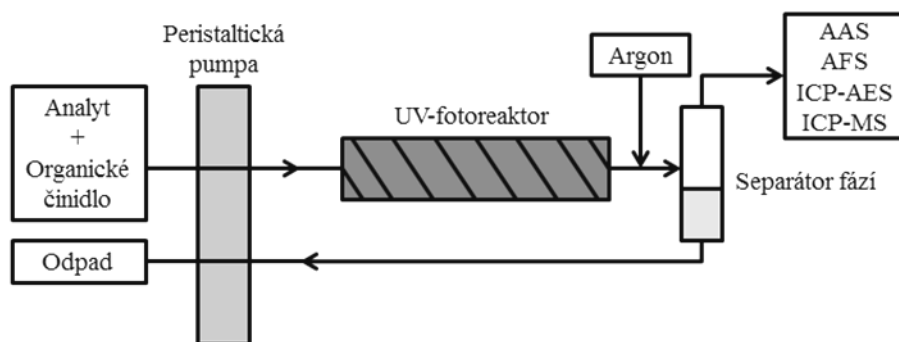
K UV-fotochemickému generování lze využít obdobné experimentální přístupy jako při chemickém či elektrochemickém generování. V praxi to znamená, že se využívají jak techniky přímého přenosu, tak např. techniky spojené s kolekcí vymrazováním. Pokud jde o techniky přímého přenosu, při generování je přednost dávana spíše kontinuální průtokové analýze nebo průtokové injekční analýze před dávkovým uspořádáním. Kolekční techniky se uplatnily zejména při identifikaci těkavých specií.

3.1. Průtokové uspořádání

Základ aparatury v dávkovém i průtokovém uspořádání tvoří generátor těkavých sloučenin (neboli fotoreaktor), který se pro oba módy logicky podstatně liší. Průtokový fotoreaktor je nejčastěji složen ze rtuťové výbojky, k jejímuž povrchu je, většinou omotáním, přichycena teflonová hadička nebo křemenná kapilára vhodných rozměrů. Vnitřkem hadiček resp. kapilár proudí vzorek s přídavkem jednoduchých organických látek (nejčastěji kyselin); k jejich mísení může docházet off/on-line. Přidávána mohou být i další aditiva zvyšující analytický signál nebo napomáhající předredukci netěkavých prekurzorů některých analytů na tzv. hydridotvorné specie.

Příklad nejjednoduššího sestavení aparatury v průtokovém uspořádání je schematicky znázorněn na obr. 1. Vzorek s přídavkem jednoduchých organických kyselin je čerpán multikanálovou peristaltickou pumpou do fotoreaktoru, kde dochází v důsledku UV ozařování ke vzniku těkavých produktů analytu. Reakční směs je dále odváděna do separátoru fází, kde se fáze oddělují; kapalná fáze je ze separátoru fází řízeně odčerpávána do odpadu a plynná fáze je unášena proudem nosného plynu (nejčastěji argonu) do atomizátoru, kde dochází k atomizaci. K atomizaci těkavých produktů může být použit zevně vyhřívaný křemenný atomizátor, elektrotermický atomizátor (grafitová kyveta)^{16–18}, případně plamen²⁵, a sice v kombinaci s detekcí AAS či AFS. Těkavé sloučeniny mohou být atomizovány i přímo v argonovém plazmatu (ICP techniky).

V souvislosti s průtokovým uspořádáním stojí za zmínku využití UV-PVG jako interface mezi kapalinovou chromatografií a atomovou spektrometrií. V tomto uspořádání je UV-fotochemický generátor těkavých sloučenin přímo napojen na výstup z chromatografické kolony a vygenerované těkavé sloučeniny jsou následně detegovány příslušným detektorem. Tzv. postkolonová derivatizace byla využita v řadě prací zaměřených na on-line speciální analýzu selenu či rtuti (viz Stanovované analyty v suplementu na (http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_12_930-937.pdf)).

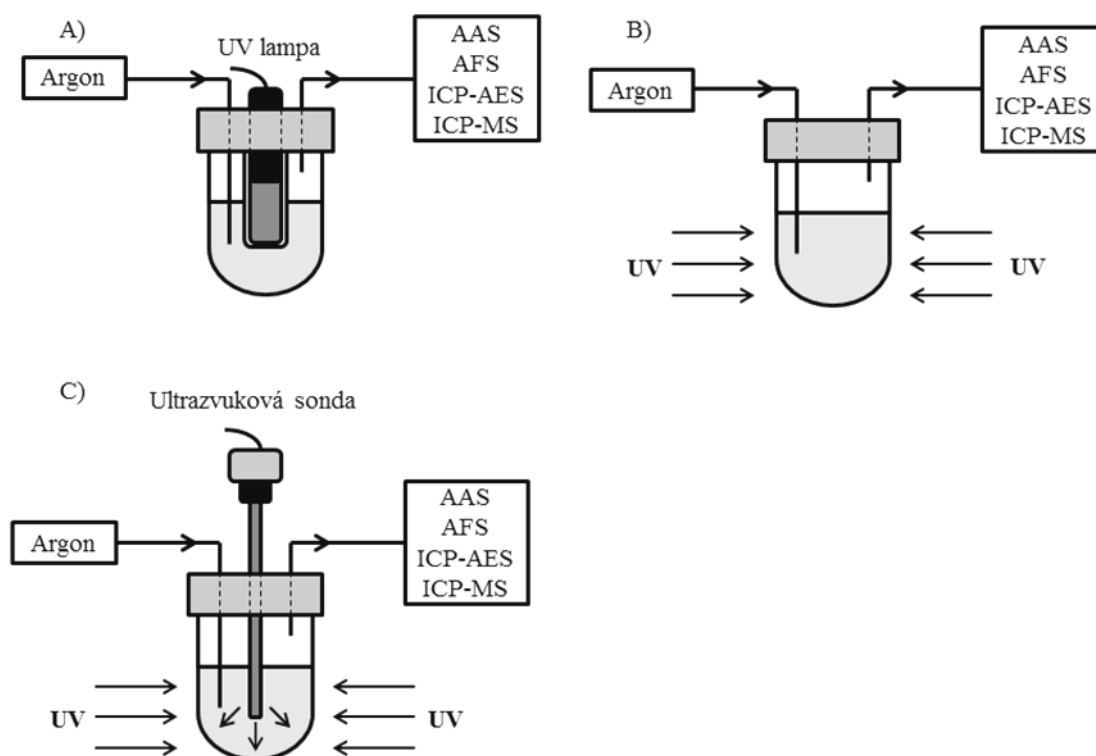


Obr. 1. UV-fotochemické generování: Schéma zapojení v průtokovém uspořádání

3.2. Dávkové uspořádání

Méně často se v literatuře objevuje UV-PVG v dávkovém uspořádání. Fotochemický reaktor je tvořen buď skleněnými, nebo křemennými reakčními nádobkami, do nichž se vkládá vzorek. Zdroj UV záření bývá umístěn přímo v těchto nádobkách^{3,18,31,32} (obr. 2A) nebo může ozařování probíhat z vně umístěného UV zdroje^{17,42–44} (obr. 2B). Pokud je výbojka vkládána přímo do reakční

nádoby, bývá chráněna před přímým stykem s kapalným médiem; tato ochrana spočívá např. v umístění lampy do ochranného křemenného pouzdra před jejím ponořením do roztoku^{31,32}. V některých studiích bývají s výhodou propojovány účinky UV záření s účinky vyvolanými ultrazvukem (urychluje transport těkavých sloučenin z kapalného vzorku do plynné fáze). V takových případech bývá součástí dávkového generátoru i ultrazvuková sonda^{42–44} (obr. 2C).



Obr. 2. UV-fotochemické generování: Schéma zapojení v dávkovém uspořádání; umístění zdroje UV záření: A) uvnitř reakční nádoby, B) vně reakční nádoby, C) vně reakční nádoby + uvnitř nádoby se vzorkem je navíc umístěna ultrazvuková sonda

Dávkový fotoreaktor slouží nejen ke generování těkavých sloučenin, současně funguje jako separátor fází. Jak je patrné ze základního uspořádání aparatury na obr. 2, uvolněné těkavé produkty jsou do detektoru (atomizátoru) transportovány proudem argonu. K atomizaci mohou být voleny obdobné způsoby, jaké byly popsány pro průtokové uspořádání.

4. UV-fotochemický generátor

Jako základ UV-generátoru se používají především rtuťové výbojky s různým tlakem uvnitř trubice, mající různý výkon. Nejčastěji jsou v publikacích uváděny nízkotlaké Hg lampy, v jejichž emisním spektru je dominantní vlnová délka 253,7 nm, odpovídající rezonanční čáře rtuti. Výrazně méně často byly využity vysokotlaké^{17,20,42,43,45,46}, případně střednětlaké rtuťové výbojky^{44,47}. Výbojky se liší i rozměrově; dosahovat mohou délky desítek centimetrů nebo se naopak jedná o tzv. „tužkové“ výbojky (z angl. pen lamp) o velikosti několika centimetrů, které se uplatňují zejména u dávkových reaktorů^{3,18,31,32}. Různorodost se týká i tvarů Hg výbojek, zajímavé je např. využití plochých (z angl. grid lamp)^{26,48,49} nebo spirálových^{15,50} výbojek. Nejnověji se můžeme setkat s použitím LED diod jako zdrojů UV záření^{51,52}.

Druhou nezbytnou součástí reaktoru představuje reakční cívka. Obvykle je vinutá kolem zdroje UV záření (v průtokovém uspořádání) a zhotovená bývá z teflonu nebo z křemene. Propustnost obou materiálů pro UV záření se výrazně liší; pro teflon je podstatně nižší. Ačkoliv se uvádí, že intenzita UV záření prošlého stěnou reakční cívky zhotovené z PTFE je v hluboké UV oblasti zeslabena zhruba na 5 % (cit.¹⁴), energie přeneseného záření je stále dostatečná, aby mohla být účinně využita k UV-fotoredukci iontů některých prvků. S použitím křemenné cívky fotochemické reakce sice probíhají rychleji, vzhledem ke křehkosti tohoto materiálu se s cívkami však hůře manipuluje a jsou dražší (díky nutnosti odborné úpravy na požadovaný, většinou spirálovitý tvar).

Základní varianta fotoreaktoru byla v průběhu let různými vědeckými týmy různě modifikována a zdokonalována tak, aby vyhovovala danému záměru a bylo dosaženo co nejlepších výsledků. Hojně byl využit např. vodou chlazený reaktor^{19,21,45,46,53,54}, tenkovrstvý reaktor (z angl. thin-film reactor)^{15,50} plnící současně funkci generátoru těkavých specií a separátoru fází nebo UV výbojkou modifikovaná mlžná komora (běžným zmlžováním vytvořený aerosol je vystaven účinkům UV záření vysílaného z Hg výbojky umístěné uvnitř komory)^{28,29,55}. Za zmínku stojí také integrovaný reaktor propojující účinky mikrovlnného záření s účinky UV záření; mikrovlnné pole v tomto uspořádání působilo na vzorek a současně budilo v bezelektrodové UV výbojce ultrafialové záření⁸⁰. UV-PVG se nevyhnul ani trend posledních let spočívající v miniaturizaci experimentálního systému. Popsána byla mikrofluidní zařízení na bázi polymethylmetakrylátového substrátu (PMMA)^{56,57}. Vzorek v tomto systému neproudí

reakční cívkou, nýbrž laserem vytvořeným reakčním kanálem v desce vyrobené z PMMA (cit.⁵⁷).

5. Pracovní podmínky

Pro dosažení maximální citlivosti stanovení daného analytu je nutné optimalizovat experimentální podmínky použitého systému. V případě UV-fotochemického generování je pozornost upírána především k době ozařování vzorku, která přímo souvisí s délkou reakční cívky a s rychlostí čerpání vzorku, popř. s průtokem nosného inertního plynu. Klíčové je též složení a koncentrace fotochemického činidla (napomáhá redukci analytu na těkavou sloučeninu), průtokové rychlosti použitých plynů či koncentrace případných aditiv. Opět platí, že se optimální podmínky liší dle analytu, použité aparatury pro generování i způsobu detekce a nelze je tak zcela zobecnit.

5.1. Doba ozařování

Optimální doba ozařování se odvíjí od použitého UV-fotoreaktoru (zdroje záření, materiálu či rozměrů reakční cívky), závisí též na analytu a jeho koncentraci nebo na použitém fotochemickém činidle a jeho koncentraci, na rychlosti čerpání vzorku (obvykle se používá průtok odpovídající rychlosti několika ml min⁻¹) a v případě zavádění plynu před UV-fotoreaktor i na jeho průtokové rychlosti.

Poměrně lehce je při UV-PVG redukovatelná např. rtuť, pro kterou za určitých podmínek postačuje jen několikasekundové ozařování^{46,50,53,58}. Celkem snadno vznikají i těkavé sloučeniny jódu^{3,29,50}. Guo a spol.³ v dávkovém uspořádání generoval těkavé sloučeniny z některých konvenčních hydridotvorných prvků a zjistil, že lehkost, s jakou vybrané ionty podléhají generování těkavých sloučenin, klesá v pořadí Te(IV) > Sb(III) > As(III) > Bi(III). Podobně také zjistil, že podmínky pro generování těkavých sloučenin Se přibližně odpovídají podmínkám pro As. Pokud jde o použití fotochemických činidel pro UV-PVG, výsledky některých autorů odhalily, že použití složitějších organických kyselin vyžaduje delší dobu ozařování^{3,21,32}, což naznačuje, že kinetika takových reakcí je pomalejší nebo že vzniklé těkavé produkty jsou méně těkavé, případně ve vodě rozpustnější.

V závislosti na použitém materiálu je volena různá délka reakční cívky. Pro křemen, který lépe propouští UV záření, by teoreticky mělo postačit kratší vedení (při stejných parametrech jako je vnitřní a vnější průměr kapiláry, při použití stejného zdroje záření či stejných rychlostech čerpání vzorku). Většinou se používá cívka o délce desítek centimetrů^{19,21,26,45,46,48,53,54}. Pro cívku z PTFE se volí délka zhruba v jednotkách metrů zajišťující ozařování trvající desítky sekund až několik minut^{2,12–14,27,59}. U křemene může v mnoha případech stačit ozařování trvající několik sekund^{19,46,53}. Delší ozařování může být vyžadováno pro dávkový způsob generování^{17,18}. Obecně platí, že zatímco krátké ozařování by mohlo mít za následek nedostatečnou syntézu těkavých produktů, příliš dlouhé by naopak mohlo

vést ke ztrátám těkavých sloučenin analytu v důsledku následných rozkladných reakcí^{12,19}. Proces UV-PVG tak lze označit za kompetitivní proces mezi fotochemickou syntézou a dekompozicí.

5.2. Organická fotochemická činidla

Účinnost UV-PVG je významně závislá na typu a koncentraci přidávaných organických činidel, jejichž UV ozařováním pravděpodobně vznikají reaktivní radikály řídící proces redukce analytu; slouží tedy jako donory elektronů při UV-PVG. Nejčastěji jsou využívány nízkomolekulární organické kyseliny, např. mravenčí či octová. S různými účinnostmi byly vyzkoušeny i mnohé jiné kyseliny, zejména propionová či malonová^{3,12–14,19,23,32,51} a další (máselná, šťavelová, citronová, ethylendiamintetraoctová) (cit.^{17,23,32,53}). K redukci posloužily i některé alkoholy (např. methanol, ethanol) nebo aldehydy (např. formaldehyd, acetaldehyd)^{19,46,51,53,60}. Ve spojitosti se rtutí se můžeme setkat s využitím merkaptoethanolu^{61,62} a dalších činidel^{58,63}.

Pro různé stanovované prvky se hodí různé kyseliny, také rozmezí používaných koncentrací je odlišné. Zheng a spol.⁵⁰ na základě experimentů s tenkovrstvým UV reaktorem uvedli, že octová kyselina se lépe hodí k UV-PVG hydridotvorných prvků (testován As(III), Sb(III), Bi(III), Se(IV), Te(VI)) a I(-I), zatímco mravenčí kyselina je vhodnější pro generování těkavých specií Fe, Co nebo Ni. Tento postulat je částečně potvrzen i v další publikaci tohoto autora²¹, kdy byla octová kyselina opět označena za výhodnější pro generování těkavých forem arsenu, antimonu a bismutu, jen pro tellur se lépe hodila mravenčí kyselina. U ostatních autorů panuje shoda nad použitím octové kyseliny pro I (cit.^{28,29,64}), mravenčí kyselina se zase nejlépe uplatňuje za účelem UV-PVG přechodných kovů Fe, Co nebo Ni (cit.^{16,22,23,25,26,30,49}). Pro často studovaný selen nejsou výsledky jednoznačné, používají se obě zmiňované kyseliny. Stejně tak je tomu u rtuti, kdy bývá vysoké účinnosti generování dosaženo reakcí s mravenčí i octovou kyselinou (přednost je dávana spíše mravenčí kyselině).

Jako obtížnější se jeví zhodnocení koncentrací použitých organických činidel, které jsou mimo jiné ovlivněny koncentrací stanovovaných analytů v roztoku. UV indukovaným rozkladem organických kyselin pravděpodobně vznikají radikály, které slouží ke konverzi analytů na těkavé specie. Dostatečné množství těchto radikálů je získáno pouze tehdy, je-li v reakční směsi přítomna kyselina o dostatečně vysoké koncentraci. Nadbytek organické kyseliny naopak účinnost snižuje. Dle Zhenga a spol.²¹ k tomu může docházet v důsledku kompetitivních reakcí jako je zvýšená rekombinace radikálů nebo formování nových organických sloučenin z těchto radikálů. Jiné vysvětlení nabídl tým da Silvy⁶⁵. Pokles signálu (konkrétně rtuti) byl při vyšších koncentracích organických kyselin přičítán intenzivní absorpci UV záření těmito kyselinami, což mohlo limitovat hloubku průniku UV záření roztokem a tím tedy snižovat účinnost procesu.

5.3. Použití fotokatalyzátorů

Především v souvislosti se speciální analýzou selenu technikou UV-PVG lze narazit na použití polovodičového fotokatalyzátoru, nejčastěji oxidu titaničitého^{19,27,56,57,66}. Jeho funkce v systému spočívá hlavně ve zpřístupnění hydridově neaktivních specií selenu UV-PVG; těkavé sloučeniny tak mohou být generovány nejen ze Se(IV), ale i ze Se(VI) a dalších specií. TiO₂ může být ke vzorku přidáván ve formě suspenze²⁷ nebo může být na vnitřních površích reakčních cívek vytvořen tenký film nano-TiO₂ (cit.^{19,66}). Vedle TiO₂ byl vyzkoušen i nanočásticemi vzácných kovů modifikovaný TiO₂ (např. Ag-TiO₂) nebo ZrO₂ (cit.²⁰).

V případě ostatních hydridotvorných prvků bylo zjištěno, že účinnosti UV-PVG As(III), Sb(III), Bi(III) a Te(IV) v přítomnosti fotokatalyzátoru TiO₂ zlepšeny nebyly, naopak v některých případech dokonce nepatrně klesly. Účinnost nebyla zvýšena ani pro As(V) nebo Sb(V), tedy specie, které jsou generovány hydridů obecně méně přístupné. Zmíněno však bylo, že stejně jako pro Se(VI) může přidavek fotokatalyzátoru podstatně napomoci UV-PVG hydridově neaktivního Te(VI) (cit.²¹). S různými výsledky bylo studováno také spojení UV-PVG rtuti a TiO₂ (cit.^{44–46,53,67,68}).

5.4. Nosný plyn a pomocné plyny

Jako nosný plyn se zpravidla používá argon, zřídka pak dusík⁶⁰, event. helium (při identifikaci těkavých specií). Zavádí se buď před/do separátoru fází, nebo již před samotný UV-generátor, případně na obě místa. Nosný plyn a jeho průtoková rychlost má významný vliv na proces separace plyn-kapalina a na transport analytu, ovlivňuje také atomizační proces^{12,50}. Může minimalizovat sorpci na vnitřním povrchu transportní trubice a zmíněna byla i jeho funkce spojená s udržováním reakční teploty (při zachytu v grafitovém atomizátoru)¹⁶. Pro AAS většinou stačí nižší průtoky přibližně v desítkách ml min⁻¹, pro AFS a ICP detektory to bývají stovky ml min⁻¹. Nejen při UV-PVG platí, že použití příliš vysokého průtoku nosného plynu sice vede ke snížení šumu signálu, ale také ke snížení citlivosti stanovení daného prvku⁷. Nadbytečný přísun nosného plynu vykazuje ředící účinky a snižuje analytický signál⁵⁰. Je však také nutno podotknout, že optimální průtok nosného plynu je rozdílný pro krok UV-PVG a krok detekce. Výsledná hodnota je potom kompromisem požadavků v obou krocích.

Během UV-PVG nevzniká, na rozdíl od konvenčního chemického nebo elektrochemického generování, dostatečné množství vodíku, který je nezbytný pro kompletní atomizaci v křemenném atomizátoru. Z toho důvodu se při uplatnění detekčních technik jako je QF-AAS případně AFS s křemenným atomizátorem do proudu nosného plynu obvykle malé množství H₂ přidává, opět se jedná hlavně o jednotky až desítky ml min⁻¹; většinou ale platí, že v konkrétním systému je jeho průtok výrazně nižší než průtok argonu. Doplnění vodíku do systému je spojeno

s UV-PVG selenu i dalších prvků^{21–23}. Naopak přídavek vodíku není opodstatněný při generování studených par rtuti, protože vzniklý produkt má monoatomickou povahu a už ho tedy není třeba atomizovat.

Na druhou stranu je dobré poznamenat, že ve spojení s některými detekčními technikami může být nedostatečná produkce vodíku při UV-PVG považována spíše za výhodu. Nadbytečný vodík totiž může vést např. ke snížení stability plazmy u ICP zdrojů¹⁹.

5.5. Přídavek anorganických kyselin do reakční směsi

Anorganické kyseliny (HCl, HNO₃ nebo H₂SO₄) jsou často využívány nejen jako reakční média při konvenčním chemickém generování, uplatňují se také při uchovávání a přípravách vzorků; často slouží jako oxidační/solubilizační činidla při úpravách vzorků^{16,21,26}. Je tedy poměrně logické, že byl studován vliv přítomnosti těchto kyselin a/nebo jejich solí na účinnost UV-PVG (cit.^{2,12–14,16,19,21,23,26,42,51}). Za zmínku stojí např. zajímavé zjištění¹², že analytický signál selenu může být až trojnásobně zvýšen přidávkou HNO₃ nebo přidávkou dusičnanových a dusitanových iontů v koncentračním rozmezí 10 až 30 mmol l⁻¹. To platilo pro systém s mravenčí kyselinou, nikoliv však s octovou kyselinou; zde naopak ionty NO₃⁻ a NO₂⁻ způsobovaly pokles signálu. Zvýšení analytického signálu v důsledku přidavku dusíkatých aniontů bylo pro selen (v HCOOH) potvrzeno i v dalších studiích^{2,13,14,19}. Tento jev však nebyl pozorován v kontextu s ostatními hydridotvornými prvky²¹ nebo např. s přechodnými kovy Ni (cit.^{16,23}), Fe (cit.²⁶) či se Hg (cit.^{42,51}).

6. Závěr

UV-fotochemické generování těkavých sloučenin představuje relativně novou techniku zavádění vzorku v atomových spektrálních metodách, která nachází stále větší uplatnění v mnoha laboratořích. Vzhledem k dosažitelným výsledkům může být UV-PVG označeno za hodnotnou alternativu ke klasickému generování chemickému i elektrochemickému; dosahováno je srovnatelných citlivostí i detekčních limitů. Tento způsob generování těkavých sloučenin dokonce přináší i své nesporné výhody spočívající v použití relativně jednodušší aparatury (ve srovnání s elektrochemickým způsobem generování) či v použití chemikálií méně zatěžujících životní prostředí. Současné práce nasvědčují tomu, že vývoj spíše cestou zvyšování účinnosti a miniaturizace generátorů (použití „deep UV LED“ jako zdrojů záření, zařízení na bázi čipů, atd.) ke komerčním přístrojům, které bude možné využít pro všechny moderní detekční techniky. Aktuálním a do budoucna jistě velmi atraktivním tématem je také uplatnění UV-PVG při on-line speciální analýze vybraných prvků.

Internetová verze této práce obsahuje dodatek, ve kterém jsou obsaženy další kapitoly článku (Stanovované

analyty, Interference, Účinnost generování těkavých sloučenin, Identifikace těkavých specií, Reakční mechanismus). Pro vyhledání plné verze článku je třeba otevřít webovou stránku Chemických listů (http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/2015_12_930-937.pdf).

Práce vznikla s podporou grantu 228214 Grantové agentury Univerzity Karlovy v Praze, projektů SVV 260205 a UNCE 204025/2012 Univerzity Karlovy v Praze.

LITERATURA

1. Sturgeon R. E., Mester Z.: Appl. Spectrosc. 56, 202 (2002).
2. García M., Figueroa R., Lavilla I., Bendicho C.: J. Anal. At. Spectrom. 21, 582 (2006).
3. Guo X., Sturgeon R. E., Mester Z., Gardner G. J.: Anal. Chem. 76, 2401 (2004).
4. Sturgeon R. E., Guo X., Mester Z.: Anal. Bioanal. Chem. 382, 881 (2005).
5. Dedina J., Tsalev D., Winefordner J.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectroscopy*. Wiley, New York 1995.
6. Wu P., He L., Zheng C., Hou X., Sturgeon R. E.: J. Anal. At. Spectrom. 25, 1217 (2010).
7. Červený V., Rychlovský P., Hraníček J., Šíma J.: Chem. Listy 103, 652 (2009).
8. Ding W. W., Sturgeon R. E.: Spectrochim. Acta, Part B 51, 1325 (1996).
9. Ding W. W., Sturgeon R. E.: J. Anal. At. Spectrom. 11, 225 (1996).
10. Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: Anal. Bioanal. Chem. 388, 743 (2007).
11. Brockmann A., Nonn C., Gollock A.: J. Anal. At. Spectrom. 8, 397 (1993).
12. Guo X., Sturgeon R. E., Mester Z., Gardner G. J.: Anal. Chem. 75, 2092 (2003).
13. Guo X., Sturgeon R. E., Mester Z., Gardner G. J.: Appl. Organomet. Chem. 17, 575 (2003).
14. Guo X., Sturgeon R. E., Mester Z., Gardner G. J.: Environ. Sci. Technol. 37, 5645 (2003).
15. Nóbrega J. A., Sturgeon R. E., Grinberg P., Gardner G. J., Brophy C. S., Garcia E. E.: J. Anal. At. Spectrom. 26, 2519 (2011).
16. Zheng C., Sturgeon R. E., Hou X.: J. Anal. At. Spectrom. 24, 1452 (2009).
17. Figueroa R., García M., Lavilla I., Bendicho C.: Spectrochim. Acta, Part B 60, 1556 (2005).
18. Madden J. T., Fitzgerald N.: Spectrochim. Acta, Part B 64, 925 (2009).
19. Zheng C., Wu L., Ma Q., Lv Y., Hou X.: J. Anal. At. Spectrom. 23, 514 (2008).
20. Li H., Luo Y., Li Z., Yang L., Wang Q.: Anal. Chem. 84, 2974 (2012).
21. Zheng C., Ma Q., Wu L., Hou X., Sturgeon R. E.: Microchem. J. 95, 32 (2010).
22. Deng H., Zheng C., Liu L., Wu L., Hou X., Lv Y.: Microchem. J. 96, 277 (2010).

23. Liu L., Deng H., Wu L., Zheng C., Hou X.: *Talanta* **80**, 1239 (2010).
24. Yang W., Gao Y., Wu L., Hou X., Zheng C., Zhu X.: *Microchim. Acta* **181**, 197 (2014).
25. Guo X., Sturgeon R. E., Mester Z., Gardner G.: *Appl. Organomet. Chem.* **18**, 205 (2004).
26. Zheng C., Sturgeon R. E., Brophy C. S., He S., Hou X.: *Anal. Chem.* **82**, 2996 (2010).
27. Sun Y. C., Chang Y. C., Su C. K.: *Anal. Chem.* **78**, 2640 (2006).
28. Grinberg P., Sturgeon R. E.: *Spectrochim. Acta, Part B* **64**, 235 (2009).
29. Grinberg P., Sturgeon R. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* **24**, 508 (2009).
30. Grinberg P., Mester Z., Sturgeon R. E., Ferretti A.: *J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 583 (2008).
31. McSheehy S., Guo X. M., Sturgeon R. E., Mester Z.: *J. Anal. At. Spectrom.* **20**, 709 (2005).
32. Guo X., Sturgeon R. E., Mester Z., Gardner G. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* **20**, 702 (2005).
33. Yin Y., Liu J., Jiang G.: *Trends Anal. Chem.* **30**, 1672 (2011).
34. He Y., Hou X., Zheng C., Sturgeon R. E.: *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 769 (2007).
35. Sanuki S., Arai K., Kojima T., Nagaoka S., Majima H.: *Metall. Mater. Trans. B* **30**, 15 (1999).
36. Sanuki S., Shako K., Nagaoka S., Majima H.: *Mater. Trans.* **41**, 799 (2000).
37. Kikuchi E., Sakamoto H.: *J. Electrochem. Soc.* **147**, 4589 (2000).
38. Tan T., Beydoun D., Amal R.: *J. Photochem. Photobiol. A Chem.* **159**, 273 (2003).
39. Tan T. T. Y., Yip C. K., Beydoun D., Amal R.: *Chem. Eng. J.* **95**, 179 (2003).
40. Tan T. T. Y., Beydoun D., Amal R.: *J. Phys. Chem. B* **107**, 4296 (2003).
41. Tan T. T. Y., Beydoun D., Amal R.: *J. Mol. Catal. A: Chem.* **202**, 73 (2003).
42. López-Rouco A., Stanis E., Matusiewicz H., Lavilla I., Bendicho C.: *J. Anal. At. Spectrom.* **23**, 1026 (2008).
43. Matusiewicz H., Stanis E.: *Microchem. J.* **95**, 268 (2010).
44. Matusiewicz H., Stanis E.: *J. Braz. Chem. Soc.* **23**, 247 (2012).
45. Zheng C., Li Y., He Y., Ma Q., Hou X.: *J. Anal. At. Spectrom.* **20**, 746 (2005).
46. Li Y., Zheng C., Ma Q., Wu L., Hu C., Hou X.: *J. Anal. At. Spectrom.* **21**, 82 (2006).
47. Levy I. K., Mizrahi M., Ruano G., Zampieri G., Requejo F. G., Litter M. I.: *Environ. Sci. Technol.* **46**, 2299 (2012).
48. Zheng C., Yang L., Sturgeon R. E., Hou X.: *Anal. Chem.* **82**, 3899 (2010).
49. Grinberg P., Sturgeon R. E., Gardner G.: *Microchem. J.* **105**, 44 (2012).
50. Zheng C., Sturgeon R. E., Brophy C., Hou X.: *Anal. Chem.* **82**, 3086 (2010).
51. Hou X., Ai X., Jiang X., Deng P., Zheng C., Lv Y.: *Analyst* **137**, 686 (2012).
52. Sturgeon, R. E., Luong, V.: *J. Anal. At. Spectrom.* **28**, 1610 (2013).
53. Han C., Zheng C., Wang J., Cheng G., Lv Y., Hou X.: *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 825 (2007).
54. Su Y., Xu K., Gao Y., Hou X.: *Microchim. Acta* **160**, 191 (2007).
55. Sturgeon R. E., Willie S. N., Mester Z.: *J. Anal. At. Spectrom.* **21**, 263 (2006).
56. Shih T. T., Hsu I. H., Wu J. F., Lin C. H., Sun Y. C.: *J. Chromatogr. A* **1304**, 101 (2013).
57. Shih T. T., Lin C. H., Hsu I. H., Chen J. Y., Sun Y. C.: *Anal. Chem.* **85**, 10091 (2013).
58. Gao Y., Yang W., Zheng C., Hou X., Wu L.: *J. Anal. At. Spectrom.* **26**, 126 (2011).
59. Chandrasekaran K., Ranjit M., Karunasagar D., Arunachalam J.: *At. Spectrosc.* **29**, 129 (2008).
60. De Jesus A., Zmozinski A. V., Vieira M. A., Ribeiro A. S., da Silva M. M.: *Microchem. J.* **110**, 227 (2013).
61. Yin Y., Qiu J., Yang L., Wang Q.: *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 831 (2007).
62. Yin Y., Liu J., He B., Shi J., Jiang G.: *Microchim. Acta* **167**, 289 (2009).
63. Vieira M. A., Ribeiro A. S., Curtius A. J., Sturgeon R. E.: *Anal. Bioanal. Chem.* **388**, 837 (2007).
64. Grinberg P., Mester Z., D'Ulivo A., Sturgeon R. E.: *Spectrochim. Acta, Part B* **64**, 714 (2009).
65. Da Silva C. S., Oreste E. Q., Nunes A. M., Vieira M. A., Ribeiro A. S.: *J. Anal. At. Spectrom.* **27**, 689 (2012).
66. Suzuki T., Sturgeon R. E., Zheng C., Hioki A., Nakazato T., Tao H.: *Anal. Sci.* **28**, 807 (2012).
67. Yin Y., Liang J., Yang L., Wang Q.: *J. Anal. At. Spectrom.* **22**, 330 (2007).
68. Chen K., Hsu I., Sun Y.: *J. Chromatogr. A* **1216**, 8933 (2009).
69. Matusiewicz H., Ślachciński M.: *Spectrosc. Lett.* **46**, 315 (2013).
70. Yin Y., Liu J., He B., Gao E., Jiang G.: *J. Anal. At. Spectrom.* **22**, 822 (2007).
71. Yin Y., Liu J., He B., Shi J., Jiang G.: *J. Chromatogr. A* **1181**, 77 (2008).
72. Dos Santos E. J., Herrmann A. B., dos Santos A. B., Baika L. M., Sato C. S., Tormen L., Sturgeon R. E., Curtius A. J.: *J. Anal. At. Spectrom.* **25**, 1627 (2010).
73. Wu L., Zheng C., Ma Q., Hu C., Hou X.: *Appl. Spectrosc. Rev.* **42**, 79 (2007).
74. Liu Q.: *Spectrochim. Acta, Part B* **65**, 587 (2010).
75. Rybínová M., Červený V., Hraníček J., Rychlovský P.: *Microchem. J.* **124**, 584 (2016).
76. Rybínová M., Červený V., Rychlovský P.: *J. Anal. At. Spectrom.* **30**, 1752 (2015).
77. De Quadros D. P. C., Borges D. L. G.: *Microchem. J.* **116**, 244 (2014).
78. Duan H., Gong Z., Yang S.: *J. Anal. At. Spectrom.* **30**, 410 (2015).
79. Gil S., Costas M., Pena F., De La Calle I., Cabaleiro

- N., Lavilla I., Bendicho C.: *Anal. Methods* 2, 1798 (2010).
80. De Quadros D. P. C., Campanella B., Onor M., Bramanti E., Borges D. L. G., D'Ulivo A.: *Spectrochim. Acta, Part B At. Spectrosc.* 101, 312 (2014).
81. Bendl R. F., Madden J. T., Regan A. L., Fitzgerald N.: *Talanta* 68, 1366 (2006).
82. Huang K., Xu K., Hou X., Jia Y., Zheng C., Yang L.: *J. Anal. At. Spectrom.* 28, 510 (2013).
83. Takatani T., Fitzgerald N., Galbraith J. M.: *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 859 (2007).
84. Tan T. T. Y., Zaw M., Beydoun D., Amal R.: *J. Nanoparticle Res.* 4, 541 (2002).
85. Sturgeon R. E., Grinberg P.: *J. Anal. At. Spectrom.* 27, 222 (2012).

M. Rybínová, V. Červený, J. Hraníček, and P. Rychlovský (*Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry*):
UV-Photochemical Generation of Volatiles in Atomic Spectrometric Methods

This is a review on UV-photochemical generation of volatile compounds, which can be used as a sample-introduction technique in atomic spectrometric determinations of various species. The technique is promising alternative to the chemical and electrochemical generation due to its simplicity, high sensitivity and relatively green profile. The experimental set-up and working conditions are primarily described. The review deals with the reaction mechanism, summarizes the identified products, and compares the published efficiency of conversion of analytes to volatile compounds. Achieved limits of detection and analytical applications are also demonstrated.

Dodatek k internetové verzi**7. Stanovované analyty****Selen**

Selen se stal modelovým prvkem v počátcích techniky přímého UV-PVG a pozornost mu je věnována i v současné době. Technika UV-PVG se mimo jiné prosadila při řešení aktuálního a atraktivního tématu jakým je speciální analýza. Realizována byla buď s předchozí chromatografickou separací^{20,27,56,57} (postkolonová derivatizace) nebo bez ní, pouhou úpravou experimentálních podmínek (selektivní generování)^{19,66}. Provedena byla speciální analýza anorganických (Se(IV), Se(VI)) i organických (hlavně selenocystein (SeCys) a selenomethionin (SeMet)) specií selenu. Ve všech případech speciace byla vyžadována přítomnost fotokatalyzátoru, obvykle TiO₂. Popsány byly i další efektivní způsoby UV-PVG založené na bázi jiných nano-polovodičů²⁰.

Za účelem prekoncentrace a s ní souvisejícím zvýšením citlivosti bylo UV-PVG propojeno se zachytem vygenerovaných těkavých specií a s následnou elektrotermickou atomizací (ET-AAS). Uplatněna byla tzv. single drop extraction; UV-fotochemicky generované těkavé sloučeniny selenu byly zachytávány do kapky vodného roztoku s obsahem Pd(II)¹⁷. Uvedeny by mohly být i další aplikace jako např. použití UV-PVG v kombinaci s tzv. „collect and punch“ ICP-MS technikou, kdy byly vygenerované těkavé sloučeniny před vstříknutím do plazmového zdroje nejprve shromažďovány ve skleněné komoře⁵⁹; ve srovnání s kontinuálním přístupem došlo k 6–7násobnému nárůstu výšky píku selenu. García a spol.² využili k on-line UV-fotochemickému generování těkavých sloučenin selenu s QF-AAS detekcí automatizovanou průtokovou injekční analýzou se zastaveným tokem (z angl. flow-injection/stopped-flow (FI/SF)) za účelem prodloužení doby, po kterou byla zóna vzorku vystavena UV záření před jeho transportem do detektoru. Popsáno bylo i propojení účinků UV fotolýzy s ultrazvukovou nebulizací⁶⁹; ultrazvukovou nebulizací formovaný aerosol byl ozařován UV zářením za vzniku těkavých sloučenin.

Vedle standardních roztoků selenu byly analýze podrobeny i praktické vzorky. Konkrétně se jedná hlavně o stanovení selenu v přírodních vodách^{2,12,14,19,24,27,56,57,59}, v minerálních vodách nebo potravinových doplncích (stolní sůl, kvasnice)^{19,20}. Popsáno bylo stanovení Se (spolu s Ni a Fe) v biologických tkáních metodou izotopové zředovací hmotnostní spektrometrie⁴⁸.

Dosahované detekční limity se liší s ohledem na použitý UV-fotoreaktor, závisí též na experimentálních podmínkách či detekčním systému. Pro jasnější představu může být uvedeno, že pro selen se detekční limity pohybují většinou v jednotkách až stovkách ng l⁻¹. Nízké detekční limity (20 ng l⁻¹) byly získány např. při výše popsáném

stanovení selenu UV-PVG v kombinaci s ET-AAS detekcí¹⁷. Dobrých výsledků dosáhli Shih a spol.^{56,57}. V publikacích zaměřených na speciální analýzu za použití instrumentace na bázi čipu jsou uvedeny sloupcové grafy, které ukazují, že při UV-PVG/TiO₂ bylo dosaženo dokonce vyšších signálů pro Se(IV) a Se(VI) než při konvenčním chemickém generování⁵⁶.

Pokud ještě zůstaneme u detekčních limitů (LOD), Zheng a spol.¹⁹ uvádí přehledné srovnání hodnot získaných UV-fotochemickým a chemickým generováním s detekcí AFS a ICP-MS. V jiných studiích autora a jeho spolupracovníků^{48,50} je vyzdvíženo, že LOD i citlivosti byly při použití UV-PVG mnohonásobně (více jak o 100 %) vylepšeny oproti konvenčnímu zmlžování roztoků. Součástí práce Li a spol.²⁰ je názorná tabulka, v níž jsou porovnány LOD dosažené při postkolonové speciální analýze s využitím UV-PVG s hodnotami získanými v jiných systémech zahrnujících HPLC a generování těkavých sloučenin jako interface; přehled obsahuje detekční limity pro anorganické i organické specie selenu. Obecně se zde uvádí, že navržená metoda je citlivá a vhodná pro praktické stanovení selenu i ke speciální analýze.

Pro ilustraci jsou v tab. I zaznamenány příklady detekčních limitů dosažených při využití UV-PVG za účelem stanovení selenu různými detekčními technikami; kromě selenu jsou v tabulce uvedeny také hodnoty pro další analyty mimo rtuť (rtuť je věnována samostatná tabulka). Tabulka rekapituluje údaje z prací publikovaných přibližně za posledních pět let, starší data jsou dostupná např. v souhrnném článku Yin a spol.³³.

Rtuť

Velký zájem v posledních letech vzbuzuje využití UV-PVG za účelem stanovení rtuti. Sloučeniny a ionty rtuti jsou UV-fotochemicky snadno redukovány na Hg(0), která má za laboratorní teploty poměrně vysokou tenzi páry (odtud název „generování studené páry rtuti“), jež je detegovatelná bez potřeby atomizace některou z technik atomové spektrometrie. Generovány byly studené páry rtuti (Hg(0)) z anorganických rtuťnatých iontů (Hg(II)) (cit.^{42,45,51–53,58,62,63,65,67,68,70,71}) i z organických specií: methylrtuti (MeHg)^{42,45,52,58,61–63,65,67,68,70,71}, ethylrtuti (EtHg) (cit.^{62,65,67,70,71}), fenylylrtuti (PheHg)^{62,67,70,71} či thimerosalu⁷² (komplex ethylrtuti a thiosalicylátu).

UV-PVG je, stejně jako v případě selenu, hojně užíváno ke speciální analýze rtuti. Nejčastěji byla stanovována Hg(II) spolu s MeHg, případně celkový obsah rtuti a MeHg^{42,45,58,61,63,68}. Tato stanovení se většinou obešla bez chromatografické separace. Naopak současné stanovení Hg(II), MeHg, EtHg a PheHg vyžadovalo předchozí rozdělení jednotlivých specií na koloně; UV-PVG figurovalo jako derivatizační jednotka mezi HPLC a prvkově speci-

Tabulka I

Příklady dosažených hodnot mezi detekce při stanovení selenu a dalších analytů (mimo rtuť) s využitím UV-fotochemického generování těkavých sloučenin

Analyt	Organické činidlo / fotokatalyzátor	Limit detekce [$\mu\text{g l}^{-1}$]	Detekce	Pozn. ^b	Lit.
Se(IV)	HCOOH/Ag-TiO ₂	3,6 (0,024) ^a	AFS (ICP-MS)	1	20
Se(VI)		7,6 (0,023)			
SeCys		10,9 (0,029)			
SeMet		2,3 (0,014)			
Se(IV)	HCOOH/ZrO ₂ -TiO ₂	1,9 (0,014) ^a	AFS (ICP-MS)	1	20
Se(VI)		3,9 (0,016)			
SeCys		6,8 (0,018)			
SeMet		1,3 (0,007)			
Se(IV), Se(VI)	HCOOH/TiO ₂	0,0008/0,0008	AFS	2	24
Se(IV), Se(VI)	HCOOH/TiO ₂	0,0049/0,0039	ICP-MS	1, 3	56
Se(IV), Se(VI)	HCOOH/TiO ₂	0,043/0,042	ICP-MS	1, 3	57
Se(IV)	HCOOH	0,040	QF-AAS		75
Se(IV)	HCOOH	0,0041	ET-AAS	4	76
Se(IV)	CH ₃ COOH	0,09	ICP-OES	5	50
As(III), Sb(III)		0,14/0,23			
Bi(III), Te(IV)		0,27/0,1			
Fe(II)/Fe(III)	HCOOH	0,06			
Co(II), Ni(II)		1,7/0,06			
I(I)	CH ₃ COOH	1,1			
Te(IV)	HCOOH	0,08	AFS		21
As(III)	CH ₃ COOH	0,5			
Sb(III), Bi(III)		0,2/0,1			
Co(II)	HCOOH	0,08	AFS		22
Ni(II)	HCOOH	0,01	AFS		23
Standard. roztoky Co, Ni, Te	CH ₃ COOH+HCOOH	~ 0,15/0,03/0,12	ICP-MS	6	77
Sn(II)/Sn(IV)	CH ₃ COOH	~0,006	ICP-MS	6	78

^a Hodnoty před závorkou odpovídají AFS detekci, hodnoty v závorce detekci ICP-MS; ^b 1 – UV-fotochemické generování (UV-PVG) sloužilo jako interface mezi HPLC a některou z technik atomové spektrometrie; 2 – Uplatnění extrakce pevným sorbentem za účelem prekoncentrace a tzv. in situ slurry UV-PVG; TiO₂ zde plnil současně funkci fotokatalyzátoru a adsorbentu; 3 – Ke generování bylo využito mikrofluidní zařízení; 4 – Vygenerované těkavé produkty byly zachytávány v grafitové kyvetě při ET-AAS; 5 – Využití tzv. tenko-vrstvého generátoru těkavých sloučenin; 6 – V citované práci byly uvedeny pouze limity kvantifikace vypočtené jako desetinasobek směrodatné odchylky získané z 10 měření slepého pokusu; v tabulce uvedené limity detekce byly přepočítány dle úvahy, že limit detekce je roven trojnásobku směrodatné odchylky

fickým detektorem^{62,67,70,71}. Demonstrována byla speciální analýza v přítomnosti katalyzátoru TiO₂ (cit.⁶⁷) nebo bez něho^{62,70,71}.

Jako další přístup bylo představeno propojení účinků UV záření a ultrazvuku^{42–44}. Rovněž byl popsán záchyt UV fotochemicky vygenerované páry rtuti v grafitové kyvetě atomového absorpčního spektrometru za účelem zvýšení citlivosti stanovení¹⁸.

Porovnání analytických metod užívaných ke generování studené páry rtuti v kombinaci s ICP-MS detekcí věnoval Wu a jeho tým⁷³ samostatnou publikaci. Na porovnávání se zaměřili i Han a spol.⁵³, když stanovovali rtuť UV-fotochemicky s AFS detekcí a vyšetřovali přitom celkem devět fotochemických činidel. Byly mezi nimi nízkomolekulární alkoholy, aldehydy i karboxylové kyseliny. Bylo zjištěno, že přítomnost nano-TiO₂ více či méně zvyšuje

Tabulka II

Příklady dosažených hodnot mezi detekce při stanovení rtuti s využitím UV-fotochemického generování těkavých sloučenin

Analyt	Organické činidlo / fotokatalyzátor	Limit detekce [$\mu\text{g l}^{-1}$]	Detekce	Pozn. ^e	Lit.
Hg(II)	HCOOH	0,1	ICP-OES	1	50
Hg(II)	CH ₃ COOH	0,3	QF-AAS	2	79
Hg(II)	HCOOH	0,3	ICP-OES	3	72
Thimerosal		0,6			
Hg(II)	HCOOH	0,12	QF-AAS	4	43
Hg(II)	CH ₃ COOH	0,08	AFS	5	74
Hg(II)	DDTC ^a	0,004 (0,0008) ^b	AFS	6	58
Hg(II)	HCOOH	0,01	AFS	7	51
Hg(II)	HCOOH (CH ₃ COOH)	0,05 (0,05) ^c	QF-AAS	8	65
MeHg		0,08 (0,09)			
EtHg		0,06 (0,09)			
Hg(II)	HCOOH/Ag-TiO ₂	0,13	QF-AAS	4	44
Hg(II)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ OH	0,6	QF-AAS	9	60
Organ. standard ^d		0,5			
Hg(II)	HCOOH	0,15	AFS	10	80
MeHg		0,15			
EtHg		0,35			

^a DDTC – diethyldithiokarbamat; ^b Hodnoty se liší dle objemu vzorku 6 ml (30 ml); ^c Hodnoty před závorkou přísluší k HCOOH, hodnoty v závorce k CH₃COOH; ^d Organický standard připravený z alkylovaného dithiokarbamátu s obsahem rtuti; ^e 1 – Využití tzv. tenkovrstvého generátoru těkavých sloučenin; 2 – Využití tzv. průtokové injekční analýzy se zastaveným tokem (z angl. flow-injection/stopped-flow (FI/SF)); 3 – Stanovení thimerosalu v různých druzích vakcín; 4 – Využití dávkového generátoru těkavých sloučenin s ultrazvukovou sondou (homogenizátor); 5 – Stanovení rtuti ve vzorcích bílého octa za asistence matrice (octová kyselina); 6 – DDTC plnil několik funkcí: při speciální analýze Hg(II) a MeHg posloužil jako chelatační činidlo při tvorbě hydrofobní sloučeniny rtuti při on-line prekoncentraci a zároveň jako redukční činidlo při in-situ UV-fotochemickém generování (UV-PVG) a při desorpci rtuti z vnitřního povrchu reaktoru; 7 – LED diody posloužily jako zdroj UV záření při UV-PVG; 8 – Stanovení rtuti ve vzorcích etanolových biopaliv; 9 – Stanovení rtuti v ropných derivátech, propan-1-ol se uplatnil nejen jako organický prekursor při UV-PVG, ale byl využit také k přípravě vzorků pro analýzu (tvorba mikroemulzí); 10 – Speciální analýza založená na HPLC a AFS detekci s využitím integrovaného interface propojujícího účinky mikrovlnného záření a UV záření

šuje účinnost UV-PVG s většinou z těchto organických činidel.

Kromě stanovení v modelových roztocích standardů byly různé specíe rtuti prakticky stanovovány v rozmanitých matricích, jako např. v geologických vzorcích⁵⁴, vzorcích vod^{45,51,53,58}, v moči⁶⁸, v plodech moře^{61,62,70,71}, v biopalivech s obsahem ethanolu⁶⁵ a v ropných derivátech⁶⁰. Technikou UV-PVG byl stanoven i thimerosal (C₉H₉HgNaO₂S)⁷², který slouží jako konzervační látka v očkovacích vakcínách a obsahuje ethylrtuť. Zajímavá byla aplikace UV-PVG při stanovení Hg ve víně a v likérech⁴⁶ či ve vzorcích bílého octa⁷⁴. Vzhledem ke skutečnosti, že alkohol resp. octová kyselina tvoří významnou složku těchto vzorků, samotná matrice vzorku posloužila jako fotochemické činidlo asistující při tvorbě par rtuti.

Příklady dosažených detekčních limitů při UV-PVG studených par rtuti jsou uvedeny v tab. II; údaje se opět vztahují k posledním pěti rokům.

Další prvky

Vedle selenu a rtuti bylo UV-fotochemické generování s různými výsledky využito také k produkci těkavých sloučenin typických hydridotvorných prvků jako je As, Sb, Bi, Te, případně Sn, Pb a Cd (cit.^{3,21,31,32,50}). Zheng a spol.²¹ např. uvádí, že díky nižší účinnosti UV-PVG jsou dosažené citlivosti stanovení o dost horší v porovnání s chemickým způsobem generování těkavých sloučenin těchto prvků (se stejnou detekční technikou AFS). Srovnání detekčních limitů pro Te, Bi, Sb či As, ale bylo úspěšnější; hodnoty byly porovnatelné s chemickým generováním díky nižším signálům slepých pokusů dosažených technikou UV-PVG.

Dále byly studovány možnosti generování těkavých sloučenin přechodných kovů Ni (cit.^{3,16,23,25,48,50}), Co (cit.^{3,22,30,50}) a Fe (cit.^{3,26,48–50}), kdy v důsledku působení UV záření a přidavku nízkomolekulárních organických kyselin k analytu vznikaly těkavé karbonyly. Pozornost

Tabulka III
Dosažené hodnoty účinností při UV-PVG

Analyt	Organické činidlo	Účinnost [%]	Metoda zjišťování účinnosti ^a	Detekce	Lit.
Se(IV)	HCOOH	10–15	1	AAS	12
	CH ₃ COOH	50±10			
	CH ₂ (COOH) ₂	50±10			
	CH ₃ CH ₂ COOH	~30			
Se(IV)	CH ₃ COOH	~50	1	AAS	13
	CH ₂ (COOH) ₂	~50			
Se(IV)	CH ₃ COOH	75±5	2	ICP-OES	50
As(III)	CH ₃ COOH	49±1			
Sb(III)	CH ₃ COOH	58±5			
Bi(III)	CH ₃ COOH	61±3			
Te(IV)	CH ₃ COOH	68±4			
Fe(II)/Fe(III)	HCOOH	60±2			
Co(II)	HCOOH	2±1			
Ni(II)	HCOOH	65±9			
Hg(II)	HCOOH	100±1			
I(I)	HCOOH	20±2			
Standard. roztok Hg	CH ₃ CH ₂ OH	23	1	AFS	46
Hg(II)	HCOOH	~95	3 ^b	AAS	63
Hg(II)	DDTC ^d	65	2	AFS	58
Hg(II)	Propan-1-ol	~70	1	AAS	60
As(III)/As(V)	CH ₃ COOH	~10/~5	1	AFS	21
Sb(III)/Sb(V)	CH ₃ COOH	~15/~6			
Bi(III)	CH ₃ COOH	20-30	2	F-AAS	25
Te(IV)/Te(VI)	HCOOH	20-30/~20			
Cd(II)	CH ₃ COOH	~1			
Ni(II)	HCOOH+HCOONa	~95			
Ni(II)	HCOOH	30-40	2, 3 ^c	ET-AAS	16
Co(II)	HCOOH+HCOONa	23-25	2	F-AAS	22
As(III)	CH ₃ COOH	~75	–	ICP-MS	32
Fe(II)/Fe(III)	HCOOH	60±2	2	ICP-OES	26
I(I)	CH ₃ COOH	94±5	2	ICP-MS	29

^a 1 – účinnost UV-PVG určena na základě porovnání s konvenčním chemickým generováním; 2 – účinnost UV-PVG určena na základě porovnání relativních koncentrací analytu na vstupu (roztok analytu před UV ozařováním) a v odpadním roztoku (frakce po generování); 3 – jiný způsob určení účinností UV-PVG: ^b porovnání s redukcí SnCl₂; ^c porovnávání signály zachyceného analytu při in-situ záchytu v grafitové kyvetě se signály stejného výchozího množství analytu nadávkovaného přímo do kyvety, ^d DDTC – diethyldithiokarbamat

byla věnována i nekovům, hlavně jódu^{3,28,29,64}. Technika UV-PVG byla, zatím jen okrajově, vyzkoušena za účelem generování těkavých forem (nanočástic) vzácných kovů (Ag, Au, Rh, Pd, Pt)³.

8. Interference

Interference obecně představují poměrně závažný problém při využití technik generování těkavých sloučenin. V kapalně fázi jsou významné především interference

způsobené vzácnými a přechodnými kovy, zejména Ni, Co a Cu. Je tedy logické, že byla tolerance vůči potenciálním interferentům zkoumána i v souvislosti s UV-PVG; prakticky byl studován interferenční vliv přechodných kovů, vzácných kovů i nekovů na stanovení selenu^{2,12,17,19}, ostatních hydridotvorných prvků²¹, přechodných kovů^{16,22,23,26} nebo rtuti^{42,45,46,51,53,54,74,81}.

Nebylo by účelné detailně popisovat závěry jednotlivých autorů, zjednodušeně však může být konstatováno, že ačkoliv se UV-fotochemické generování v porovnání např. s konvenčním generováním za účasti tetrahydroboritanu jeví jako méně náchylné k různým typům interferencí, a to nejspíše díky nižší redukční schopnosti nízkomolekulárních organických sloučenin (oproti BH_4^-), v některých případech závažné interference přetrvávají. Vysvětlení se nabízí několik. Interferující ionty např. mohou soutěžit se stanovovaným analytem o UV-generované organické radikály²⁶. Jinou možností je, že v některých případech mohou redukované specíe interferentů koprecipitovat spolu s intermediáty generovanými během UV-PVG vybraných analytů²².

9. Účinnost generování těkavých sloučenin

Celková účinnost generování je obvykle definována jako konvoluce účinnosti několika procesů: tvorby těkavých sloučenin, jejich převedení do plynné fáze (separace plyn-kapalina) a transportu do detektoru¹². Výsledná účinnost je závislá na použitém experimentálním systému, nastavených podmínkách, ale i na koncentraci stanovovaného analytu. Autoři zabývající se hodnocením účinnosti

UV-PVG přistupovali k této problematice několika způsoby, přičemž převažovaly dvě varianty.

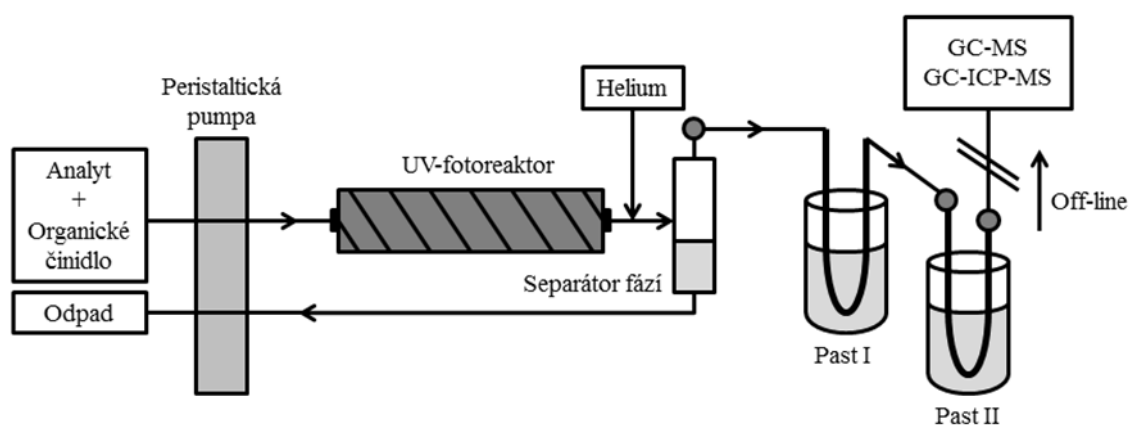
První varianta spočívá v porovnání poměrů signálů nebo směrníc kalibračních křivek získaných UV-fotochemickým generováním s hodnotami dosaženými konvenčním generováním v systému $\text{NaBH}_4\text{-HCl}$ (v jinak identickém experimentálním systému). Při tradičním chemickém generování jsou totiž dílčí účinnosti pro tvorbu, separaci plyn-kapalina a transport těkavé sloučeniny považovány za kvantitativní (100 %), a proto může být tento přístup ke generování použit jako relativní měřítko účinnosti¹².

Při druhém způsobu se porovnávají relativní koncentrace stanovovaného prvku ve vstupním roztoku (roztok analytu před UV-ozařováním) a v odpadním roztoku (frakce po generování). Tyto koncentrace přitom mohou být zjištěny např. technikou chemického generování těkavé sloučeniny nebo přímým dávkováním roztoku do detektoru (konvenční nebulizace, popř. ET-AAS).

Je samozřejmé, že lze jen obtížně porovnávat účinnosti publikované různými autory bez znalosti přesných experimentálních podmínek a způsobů, za jakých byly definovány. Alespoň pro představu jsou v tab. III shrnuty některé dosažené hodnoty.

10. Identifikace těkavých produktů při UV-PVG

Systematická identifikace těkavých specií může bezesporu napomoci správnému pochopení reakčního mechanismu UV-PVG, a proto se jí věnovalo několik autorů. Pro



Obr. 3. Schéma zapojení při identifikaci UV-fotochemicky generovaných těkavých sloučenin; Past I, II – U-trubice ponořené v chladicím médiu. Past I slouží především k odstranění případných vodních par, v pasti II naplněné skelnou vatou dochází k zachytu vygenerovaných těkavých sloučenin. Nosný plyn (He) prochází pastmi, aniž by docházelo k jeho kondenzaci. Po skončení procesu zachytu je past II na obou koncích uzavřena, vyjmuta z chladicího média a vytemperována. Uvolněná plynná fáze je odebrána injekční stříkačkou a vstříkována do detekčního systému. Druh chladicího média, případně počet pastí, se může lišit: Identifikace těkavých sloučenin a) selenu^{12-14,20}: Past I – Suchý led/methanol ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), past II – tekutý dusík ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$) nebo jen past II²⁰; b) arsenu³²: Past I – Suchý led/acetón ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), past II – tekutý dusík ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$); c) niklu²⁵: Past I – Suchý led/methanol ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$), past II – tekutý dusík ($-196\text{ }^{\circ}\text{C}$); kobaltu³⁰: Past II – Suchý led/acetón ($-78\text{ }^{\circ}\text{C}$)

Tabulka IV
Identifikace těkavých specií při UV-PVG

Analyt	Organické činidlo	Identifikované produkty	Způsob identifikace ^d	Lit.
Se(IV)	HCOOH	SeH ₂ , SeCO	1, 2	12–14
	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₂ Se		
	CH ₃ CH ₂ COOH	(CH ₃ CH ₂) ₂ Se		
	CH ₂ (COOH) ₂	(CH ₃) ₂ Se		
Se(IV)	HCOOH s Ag-TiO ₂ , ZrO ₂	SeH ₂	1	20
As(III)	HCOOH	AsH ₃	1	32
	CH ₃ COOH	(CH ₃) ₃ As,		
		(CH ₃ CH ₂) ₃ As ^a ,		
		(CH ₃) ₂ AsCH ₂ CH ₃ ^a		
	CH ₃ CH ₂ COOH	(CH ₃ CH ₂) ₃ As		
Ni(II)	CH ₃ CH ₂ CH ₂ COOH	(CH ₃) ₃ As	1, 2	25
	HCOOH	(CH ₃) ₂ AsCH ₂ CH ₃ ^a		
	CH ₃ COOH	CH ₃ As(CH ₂ CH ₃) ₂ ^a		
	CH ₃ CH ₂ COOH	(CH ₃ CH ₂ CH ₂) ₃ As		
		Ni(CO) ₄		
Fe(III)	HCOOH	Fe(CO) ₅	3	49
	CH ₃ COOH			
Co(II)	HCOOH	Karbonylovaný Co ^b	1	30
	CH ₃ COOH			
I(–I)	HCOOH	HI	3	64
	CH ₃ COOH	CH ₃ I		
	CH ₃ CH ₂ COOH	CH ₃ CH ₂ I		
Hg(II)	Merkaptoethanol	Hg(0), HOCH ₂ CH ₂ S- SCH ₂ COOH ^c , cyklický disulfid ester ^c	3	61

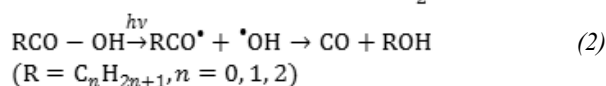
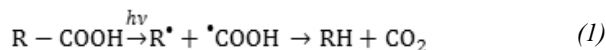
^a produkt v minoritním zastoupení; ^b předběžně identifikovaný produkt, ^c produkty vztahující se k merkaptoethanolu, ^d 1 – kryogenní záchyt/GC-MS; 2 – kryogenní záchyt/GC-ICP-MS; 3 – GC-MS

tento záměr bylo většinou využito kryogenního záchytu spojeného s GC-MS nebo GC-ICP-MS; příklad možné aparatury využívající systém tzv. U-trubic je pro ilustraci zobrazen na obr. 3. Konkrétní případy analytů a odpovídajících identifikovaných specií jsou uvedeny v tab. IV.

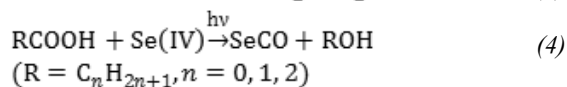
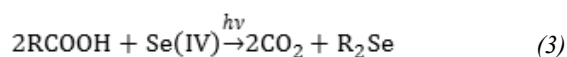
11. Reakční mechanismus

Reakční mechanismus vzniku UV-fotochemicky generovaných těkavých sloučenin je stále předmětem diskuzí díky složité povaze fotoreakcí. Navržen byl sled reakcí vedoucích k produkci těkavých specií selenu. V tomto konceptu^{12–14} se předpokládá, že v důsledku fotolytického rozkladu alifatických organických kyselin (reakční médium) vznikají reaktivní volné radikály, které mají, teoreticky, schopnost postupně redukovat specie sledovaného

prvku. Jak je patrné z rovnic (1) a (2), rozklad kyselin může probíhat dvěma způsoby za vzniku různých radikálů.



Je-li jako fotochemické činidlo využita mravenčí kyselina, seleničité ionty jsou redukovány nejprve na amorfni Se(0), následně pak na SeH₂ a SeCO (patrné z (3), (4)). Použitím organických kyselin s delším uhlíkovým řetězcem se snižuje pravděpodobnost reakce (2) a jako produkty vznikají různé alkylované sloučeniny Se. Např. rozkladem octové a malonové kyseliny vzniká (CH₃)₂Se, rozkladem propionové kyseliny (CH₃CH₂)₂Se.



Mechanismus zahrnující reakci radikálů s ionty analytu byl zmíněn i v souvislosti s As (cit.³²), Ni (cit.^{23,25}) nebo Hg (cit.^{45,63,82}). Na druhé straně je však třeba dodat, že vedle radikálových mechanismů byly navrženy i alternativní mechanismy UV-PVG. Jiný možný mechanismus zaměřený na generování těkavých sloučenin selenu navrhli na základě teoretických kalkulací Takatani a spol.⁸³. Jeho základní představa vychází z předpokladu, že UV fotolýzou nízkomolekulárních organických kyselin nevznikají volné radikály, nýbrž z energetického hlediska výhodnější CO (rozkladem HCOOH) a CH₂CO (rozkladem CH₃COOH). Tyto sloučeniny pak postupně řídí proces redukce seleničitých iontů. V souladu s těmito poznatky se zdá být i návrh Bendla a spol.⁸¹ týkající se rtuti. Také ve spojení s Ni (cit.²⁵) bylo diskutováno, že k produkci Ni(CO)₄ event. mohou vést i jiné cesty.

Reakční mechanismus UV-PVG s fotokatalyzátorem

Odlišný je mechanismus generování, při kterém je využíván fotokatalyzátor, obvykle TiO₂. Fotokatalytická funkce TiO₂ souvisí s jeho polovodičovým charakterem⁴¹.

UV-PVG s katalyzátorem TiO₂ se nejčastěji uplatňuje při stanoveních selenu. Pro selen platí, že specíe Se(VI) nebo Se(IV) mohou za určitých podmínek adsorbovat z fotokatalyzátoru uvolněný elektron (k jeho uvolnění dochází při dodání dostatečně velké energie dodané zářením) a tím se redukovat na elementární selen Se(0). Organické ionty (např. HCOO⁻) mohou být na povrchu TiO₂ naopak oxidovány. UV/TiO₂ adsorpčně-redukční proces selenu (nejen) v prostředí HCOOH studoval detailně Tan a spol.^{38,40,41,84}. Po vyčerpání iontů Se z roztoku se elementární selen Se(0) dále redukuje na selenovodík (SeH₂). Tuto následnou redukci vysvětlil Kikuchi a Sakamoto³⁷ na základě modelu akumulace elektronů na povrchu částic TiO₂. Fotoredukce Se(VI) se stříbrem modifikovaným TiO₂ (Ag-TiO₂) byla také studována³⁹.

Různé spekulace na téma reakčního mechanismu UV-fotochemického generování pro různé prvky jsou shrnuty v samostatné publikaci Sturgeona a Grinbergové⁸⁵.