

Univerzita Karlova v Praze

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Ondřej Linhart

Možnosti elektrochemického generování
těkavé formy stříbra

Possibilities of electrochemical generation
of volatile compound of silver

Bakalářská práce

Školitel: RNDr. Jakub Hraníček

Praha, 2011

Abstrakt

Předkládaná bakalářská práce je věnována studiu možností elektrochemického generování těkavé formy stříbra, především optimalizaci pracovních podmínek ve spojení s detekcí atomovou absorpční spektrometrií. Pro elektrochemické generování těkavé formy stříbra byla testována tenkovrstvá a tubulární elektrolytická průtoková cela. Z pracovních podmínek byl studován vhodný elektrolyt, jeho koncentrace a průtoková rychlost, generační proud a průtoková rychlost nosného plynu. Za optimálních pracovních podmínek bylo dosaženo citlivosti $0,029 \text{ dm mg}^{-1}$ pro stanovení stříbra metodou elektrochemického generování.

Klíčová slova

Atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování těkavých sloučenin, elektrolytická průtoková cela, stříbro, nanočástice

Abstract

The presented bachelor thesis is to focus on the possibilities of electrochemical generation of volatile form of silver coupled with atomic absorption spectrometry which was used as a detection technique. The main aim was to optimize working parameters. A thin-layer electrolytic cell and a tubular electrolytic cell have been tested for the electrochemical generation of volatile form of silver. The optimization of appropriate electrolyte, its concentration and its flow rate, electric current and flow rate of carrier gas have been developed. Under the optimal working conditions the sensitivity of 0.029 dm mg^{-1} for the determination of silver by electrochemical generation was achieved.

Keywords

Atomic absorption spectrometry, electrochemical generation of volatile compounds, flow-through electrolytic cell, silver, nanoparticles

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857.

Prohlášení

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

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

.....

Podpis studenta

Poděkování

Děkuji panu RNDr. Jakobovi Hraníčkoví za všestrannou pomoc při zpracování bakalářské práce a za poskytnutí odborných rad. Dále děkuji své rodině za to, že mi umožnila studovat na této škole a všem svým bližním za podporu.

Seznam zkratek

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
F – AAS	Plamenová atomová absorpční spektrometrie
ETA – AAS	Elektrotermická atomová absorpční spektrometrie
HG – AAS	Atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů
c_0	Koncentrace analytu [mol l^{-1}]
c_1	Koncentrace analytu v odpadu [mol l^{-1}]
LOD	Mez detekce [mg l^{-1}]
LOQ	Mez stanovitelnosti [mg l^{-1}]
s	Směrodatná odchylka [mg l^{-1}]
EcHG	Elektrochemické generování
TV	Tenkvrstvá elektrolytická cela
TB	Tubulární elektrolytická cela
CHG	Chemické generování
$v_{\text{anal.}}$	Průtoková rychlost analytu [ml min^{-1}]
v_{Ar}	Průtoková rychlost nosného plynu – argonu [ml min^{-1}]

Obsah

1	Úvod.....	9
1.1	Cíl bakalářské práce.....	10
2	Teoretická část.....	11
2.1	Atomová absorpční spektrometrie.....	11
2.1.1	Zdroje záření.....	11
2.1.2	Absorpční prostředí	12
2.1.2.1	F – AAS.....	12
2.1.2.2	ETA – AAS	13
2.1.2.3	HG – AAS	13
2.1.3	Detekce a registrace signálu	14
2.2	Generování těkavých sloučenin.....	14
2.2.1	Popis metody	14
2.2.2	Chemické generování	14
2.2.3	Elektrochemické generování	15
2.2.3.1	Experimentální uspořádání pro elektrochemické generování	15
2.2.3.2	Elektrolytická průtoková cela	16
2.3	Současný stav generování těkavé formy Ag s detekcí AAS	18
2.4	Statistické zpracování výsledků.....	19
2.4.1	Medián a rozpětí	19
2.4.2	Citlivost a šum.....	20
2.4.3	Mez stanovitelnosti a detekce.....	20
3	Experimentální část.....	22
3.1	Seznam použitých přístrojů a zařízení.....	22
3.2	Použité chemikálie.....	22
3.3	Elektrodové materiály.....	23
3.4	Použité elektrolytické cely.....	23
3.4.1	Tenkvrstvá průtoková cela	23
3.4.2	Tubulární cela	24
3.5	Použitá experimentální aparatura	25

3.6	Postup prací	26
4	Výsledky a diskuze.....	27
4.1	Předběžná měření	27
4.2	Optimalizace pracovních podmínek	27
4.2.1	Volba katolytu	28
4.2.2	Optimalizace generačního proudu	28
4.2.3	Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu	30
4.2.4	Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytů	33
4.3	Kalibrace, opakovatelnost a základní linie	35
4.4	Shrnutí optimalizačních podmínek	36
4.5	Základní charakteristiky stanovení Ag technikou HG – AAS s elektrochemickým a chemickým generováním	37
4.6	Využití tubulární elektrolytické cely	38
5	Závěr.....	39
6	Seznam použité literatury	40

1 Úvod

Tvorba kovalentních hydridů prvků páté a šesté hlavní skupiny periodické tabulky je známa a využívá se již několik let [1,2]. Nejčastěji generovanými těkavými sloučeninami pro potřeby stopové prvkové analýzy přístroji pro AAS jsou v současné době kovalentní hydridy arsenu, selenu, antimonu, telurů a germania.

Technika generování těkavých sloučenin je prostředkem pro zavádění vzorku v plynné fázi v atomových spektrálních metodách. V této metodě se analyzovaný kov přítomný ve stopovém množství ve vzorku převede buď pomocí chemické reakce – redukce tetrahydridoboritanem sodným tj. chemickou generací s redukčním činidlem nebo průchodem elektrického proudu tj. elektrochemickým generováním, na těkavou sloučeninu, která je následně s vysokou citlivostí detekována pomocí metody atomové spektrometrie [3].

Nevýhodou metody chemického generování je, že redukční činidlo NaBH_4 je málo stabilní a jeho roztok se za laboratorní teploty rozkládá. Proto musí být uchováván v chladu. Další nevýhodou je, že stopy iontů přechodných prvků přítomné v redukčním činidle se mohou projevit interferencemi při ultrastopové analýze hydridotvorných prvků. Metoda elektrochemického generování těkavých sloučenin tyto problémy eliminuje, protože se místo chemického redukčního činidla využívá k redukci analytu průchod elektrického proudu. Správnou volbou a úpravou elektrolytické cely, tj. zařízení, ve kterém dochází k průchodu proudu mezi dvěma elektrodami, snížíme mrtvý objem cely a tím i spotřebu chemikálií. Při elektrochemickém generování je možné generovat těkavé sloučeniny některých prvků i z vyšších oxidačních stavů tohoto prvku, to ale nejde u chemického generování, kde musí předcházet předredukční krok.

Při vlastním generování těkavé formy Ag nevzniká plynný hydrid toho prvku, ale jedná se s vysokou pravděpodobností o nanočástice tohoto kovu uvolněné do plynné fáze. Tyto nanočástice Ag jsou generovány z většího objemu vzorku a jsou efektivně zachyceny v křemenném atomizátoru, což způsobí vysokou odezvu a snížení meze detekce a stanovitelnosti.

1.1 Cíl bakalářské práce

Předkládaná bakalářská práce je zaměřena na problematiku elektrochemického generování těkavé formy stříbra. Podstatná část předkládané bakalářské práce je věnována studiu vlivu experimentálních parametrů (typ, koncentrace a průtoková rychlost elektrolytu, průtoková rychlost nosného plynu, generační proud). Cílem práce je nalézt optimální hodnoty těchto parametrů, při nichž může být stanovení stříbra metodou elektrochemického generování těkavých sloučenin velmi citlivé. Ze získaných výsledků je možné následně vyjít při dalším studiu této problematiky (zejména při studiu a charakterizaci vzniklých částic stříbra). V této práci jsou studovány vhodné podmínky elektrochemického generování stříbra. Nejedná se o vypracování nové metody.

2 Teoretická část

2.1 Atomová absorpční spektrometrie

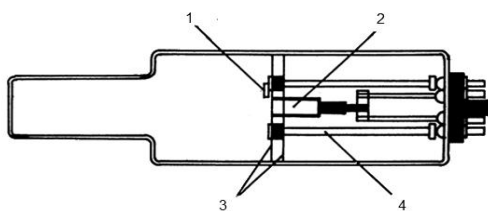
Atomová absorpční spektroskopie (AAS) je jednou z nejrozšířenějších analytických metod stopové prvkové analýzy. Umožňuje stanovení přes 68 prvků, převážně kovů [4,5]. AAS patří mezi optické metody, využívající měření pohlcování elektromagnetického záření volných atomů prvků. Při absorbování elektromagnetického záření atom absorbuje energii fotonu a přejde na vyšší energetický stav. Atomy musí být v plynné fázi. Podmínky atomizace jsou voleny tak, aby atomy byly z převážné většiny v základním stavu a ne v excitovaném. Atomy absorbují ve velmi úzkých spektrálních intervalech charakterizovanými vlnovou délkou, proto se v AAS používají speciální zdroje záření, emitující přesně ty vlnové délky, které atomy absorbují. Tyto vlnové délky odpovídají délkám, které při excitaci atomy emitují a odpovídají příslušným emisním čarám stanovovaného prvku [6].

2.1.1 Zdroje záření

Jako zdroje záření se používají speciální výbojky, pro každý prvek se používá výbojka určená právě pro tento prvek.

Výbojky s dutou katodou (HCL – Hollow Cathode Lamp) jsou skleněné baňky tvořené katodou, která je složená z čistého stanovovaného kovu nebo jeho slitiny a anody složené z těžko tavitelného kovu jako například ze Zr, Ti a Ta. Schéma výbojky je zobrazeno na obr. 1. Výbojky jsou naplněny vzácným plynem, a to buď Ne, nebo Ar, pod tlakem několika torrů. Mezi elektrody je vložen potenciálový rozdíl o velikosti několika stovek voltů, který umožní ionizaci vzácného plynu. Nabité ionty vzácného plynu narážejí do katody a uvolňují z ní atomy kovu, které jsou následně excitovány srážkami s elektrony nebo ionty plynu. Při přechodu atomu zpět do základního stavu se vyzáří určité množství záření o dané vlnové délce odpovídající právě stanovovanému kovu. Následně je toto záření oslabeno při průchodu atomizátorem, neboli absorpčním

prostředím, o pohlcené záření přítomnými atomy stanovovaného prvku a výsledné záření pak dopadá na detektor a je měřeno [6,7].



Obrázek 1: Schéma výbojky s dutou katodou

1 – anoda, 2 – dutá katoda, 3 – stínění, 4 – izolovaný nosník

2.1.2 Absorpční prostředí

Absorpční prostředí je zajišťováno atomizátorem. Je to zařízení, které dokáže převádět stanovovaný analyt na volné atomy. Atomy analytu v atomizátoru musí zůstat tak dlouho v optické ose zdroje záření, jak je potřeba ke změření maximálního signálu.

Podle použitých atomizátorů se techniky AAS dělí na:

- F – AAS (flame – atomic absorption spectrometry)
Plamenová atomizace
- ETA – AAS (electrothermal atomization - atomic absorption spectrometry)
Elektrotermická atomizace
- HG – AAS (hydrides generation - atomic absorption spectrometry)
Generování těkavých sloučenin (hydridů) [4,8]

2.1.2.1 F – AAS

Plamenová atomová absorpční spektrometrie je jednou z nejvíce používaných metod, protože je nejlevnější ze všech tří technik. Problém této metody spočívá v nízké citlivosti stanovení. Nelze jí tedy stanovovat analyty na stopové a ultrastopové koncentrační úrovni.

Při plamenové atomizaci se používá plamenů, ve kterých se spalují směsi okysličovadla a paliva. Jako palivo se používá acetylén a jako oxidant vzduch nebo oxid dusný. Zkoumaný analyt se ve formě aerosolu vstříkují do plamene. Detekuje se emitované záření vyzářené danou látkou. Účinnost této metody je velmi malá, proto se používá pro stanovení vysokých obsahů analytu ve vzorku. Pomocí plamenové AAS lze stanovit více jak 30 prvků [9].

2.1.2.2 ETA – AAS

Protože plamenová AAS nedosahuje potřebné citlivosti, která je důležitá pro řešení některých analytických problémů, byla nalezena vhodnější technika, a to atomizace pomocí elektrotermického atomizátoru.

Princip metody spočívá v nadávkování malého objemu (řádově 10 – 100 μl) do kyvety, která je programově odporově vyhřívána v určitých cyklech. Postupným ohřevem kyvety dojde k atomizaci vzorku. Výhodou této atomizace je to, že se na výsledné absorpenci podílí celé nadávkované množství vzorku. Je tedy dosaženo mnohem větší koncentrace volných atomů v plynné fázi v atomizátoru v daném okamžiku, což se projeví na zvýšení citlivosti stanovení.

2.1.2.3 HG – AAS

Zkoumaný analyt se nejdříve chemickou reakcí převede na těkavou sloučeninu, nejčastěji hydrid. Tato sloučenina se oddělí od matrice vzorku v separátoru fází a potom je přivedena do křemenného atomizátoru, pomocí inertního plynu například Ar nebo Ne, kde dodáním tepelné energie je atomizována. Atomizátor je umístěn v optické dráze zdroje záření atomového absorpčního spektrometru. Teplota potřebná k atomizaci se pohybuje kolem 900 °C. Tato metoda je omezena na hydridotvorné prvky jako: As (AsH_3), Se (H_2Se), Te (H_2Te), Ge (GeH_4). Výhodou této techniky je oddělení analytu od matrice, který je zčásti omezován možnými interferencemi matrice vzorku [10].

2.1.3 Detekce a registrace signálu

Pro detekci signálu se nejčastěji používají fotonásobiče. Při průchodu záření absorpčním prostředím dochází k zeslabení signálu volnými atomy analytu, ale i k zeslabení vlivem pozadí tzv. absorpance pozadí. Absorpance pozadí je způsobená rozptylem světla na molekulách anorganických solí z rozloženého vzorku. V dnešních přístrojích AAS se provádí korekce pozadí, k níž se používá několik speciálních metod.

2.2 Generování těkavých sloučenin

2.2.1 Popis metody

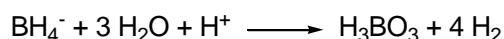
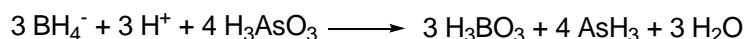
Generování těkavých sloučenin jako technika zavádění analytu, který je oddělen od matrice vzorku, může být spojena s různými detekčními metodami. Generování těkavých sloučenin se neomezuje pouze na těkavé hydridy, ale i na substituované hydridy a jiné těkavé sloučeniny jako např. těkavé cheláty, alkylderiváty, karbonyly. Generování těkavých sloučenin můžeme rozdělit na dvě samostatné metody, a to na chemické generování a na elektrochemické generování.

2.2.2 Chemické generování

Jedná se o nejrozšířenější metodu generování těkavých sloučenin, v praxi se zejména používá ke stanovení prvků, jako jsou například As, Bi, Ge, Pb, Sb, Se, Sn, Te, Cd a Hg, které jsou schopné v kyselém prostředí reakcí s NaBH_4 tvořit těkavé sloučeniny [11]. Při chemickém generování těkavých sloučenin se jako chemické redukční činidlo používá NaBH_4 . Kde reakce analytu s NaBH_4 probíhá v prostředí minerální kyseliny (například HCl) o různé koncentraci. S použitím NaBH_4 jako redukčního činidla jsou spojeny některé problémy jako kontaminace vzorku nečistotami obsaženými přímo v redukčním činidle, nestálost redukčního činidla a jeho vysoká cena.

Při samotné reakci dochází ke vzniku atomárního vodíku, který má vysoce redukční vlastnosti a dává možnost vzniku hydridu, který je dále unášen pomocí nosného plynu do atomizátoru.

Redukce probíhá podle rovnice:

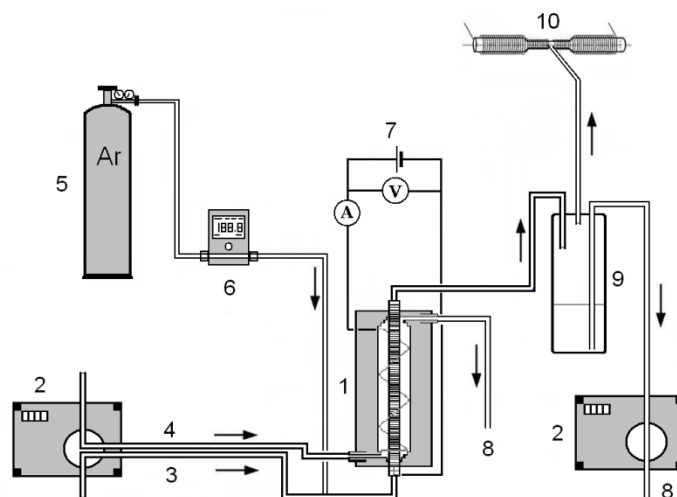


2.2.3 Elektrochemické generování

Elektrochemické generování těkavých sloučenin je alternativní metodou k dnes již běžně používané metodě chemickému generování [12]. V této metodě je redukce analytu místo reakce s chemickým redukčním činidlem provedena průchodem elektrického proudu v prostředí vysoce čistých minerálních kyseliny jako například H_2SO_4 nebo HCl . U této metody se výrazně sníží možnost kontaminace analyzovaného vzorku nečistotami pocházejícími z redukčního činidla. Koncentrace analytu ve slepém vzorku je velmi nízká, což umožní dosažení nízkých hodnot mezí detekce a stanovitelnosti. Výhodou je, že vedle kyseliny nevyžaduje tato metoda žádné jiné činidlo a proto snižuje riziko kontaminace analytu [13].

2.2.3.1 Experimentální uspořádání pro elektrochemické generování

Experimentální aparatura pro elektrochemické generování těkavých sloučenin se skládá z průtokového systému, který je realizován nejčastěji peristaltickou pumpou a systémem hadiček, elektrolytickou celou, separátorem plynné a kapalné fáze, přívodem nosného plynu, zdrojem elektrického proudu a vhodným křemenným atomizátorem. Jednotlivé zapojení komponentů v aparatuře je zobrazeno na obr. 2. Jako elektrolytická cela je v tomto nákresu použita tubulární průtoková cela.



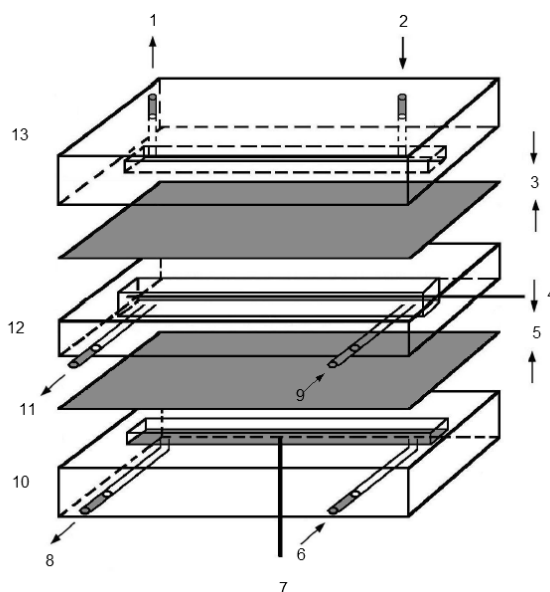
Obrázek 2: Aparatura pro elektrochemické generování těkavých hydridů s tubulární elektrochemickou celou

1 – tubulární cela, 2 – peristaltická pumpa, 3 – přívod katolytu, 4 – přívod anolytu, 5 – nosný plyn, 6 – elektronický průtokoměr, 7 – zdroj elektrického proudu, 8 – odpad, 9 – separátor fází, 10 - atomizátor

2.2.3.2 Elektrolytická průtoková cela

Elektrolytická průtoková cela pro elektrochemické generování těkavých sloučenin je nejdůležitější částí experimentální aparatury. Je složena ze dvou částí, které se nazývají katodový a anodový prostor. Tyto dvě části jsou obvykle od sebe odděleny pomocí iontově výměnné membrány nebo skleněné frity. Úkolem membrány je oddělit oba prostory a zabránit anodickým reakčním produktům se dostat do katodového prostoru.

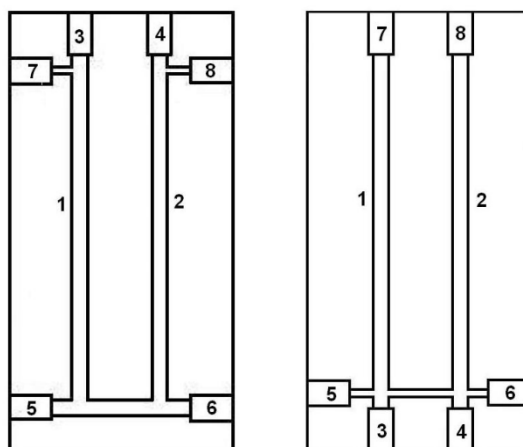
Často se používá tenkovrstvá průtoková elektrolytická cela. Cela se skládá z anodového a katodového prostoru (zhotoveného z plexiskla nebo teflonu) odděleného iontově výměnnou membránou. Generační elektrody jsou vyrobeny z různých materiálů např. katoda z olova ve formě drátku nebo granulí [14,15] a anoda z platinového drátku či plíšku. Obě elektrody jsou umístěny v příslušných elektrodových prostorech. Objemy obou prostorů jsou dány konstrukcí průtokové cely. Příklad tenkovrstvé elektrolytické cely se zintegrováním separačním prostorem je na obr. 3. [16,17].



Obrázek 3: Tenkovrstvá průtoková cela s integrovaným membránovým separátorem fází

1 – odvod k atomizátoru, 2 – přívod nosného plynu, 3 – teflonová membrána, 4 – katoda, 5 – nařionová membrána, 6 – přívod anolytu, 7 – anoda, 8 – odpad, 9 – přívod vzorku, 10 – anodový prostor, 11 – odpad, 12 – katodový prostor, 13 – separátorový prostor

Další typy cel jsou elektrolytické cely bez iontově výměnné membrány, které jsou vyrobeny z jediného bloku plexiskla, ve kterém jsou vyvrtány otvory pro katodový a anodový prostor. Jako katoda byl použit olověný drátek a jako anoda byl použit platinový drátek. Cely mohou být zkonstruovány tak, že mají například tvar písmene U jak je vidět na obr. 4. Anodovým prostorem proudí pouze čistý elektrolyt a katodovým prostorem analyt s elektrolytem. Elektrody jsou v horní nebo spodní části vsazeny do příslušných prostorů. Oba elektrodové prostory mají vlastní přívod a odvod elektrolytu a produktů elektrodových reakcí. Výhodou zobrazených konstrukcí v rámci bezmembránových elektrolytických cel je, že mají samostatné vstupy pro přívod analytu a proto je jeho vymývání po předchozím měření rychlejší [3].

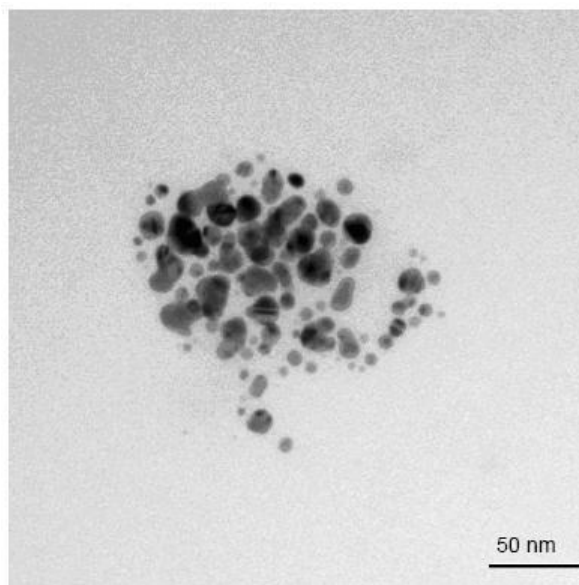


Obrázek 4: Elektrolytické cely

1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – závit pro upevnění katody, 4 – závit pro upevnění anody, 5 a 6 – místo pro přívodní hadičku elektrolytu, 7 – místo pro odvod plyných produktů a elektrolytu z katodového prostoru, 8 – místo pro odvod plyných produktů a elektrolytu z anodového prostoru

2.3 Současný stav generování těkavé formy Ag s detekcí AAS

Možnosti elektrochemického generování těkavé formy stříbra nejsou v literatuře doposud dostatečně popsány. Z prací publikovaných doposud v odborné literatuře o generování těkavé formy stříbra je známa pouze práce využívající chemické generování. V této práci [18] bylo zjištěno, že při generování dochází s největší pravděpodobností ke vzniku nanočástice stříbra o velikosti 8 ± 2 nm, což vidíme na obr. 5. Zároveň byla studována účinnost chemického generování a distribuce analytu v experimentální aparatuře pro chemické generování těkavých hydridů s detekcí atomovou absorpční spektrometrií pomocí radioaktivního izotopu ^{111}Ag . Z výsledků této studie vyplývá, že do plynné fáze se uvolní 20 % analytu, v odpadním roztoku zůstává 40 % analytu, zbývající část se adsorbuje na povrch aparatury. Současně byla vyvinuta nová technika záchytu v křemenném atomizátoru, kdy je analyt nejprve vygenerován z většího objemu vzorku a pak zachycen atomizátorem. Potom je kov změnou podmínek v atomizátoru uvolněn z analytu a následně atomizován v malém časovém úseku, což způsobí vysokou odezvu signálu a snížení mezí detekce [18].



Obrázek 5: Shluk stříbrných nanočástic stříbra [18]

2.4 Statistické zpracování výsledků

Měření odezvy přístroje (signálu) bylo pro každé konkrétní nastavení experimentálních parametrů provedeno třikrát. Jako výsledek je v této práci uváděn z těchto tří měření medián. Dále byla vypočítána směrodatná odchylka, získaná z rozpětí výsledků, která je prezentována chybovými úsečkami v jednotlivých grafech, mez detekce a stanovitelnosti a citlivost.

2.4.1 Medián a rozpětí

Medián, \tilde{x} , souboru výsledků je hodnota ležící uprostřed intervalu hodnot výsledků seřazených podle velikosti. Jako medián souboru s lichým počtem výsledků seřazených podle velikosti označíme prostřední výsledek. U souboru se sudým počtem výsledků seřazených podle velikosti vypočítáme medián jako aritmetický průměr dvou prostředních výsledků.

Rozpětí je definováno jako rozdíl největší a nejmenší hodnoty výsledků ze souboru.

$$R = x_{max} - x_{min} \quad (1)$$

Kde R je rozpětí, x_{max} je největší hodnota výsledku a x_{min} je nejmenší hodnota výsledku.

2.4.2 Citlivost a šum

Pro dosažení maximální citlivosti v metodě generování těkavých sloučeniny je třeba u každého průtokového generačního systému optimalizovat základní pracovní parametry ovlivňující získaný signál. Citlivost stanovení lze získat ze směrnice kalibrační křivky.

Šum je amplituda základní linie vyjádřená v absorbančních jednotkách, která zahrnuje všechny nepravidelné změny signálu detektoru a je charakterizována jedním nebo více cykly za minutu. Šum na základní linii je tedy krátkodobá změna základní linie způsobená změnou elektrického signálu, nestabilitou lampy detektoru, teplotními výkyvy a dalšími faktory. Šum je faktor, který omezuje citlivost detektoru. Výška jednoznačně definovatelného píku musí být minimálně dvojnásobek směrodatné odchylky šumu. Ke kvalitativnímu určení píku se obvykle pokládá trojnásobek šumu, což je mez detekce a ke kvantitativnímu stanovení musí být desetinásobek šumu [16].

2.4.3 Mez stanovitelnosti a detekce

Mez detekce (LOD – limit of detection) odpovídá koncentraci, pro kterou je analytický signál statisticky významně odlišný od šumu [19]. Mez detekce můžeme spočítat jako trojnásobek základní linie neboli šumu:

$$LOD = \frac{3 * s - A}{B} \quad (2)$$

Mez stanovitelnosti (LOQ – limit of quatification) odpovídá koncentraci, při které je přesnost stanovení taková, že dovoluje kvantitativní vyhodnocení. Mez stanovitelnosti můžeme spočítat jako desetinásobek základní linie neboli šumu:

$$LOQ = \frac{10 * s - A}{B} \quad (3)$$

kde s je směrodatná odchylka, A , B jsou hodnoty z regresní rovnice přímky.

Směrodatnou odchylku vypočteme:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(\bar{x} - x)^2}{n - 1}} \quad (4)$$

kde \bar{x} je průměr hodnot základní linie, x je hodnota základní linie a n je počet měření. Tento výpočet směrodatné odchylky se používá, když máme více jak 20 naměřených výsledků. V této práci se bude počítat směrodatná odchylka podle:

$$s = R * k_n \quad (5)$$

kde R je rozpětí a k_n je tabelovaný koeficient v závislosti na počtu měření. V našem případě jsme měřili třikrát proto hodnota k_n je koeficient a jeho hodnota je 0,591.

3 Experimentální část

3.1 Seznam použitých přístrojů a zařízení

Při práci byly použity následující přístroje a zařízení:

- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam 939 AA Spectrometer (Unicam, England)
- Ag výbojka s dutou katodou, napájecí proud výbojky byl nastaven na 1 A (optimální hodnota), vlnová délka pro stanovení selenu $\lambda_{Ag} = 328,1$ nm (Photron, Australia)
- programovatelná peristaltická pumpa
- laboratorní lineární zdroj LPS 303 firmy American Reliance, U.S.A (maximální nastavitelný proud 3,0 A, maximální napětí 30,0 V)
- průtokoměr (mass flow controller) (Cole-Parmer, U.S.A) k měření průtoku nosného plynu – argonu
- křemenný atomizátor (trubice tvaru „T“, délka atomizačního ramene 170 mm a vnitřní průměr trubice 12 mm, uprostřed zúžená část délky 60 mm o vnitřním průměru 2 mm), vyhřívaná na teplotu 950 °C
- hydrostatický separátor fází – vlastní výroby
- čerpací hadičky TYGON[®] o různých vnitřních průměrech
- spojovací hadičky TYGON[®] o vnitřním průměru 1,52 mm
- PTFE spojovací hadičky
- nafionová membrána NAFION[®] 117 tloušťka 0,18 mm, katalog. číslo 274674-1 (Aldrich)

3.2 Použité chemikálie

Pracovní roztoky stříbra pro analýzu byly připraveny ze standardního zásobního roztoku stříbra o koncentraci 1000 mg l⁻¹, (Merck, BRD), který byl ředěn na požadovanou koncentraci vhodným elektrolytem. Jako elektrolyty byly použity roztoky kyseliny chlorovodíkové nebo sírové. Roztoky elektrolytů požadovaných koncentrací

byly připraveny ze zásobních roztoků kyselin čistoty Suprapure (Merck, BRD) naředěním demineralizovanou vodou připravenou zařízením Milli Q_{PLUS} (Millipore, U.S.A.)

Jako nosný plyn byl použit argon o čistotě 99,998% (Linde Technoplyn, Praha).

Pro chemické generování těkavých hydridů byl použit roztok 1 % NaBH₄ (Merck, BRD) v 0,4 % NaOH (Lachema, Brno).

3.3 Elektrodové materiály

Pro oba typy elektrolytických cel byly použity následující elektrody:

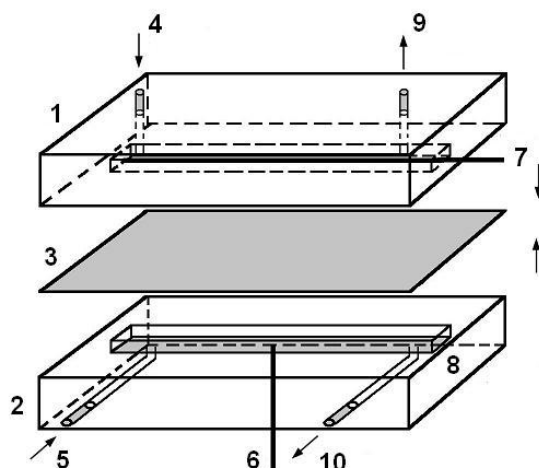
- jako katoda byl použit olověný drátek o průměru 1 mm, (Aldrich USA, čistota 99,999 %)
- jako anoda byl použit platinový drátek o průměru 1 mm, (Aldrich USA, čistota 99,99 %)

3.4 Použité elektrolytické cely

3.4.1 Tenkovrstvá průtoková cela

S touto celou byla provedena převážná část celé práce. Je zobrazena na obr. 6. Elektrolytická tenkovrstvá cela se skládá ze dvou částí (katodový a anodový prostor), Tyto dvě části jsou navzájem odděleny pomocí iontově výměnné membrány, která zabraňuje smíchání roztoků, ale umožňuje průchod elektrického proudu. V obou prostorech jsou zhotoveny žlábký pro vložení elektrod a průtok elektrolytů. Tyto žlábký jsou umístěny navzájem proti sobě. Katoda je tvořená z olověného drátku a anoda je tvořená z platinového plíšku. Analyt je v proudu elektrolytu čerpán do katodového prostoru elektrolytické cely pomocí peristaltického čerpadla. Na olověné katodě dochází k redukci analytu a vzniku těkavé formy stříbra.

Velikost použité tenkovrstvé cely byla 6 × 3 × 1,5 cm. Velikost katodového a anodového prostoru byla délka 5 cm a šířka 2 mm.



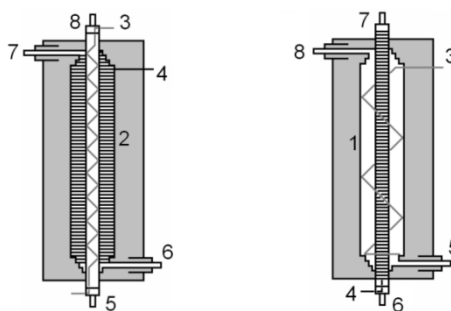
Obrázek 6: Tenkovrstvá průtoková cela s membránou

1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – nafionová membrána, 4 – přívod katolytu, 5 – přívod anolytu, 6 – anoda, 7 – katoda, 8 – anodový prostor, 9 – odvod do separátoru fází, 10 – odvod do odpadu

3.4.2 Tubulární cela

Jako druhá cela byla použita tubulární cela, která je zobrazena na obr. 7. Zapojení tubulární cely pro elektrochemické generování je na obr. 2. Společnou vlastností tubulárních elektrolytických cel je koncentrické umístění katodového a anodového prostoru. Prostory jsou od sebe odděleny pomocí iontově výměnné membrány ve formě trubice, katodový prostor se nachází uvnitř anodového prostoru. Katodový prostor prochází uprostřed cely ve formě nafionové trubice. Trubice obsahuje elektrodu ve formě miniaturních olověných granulí. Anolyt protéká anodovým prostorem, kde se nachází dvojice platinových elektrod umístěných paralelně s katodovým prostorem. Tato cela může být zhotovena z jednoho kusu plexiskla. Výhoda tubulárních cel je miniaturizace katodového prostoru [20].

Velikost tubulární cely byla 45×54 mm. Katodový prostor byl tvořen trubičkou o průměru 2,7 mm a délce 28 mm. Vložena byla olověná elektroda ve tvaru drátku o průměru 1 mm a délce 3 cm.

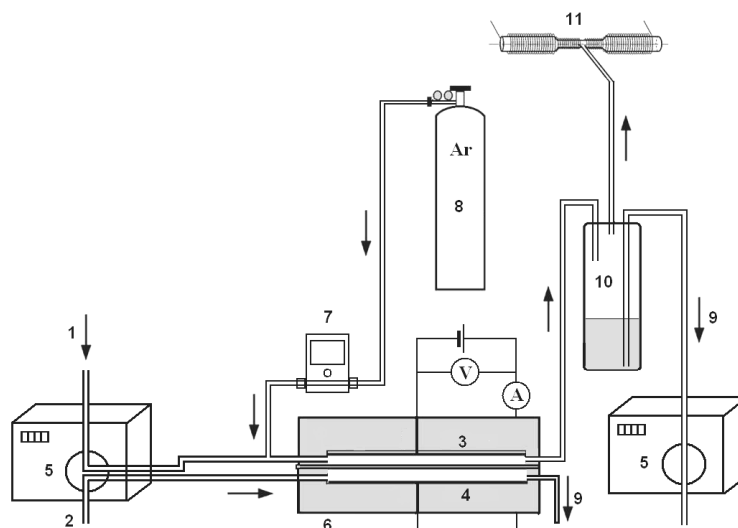


Obrázek 7: Tubulární elektrochemická cela – obecné schéma

1 – anodový prostor, 2 – katodový prostor, 3 – anoda, 4 – katoda, 5 – přívod anolytu, 6 – přívod katolytu, 7 – odvod z katodového prostoru k atomizátoru, 8 – odvod z anodového prostoru do odpadu

3.5 Použitá experimentální aparatura

Použitá experimentální aparatura pro kontinuální elektrochemické generování s využitím tenkovrstvé průtokové elektrolytické cely s iontově výměnnou membránou je zobrazena na obr. 8.



Obrázek 8: Schéma aparatury pro kontinuální elektrochemické generování těkavých sloučenin s průtokovou elektrochemickou celou s iontovou membránou

1 – přívod katolytu, 2 – přívod anolytu, 3 – katoda, 4 – anoda, 5 – peristaltická pumpa, 6 – průtoková cela, 7 – elektronický průtokoměr 8 – nosný plyn, 9 – odpad, 10 – separátor fází, 11 – atomizátor

Pomocí peristaltického čerpadla byl anolyt a katolyt čerpán stejnou průtokovou rychlostí do průtokové elektrolytické cely. V tomto případě byl katodový a anodový prostor oddělen iontově výměnnou membránou, která zabraňuje promíchání katolytu a anolytu. V případě analytu (stříbra) docházelo na katodě ke vzniku jeho těkavé formy, která byla unášena spolu se vznikajícím vodíkem pomocí nosného plynu (argonu) do separátoru fází. V tomto uspořádání byl nosný plyn zaveden do proudu katolytu před vstup do elektrolytické cely. V separátoru fází byla oddělena plynná fáze obsahující těkavou formu analytu od kapalně fáze. Plynná fáze byla dále unášena pomocí nosného plynu (argonu) do vyhřívaného křemenného atomizátoru. Atomizátor byl vyhříván na teplotu 950 °C. V atomizátoru docházelo k rozkladu těkavé formy stříbra na volné atomy. Atomizátor byl umístěn v optické ose zdroje záření. Produkty z anodové části stejně tak i kapalná fáze ze separátoru fází byly odváděny do odpadu.

3.6 Postup prací

Křemenný atomizátor tvaru „T“ byl vložen do optické osy (paprsku) zdroje záření a byla nastavena optimální poloha tak, aby paprsek co nejlépe procházel atomizátorem a dopadal na detektor. Potom byl připojen separátor fází a byl spojen s generační celou. Dále byl připojen nosný plyn a hadičky pro přívod anolytu a katolytu do jednotlivých anodových a katodových prostor, hadičky byly připojeny na peristaltickou pumpu. K elektrodám byl připojen zdroj konstantního elektrického proudu. Na spektrometru byla nastavena vlnová délka 328,1 nm.

Nejprve byla provedena tři zkušební měření, která měla ukázat, jestli metoda generování těkavých sloučenin s detekcí pomocí AAS je vhodnou metodou pro stanovení stříbra ve vzorku.

Následně byly proměřeny jednotlivé závislosti absorbance na různých parametrech generování a byly stanoveny optimální podmínky pro generování těkavé formy stříbra s detekcí AAS. Kromě tenkovrstvé elektrolytické cely byla vyzkoušena i cela tubulární.

Dále byla vyzkoušena metoda chemického generování, kdy byla změřena pouze závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Předběžná měření

Byla provedena tři počáteční měření pro zjištění, jestli je metoda elektrochemického generování těkavých sloučenin vhodná pro stanovení stříbra ve vodných roztocích s použitím atomové absorpční spektrometrie jako detekční techniky.

Pro první měření byla jako katolyt použita 1 M H₂SO₄ s 10 mg l⁻¹ Ag za generačního proudu 1 A a průtoku nosného plynu 20 ml min⁻¹. Průtoková rychlost analytu byla 2,5 ml min⁻¹. Signál absorbance byl 0,01.

Další měření proběhlo s 10 mg l⁻¹ Ag v 1 M HCl za generačního proudu 1 A a průtokové rychlosti nosného plynu 20 ml min⁻¹. Průtoková rychlost analytu byla 2,5 ml min⁻¹. Odezva signálu absorbance byla 0,09.

Poslední měření proběhlo za stejných podmínek jako měření předchozí. Odezva signálu absorbance opět byla 0,09. Ve všech případech byla jako anolyt použita 2 M H₂SO₄.

Všechna měření ukázala, že je možné použít metodu elektrochemického generování těkavých sloučenin ke stanovení přítomnosti stříbra v analytu. Signál ukazoval určitou odezvu na analyt, ať již byla výrazně nižší pro H₂SO₄ než pro HCl.

4.2 Optimalizace pracovních podmínek

Nejprve byly optimalizovány pracovní podmínky, které velkou měrou ovlivňují dosaženou citlivost stanovení. Šlo hlavně o koncentraci elektrolytu protékajícího celou, jeho průtokovou rychlost, potom o průtokovou rychlost nosného plynu a o použitý generační proud [8]. U tubulární cely o odtahovou rychlost nezreagovaného elektrolytu. U většiny stanovení byla koncentrace analytu v katolytu 10 mg l⁻¹, pokud není uvedeno jinak.

4.2.1 Volba katolytu

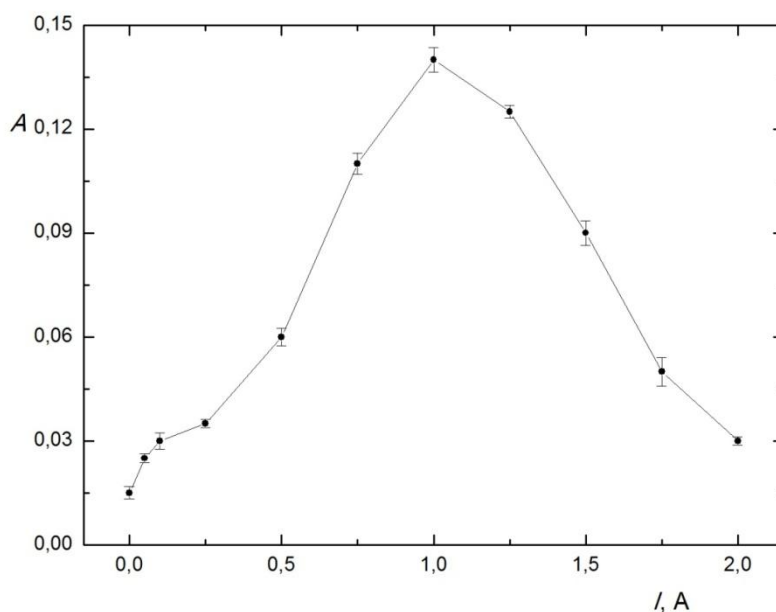
Testovány byly dva druhy katolytů: roztoky kyselin HCl a H₂SO₄. Měření probíhalo za následujících podmínek pro oba katolyty: průtoková rychlost analytu 2,5 ml min⁻¹, průtoková rychlost nosného plynu 60 ml min⁻¹ a generační proud 1 A. Naměřené výsledky byly podobné hodnotám předchozího měření. Výrazně vyšší signály byly získány při použití HCl jako katolytu. Přesto byly i nadále používány obě kyseliny.

Při použití obou katolytů byly dále naměřeny závislosti absorbance na rychlosti průtoku analytu, na rychlosti průtoku nosného plynu a na generačním proudě.

4.2.2 Optimalizace generačního proudu

- Katolyt HCl

Toto měření bylo provedeno s roztokem Ag o koncentraci 10 mg l⁻¹ v 1 M HCl, jako analyt byl použit roztok 2 M H₂SO₄. Za těchto podmínek byla proměřena závislost absorbance na velikosti vkládaného generačního proudu. Průtoková rychlost nosného plynu byla 60 ml min⁻¹ a průtoková rychlost katolytu 2,5 ml min⁻¹.



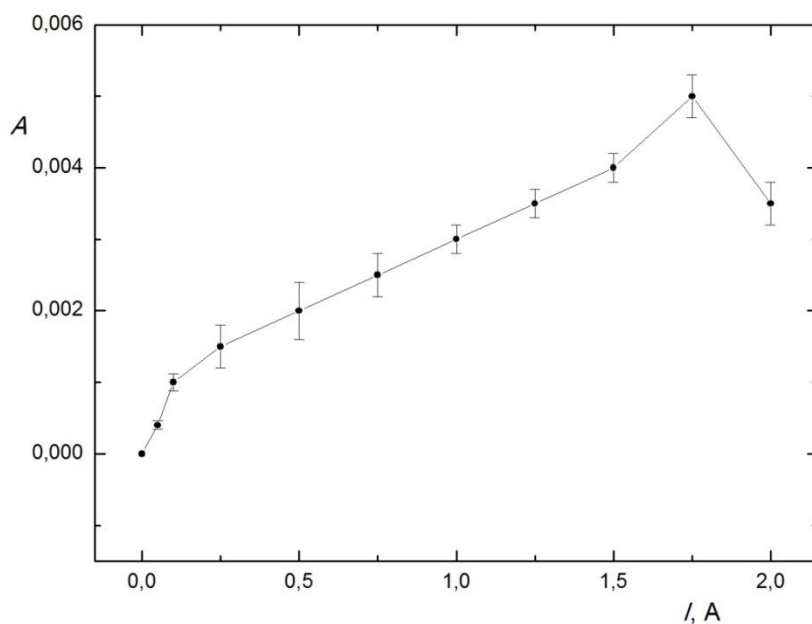
Graf 1: Závislost absorbance na velikosti generačního proudu pro celu typu TV

$$v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}, v_{anal.} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, c = 10 \text{ mg l}^{-1}$$

Na grafu 1 je znázorněn průběh závislosti absorbance na rostoucím generačním proudem. Při malých hodnotách generačního proudu nedochází ke generaci těkavé formy stříbra. Při zvyšujícím se proudu dochází k růstu signálu a závislost je charakterizována výrazným maximem okolo 1 A, kdy je signál největší. Při překročení této hodnoty signál opět klesá k velmi nízkým hodnotám.

- Katolyt H_2SO_4

Byla proměřena závislost absorbance na velikosti generačního proudu. Opět byl použit roztok Ag o koncentraci 10 mg l^{-1} v $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ jako katolytu a $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ jako anolytu. Průtoková rychlost nosného plynu byla 60 ml min^{-1} a elektrolytů byla $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Výsledky experimentu jsou znázorněny na grafu 2.



Graf 2: Závislost absorbance na velikosti generačního proudu pro celu typu TV

$$v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}, v_{anal.} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, c = 10 \text{ mg l}^{-1}$$

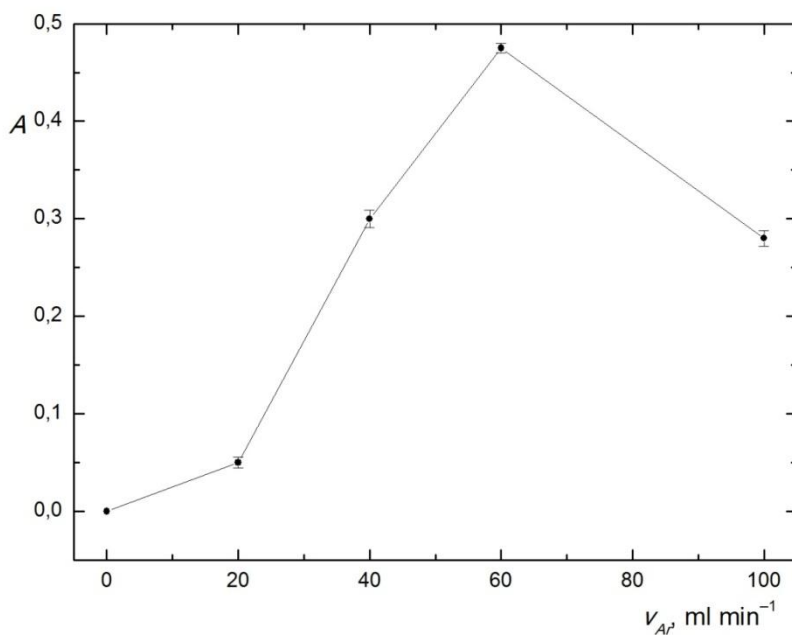
Závislost absorbance na velikosti generačního proudu roste s rostoucím generačním proudem a nabývá maxima kolem hodnoty 1,75 A, potom klesá. Jak je vidět z grafu, absorbance v případě použití kyseliny sírové jako elektrolytu nabývá velmi malých hodnot. Z toho vyplývá, že kyselina sírová není vhodným katolytem pro generování

těkavé formy stříbra, v porovnání s HCl jako katolytem. V tomto grafu je vidět, že maximum není tak výrazné jako u grafu 1 a je též posunuto k vyšším hodnotám generačního proudu.

4.2.3 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

- Katolyt HCl

V tomto měření byla zjištěna závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu (argonu). Měření bylo provedeno s roztokem Ag o koncentraci 10 mg l^{-1} v 1 M HCl jako katolytu, jako anolyt byl použit roztok 2 M H_2SO_4 . Generační proud byl 1 A a průtoková rychlost elektrolytů byla $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Na začátku detekce signálu byly pozorovány vyšší hodnoty píky, které mohly být způsobeny zbytky Ag na povrchu křemenného atomizátoru z předešlého měření. Tyto píky při dalších měřeních nebyly pozorovány.



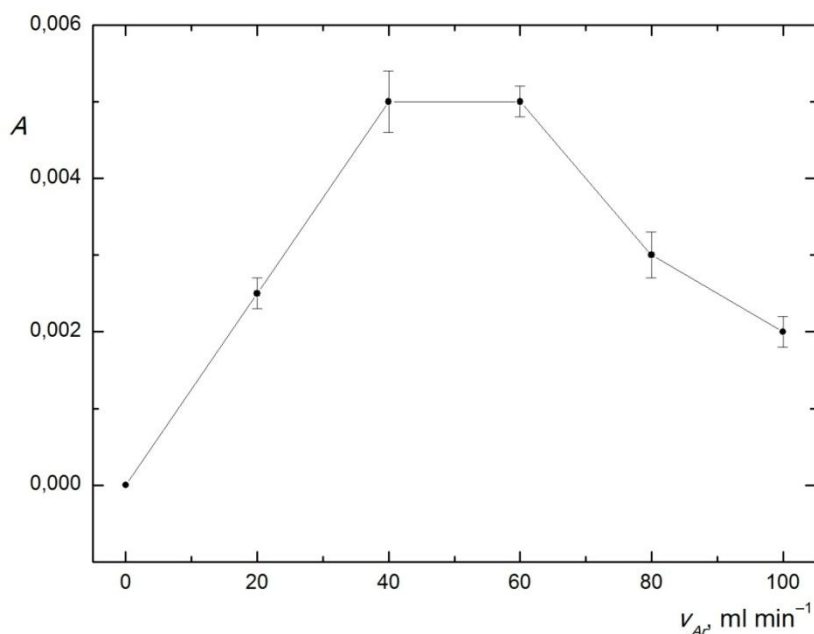
Graf 3: Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu pro celu typu TV

$$I = 1 \text{ A}, v_{anal.} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, c = 10 \text{ mg l}^{-1}$$

Na grafu 3 je vidět průběh závislosti absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu, kdy při malé hodnotě rychlosti odpovídá malá hodnota signálu absorbance. Při konstantním zvyšování rychlosti nosného plynu se zvyšuje konstantně hodnota signálu absorbance, dokud nedosáhne svého maxima. Po této hodnotě se signál opět snižuje.

- Katolyt H_2SO_4

V tomto měření byla změřena závislost absorbance na změně průtoku nosného plynu – argonu s použitím H_2SO_4 jako katolytu. Měření bylo provedeno s roztokem Ag o koncentraci 10 mg l^{-1} v $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ jako katolytu a $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ jako anolytu. Konstantní generační proud byl 1 A a průtoková rychlost elektrolytů byla $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Výsledky jsou zobrazeny na grafu 4.



Graf 4: Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu pro celou TV

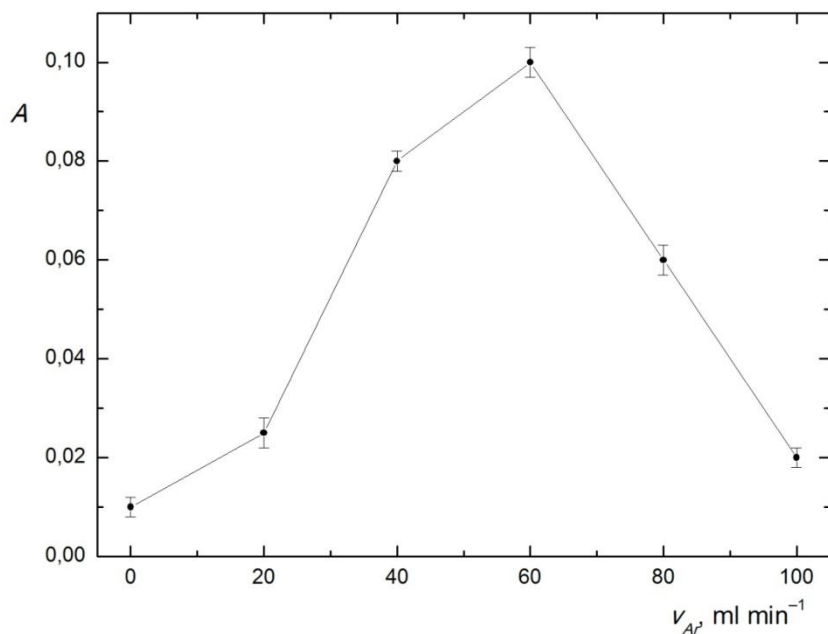
$$I = 1 \text{ A}, v_{anal.} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, c = 10 \text{ mg l}^{-1}$$

Na grafu vidíme, jak postupně stoupá hodnota signálu absorbance se zvyšující se průtokovou rychlostí nosného plynu – argonu, dokud nedosáhne určitého maxima v rozmezí hodnot $40 - 60 \text{ ml min}^{-1}$, kde signál už dále neroste a naopak po dosažení maxima klesá. Jak je vidět z hodnot absorbance, které jsou velmi malé, je H_2SO_4

nevhodná jako katolyt pro generování těkavé formy stříbra. Dále to bude vidět na dalších grafech.

- Chemické generování

Chemické generování těkavé formy stříbra probíhalo za následujících podmínek: byl použit roztok Ag o koncentraci 10 mg l^{-1} v 1 M HCl , který byl smíchán s roztokem redukčního činidla 1% NaBH_4 v $0,4 \%$ NaOH . Průtoková rychlost roztoku analytu byla $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, průtoková rychlost redukčního činidla byla $0,5 \text{ ml min}^{-1}$. Za těchto podmínek byla proměřena závislost absorbance na změně průtoku nosného plynu – argonu. Graf 5 popisuje získané výsledky.



Graf 5: Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

$$v_{anal.} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, c = 10 \text{ mg l}^{-1}$$

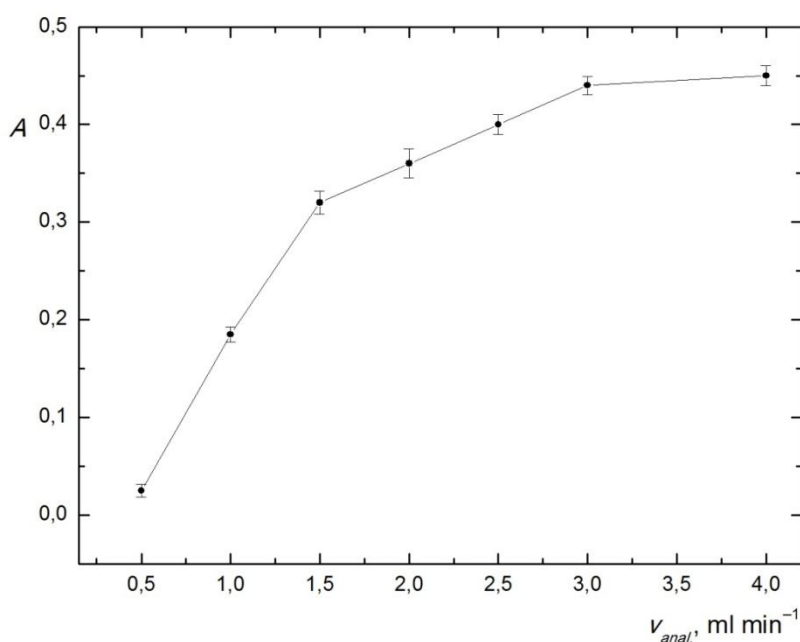
V případě chemického generování stříbra byla závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu podobná svým průběhem stejné optimalizace při elektrochemickém generování s H_2SO_4 jako katolytu. Zde získané hodnoty jsou však větší, nicméně představují asi pouze jednu pětinu absorbance získané při elektrochemickém generování s použitím HCl jako katolytu. Signál absorbance opět

s rostoucí hodnotou průtokové rychlosti narůstá až k dosažené maxima při hodnotě průtoku nosného plynu 60 ml min^{-1} . Pak nastává poměrně rychlý pokles.

4.2.4 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytů

- Katolyt HCl

V tomto měření byl použit roztok Ag o koncentraci 10 mg l^{-1} v 1 M HCl jako katolytu, jako anolyt byl použit roztok $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$. Byla proměřena závislost absorbance na hodnotě průtokové rychlosti analytu. Pracovní podmínky byly: průtoková rychlost nosného plynu 60 ml min^{-1} a generační proud 1 A .



Graf 6: Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů

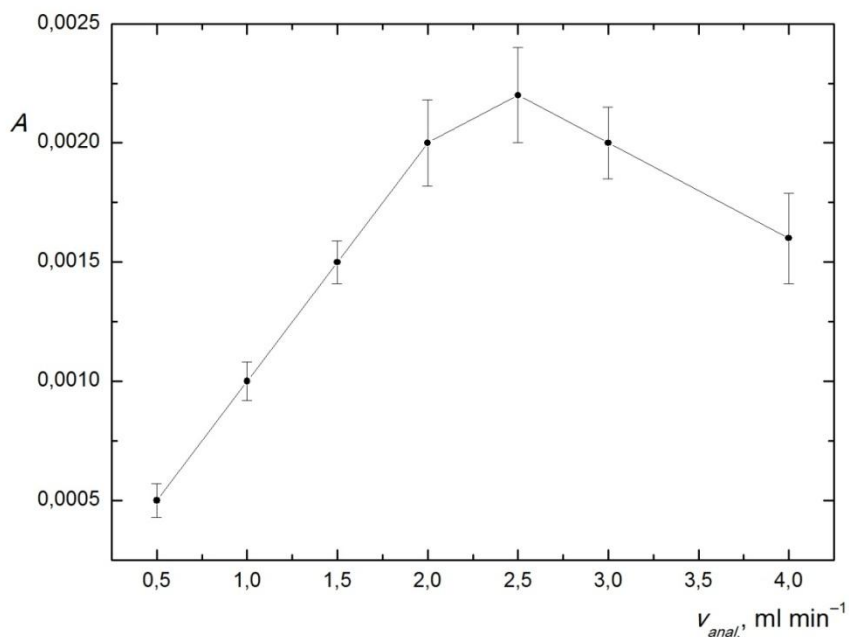
$$v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}, I = 1 \text{ A}, c = 10 \text{ mg l}^{-1}$$

Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů je zobrazena na grafu 6. Na grafu je vidět postupně se zvyšující signál při konstantně se zvyšující průtokové rychlosti elektrolytů. Se zvyšující se průtokovou rychlostí elektrolytů dochází k nárůstu látkového množství analytu transportovaného do elektrolytické cely, čímž dochází ke zvýšení signálu. Vzhledem ke kapacitě průtokového systému a elektrolytické cely

nebyla jako optimální hodnota zvolena nejvyšší průtoková rychlost, ale o trochu nižší, $2,5 \text{ ml min}^{-1}$.

- Katolyt H_2SO_4

Měření bylo provedeno s roztokem Ag o koncentraci 10 mg l^{-1} v $1 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ jako katolytu a $2 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ jako anolytu, konstantní generační proud byl 1 A a průtoková rychlost nosného plynu byla 60 ml min^{-1} .



Graf 7: Závislost absorbance na průtokové rychlosti analytu pro celu TV

$$v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}, I = 1 \text{ A}, c = 10 \text{ mg l}^{-1}$$

Na grafu 7 je znázorněná závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů s použitím H_2SO_4 jako katolytu. Při zvyšování průtokové rychlosti se zvyšuje i hodnota absorbance. Hodnoty by se měly postupně stále zvyšovat, ale jak je patrné z grafu, po dosažené hodnoty $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ dochází k poklesu signálu a to díky kapacitě průtokového systému a elektrolytické cely.

4.3 Kalibrace, opakovatelnost a základní linie

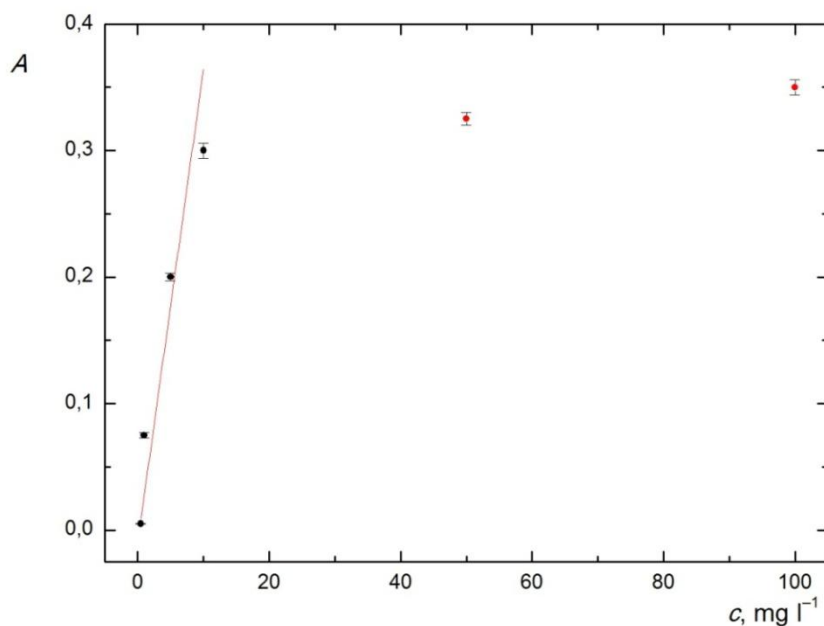
Pro kalibraci byly použity roztoky o koncentracích 0,5; 1; 5; 10; 50 a 100 mg l⁻¹ v 1 M HCl a byla proměřena jejich absorbance. Pracovní podmínky byly generační proud 1 A a rychlost analytu 2,5 ml min⁻¹ a rychlost nosného plynu 60 ml min⁻¹.

Pro opakovatelnost byl proměřen roztok o koncentraci 10 mg l⁻¹ a bylo odečteno deset hodnot absorbance. Pracovní podmínky byly stejné jako u kalibrace.

Pro základní linii byl změřen signál pouze katolytu bez roztoku Ag. Pracovní podmínky byly stejné jako u kalibrace. Bylo zaznamenáno deset hodnot absorbance.

- Kalibrační závislost – elektrochemické generování

Na grafu 8 je naměřená kalibrační závislost, která byla použita pro výpočet LOD a LOQ. Absorbanční signál nejprve prudce stoupá se zvyšující se koncentrací analytu, poté dochází k výraznému zakřivení od hodnot přibližně 20 mg l⁻¹.

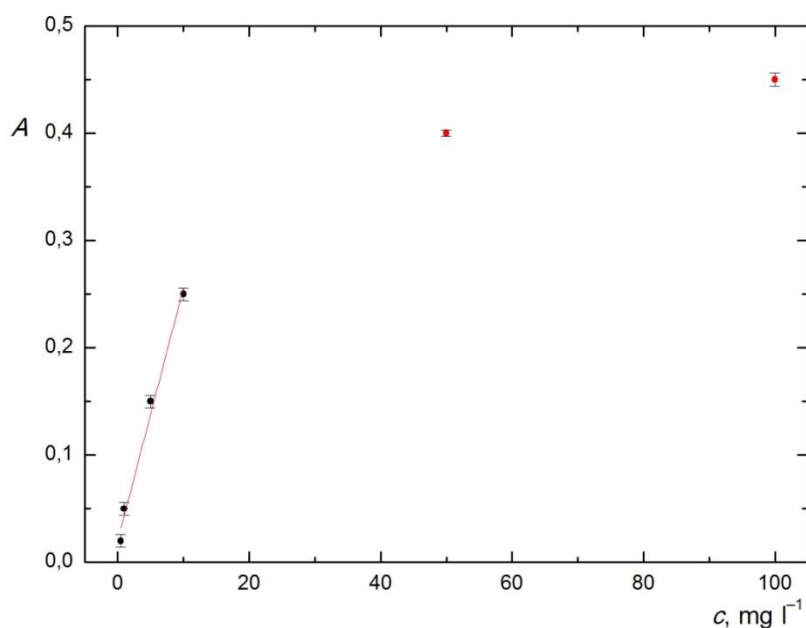


Graf 8: Kalibrační závislost – závislost absorbance na koncentraci pro TV – elektrochemická

$$v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}, v_{anal.} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, I = 1 \text{ A}$$

- Kalibrační závislost – chemické generování

Graf 9 popisuje kalibrační závislost, kdy byla měřena absorbance v závislosti na koncentraci analytu. Byl použit roztok redukčního činidla 1 % NaBH₄ v 0,4 % NaOH a generování probíhalo chemicky. Na grafu je vidět nejprve prudký nárůst signálu absorbance až do hodnoty 10 mg l⁻¹. Dále pak došlo ke zakřivení kalibrační závislosti od hodnot přibližně 30 mg l⁻¹.



Graf 9: Kalibrační závislost – závislost absorbance na koncentraci pro chemické generování

$$v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}, v_{anal.} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$$

4.4 Shrnutí optimalizačních podmínek

Za podmínek uvedených výše byly provedeny jednotlivé optimalizační experimenty. Optimalizovány byly parametry, jejichž vliv na získanou hodnotu signálu je významný. Přehled optimálních hodnot při elektrochemickém a chemickém generování těžké formy stříbra za pomoci detekce AAS je shrnut v tabulce 1.

Tabulka 1: Optimální pracovní podmínky pro generování těkavé formy stříbra pomocí elektrochemické generace s TV a chemické generace

Způsob generování	EcHG	EcHG	CHG
Elektrolyt (katolyt)	HCl	H ₂ SO ₄	---
Generační proud, A	1,00	1,75	---
Průtoková rychlost nosného plynu, ml min ⁻¹	60	50	60
Průtoková rychlost elektrolytu, ml min ⁻¹	2,5	3,0	2,5
Koncentrace elektrolytu, mol dm ⁻³	1 mol dm ⁻³ HCl, 2 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄		---

Optimální hodnota průtokové rychlosti nosného plynu při všech experimentech byla přibližně shodná, mezi 50 – 60 ml min⁻¹.

Signál absorbance, získaný měřením závislosti absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů, se se zvyšující průtokovou rychlostí analytu konstantně zvyšuje. Optimální průtoková rychlost byla 2,5 ml min⁻¹ při všech experimentech.

V případě optimalizace generačního proudu byla vyšší hodnota zaznamenána v případě použití 1M H₂SO₄ jako katolytu, nicméně dosažená hodnota absorbance byla výrazně nižší než při optimální hodnotě 1 A pro HCl jako katolyt.

4.5 Základní charakteristiky stanovení Ag technikou HG – AAS s elektrochemickým a chemickým generováním

Při optimálních hodnotách pracovních parametrů pro jednotlivé typy generování byly proměřeny kalibrační závislosti pro stanovení Ag technikou HG – AAS s elektrochemickým a chemickým generováním. Z kalibračních závislostí byly zjištěny základní charakteristiky stanovení Ag s využitím jednotlivých metod generace. Mezi základní charakteristiky patří především dosažená mez detekce a stanovitelnosti, citlivost stanovení a opakovatelnost [20].

Základní charakteristiky pro stanovení Ag pomocí elektrochemické a chemické generace provedené v této práci jsou uvedeny v tabulce 2. Je zde zahrnuto pouze elektrochemické generování s použitím HCl jako katolytu a chemické generování.

Tabulka 2: Základní charakteristiky pro stanovení Ag technikou HG - AAS s elektrochemickým generováním při použití TV a s chemickým generováním

Elektrolytická cela	EcHG	CHG
Mez detekce, [mg l ⁻¹]	0,14	0,40
Mez stanovitelnosti, [mg l ⁻¹]	2,53	3,33
Citlivost, [l mg ⁻¹]	0,029	0,024
Opakovatelnost – RDS, %	5,0	4,5
Korelační koeficient	0,920	0,984

Z tabulky je patrné, že nižší meze detekce bylo dosaženo při elektrochemickém generování těkavé formy stříbra. V porovnání s výsledky dosaženými v práci [18] jsou výše uvedené hodnoty meze detekce výrazně vyšší.

4.6 Využití tubulární elektrolytické cely

Na závěr práce byla vyměněna tenkovrstvá elektrolytická cela za celu tubulárního uspořádání. S touto celou byly provedeny opět předběžné experimenty za účelem zjistit, jak bude ovlivněno elektrochemické generování typem elektrolytické cely.

Bylo provedeno několik měření při různých hodnotách pracovních parametrů. Měření probíhala s roztokem Ag o koncentraci 10 mg l⁻¹ v 1M HCl a 1 M H₂SO₄ jako katolytu, při generačním proudu 0,5 a 1,0 A, při průtokových rychlostech nosného plynu 20 a 80 ml min⁻¹. Průtoková rychlost elektrolytu zůstala stejná při všech měření, a to 2,5 ml min⁻¹.

Při všech experimentech nebyl získán žádný analytický signál odpovídající atomům stříbra. Tím byla práce ukončena.

5 Závěr

Cílem této práce bylo ověřit, jestli může být použita metoda elektrochemického generování těkavých hydridů ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií jako detekční technikou, využita jako metoda vhodná ke generování těkavých sloučenin (formy) stříbra a k jeho stanovení ve vzorcích. Pro experimenty byla zvolena klasická tenkovrstvá elektrolytická cela. Byly experimentálně stanoveny optimální podmínky pro generaci těkavých sloučenin stříbra. Všechna měření proběhla třikrát se shodnými výsledky. Mezi optimalizovanými pracovními podmínkami byl typ a průtoková rychlost elektrolytu, generační proud a průtoková rychlost nosného plynu (argonu). Z výsledků je patrné, že použití H_2SO_4 jako katolytu není vhodné, protože je dosaženo velmi nízkých hodnot absorbance. Proto je doporučeno použít HCl jako katolyt.

Za výše zjištěných optimálních podmínek bylo provedeno kalibrační stanovení stříbra ve vodném roztoku pomocí metody elektrochemického generování těkavých sloučenin a získané hodnoty byly porovnány s taktéž provedeným chemickým generováním. Z výsledků vyplývá, že v tomto případě se jeví elektrochemické generování výhodnější než chemické.

Na závěr práce byl vyzkoušen jiný typ elektrolytické cely, a to cela tubulární. Při použití této cely nebyl získán žádný analytický signál odpovídající detekci atomů stříbra. Z toho plyne, že i typ a konstrukce elektrolytické cely mají velký vliv na dosaženou citlivost elektrochemického generování těkavé formy stříbra.

Závěrem lze říci, že tato práce významně rozšířila poznatky o elektrochemickém generování těkavé formy stříbra, které dosud nebyly publikovány v odborné literatuře. Výsledky této práce budou užitečné pro další experimenty, kdy by při využití možnosti záchytu těkavé formy stříbra a jejím uvolnění mohly být dosaženy podstatně nižší meze detekce a stanovitelnosti.

6 Seznam použité literatury

1. Welz B., Sperling M.: *Atomic Absorption Spectrometry*. Weinheim , Wiley, 1999.
2. Brindle I.: Vapour-generation analytical chemistry: from Marsh to multimode sample-introductionsystem. *Anal. Bioanal. Chem.* 388 (2007).
3. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Miniaturizace elektrolytických průtokových cel pro elektrochemické generování těkavých sloučenin v metodě AAS. *Chemické listy* 102 (2008), 200-204.
4. Komárek J.: *Atomová absorpční spektrometrie*. Brno : Masarykova univerzita, 2000.
5. Černohorský T., Jandera P.: *Atomová spektroskopie*. Pardubice : Univerzita Pardubice, 1997.
6. Opekar F., Jelínek I., Rychlovský P., Plzák Z.: *Základní analytická chemie*. Praha, Univerzita Karlova v Praze, 2010. p. 137-139.
7. Aras Namik K., Ataman O. Yavuz.: *Trace Element Analysis of Food and Diet*. London, Royal Society of Chemistry, 2006. p. 106-136.
8. Němcová I., Čermáková L., Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*. Praha, Univerzita Karlova, 2004.
9. Cornelis Rita, Caruso Joe, Crews Helen, Heumann Klaus.: *Handbook of Elemental Speciation - Techniques and Methodology*. London: Wiley , 2003. p. 241-257.

10. Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: Elektrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications, *Anal Bioanal Chem* 388 (2007), 743-751.
11. Pohl P., Prusisz B.: Chemical vapor generation of noble metals for analytical spectrometry. *Anal Bioanal Chem* 388 (2007), 753-762.
12. Dědina J., Tsalev D.: *Hydride generation atomic absorption spectrometry*. Chichester, Wiley, 1995.
13. Šíma J., Rychlovský P., Dědina J.: The efficiency of the electrochemical generation of volatile hydrides studied by radiometry and atomic absorption spectrometry. Elsevier, *Spectrochimica Acta Part B* (2004), 125-133.
14. Šíma J., Rychlovský P., Dědina J. *Spectrochim. Acta* 58, 919 (2004).
15. Šíma J., Rychlovský P.: *Spectrochim. Acta* 59, 125 (2003).
16. Červený V., Rychlovský P., Hraníček J., Šíma J.: Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chemické listy* 103 (2009), 652-660.
17. Šíma J., Rychlovský P.: Konstrukce kombinované cely pro elektrochemickou generaci těkavých sloučenin v metodě AAS. *Chemické listy* 92 (1998), 676-679.
18. Musil S., Kratzer J., Vobecký M., Hovorka J., Benada O., Matoušek T.: Chemical vapour generation of silver for atomic absorption spectrometry with the multiatomizer: radiotracer efficiency study and characterization of silver species. *Spectrochim. Acta. B* (2009). 1240-1247.
19. Miller J.N., Miller J.C.: *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*. Harlow, Pearson Prentice Hall, 2000.

20. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Stanovení ultrastopových koncentrací selenu a arsenu v pitných vodách metodou ECHG-QFAAS. *Chemické listy* 104 (2010), 1196-1203.