

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Radek Jareš

OPTIMALIZACE PODMÍNEK PRO STANOVENÍ ZLATA  
TECHNIKOU ELEKTROCHEMICKÉHO GENEROVÁNÍ SE  
SPEKTROMETRICKOU DETEKCÍ

Optimization of conditions for gold determination using  
electrochemical generation technique with spectrometric  
detection

Bakalářská práce

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

Praha 2012

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.

V Praze dne 29. srpna 2012

Rád bych poděkoval RNDr. Jakubu Hraníčkoví, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady, připomínky a veškerou pomoc při vypracování mé bakalářské práce. Zároveň bych chtěl poděkovat všem členům katedry analytické chemie za příjemné prostředí, které mi poskytovali během mé práce v laboratoři. Děkuji také svým rodičům, jenž mi umožnili studovat vysokou školu a děkuji za jejich podporu během studia.

## **Abstrakt:**

Předložená bakalářská práce se zabývá ověřením základních experimentálních parametrů elektrochemického generování, při němž bylo použito zlato jako analyt. Během práce byly jednak ověřovány optimální hodnoty vybraných parametrů elektrochemického generování (optimální koncentrace katolytu a anolytu a jejich průtoková rychlost, průtoková rychlost nosného plynu, atomizační teplota aj.) a jednak vliv změn v experimentálním uspořádání (především ve stavbě elektrolytické cely a druhu katodového materiálu) na optimální hodnoty pracovních parametrů a základní charakteristiky stanovení zlata. Testovanými katodovými materiály bylo olovo, platina a měď. Jako anodový materiál byla použita ve všech případech platina. Nejvyšší citlivost stanovení zlata byla zjištěna v případě elektrolytické cely s katodou i anodou tvořenou platinou.

## **Klíčová slova:**

- elektrochemické generování těžkých sloučenin
- atomová absorpční spektrometrie
- elektrolytická průtoková cely
- optimalizace
- stanovení
- zlato

## **Abstract:**

This presented work is focused on the verification of basic experimental parameters of the electrochemical generation. The gold was used as the analyte. One aim was to verify the optimal values of selected parameters of electrochemical generation (these parameters were concentrations of catholyte and anolyte and its flow rate, flow rate of carrier gas, atomization temperature, ...). The other aim was to study the influence of different experimental arrangement (especially in construction of electrolytic cell and the cathode material) on the optimal values of working parameters and the basic characteristics of the gold determination. The tested cathode materials were lead, platinum and copper. In all cases, platinum was used as an anode material. The highest sensitivity of the gold determination was observed in the case of an electrolytic cell with a cathode and an anode consisting of platinum.

## **Key words:**

- electrochemical generation of volatile compounds
- atomic absorption spectrometry
- electrolytic flow-through cell
- optimization
- assessment
- gold

# Obsah

<b>Seznam zkratek:</b> .....	<b>8</b>
<b>1 Úvod</b> .....	<b>9</b>
<b>2 Teoretická část</b> .....	<b>10</b>
2.1 Generování hydridů .....	10
2.2 Experimentální uspořádání .....	11
2.3 Elektrochemické generátory .....	12
2.4 Generační elektrody .....	13
2.5 Zlato a jeho základní charakteristiky .....	13
2.6 Současný stav stanovení vybraného analytu .....	14
<b>3 Experimentální část</b> .....	<b>15</b>
3.1 Používané přístroje a zařízení, pracovní parametry .....	15
3.2 Používané chemikálie .....	16
3.3 Elektrody průtokových cel .....	16
3.4 Elektrolytické generační cely .....	16
3.4.1 Cely s Pb katodou .....	18
3.4.2 Cely s Pt katodou .....	18
3.4.3 Cely s Cu katodou .....	18
3.5 Aparatura pro kontinuální analýzu .....	19
3.6 Postup prací .....	20
3.7 Statistické zpracování .....	21
<b>4 Výsledky a diskuze</b> .....	<b>24</b>
4.1 Elektrolytická cely s Pb katodou .....	24
4.1.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu .....	24
4.1.2 Optimalizace generačního proudu .....	25
4.1.3 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytů .....	26
4.1.4 Základní charakteristiky stanovení .....	27
4.1.5 Rozšíření katodového prostoru .....	28
4.2 Elektrolytická cely s Pt katodou .....	30
4.2.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu .....	30
4.2.2 Optimalizace generačního proudu .....	31
4.2.3 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytů .....	32
4.2.4 Optimalizace koncentrace HCl jako katolytu .....	33
4.2.5 Základní charakteristiky stanovení .....	34
4.3 Elektrolytická cely s Cu katodou .....	35
4.3.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu .....	35
4.3.2 Optimalizace generačního proudu .....	36

4.3.3	Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytů .....	37
4.3.4	Optimalizace koncentrace katolytu .....	38
4.3.5	Základní charakteristiky stanovení .....	39
<b>4.4</b>	<b>Dodatečná měření .....</b>	<b>41</b>
4.4.1	Optimalizace koncentrace NaCl jako katolytu .....	41
4.4.2	Optimalizace anolytu a jeho koncentrace .....	42
4.4.3	Optimalizace teploty atomizátoru.....	42
<b>4.5</b>	<b>Shrnutí dosažených výsledků.....</b>	<b>43</b>
<b>5</b>	<b>Závěr .....</b>	<b>45</b>
<b>6</b>	<b>Použitá literatura.....</b>	<b>46</b>

## Seznam zkratek:

*CFA* – kontinuální průtoková analýza

*FIA* – průtoková injekční analýza

*AAS* – atomová absorpční spektrometrie

*ICP-MS* – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

*PTFE* – polytetrafluorethylen

*F – AAS* – plamenová atomová absorpční spektrofotometrie

$v_{Ar}$  – průtoková rychlost nosného plynu Ar v  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

$I_{gen}$  – generační elektrický proud v A

$v_{ele}$  – průtoková rychlost elektrolytů v  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$

$c_{ele}$  – koncentrace elektrolytů v  $\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$

$c_{Au}$  – koncentrace zlata v  $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$

$T_{at}$  – teplota atomizátoru

$t$  – čas

*DDTC* – diethyldithiokarbamát

*LOD* – mez detekce

*LOQ* – mez stanovitelnosti

$s$  – směrodatná odchylka

$s_s$  – směrodatná odchylka slepého vzorku

$s_r$  – relativní směrodatná odchylka

*R* - rozpětí

# 1 Úvod

Tato bakalářská práce tematicky navazuje na bakalářskou práci,<sup>[1]</sup> ve které byly vůbec poprvé popsány možnosti elektrochemického generování v případě přechodného kovu zlata. Elektrochemické generování je dnes považováno za alternativní techniku k běžně používanému chemickému generování. V obou případech je základním principem převedení analytu na těkavou sloučeninu. Takovou sloučeninou může být např. hydrid, který se oddělí od kapalné matrice, a putuje dále do atomizátoru, kde je rozložen. Volné atomy analytu jsou následně detekovány. V širším slova smyslu může být za těkavou sloučeninu považována i částice rozměrů jednotek či desítek nanometrů, která je snadno převedena z kapalné fáze do plynné.

V dnešní době jsou běžně využívány 2 typy generování těkavých sloučenin. Prvním z nich je tzv. chemické generování, kde je zapotřebí chemického redukčního činidla. Jako redukční činidlo je hojně využíván  $\text{NaBH}_4$ . Celá reakce probíhá v prostředí minerální kyseliny. Roztok  $\text{NaBH}_4$  je potřeba každý den čerstvý. Zde navíc hrozí kontaminace vzorku nečistotami z roztoku redukčního činidla.

Oproti tomu při elektrochemickém generování není zapotřebí redukčního činidla, protože redukce probíhá v elektrolytické cele, za přítomnosti pouze silné minerální kyseliny a elektrického proudu. Elektrochemické generování těkavých sloučenin bylo v poslední době hojně využíváno pro stanovení As, Se a Sb v různých vzorcích, jako jsou různé druhy vod (pitné, povrchové, nebo mořské), nebo ve fyziologických vzorcích (krev, moč), a to s detekcí AAS. Dnes se stále častěji objevuje spojení elektrochemického generování s detekcí ICP-MS.

Hlavních cílů této bakalářské práce je několik. Jedním z cílů práce bylo ověřit, zda vybrané optimální hodnoty parametrů a charakteristik stanovení zlata zůstávají podobné i po delším časovém odstupu, s konstrukčně stejnou, ale nově zhotovenou elektrolytickou celou, která se skládá ze dvou elektrodových, paralelně umístěných, prostor oddělených iontově výměnnou membránou. U některých parametrů bylo nutné rozšířit sledovaný rozsah optimalizovaného parametru. Dalším cílem práce bylo provedení optimalizace a zjištění a porovnání základních charakteristik stanovení zlata pro různé katodové materiály.

## 2 Teoretická část

Arsen, antimon a selen jsou nejčastějšími prvky, které se dají stanovit vygenerováním hydridu ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií, atomovou emisní spektrometrií nebo s ICP-MS.<sup>[2]</sup> Poměrně novou záležitostí je stanovení zlata (obecně přechodných kovů) touto metodou. Jak se postupně ukazuje,<sup>[1]</sup> pro generování chemických forem přechodných kovů nemůžeme využít klasických elektrod s vysokým přepětím vodíku, jako je tomu v u běžných hydridotvorných prvků, ale je zapotřebí více ušlechtilých kovů, jako je např. platina.

### 2.1 Generování hydridů

Generování hydridů jako takové je již známo přibližně 170 let. V dnešních dnech se využívá kovalentních hydridů arsenu, antimonu, bismutu, selenu, teluru, germania, cínu a olova. Nevyužívá se pouze těkavých hydridů, ale i jiných těkavých sloučenin jako chelátů, karbonylů apod. Běžně se dnes využívá generování studených par rtuti a ušlechtilých kovů.<sup>[3,4]</sup>

Momentálně se využívají dva postupy generování hydridů. Prvním z nich je využití redukčního činidla  $\text{NaBH}_4$ . Toto činidlo reaguje s analytem v prostředí minerální kyseliny, kterou bývá kyselina chlorovodíková.<sup>[3]</sup> Další možností, jak můžeme vytvářet těkavé sloučeniny, je elektrochemické generování.

Elektrochemické generování těkavých látek (hydridů), na rozdíl od běžného chemického generování, vylučuje některé komplikace spojené s již zmíněným postupem chemického generování.<sup>[5]</sup> Využívá se zde elektrického proudu a prostředí silné minerální kyseliny (např. kyseliny chlorovodíkové) k redukci analytu na hydrid. Tímto postupem zamezíme kontaminaci vzorku nečistotami z redukčního činidla, které tím šetříme, a snížíme mez stanovitelnosti a detekce. Samozřejmě pro elektrochemické generování můžeme využít různých analytických detekčních metod, jako je např. AAS s křemenným atomizátorem.<sup>[6]</sup>

## 2.2 Experimentální uspořádání

V dnešní době se používají dva základní typy transportu analytu. Jedním z nich je případ přímého přenosu hydridu a druhým type může být zachycení analytu a tím pádem jeho zakoncentrování. Z hlediska experimentálního uspořádání se využívá buď dávkové uspořádání, nebo je celá analýza realizována v průtokovém režimu. Při většině experimentů se používají techniky průtokové analýzy. Důvodem využití těchto technik je především možnost sériové analýzy, vyšší rychlost samotné analýzy a miniaturizace aparatury a s tím spojené menší výdaje.

V praxi se také používají techniky kontinuální průtokové analýzy (CFA), anebo metoda průtokové injekční analýzy (FIA). Tyto dvě metody můžeme též skombinovat s kolekční technikou.<sup>[7,8]</sup>

U kontinuální průtokové analýzy je vzorek kontinuálně přiváděn do ustáleného toku reakční směsi. K zavádění vzorku je možné použít dva postupy. Tím prvním je jednoduché ponoření přívodní trubičky vzorku do roztoku anebo je možné využít automatického dávkovače.<sup>[9]</sup> Pro samotné čerpání roztoků se používají peristaltické pumpy. Vhodná konstrukce průtokového reaktoru (reakční cely, běžně též označované jako elektrolytické cely) a turbulentní proudění analytu v prostředí elektrolytu uvnitř této cely umožňuje dosáhnout vysoké účinnosti reakce. Analytický signál se odečítá v ustáleném stavu. Jednou z výhod metody CFA je možnost čerpání většího množství roztoků reagentů a také je možné aparaturu přizpůsobit pro konkrétní potřeby daného stanovení. Nevýhodou je pulzování toku jednotlivých roztoků, které sťažuje reprodukovatelnost zavádění vzorků.<sup>[9]</sup>

Průtoková injekční analýza se příliš neliší od metody CFA. Největší rozdíl je v zavádění vzorku do proudu elektrolytu. Roztok vzorku se injektuje pomocí dávkovacího ventilu s vyměnitelnou smyčkou. Vzorek je při průchodu vedením rozmýván v nosném proudu činidel a vytváří se koncentrační gradient.<sup>[10]</sup> Disperze, která je označena za kontrolovanou, je základní charakteristikou metody FIA.<sup>[11]</sup> Při této metodě není nutné dosáhnout chemické rovnováhy, ale je potřeba dodržovat stejné podmínky.<sup>[10]</sup> Měření samotného signálu neprobíhá za ustáleného stavu a výsledný pík je nesymetrický. Měření FIA může být zcela automatické a tudíž náklady jsou nízké.

## 2.3 Elektrochemické generátory

Jako generátor těkavých sloučenin je obecně využita elektrolytická cela, nebo také elektrochemická cela. Tato cela je sestavena z katodové a anodové části, které jsou většinou od sebe odděleny iontově výměnou membránou, skleněnou fritou anebo keramickou porézní trubicí.<sup>[12]</sup> Hlavním úkolem této separující složky je především oddělit katodový a anodový prostor od sebe a navíc zabránit produktům anodických reakcí pronikat do katodového prostoru a obráceně. Podle způsobu protékání elektrolytu katodovým prostorem můžeme rozlišit elektrolytické cely na tzv. dvoudimenzionální, nebo třídimenzionální.

Pro dvoudimenzionální cely zpravidla platí, že elektrolyty proudí po povrchu elektrod, takže konstrukce celé cely připomíná sendvič (obr. 3.1). U cel třídimenzionálních zase katolyt protéká porézní elektrodou a cela mívá tvar válce (obvykle se jedná o tzv. tubulární elektrolytické cely).

Nejčastěji používaným typem dvoudimenzionálních cel je typ od Lineho<sup>[13]</sup> a Brockmanna,<sup>[14]</sup> kde se cela skládá z katodového a anodového prostoru paralelně umístěných vedle sebe. Tělo cely je vytvořeno obvykle z teflonu, plexiskla nebo polypropylenu. Bloky ještě obsahují přívodní a vývodní kanálky pro elektrolyty. Objemy katodového a anodového prostoru je určeny velikostí samotné cely. Ve vyfrézovaných žlábcích je uložena elektroda, která je na koncích ukotvena a vyvedena ven z cely kvůli vodivému spojení (obr. 3.2). Elektrolytické cely jsou různých tvarů a velikostí. Bloky jsou od sebe odděleny zpravidla těsněním, membránou a jsou k sobě spojeny zpravidla šrouby anebo svorkami.

Méně častým typem elektrolytické cely, která se řadí mezi cely třídimenzionální, je cela s tubulárním uspořádáním. Jak již název napovídá, tato cela má válcovitý tvar. Zde je právě využita keramická porézní trubice, která je vyplněna katodou z porézního skelného uhlíku, tímto prostorem během experimentu protéká katolyt.<sup>[15]</sup> Anoda je navinuta na tuto trubicí a kolem ní proudí anolyt.

## 2.4 Generační elektrody

Typ používané elektrody závisí na typu elektrolytické cely. Elektrody mohou tedy být také různých tvarů a velikostí. Jako elektrodu můžeme použít kovové drátky, desky, vlákna, folie nebo granule.<sup>[16]</sup>

Pro každý druh elektrody se používá jiný materiál. Např. pro katodu se používá měď, olovo, platina, zlato, stříbro a skelný uhlík.<sup>[17]</sup> Pro anodu je nejvhodnějším materiálem platina, a to proto, že jako vzácný kov je odolný vůči oxidativním procesům vznikajícího kyslíku či chloru.<sup>[18]</sup>

## 2.5 Zlato a jeho základní charakteristiky

Zlato je asi nejznámější cenný kov, který je charakteristický především svou barvou. Již od počátku lidské civilizace bylo zlato využíváno pro výrobu šperků, nebo také jako platidlo a uchovatel hodnoty. Vyskytuje se v zemské kůře většinou v čisté formě, ale vzácně, jeho obsah v kůře se odhaduje na 4 – 5 ppb.<sup>[19]</sup>

Zlato se využívá v různých odvětvích, nejčastějším využitím je při výrobě šperků a to ve formě slitin s dalšími kovy. Dalším velkým odvětvím je mikroelektronika, kde se využívá jeho velké vodivosti a inertnosti vůči okolí. Dále se využívá ve sklářství, a díky zdravotní nezávadnosti především ve zdravotnictví. V zubním lékařství je přidáván do dentálních slitin.

**Tab 1.:** Základní vlastnosti zlata

Vlastnost	Jednotka
Protonové číslo	79
Relativní atom. hm.	196,97
Bod tání	1064 °C
Bod varu	2856 °C
Hustota	19,3 g.cm <sup>-3</sup>
Elektronegativita	2,54

## 2.6 Současný stav stanovení vybraného analytu

Stanovování analytů pomocí elektrochemického generování můžeme považovat za poměrně novou fyzikálně – chemickou metodu, která dosahuje srovnatelných, případně i lepších výsledků, jako generování chemické.

Stanovování zlata probíhá v současnosti převážně pomocí chemického generování. Tým kolem Aderval S. Luna v roce 2000 vyzkoušel elektrochemické generování těkavých sloučenin nejen zlata. Účinnost jeho experimentu byla  $92 \pm 4\%$  pro stanovení zlata a detekční limit se pohyboval kolem  $420 \text{ ng.ml}^{-1}$ .<sup>[20]</sup>

O rok později Du a Xu zapojili průtokovou injekční analýzu do elektrochemického generování.<sup>[21]</sup> Při stanovení zlata dosáhli s roztokem vzorku o koncentraci  $2 \text{ mg.l}^{-1}$  relativní chyby 2%. Detekční limit se pohyboval kolem  $24 \text{ ng.ml}^{-1}$ . Jejich metoda byla srovnána s výsledky plamenové atomové absorpční spektrofotometrie (F – AAS).

Arslan a spol., stejně jako Du a Xu, s využitím DDTC a detekcí AAS dokázal snížit detekční limit (LOD) na  $17 \text{ ng.ml}^{-1}$ .<sup>[22]</sup> Při průtokové rychlosti nosného plynu  $240 \text{ ml.min}^{-1}$ , kterým byl Ar, bylo dosaženo účinnosti  $11,9 \pm 0,1\%$ . Když byla průtoková rychlost kolem  $600 \text{ ml.min}^{-1}$ , tak se účinnost zdvojnásobila. Při průtoku  $115 \text{ ml.min}^{-1}$  a využití in-situ záchytu mez detekce klesla na hodnotu  $3,0 \text{ ng.ml}^{-1}$ .

## 3 Experimentální část

### 3.1 Používané přístroje a zařízení, pracovní parametry

Při práci byly použity:

- hadičky TYGON® (čerpací) o různých vnitřních průměrech
- hadičky TYGON® (spojovací) o různých vnitřních průměrech
- PTFE spojovací hadičky minimální délky
- teflonové těsnicí pásy (100% PTFE, 19 x 0,2 mm a 12 x 0,1 mm)
- spojovací materiál firmy SUPELCO
- nařionová membrána NAFION® 117 tloušťka 0,18 mm, katalog. číslo 274674-1 (Aldrich, ČR)
- osmikanálová peristaltická pumpa programovatelná MasterFlex® L/S (výrobce Cole-Parmer - U.S.A.)
- laboratorní zdroj LPS 303 o maximálním proudu 3,0 A a napětí 30 V (výrobce American Reliance - U.S.A)
- průtokoměr nosného plynu (výrobce Cole-Parmer - U.S.A)
- hydrostatický separátor fází s nuceným odtahem vlastní konstrukce
- křemenný atomizátor ve tvaru T o délce 170 mm (zúžená 60mm část o průměru 2mm) a vnitřním průměru 12 mm (výrobce RMI - ČR)
- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam 939 AA Spectrometer (výrobce Unicam - England)
- Au výbojka s dutou katodou, napájecí proud výbojky byl nastaven na 12 mA, vlnová délka pro stanovení selenu  $\lambda_{\text{Au}} = 242,8 \text{ nm}$ , spektrální interval 1,0 nm (Photron, Australia)
- zařízení pro výrobu deionizované vody Milli Q<sub>PLUS</sub> (výrobce Millipore - U.S.A)

### 3.2 Používané chemikálie

Roztoky použité jako vzorky, byly připraveny ředěním standardního roztoku Au o koncentraci  $1,0 \text{ g.l}^{-1}$ . Roztok Au byl ve formě  $\text{H}(\text{AuCl}_4)$  v 2M HCl (výrobce Merck). Byly používány koncentrace v rozmezí 0,002 až  $0,2 \text{ g.l}^{-1}$ . Pro ředění standardního roztoku byla použita kyselina chlorovodíková o stejné koncentraci jako příslušný roztok katolytu.

Kyselina chlorovodíková, kyselina sírová, kyselina dusičná a chlorid sodný byly použity jako katolyt i jako anolyt o různých koncentracích a v různých vzájemných kombinacích. Roztoky byly naředěny z koncentrovaných firmy Merck, BRD.

Argon o čistotě 99,998% firmy Linde Technoplyn byl použit jako nosný plyn.

### 3.3 Elektrody průtokových cel

Pro experimenty byly použity elektrody zhotovené z různých kovů. Byly vyzkoušeny různé kombinace elektrod platinových, měděných a olověných. Tyto kovové elektrody byly uloženy ve žlábcích o daných rozměrech (viz kapitola 3.4) v elektrolytických celách zhotovených z teflonu.

Jako anoda byla použita platinová elektroda o průměru 0,3 mm a délce 50 mm čistoty 99,9 % (Safina, Vestec u Prahy)

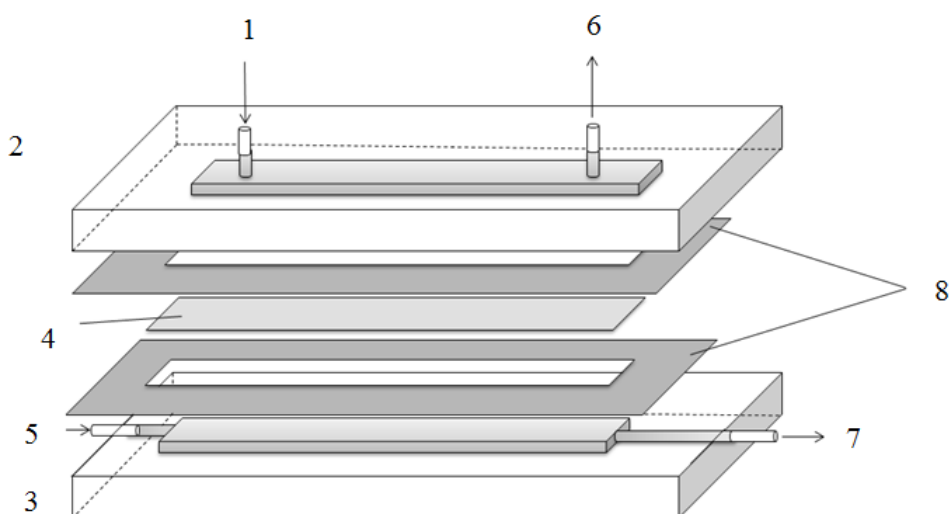
Jako katoda délky 50 mm byly použity následující prvky: olověný drátek o průměru 1 mm, čistoty 99,9% (Aldrich, ČR), platinový drátek o průměru 0,3 mm a délce 50 mm čistoty 99,9 % (Safina, Vestec u Prahy) a měděný drátek o průměru 0,3 mm a délce 50 mm čistoty 99,9 % (Safina, Vestec u Prahy).

### 3.4 Elektrolytické generační cely

Elektrolytické generační cely (obr. 3.1) byly využívány pro průběh samotné elektrolýzy. Elektrolytická cely se obecně skládala ze dvou bloků o různých rozměrech, které jsou navzájem spojeny pomocí např. několika párů mosazných šroubů.

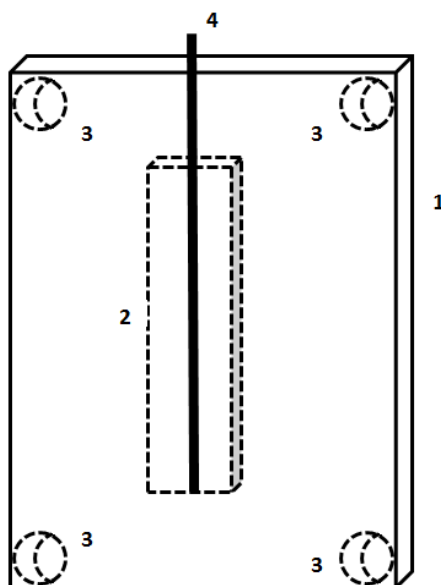
V rámci této práce byla použita cely, která v každém bloku měla vyfrézovaný žlábek o daných rozměrech, kde byla uložena elektroda. Žlábkové bloky byly stejně velké a doléhaly na sebe při spojení obou bloků.

Mezi jednotlivými polovinami byly 2 těsnící pásky vystřižené z pryže. Mezi pryžovými těsnícími pásky v místě středových otvorů byla vložena nařionová membrána (viz obr. 3.1).



**Obr. 3.1:** Konstrukce elektrolytické cely

(1 – přívod katolytu; 2 – katodový prostor; 3 – anodový prostor; 4 – nařionová membrána; 5 – přívod anolytu; 6 – separátor fází; 7 – odpad; 8 – těsnění)



**Obr. 3.2:** Podélný průřez katodovou částí elektrolytické cely

(1 – tělo cely z teflonu; 2 – žlábek; 3 – otvory pro mosazné šrouby ke spojení s druhým blokem; 4 – generační elektroda)

V této práci bylo použito několik elektrolytických cel, které se vzájemně lišily především v materiálu použité generační elektrody.

#### **3.4.1 Cella s Pb katodou**

První cely se skládala ze dvou stejných teflonových bloků (38,1 x 69,2 x 11,6 mm), ve kterých byl vyvrtán žlábek o rozměrech (2,0 x 50 x 3,0 mm). Do žlábků byla vložena elektroda, která procházela ven otvorem do boční části bloku, aby na ní mohl být připojen zdroj (viz obr. 3.2). Jako těsnění byly použity proužky pryže. V těsnění byl otvor o přibližně stejně velkém rozměru jako dno žlábků. Mezi těsnění byla vložena nafionové membrána, která měla větší rozměry nežli žlábek. Platinový drátek o rozměrech 0,3 x 50 mm byl použit jako anoda.

Pro některé další experimenty byla použita elektrolytická cely, která měla rozšířený elektrodový prostor pro generační elektrodu (katodu). Drážky byly vyfrézovány do rozměrů 2,0 x 50 x 5,0 mm. Žlábků byly zvětšeny z důvodu, aby bylo prokazatelné, zda se na výsledcích měření projeví větší objem elektrolytů zúčastňujících elektrolýzy v daný moment.

#### **3.4.2 Cella s Pt katodou**

Při konstrukci této cely byly zachovány rozměry cely z prvního experimentu (teflonové bloky 38,1 x 69,2 x 11,6 mm; žlábků 2,0 x 50 x 3,0 mm) a byl použit platinový drátek o rozměrech 0,3 x 50 mm jako anodu. Výsledky viz 4.3.

#### **3.4.3 Cella s Cu katodou**

Cely, do které byla vsazena měděná katoda, měla rozměry jako cely z části 3.4.1, kde bloky byly zhotovené o rozměrech 38,1 x 69,2 x 11,6 mm a vyfrézované žlábků měly rozměry 2,0 x 50 x 3,0 mm.

### 3.5 Aparatura pro kontinuální analýzu

Aparatura pro elektrochemické generování byla tvořena: zásobníkem roztoků katolytu a anolytu, peristaltickou pumpou, zásobníkem nosného plynu (argonu), generátor těkavých sloučenin, zdrojem konstantního elektrického proudu, separátorem fází a křemenným atomizátorem.

Jednotlivé součásti byly propojeny hadičkami z PTFE a dalším spojovacím materiálem z teflonu. Hadičky byly co nejkratší z toho důvodu, abychom omezili nespecifickou sorpci analytu na neinertních částech aparatury při jeho transportu do detekčního systému.

Elektrolytické generování zlata bylo prováděné v režimu průtokové kontinuální analýzy (obr. 3.3). Elektrolyty byly kontinuálně stejnou průtokovou rychlostí, díky peristaltické pumpě, zaváděny do elektrolytické cely.

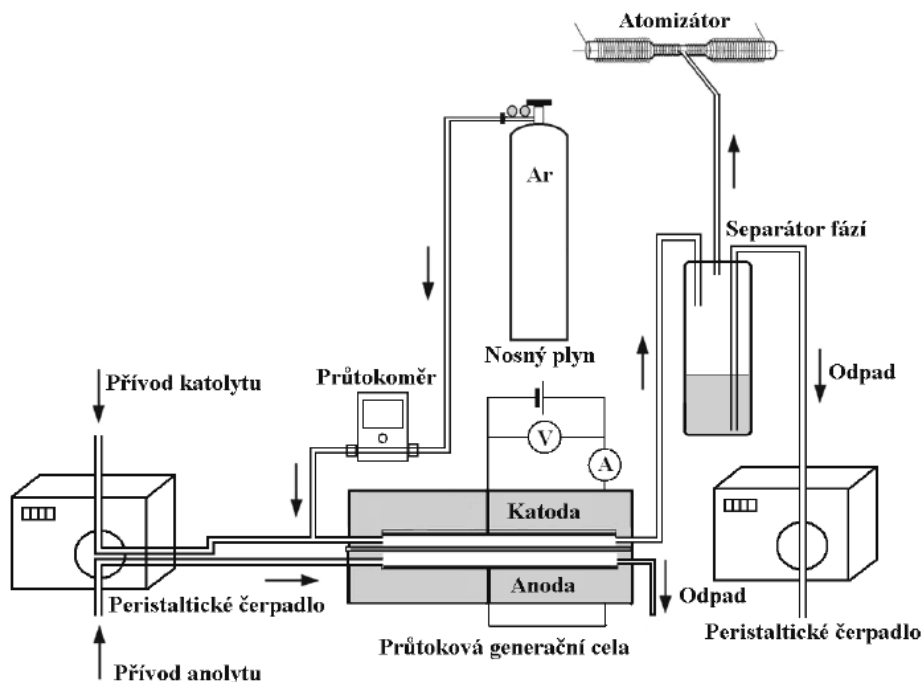
V elektrolytické cele obecně dochází k redukci stanovovaného prvku (v našem případě zlata na  $\text{Au}^0$ ) a následně dochází k jeho uvolnění z povrchu elektrody a ve formě pevné částice je veden spolu s kapalnou složkou do separátoru fází, kde je oddělen a dále transportován do křemenného atomizátoru.

V našem případě byl použit separátor fází s nuceným odtahem, kde přebytečný katolyt odtéká do odpadu řízeně pomocí peristaltického čerpadla a plynné produkty jsou vedeny do atomizátoru, který je obvykle vyhříván na teploty mezi 700 °C až 1000 °C.

Atomizátor je zařízení, které převádí těkavou sloučeninu (částice) do formy volných atomů. V našem případě byl atomizátor křemenný ve tvaru T, který byl externě vyhříván. Atomizátor byl umístěn do optické osy záření vycházejícího z výbojky.

Pro detekci byla použita metoda atomové absorpční spektrometrie. Bylo využito blanku jako srovnávacích hodnot, kde blankem byl samotný katolyt.

Anolyt vycházející z cely byl znovu zaváděn do zásobní lahve anolytu. Nosný plyn byl zaváděn do systému před elektrolytickou celou přípojkou do hadiček vedoucích katolyt.



**Obr. 3.3:** Aparatura použita pro elektrochemickou generaci hydridů zlata<sup>[5]</sup>

### 3.6 Postup prací

V první fázi se začalo sestavením elektrolytické cely. Zpočátku bylo nutné zhotovit a nachystat jednotlivé díly jako teflonové bloky o požadovaných rozměrech, těsnění, nafionové membrány, vyfrézovat žlábký do teflonových destiček o předem stanovených objemech. Následně byly vyvrtány otvory pro přívody a odvody elektrolytů a utěsněny teflonovými páskami. Poté byly zavedeny elektrody do žlábků a spojeny obě části cely k sobě pomocí šroubů a matek. Pro takto zhotovenou celu bylo potřeba provést zátěžové testy, které prokázaly vodotěsnost cel a uzavřený elektrický obvod.

Zpočátku u první elektrolytické cely (Pb jako katoda a Pt jako anoda) bylo potřeba sestavit celou aparaturu tak, tak bylo dosaženo co největších a současně stabilních signálů. Zpočátku byly vyzkoušeny celkem 3 typy separátorů fází (hydrostatický, svislý s nuceným odtahem a nakloněný s nuceným odtahem). Poslední zmíněný byl nakonec použit pro všechna měření. Nucený odtah, který byl využit u separátoru fází, byl řešen různými typy peristaltických pump a hadičkami tygon o různých průměrech. Naším cílem bylo nalézt vhodnou kombinaci, aby se rychlost

průtoku odtahu rovnal rychlosti průtoku elektrolytů ze zásobních lahví. Dalším místem byl křemenný atomizátor, který byl několikrát čištěn v koncentrované  $\text{HNO}_3$ .

Ve druhé části byly pro jednotlivé cely proměřovány optimalizace v pořadí průtoková rychlost nosného plynu, velikost vkládaného elektrického proudu, průtoková rychlost elektrolytů, koncentrace a druh (kyseliny a sole) elektrolytů.

Pro optimalizace byl použit roztok zlata o koncentraci  $100 \text{ mg.l}^{-1}$ . U všech cel byla sledována hodnota signálu absorbance.

Pro všechny kombinace elektrodových materiálů byla za nalezených optimálních podmínek provedena kalibrační měření a zjištěny základní charakteristiky stanovení zlata.

Na závěr byl ještě studován vliv teploty atomizátoru byla zaznamenána základní linie.

### 3.7 Statistické zpracování

Pro vyhodnocení souboru výsledků v této práci bylo nutné využít statistické analýzy. Jelikož se především jedná o signál, který vypovídá hodnotu měřené veličiny, tak bylo zapotřebí zjistit medián, směrodatnou odchylku, relativní směrodatnou odchylku, citlivost, LOD, LOQ a opakovatelnost.<sup>[23]</sup>

V kvantitativní analýze je citlivost metody vlastnost metody charakterizovaná změnou měřené veličiny v závislosti na změně koncentrace stanovené složky. Vyjadřuje se směrnici kalibrační křivky v jejím počátku.<sup>[24]</sup>

Mez detekce (LOD), někdy také nazývaná „mez dokazatelnosti“ je definována jako nejmenší množství složky, analytu, které může být ve vzorku kvalitativně dokázáno (odlišitelné od signálu šumu či blanku), nikoliv však stanoveno jako explicitní číselná hodnota.<sup>[25]</sup> Dalším faktorem je mez stanovitelnosti (LOQ), která je definována jako nejnižší hodnota množství složky či analytu ve vzorku, kterou lze číselně stanovit s přijatelnou hodnotou nejistoty měření.<sup>[24]</sup>

Opakovatelnost měření je těsnost mezi výsledky té samé veličiny za stejných podmínek (stejná metoda, pozorovatel, pracovní podmínky atd.).<sup>[25]</sup> Měření je provedeno opakovaně v krátkých časových intervalech.

## Výpočet

Pro výpočet faktorů LOD, LOQ a opakovatelnosti, bylo nejprve nutné srovnat naměřené hodnoty a určit medián  $\tilde{x}$ . Po určení mediánu bylo zjištěno rozpětí  $R$  podle rovnice:

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

Pak je možné zjistit směrodatnou odchylku

$$s = k_n \times R \quad (2)$$

, kde  $s$  je směrodatná odchylka a  $k_n$  je tabelovaná koeficient pro  $n$  počet měření. Ke stanovení meze stanovitelnosti LOQ a meze detekce LOD je potřeba odchylky slepého vzorku  $s_s$  a lineární rovnice regrese

$$y = kx + q \quad (3)$$

Směrodatná odchylka slepého vzorku  $s_s$  je zjištěna z naměřených alespoň deseti hodnot, které byly získány měřením bez vzorku. Hodnoty byly měřeny po časovém intervalu ve výši 10 s. Pro výpočet směrodatné odchylky slepého vzorku platí

$$s_s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (4)$$

, kde  $n$  je počet měření,  $\bar{x}$  je aritmetický průměr naměřených hodnot a  $x_i$  je  $i$ -tá naměřená hodnota. Pro zjištění meze detekce LOD je potřeba vyjít z rovnice

$$LOD = y_s + 3s_s \quad (5)$$

, ze které je dosazen  $3s_s$  do rovnice 3 za  $y$  a LOD je rovné  $x$ . Vyjde výraz

$$LOD = \frac{3 \cdot s_s - q}{k} \quad (6)$$

Ten samý postup je využíván pro zjištění LOQ, která vychází z rovnice

$$LOQ = \frac{10 \cdot s_s - q}{k} \quad (7)$$

Pro zjištění opakovatelnosti je zapotřebí získat hodnoty ze série měření za stálých podmínek. Zpočátku je potřeba zjistit směrodatnou odchylku naměřených hodnot z rovnice

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (8)$$

, kde  $n$  je počet měření,  $x_i$  je  $i$ -tá měřená hodnota a  $\bar{x}$  je aritmetický průměr naměřených hodnot. A ze známé hodnoty  $s$  vypočteme relativní směrodatnou odchylku  $s_r$  ze vztahu

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (9)$$

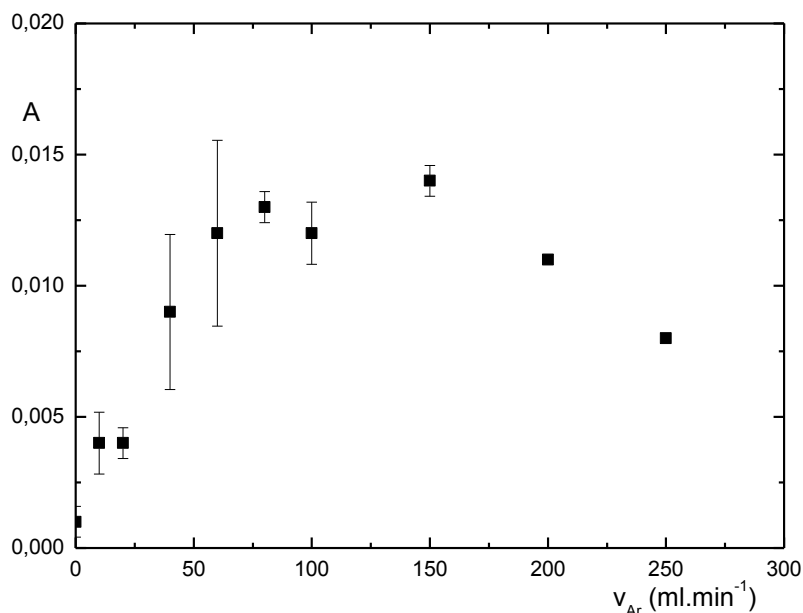
## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Elektrolytická cela s Pb katodou

Cílem této části bylo zjistit optimální hodnoty experimentálních parametrů, při kterých absorpční signály vykazovaly nejvyšší hodnoty. Byly zjištěny optimální hodnoty pro průtok nosného plynu, kterým byl argon. Dalšími aspekty byl generační proud, průtoková rychlost elektrolytů a koncentrace katolytu, kterým byla HCl.

#### 4.1.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu byla prvním kritériem pro celkovou optimalizaci této elektrolytické cely. Při měření byly ostatní parametry konstantní a byl měněn pouze průtok nosného plynu. Jak je patrné z obr. 4.1, nejvyšší odezva byla naměřena při průtoku  $150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Při dalším zvyšování průtokové rychlosti odezva klesala. Měření bylo prováděno za následujících podmínek: hodnota elektrického proudu  $1,5 \text{ A}$ , rychlost průtoku elektrolytů  $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , koncentrace roztoku zlata  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a koncentrace elektrolytů  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .

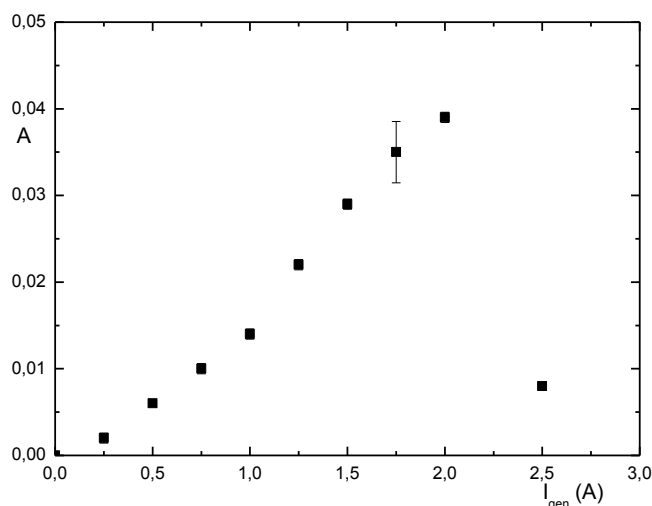


**Obr. 4.1:** Závislost absorbance na velikosti průtoku argonu jako nosného plynu  
( $I_{gen} = 1,5 \text{ A}$ ;  $v_{ele} = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $c_{Au} = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $c_{ele} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )

Jak z grafické závislosti (4.1) vyplývá, tak absorbance nabývala nejvyšších hodnot při průtoku  $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Z počátku měření hnací síla plynu nestačila na včasný transport produktů z elektrolytické cely a v separátoru fází nedošlo k unášení produktů do atomizátoru, kde nedošlo k dostatečné atomizaci. Se zvyšujícím se průtokem se zvýšila účinnost atomizace až do hodnot kolem  $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Při následném zvyšování průtoku docházelo k velmi rychlému průchodu nosného plynu celou, kde nedocházelo k dostatečné elektrolyze a následné produkty byly unášeny argonem přes separátor a atomizátor, kde nedošlo k optimální atomizaci vzorku. Proto začaly hodnoty absorbance klesat.

#### 4.1.2 Optimalizace generačního proudu

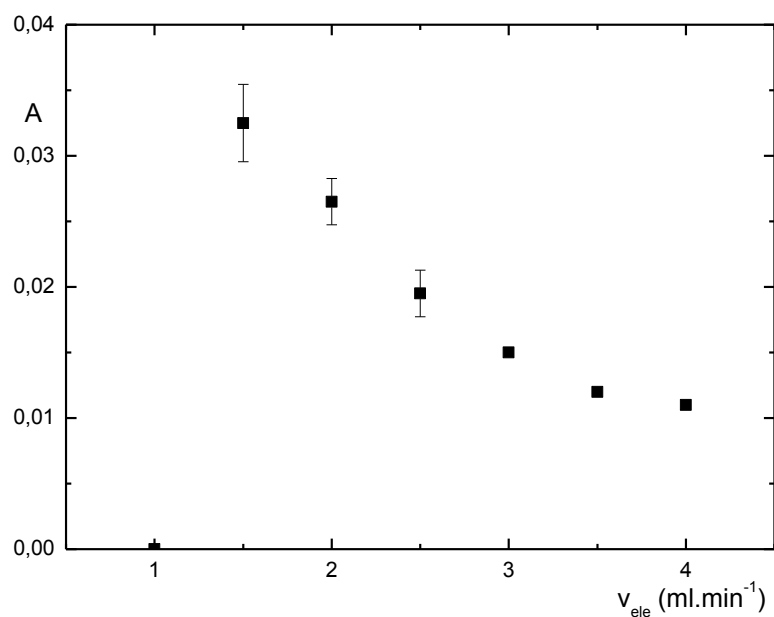
Při zjišťování optimální hodnoty generačního proudu byly využity předchozí měření, čili průtok nosného plynu byl nastaven na hodnotu  $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . Během měření byly měněny hodnoty elektrického proudu v intervalu 0,25 A. Změna elektrického proudu způsobovala změnu vkládaného napětí, které se lineárně měnilo v závislosti na elektrickém proudu. Hodnoty absorbance byly odečítány za následujících podmínek: rychlost průtoku nosného plynu  $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , rychlost průtoku elektrolytů  $2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , koncentrace roztoku zlata  $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a koncentrace elektrolytů  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



**Obr. 4.2:** Závislost absorbance na hodnotě elektrického generačního proudu  
 ( $v_{Ar} = 150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $v_{ele} = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $c_{Au} = 100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $c_{ele} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

### 4.1.3 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytů

Další faktorem ovlivňujícím dosaženou citlivost metody je průtoková rychlost elektrolytů. Katolytem byl roztok 1M HCl a analytem 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. V průběhu měření se měnily průtokové rychlosti v rozmezí 1,0 až 4,0 ml.min<sup>-1</sup>. Ostatní faktory byly nastaveny z předešlých měření. Měření probíhalo za následujících podmínek: rychlost průtoku nosného plynu 150 ml.min<sup>-1</sup>, hodnota elektrického proudu 1,5 A, koncentrace roztoku zlata 100 mg.l<sup>-1</sup> a koncentrace elektrolytů 1,0 mol.l<sup>-1</sup>.



**Obr. 4.3:** Závislost absorbance na průtoku elektrolytů

( $v_{Ar} = 150 \text{ ml. min}^{-1}$ ;  $I_{gen} = 1,5 \text{ A}$ ;  $c_{Au} = 100 \text{ mg.l}^{-1}$ ;  $c_{ele} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ )

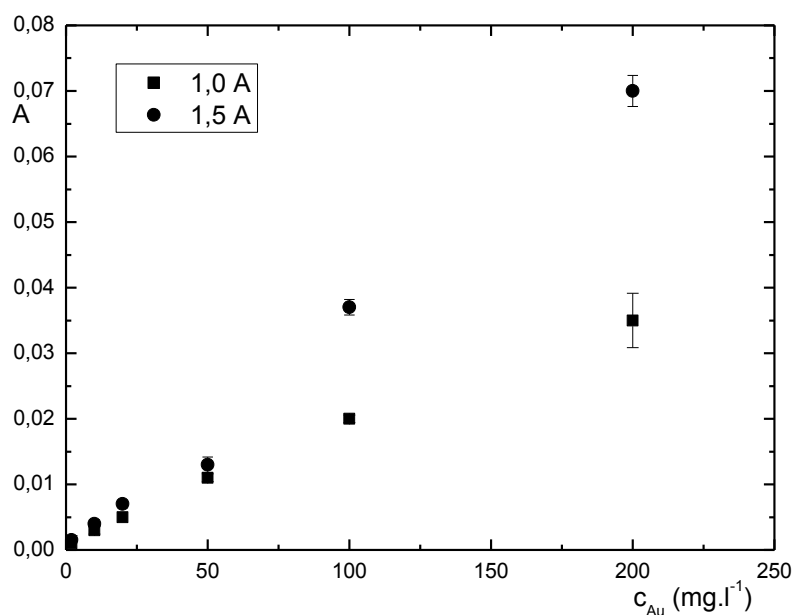
Při hodnotách menších než 1,0 ml.min<sup>-1</sup> docházelo k velmi pomalému přísunu analytu do elektrolytické cely a tudíž byl následný signál téměř nulový. Při hodnotě 1,5 ml.min<sup>-1</sup> došlo k významnému zvýšení absorbance. Podle dosažených hodnot signálu se tato hodnota průtokové rychlosti jeví jako optimální, ale získaný signál byl velmi nestabilní (jak v čase, tak i při opakovaných měřeních) a výsledné křivky byly značně volatilní. Při vyšších hodnotách průtoku došlo k poklesu odezvy, ale při hodnotě 2,0 ml.min<sup>-1</sup> byl záznam nejstálější a vykazoval ještě vysoké hodnoty. Při dalším zvyšování průtokové rychlosti elektrolytů docházelo k poklesu absorbance, protože elektrolyty

protekly elektrolytickou celou, aniž by se stačily zúčastnit elektrolýzy, a tudíž velká část analytu nebyla v kontaktu s povrchem elektrody

#### 4.1.4 Základní charakteristiky stanovení

##### Kalibrační křivka

Za výše uvedených optimálních pracovních parametrů byla provedena kalibrační závislost a zjištěny základní charakteristiky stanovení zlata. Jak je z grafu (Obr. 4.4) patrné, tak při vyšším generačním proudu je citlivost stanovení. Při vyšších hodnotách generačního proudu se ale použité materiály opotřebovávají rychleji kvůli vyššímu napětí. Experiment probíhal za podmínek rychlost průtoku nosného plynu  $150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , hodnota elektrického proudu 1,0/1,5 A, rychlost průtoku elektrolytů  $2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a koncentrace elektrolytů  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



**Obr. 4.4:** Závislost absorbance na koncentraci zlata při různých hodnotách generačního proudu

$$(v_{Ar} = 150 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}; I_{gen} = 1,0 \text{ A} / 1,5 \text{ A}; v_{ele} = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}; c_{ele} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1})$$

**Tab. 4.1:** Přehled dosažené citlivosti, LOD, LOQ, korelačního koef. a opakovatelnosti

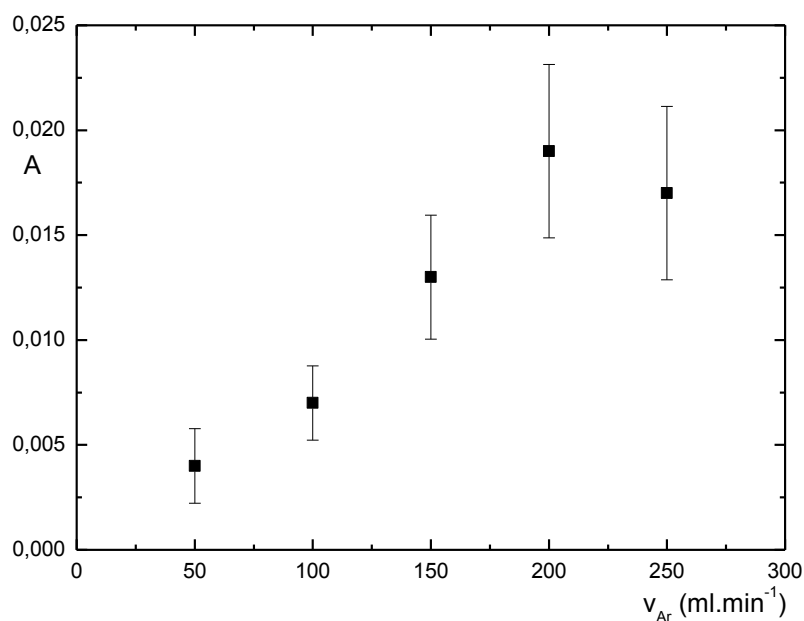
Charakteristika	Pb katoda
Citlivost ( $\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$4\cdot 10^{-4}$
LOD ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	4,00
LOQ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	13,33
Korelační koeficient	0,9965
Opakovatelnost (%)	5,26%
Lineární rozsah do ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	200

Hodnoty LOD a LOQ byly zjištěny ze směrodatné odchylky slepého vzorku, kterému předcházelo vynesení kalibrační závislosti pro olověnou katodu. Citlivost byla vyčtena ze směrnice přímky závislosti 4.4 pro vyšší hodnotu generačního proudu.

Základní charakteristiky stanovení zlata pomocí této cely (tab. 4.1) byly vyhodnoceny pro kalibrační závislost, která byla proměřena s elektrickým proudem 1,5 A. Citlivost stanovení při použití olověné katody je nejnižší ze všech vyzkoušených materiálů. Mez detekce se pohybuje kolem  $4,0 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ . LOQ je přibližně o deset jednotek vyšší. Stabilita signálu není výrazně dobrá, jelikož opakovatelnost je 5,26 %, ale po srovnání s proměřenými katodami je nejlepší.

#### 4.1.5 Rozšíření katodového prostoru

Vzhledem k tomu, že při vyšších hodnotách průtokové rychlosti nosného plynu nebo generačního proudu docházelo vlivem velkého množství plynných látek v prostoru mezi elektrodami k přerušování vodivého spojení a tím i k přerušování celé elektrolýzy během měření, bylo v dalším kroku přistoupeno k rozšíření objemu katodového prostoru a sledování vlivu tohoto rozšíření při optimalizaci průtokové rychlosti nosného plynu. Měření probíhalo za následujících podmínek: hodnota elektrického proudu 1,5 A, rychlost průtoku elektrolytů  $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , koncentrace roztoku zlata  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a koncentrace elektrolytů  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .



**Obr. 4.5:** Závislost absorbance na průtoku nosného plynu Ar  
 ( $I_{gen} = 1,5 \text{ A}$ ;  $v_{ele} = 2,0 \text{ ml. min}^{-1}$ ,  $c_{Au} = 100 \text{ mg.l}^{-1}$ ;  $c_{ele} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ )

Při nižších hodnotách byl signál nestálý a elektrické napětí vykazovalo nižší hodnoty. Optimální odezvy byly vykazovány při hodnotách mezi 150 až 200 ml.min<sup>-1</sup>. Hodnota 200 ml.min<sup>-1</sup> byla shledána jako vhodnou pro měření, protože napětí se stále drželo pod 10 V a hodnoty signálu byly nejvyšší.

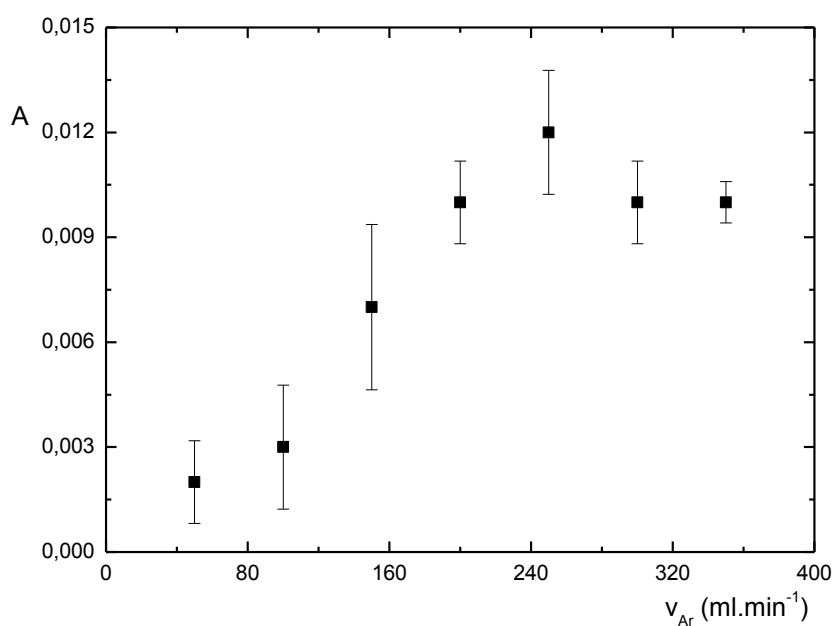
Po srovnání naměřených hodnot s hodnotami z experimentu 4.1.1 je doloženo, že sice byly detekovány vyšší hodnoty absorbance, a bylo možné dosáhnout vyšších průtokových rychlostí nosného plynu, ale signál byl v tomto uspořádání značně nestálý. Proto pro další experimenty byla použita elektrolytická cela s původními rozměry elektrodoových prostor.

## 4.2 Elektrolytická cela s Pt katodou

Zjištění optimálních hodnot experimentálních parametrů bylo cílem této kapitoly. Proměřenými parametry byla průtoková rychlost nosného plynu, hodnota elektrického proudu, průtoková rychlost elektrolytů, koncentrace elektrolytů a kalibrační závislost za optimálních podmínek.

### 4.2.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

První kritérium, které bylo potřeba proměřit, byl průtok nosného plynu, kterým byl argon. Většina hodnot ostatních parametrů byla použita z předchozích měření. Měření bylo prováděno při hodnotě elektrického proudu 1,0 A, rychlosti průtoku elektrolytů  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , koncentrace roztoku zlata  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a koncentrace elektrolytů  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .



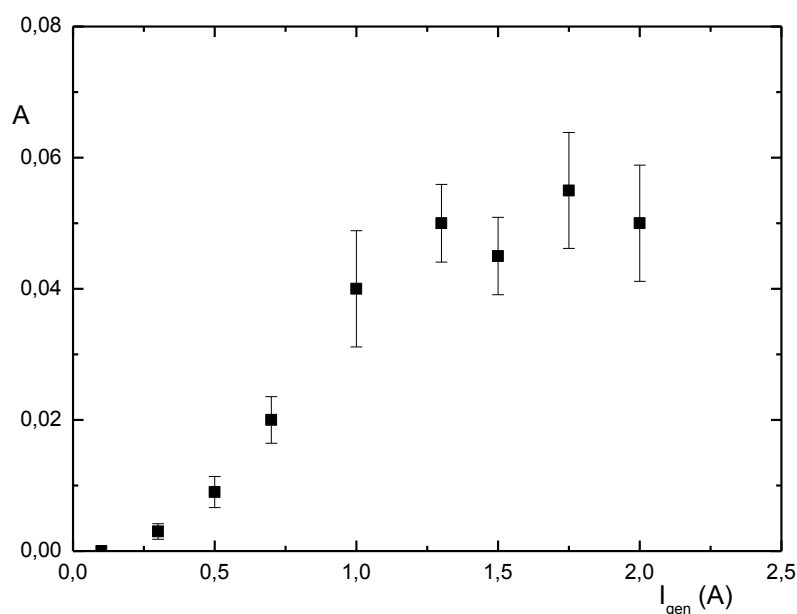
**Obr. 4.6:** Závislost absorbance na průtoku nosného plynu, kterým byl Ar  
( $I_{\text{gen}} = 1,0 \text{ A}$ ;  $v_{\text{ele}} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $c_{\text{Au}} = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $c_{\text{ele}} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )

Při malých hodnotách byl signál neprůkazný a nestálý. Jako optimální se prokázala hodnota  $250 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Tato hodnota vykazovala vysokou odezvu. Při této

hodnotě bylo pozorováno i celkově nízké elektrické napětí. Průběh signálu byl výrazně stabilnější.

#### 4.2.2 Optimalizace generačního proudu

V rámci optimalizace bylo dále nutné zjistit optimální hodnoty procházejícího generačního elektrického proudu. Hodnota absorbance byla proměřena za následujících podmínek, které vychází z předešlých měření. Měření probíhalo za následujících podmínek: rychlost průtoku nosného plynu  $250 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , rychlost průtoku elektrolytů  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , koncentrace roztoku zlata  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a koncentrace elektrolytů  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .



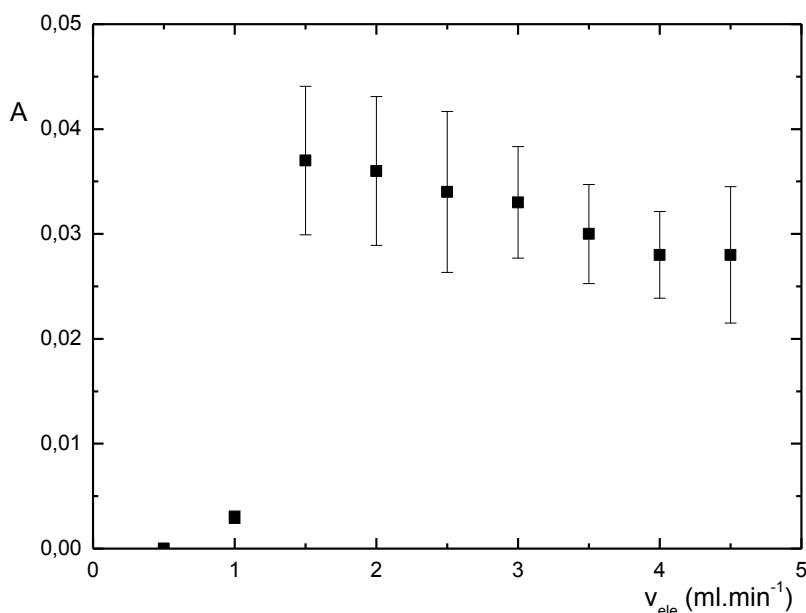
**Obr. 4.7:** Závislost absorbance na velikosti elektrického generačního proudu  
( $v_{Ar} = 250 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $v_{ele} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $c_{Au} = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $c_{ele} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )

Po proměření škály hodnot elektrického proudu je patrné, že optimální hodnota proudu je 1,3 A. Nižší hodnoty proudu sice nezvyšují generační napětí, ale mají malou odezvu. Při vyšších hodnotách než 1,3 A docházelo ke strmým nárůstům napětí, který je nežádoucí. Při takto vysokých hodnotách docházelo k poškození některých komponent v cele. Takže, i když při proudech vyšších než 1,3 A byly vykazovány vyšší

signály, hodnota 1,3 A je vhodná pro další měření, protože nebylo napětí tak vysoké a signál byl dostatečně stabilní.

### 4.2.3 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytů

Optimální průtok elektrolytů, kde katolytem byla kyselina chlorovodíková a anolytem kyselina sírová, se zjistil proměřením několika hodnot průtoků, těchto elektrolytů. Podmínky měření vycházejí z předešlých měření, koncentrace obou elektrolytů činila: rychlost průtoku nosného plynu  $250 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , hodnota elektrického proudu 1,3 A, koncentrace zlata  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a koncentrace elektrolytů  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .



**Obr. 4.8:** Závislost absorbance na průtoku elektrolytů

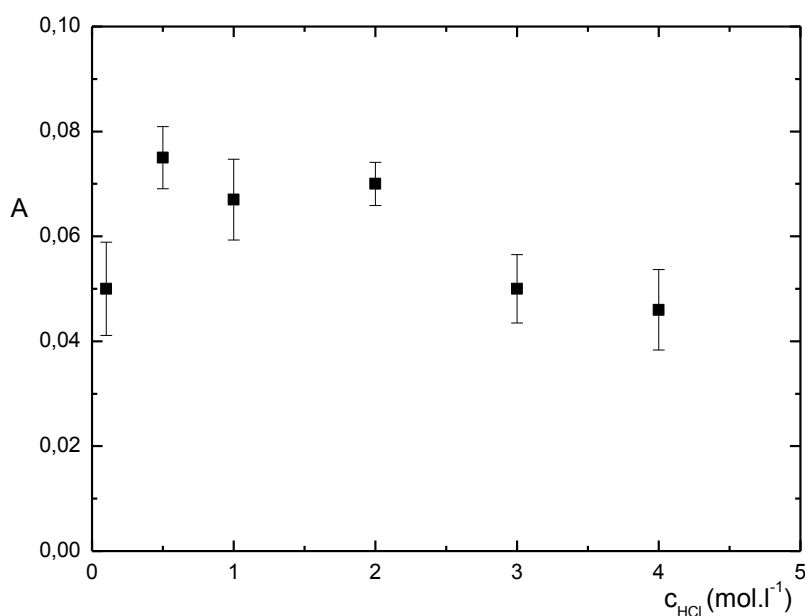
( $v_{Ar} = 250 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $I_{gen} = 1,3 \text{ A}$ ;  $c_{Au} = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $c_{ele} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )

Hodnoty absorbance pro průtokové rychlosti nižší než  $1,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  vykazovaly, obdobně jako v případě předchozí elektrolytické cely, signály blízké nule. Jejich hodnoty se pohybovaly kolem 0,002-0,004 jednotek absorbance. Při hodnotách vyšších než  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  docházelo k velice nestálému průběhu měření, a tak nebylo možné s větší přesností odečíst odezvu. Z hodnot mezi  $1,0$  až  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  byly nejlepší

výsledky dosaženy při průtoku  $1,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , kde byla nejvyšší odezva přístroje, nejstálější průběh časové závislosti signálu a stále nízké hodnoty elektrického napětí.

#### 4.2.4 Optimalizace koncentrace HCl jako katolytu

Dalším optimalizovaným parametrem, který nebyl testován u předchozí elektrolytické cely, byla koncentrace kyseliny chlorovodíkové jakožto katolytu. Podmínky měření byly následující: rychlost průtoku nosného plynu  $250 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , hodnota elektrického proudu  $1,3 \text{ A}$ , rychlost průtoku elektrolytů  $1,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , koncentrace roztoku zlata  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a koncentrace anolytu  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .



**Obr. 4.9:** Závislost absorbance na koncentraci HCl jako katolytu

( $v_{Ar} = 250 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $I_{gen} = 1,3 \text{ A}$ ;  $v_{ele} = 1,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $c_{Au} = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $c_{anolyt} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )

Záznamy výsledků měření u koncentrací vyšších než  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  neprobíhaly ustáleně, a tak bylo složité odečíst hodnoty pro analýzu. Signál pro koncentraci  $0,1 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$  byl sice stabilní, ale jeho hodnota nebyla tak vysoká, jak bychom si představovali. Optimální hodnotou je tedy ukázala koncentrace  $0,5 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , při které byl dosažen nejvyšší signál. Vzhledem k tomu, že v porovnání s koncentrací  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$

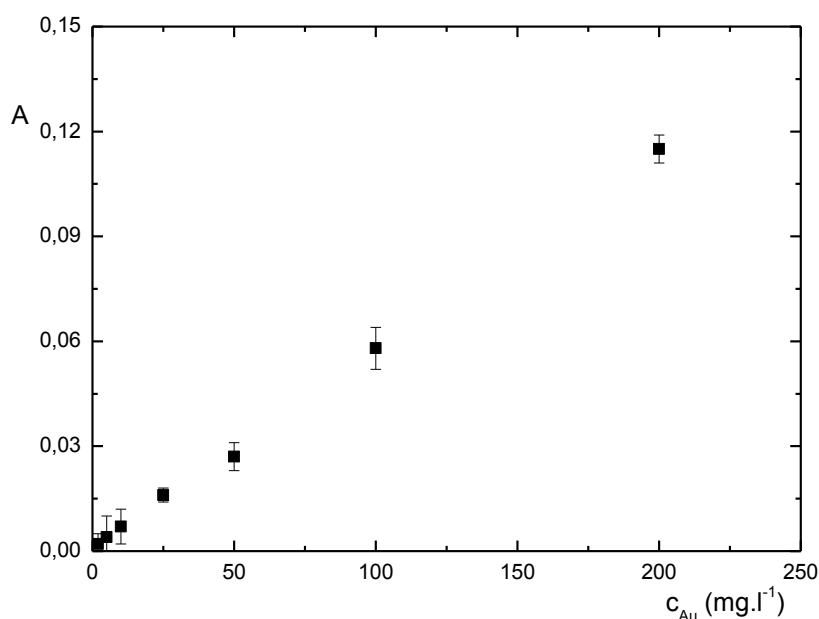
nebylo dotaženo podstatného zvýšení signálu, zpětná optimalizace koncentrace katolytu (HCl) v případě předchozí elektrolytické cely (s Pb katodou) nebyla provedena.

#### 4.2.5 Základní charakteristiky stanovení

Obdobně jako u předchozí elektrolytické cely i zde byla provedena kalibrace a získány základní charakteristiky stanovení zlata.

##### Kalibrační křivka

Kalibrační křivka byla proměřena pro roztoky zlata o rozsahu koncentrací (2,0 – 200  $\text{mg.l}^{-1}$ ). Měření bylo provedeno za průtoku nosného plynu  $250 \text{ ml.min}^{-1}$ , hodnota vkládaného proudu 1,3 A, kde napětí se pohybovalo kolem hodnoty 8 V. Průtok elektrolytů o koncentraci  $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$  byl  $1,5 \text{ ml.min}^{-1}$ .



**Obr. 4.10:** Závislost absorbance na koncentraci zlata při různých hodnotách generačního proudu

( $v_{\text{Ar}} = 250 \text{ ml. min}^{-1}$ ;  $I_{\text{gen}} = 1,3 \text{ A}$ ;  $v_{\text{ele}} = 1,5 \text{ ml. min}^{-1}$ ;  $c_{\text{ele}} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ )

**Tab. 4.2:** Přehled dosažené citlivosti, LOD, LOQ, korelačního koef. a opakovatelnosti

<b>Charakteristika</b>	<b>Pt katoda</b>
Citlivost ( $\text{l}\cdot\text{mg}^{-1}$ )	$6\cdot 10^{-4}$
LOD ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	1,33
LOQ ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	7,55
Korelační koeficient	0,9984
Opakovatelnost (%)	7,56%
Lineární rozsah do ( $\text{mg}\cdot\text{l}^{-1}$ )	200

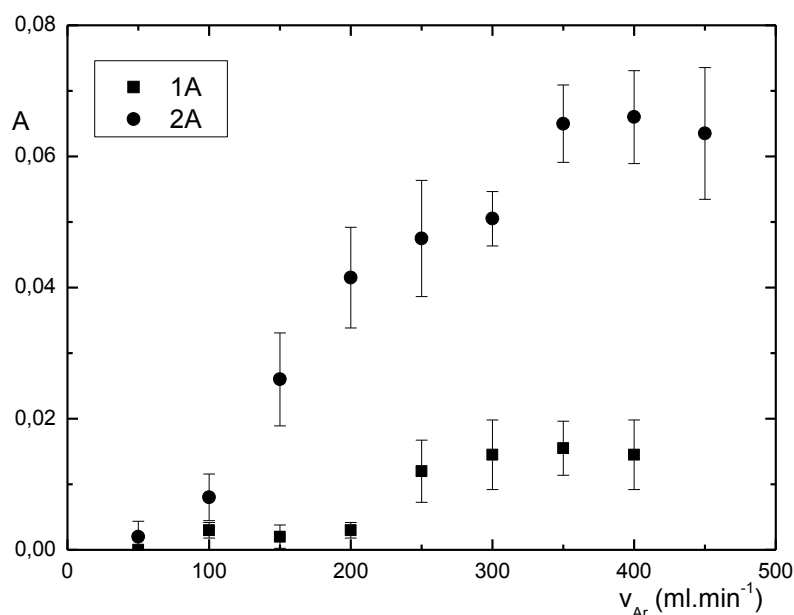
Jak je z výsledku opakovatelnosti patrné, tak odečítání hodnot bylo horší než v případě předchozí elektrolytické cely. Hodnota opakovatelnosti je přibližně 8%. Hodnota LOD uvádí, že bylo možné detekovat pouze setinovou koncentraci zlata oproti koncentraci použité k optimalizaci.

### 4.3 Elektrolytická ceta s Cu katodou

Cílem této kapitoly bylo, jako v předchozích kapitolách, zjistit optimální hodnoty experimentálních parametrů. Dalším materiálem, kterým byla tvořena katoda, je měď. Pro tuto elektrolytickou celu byly zjištěny obvyklé experimentální parametry a navíc byla proměřena optimální teplota atomizátoru.

#### 4.3.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

První optimalizací pro tuto elektrodu bylo zjištění optimálního průtoku nosného plynu. Měření bylo prováděno pro dvě hodnoty elektrického generačního proudu (1 a 2 A). Měření pro obě hodnoty elektrického proudu bylo provedeno kvůli tomu, zda vyšší proud ovlivní hodnotu absorbance. Graf 4.11 potvrzuje, že hodnoty jsou v maximu přibližně 3krát vyšší, ale při dalším měřeních byl použit elektrický proud o hodnotě 1,5 A a to především kvůli vloženému napětí. Experiment probíhal za následujících podmínek: hodnota elektrického proudu 1,0/1,5 A, rychlost průtoku elektrolytů  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , koncentrace roztoku zlata  $100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$  a koncentrace elektrolytů  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .



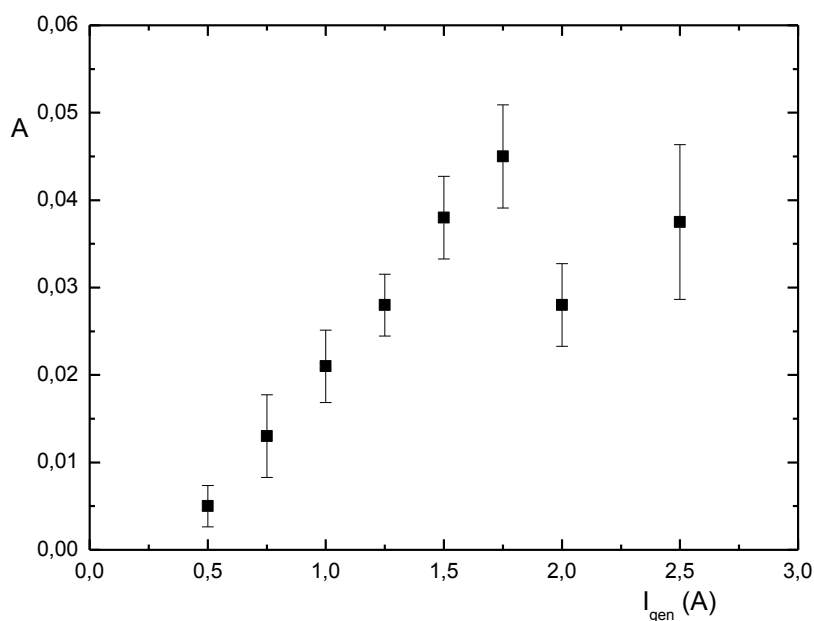
**Obr. 4.11:** Závislost absorbance na průtoku nosného plynu Ar

( $I_{gen} = 1,0/1,5$  A;  $v_{ele} = 2,5$  ml. min<sup>-1</sup>  $c_{Au} = 100$  mg.l<sup>-1</sup>;  $c_{ele} = 1,0$  mol.l<sup>-1</sup>)

Jak je z grafu patrné, tak při nižších hodnotách průtoku argonu, jako nosného plynu, byl signál minimální. Při hodnotě kolem 150 ml.min<sup>-1</sup> odezva spektrometru začala narůstat a dosáhla vrcholu kolem 350 ml.min<sup>-1</sup>. Signály pro hodnoty kolem 400 ml.min<sup>-1</sup> vykazovaly přibližně stejné hodnoty jako při 350 ml.min<sup>-1</sup>, ale signál byl mnohem více volatilní a špatně se odečítal, proto pro další měření je využit průtok 350 ml.min<sup>-1</sup>. Při dalším zvyšování průtoku docházelo k nedostatečné elektrolýze a tudíž začal signál klesat.

#### 4.3.2 Optimalizace generačního proudu

Následujícím faktorem bylo zjištění optimální velikost vkládaného elektrického generačního proudu. Měření bylo provedeno za při rychlosti průtoku nosného plynu 350 ml.min<sup>-1</sup>, rychlost průtoku elektrolytů 2,0 ml.min<sup>-1</sup>, koncentrace roztoku zlata 100 mg.l<sup>-1</sup> a koncentrace elektrolytů 1,0 mol.l<sup>-1</sup>.

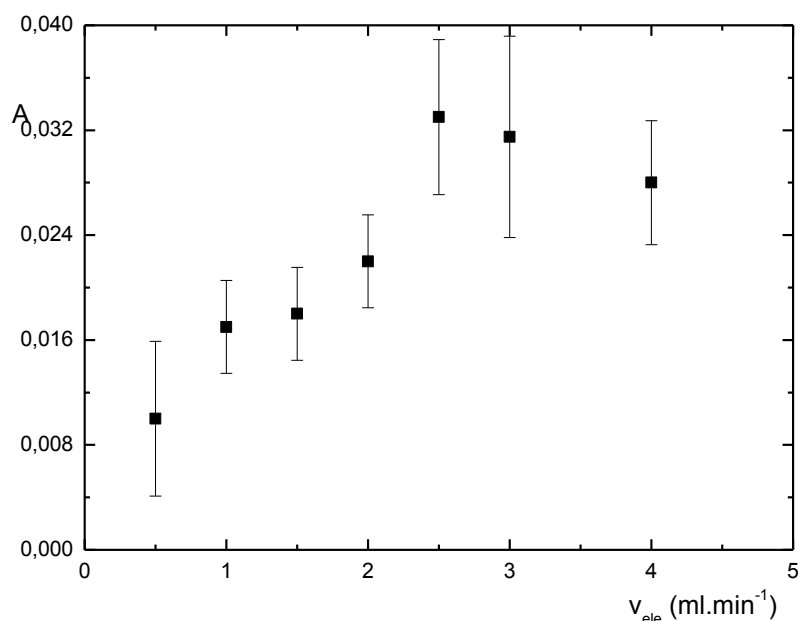


**Obr. 4.12:** Závislost absorbance na velikosti elektrického generačního proudu  
 ( $v_{Ar} = 350 \text{ ml. min}^{-1}$ ;  $v_{ele} = 2,0 \text{ ml. min}^{-1}$ ;  $c_{Au} = 100 \text{ mg.l}^{-1}$ ;  $c_{ele} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ )

Grafické zobrazení znázorňuje prakticky lineární závislost vyjma posledních dvou bodů. Při nižších hodnotách byla volatilita signálu velká a hodnoty se špatně odečítaly. Při navyšování proudu zároveň docházelo k navyšování napětí. Tento jev byl viditelný až do hodnoty 2,0 A. Při dalším zvýšení proudu došlo k dramatickému poklesu odezvy a zároveň k nárůstu vkládaného napětí, které dosahovalo limitní hodnoty 30 V. Signál pro 2,5 A byl jen velmi těžko změřitelný.

#### 4.3.3 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytů

Optimální průtok elektrolytů byl dalším faktorem, který byl potřeba změřit pro tuto elektrolytickou celu. Jako katolyt byla využita kyselina chlorovodíková o koncentraci  $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ . V této kyselině byl ředěn i zásobní roztok zlata o konečné koncentraci 100 ppm. Kyselina sírová o koncentraci  $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$  byla využita jako anolyt. Měření probíhalo za následujících podmínek: rychlost průtoku nosného plynu  $350 \text{ ml.min}^{-1}$ , hodnota elektrického proudu 1,5 A, koncentrace roztoku zlata  $100 \text{ mg.l}^{-1}$ .



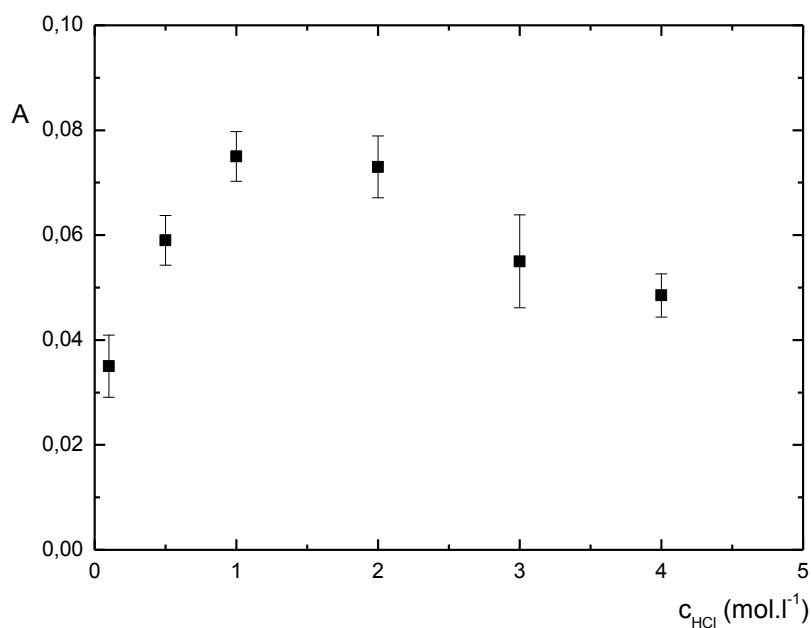
**Obr. 4.13:** Závislost absorbance na průtoku elektrolytů

( $v_{Ar} = 350 \text{ ml. min}^{-1}$ ;  $I_{gen} = 1,5 \text{ A}$ ;  $c_{Au} = 100 \text{ mg.l}^{-1}$ ;  $c_{ele} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ )

Na počátku měření kolem nastavené hodnoty průtoku elektrolytů (HCl a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 0,5 ml.min<sup>-1</sup> byl signál nízký kolem hodnot 0,01. Při zvyšování průtoku elektrolytů docházelo i ke zvyšování hodnoty absorbance. Maximum nastalo při průtoku 2,5 ml.min<sup>-1</sup>, kde byl signál dostatečně stabilní, aby se mohl využít v dalších měřeních. Při další zvyšování průtoku docházelo ke snížení odezvy přístroje. Ke snížení signálu došlo kvůli tomu, že elektrolyty protekly celou, aniž by se veškerý objem elektrolytů zúčastnil elektrolýzy a tudíž výtěžek přeměny analytu byl nižší.

#### 4.3.4 Optimalizace koncentrace katolytu

Optimální koncentrace katolytu, kterým byla kyselina chlorovodíková o různých koncentracích, byla předmětem další optimalizace. Při měření byly použity hodnoty z předchozích optimalizací. Měření bylo provedeno za následujících podmínek: rychlost průtoku nosného plynu 350 ml.min<sup>-1</sup>, hodnota elektrického proudu 1,5 A, rychlost průtoku elektrolytů 2,0 ml.min<sup>-1</sup>, koncentrace roztoku zlata 100 mg.l<sup>-1</sup> a koncentrace analytu 1,0 mol.l<sup>-1</sup>.



**Obr. 4.14:** Závislost absorbance na koncentraci HCl jako katolytu

( $v_{Ar} = 350 \text{ ml. min}^{-1}$ ;  $I_{gen} = 1,5 \text{ A}$ ;  $v_{ele} = 2,0 \text{ ml. min}^{-1}$   $c_{Au} = 100 \text{ mg.l}^{-1}$ ;  $c_{anolyt} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ )

Při měření byla využita škála koncentrací kyseliny chlorovodíkové v rozmezí 0,1 až 4,0 mol.l<sup>-1</sup>. Při koncentraci 0,1 a 0,5 mol.l<sup>-1</sup> byl signál nestálý a nízký. Maxima dosáhl při koncentracích 1,0 a 2,0 mol.l<sup>-1</sup>. Při koncentraci 1,0 mol.l<sup>-1</sup> byl signál stabilnější a výraznější, než u hodnoty 2,0 mol.l<sup>-1</sup>. Při využití roztoků s vyšší koncentrací docházelo k poklesu signálu a zároveň k větší volatilitě.

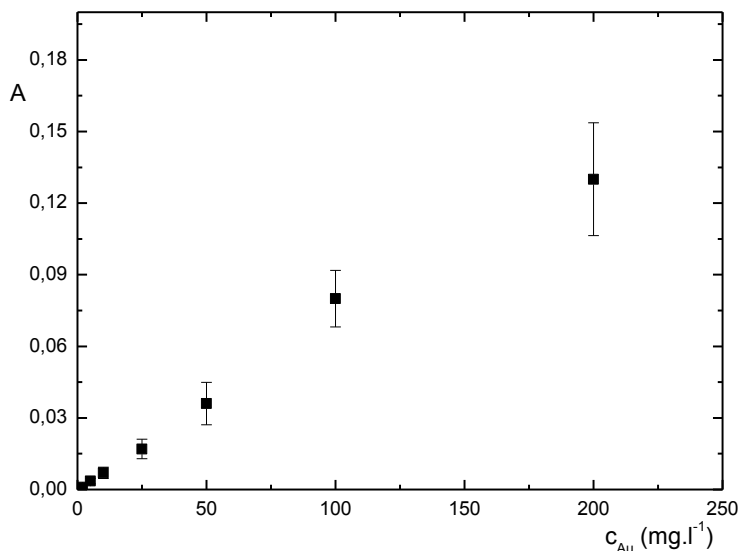
#### 4.3.5 Základní charakteristiky stanovení

##### Kalibrační křivka

Po zjištění optimálních experimentálních hodnot byla změřena a vynesena kalibrační závislost a zjištěny základní charakteristiky stanovení zlata pro tuto elektrolytickou celu.

Byly proměřeny koncentrace v rozmezí 2,0 až 200 mg.l<sup>-1</sup>. Byly využity výsledky předešlých měření. Hodnoty signálu absorbance byly odečítány při průtoku

nosného plynu  $350 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , hodnota elektrického proudu  $1,5 \text{ A}$ , rychlost průtoku elektrolytů  $2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , koncentrace roztoku zlata  $100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  a koncentrace elektrolytů  $1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ .



**Obr. 4.15:** Kalibrační závislost absorbance na koncentraci zlata

( $v_{Ar} = 350 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $I_{gen} = 1,5 \text{ A}$ ;  $v_{ele} = 2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $c_{Au} = 100 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ ;  $c_{ele} = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ )

**Tab. 4.3:** Přehled dosažené citlivosti, LOD, LOQ, korelačního koef. a opakovatelnosti

Charakteristika	Cu katoda
Citlivost ( $\text{l} \cdot \text{mg}^{-1}$ )	$7 \cdot 10^{-4}$
LOD ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )	2,28
LOQ ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )	7,62
Korelační koeficient	0,9939
Opakovatelnost (%)	9,00%
Lineární rozsah do ( $\text{mg} \cdot \text{l}^{-1}$ )	200

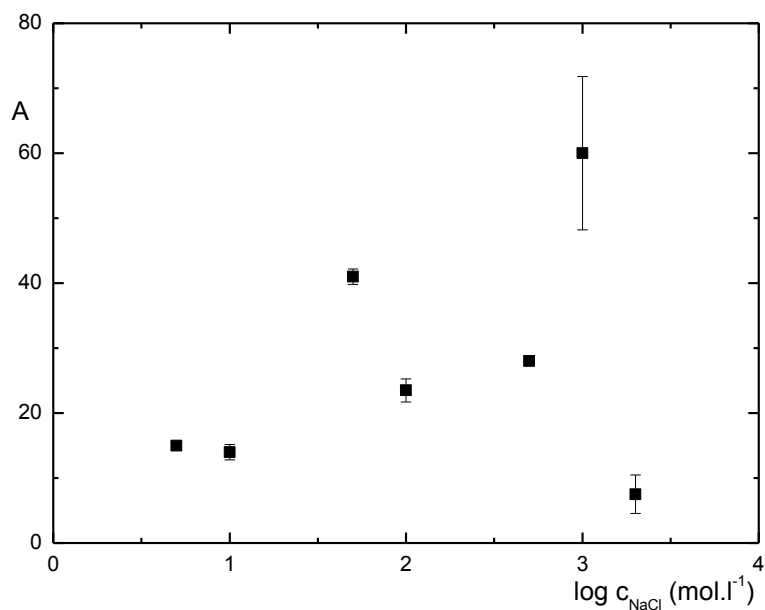
Jak je z hodnot základních charakteristik (tab. 4.3) patrné, hodnota LOD leží mezi hodnotami LOD pro obě předešlé elektrolytické cely. Mez stanovitelnosti se pohybuje kolem hodnoty  $7,5 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$ . Citlivost se snížila např. oproti cele s platinovou katodou. I chyba ve formě opakovatelnosti je nepatrně vyšší a nejvyšší ze všech katodových materiálů vůbec.

## 4.4 Dodatečná měření

Kromě výše uvedených běžných optimalizačních experimentů a kalibračních měření byly dále provedena některá specifická měření. Mezi ně byla např. studie vlivu jiného katolytu (NaCl) a jeho koncentrace na dosaženou citlivost.

### 4.4.1 Optimalizace koncentrace NaCl jako katolytu

V této části práce byl jako katolyt použit roztok NaCl a byla sledována jeho koncentrace, v souvislosti s dosaženým signálem. Měření probíhalo za podmínek, kdy průtoková rychlost byla  $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  i pro jakou katodu. Proměřované hodnoty koncentrací byly 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,5; 1 a  $2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ .



**Obr. 4.16:** Závislost absorbance na koncentraci NaCl jako katolytu

( $v_{Ar} = 150 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ;  $I_{gen} = 0,5 \text{ A}$ ;  $v_{ele} = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$   $c_{Au} = 100 \text{ mg}\cdot\text{l}^{-1}$ ;  $c_{anolyt} = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ )

Při nižších koncentracích NaCl docházelo k malým odezvám a navíc k růstu elektrického napětí, které neprospívalo elektrolytické cele. Odezvou se nejlépe jevila koncentrace NaCl okolo  $1,0 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ , ale signál byl nestabilní. Nejlepší koncentrací pro

měření dalších experimentů je hodnota  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ , kde byl signál ustálený, nevykazoval vysoké generační napětí a hodnota absorbance byla oproti ostatní vysoká.

Vzhledem k tomu, že při všech studovaných koncentracích NaCl bylo dosaženo pro roztok zlata o koncentraci  $100 \text{ mg.l}^{-1}$  celkově nižších signálů, než v případě, kdy byla katolytem HCl, nebyl již dále tento elektrolyt používán.

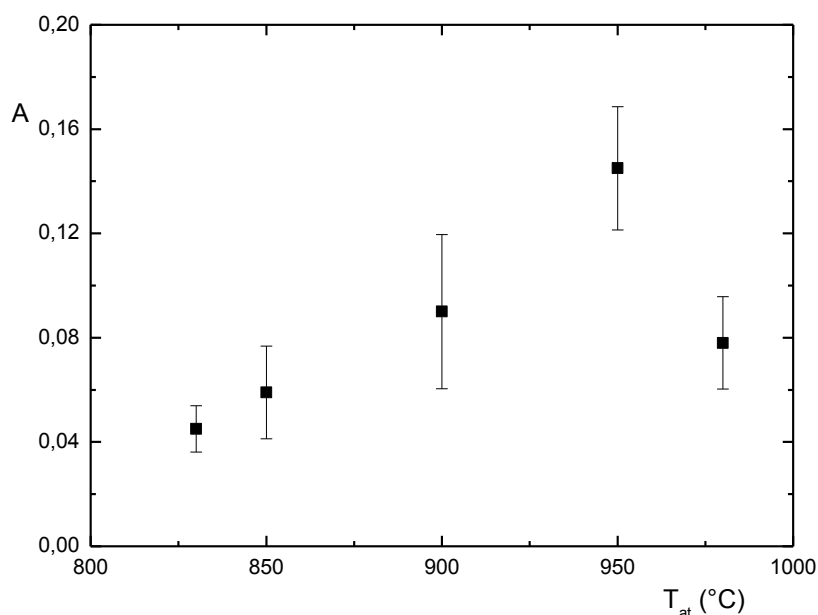
#### **4.4.2 Optimalizace anolytu a jeho koncentrace**

V tomto experiment byly porovnány dva elektrolyty a byl studován vliv jejich koncentrace na získanou hodnotu signálu. Předpokladem bylo, že jejich koncentrace neovlivňuje signál. Jako katolyt byl pro zajímavost ještě použit  $0,05\text{M}$  NaCl. Do této doby byla použita  $1\text{M}$  kyselina sírová jako anolyt. Jako další anolyt byl použit roztok NaCl o různých koncentracích. Měření bylo provedeno za podmínek: průtoková rychlost nosného plynu  $150 \text{ ml.min}^{-1}$ , hodnota elektrického proudu  $1,5 \text{ A}$ , rychlost průtoku elektrolytů  $2,0 \text{ ml.min}^{-1}$ , koncentrace zlata  $100 \text{ mg.l}^{-1}$  a koncentrace katolytu  $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ .

Výsledky měření potvrdily předpoklad, že koncentrace anolytu významným způsobem neovlivňuje dosažený signál. Nepatrné odchylky získaných hodnot byly dány změnou koncentrace vodivých iontů. Experiment byl proveden se stejnými výsledky s katolytem HCl.

#### **4.4.3 Optimalizace teploty atomizátoru**

Novým optimalizovaným parametrem pro měření byla teplota atomizátoru. Atomizátor byl vyhříván na teploty  $830 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $850 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $900 \text{ }^\circ\text{C}$ ;  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $980 \text{ }^\circ\text{C}$ . Toto měření bylo provedeno spíše pro kontrolu, zda nejvyššího signálu dosahuje právě při  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Podmínky měření vycházely z optimalizací již provedených. Měření bylo provedeno s elektrolytickou celou, která obsahovala měděnou katodu. Experiment byl proveden za podmínek: rychlost průtoku nosného plynu  $350 \text{ ml.min}^{-1}$ , hodnota elektrického proudu  $1,5 \text{ A}$ , rychlost průtoku elektrolytů  $2,0 \text{ ml.min}^{-1}$ , koncentrace roztoku zlata  $100 \text{ mg.l}^{-1}$  a koncentrace elektrolytů  $1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ .



**Obr. 4.17:** Grafické znázornění závislosti absorbance na teplotě atomizátoru

( $v_{Ar} = 350 \text{ ml. migr}^{-1}$ ;  $I_{gen} = 2,0 \text{ A}$ ;  $v_{ele} = 2,0 \text{ ml. min}^{-1}$   $c_{Au} = 100 \text{ mg.l}^{-1}$ ;  $c_{ele} = 1,0 \text{ mol.l}^{-1}$ )

Jak z grafu (4.17) vyplývá, při hodnotách nižších než 950 °C byla pozorována nižší odezva přístroje. Termostat dokázal vyhrát atomizátor na maximálně 999 °C a tak vyšší hodnoty nebyly proměřeny. Tímto experimentem se potvrdilo, že atomizační teplota má významný vliv při elektrochemickém generování, kdy je jako analytu použito zlato.

#### 4.5 Shrnutí dosažených výsledků

**Tab. 4.4:** Optimální podmínky pro jednotlivé druhy katod

Veličina	Materiál		
	Pb	Pt	Cu
$v_{Ar}$ (ml.min <sup>-1</sup> )	150	250	350
$I_{gen}$ (A)	0,5	1,3	2
$v_{ele}$ (ml.min <sup>-1</sup> )	2	1,5	2
$c_{ele}$ (mol.l <sup>-1</sup> )	1	1	1

V tabulce 4.4 jsou uvedeny optimální podmínky pro jednotlivé katody. Nejvíce se hodnoty rozafcházejí v průtoku nosného plynu a generační proudu. Proud je určen pravděpodobně vodivostí jednotlivých elektrod. Druh elektrody nemá velký vliv na průtok elektrolytů a jejich koncentraci.

**Tab. 4.5:** *Přehled dosažené citlivosti, LOD, LOQ, korelačního koef. a opakovatelnosti*

Charakteristika	Katodový materiál		
	Pb katoda	Pt katoda	Cu katoda
Citlivost (l.mg <sup>-1</sup> )	4.10 <sup>-4</sup>	6.10 <sup>-4</sup>	7.10 <sup>-4</sup>
LOD (mg.l <sup>-1</sup> )	4,00	1,33	2,28
LOQ (mg.l <sup>-1</sup> )	13,33	7,55	7,62
Korelační koeficient	0,9965	0,99863	0,99394
Opakovatelnost (%)	5,26%	7,56%	9,00%

Tabulka 4.5 ukazuje zjištěné charakteristiky pro stanovení zlata pro jednotlivé cely. Při srovnání u obou mezí dojdeme k závěru, že elektrolytická cela s platinovou katodou vykazuje nejlepší výsledky. Chyba měření je nejmenší u cely s olověnou katodou, a naopak největší u cely s katodou měděnou.

## 5 Závěr

Cílem této práce bylo zjištění optimálních podmínek pro elektrochemického generování těkavé formy zlata a ověření, zda tyto podmínky zůstávají přibližně stejné i po delším časovém odstupu, s novou elektrolytickou celou (srovnání výsledků s prací<sup>[1]</sup>).

Pro měření byly využity tři druhy elektrolytických cel. První z těchto cel byla cela, do které byla vložena olověná elektroda. U olověné elektrody byl také vyzkoušen téměř dvojnásobný objem katodového prostoru. Tento experiment měl prokázat, zda objem elektrolytů kolem elektrod má vliv na výsledek měření. Ukázalo se, že objem katolytu nemá významný vliv na dosaženou hodnotu signálu. Druhým materiálem byla platina a posledním druhem katody byla měď.

Pro všechny typy cel platilo, že vyhřátý atomizátor na 950 °C vykazoval vysokou absorbanci. Konečné optimální hodnoty jsou shrnuty v tabulce 4.4, kde je vidět, že koncentrace elektrolytů ani jejich průtok nemá výrazný vliv na absorbanci při změně materiálu katod. Optimální koncentrací elektrolytů se ukázala hodnota 1,0 mol.l<sup>-1</sup> s průtokem mezi 1,5 až 2,0 ml.min<sup>-1</sup>, bez ohledu na druh katody. Optimální hodnota generačního proudu závisí na druhu elektrody. V konečném důsledku byl nejnižší proud prochází olověnou katodu (0,5 A) a nejvyšší na měděnou katodu (2 A). Stejnou měrou odpovídá i průtok nosného plynu, kde nejmenší průtok byl 150ml.min<sup>-1</sup> pro olověnou katodu a největší pro katodu měděnou (350 ml.min<sup>-1</sup>).

Při srovnání statistické charakteristiky, tak z výsledků je patrné, že nejnižší hodnoty meze detekce a meze stanovitelnosti dosahuje cela s platinovou katodou. Mez detekce u platinové katody nabývá hodnot kolem 1,33 mg.l<sup>-1</sup>. Při srovnání s chemickým generováním je mez detekce přibližně 3krát horší u elektrochemického generování.

Při vyhodnocení citlivosti olověná katoda dopadla nejlépe a při opakovaném měření pro jednotlivé katody byla směrodatná odchylka 5,26% (Pb), 7,56% (Pt) a 9,00% (Cu). Hodnoty LOD a LOQ, (tab. 4.5) jsou srovnatelné s výsledky, které byly dosažené v práci [1].

Tato práce po vyhodnocení veškerých provedených experimentů poukázala na problematiku relativně nového přístupu elektrochemického generování ke stanovení zlata. Výsledky z této práce budou v budoucnu nápomocny při řešení této problematiky.

## 6 Použitá literatura

1. **Průša L.**,(2011). "*Možnosti elektrochemického generování těkavé formy zlata.* " – bakalářská práce, Přf UK v Praze, Praha
2. **Juvonen, R., et al.** (2002). "*Determination of gold and the platinum group elements in geological samples by ICP-MS after nickel sulphide fire assay: difficulties encountered with different types of geological samples.*" *Talanta* 58(3): 595-603
3. **Červený V., Rychlovský P., Hraníček J., Šíma J.** (2009) "*Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních a analytických metod.* " *Chem. Listy* 103, 652–660
4. **Laborda, F., et al.** (2007). "*Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications.*" *Anal Bioanal Chem* 388(4): 743-751
5. **Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.** (2010). "*Stanovení ultrastopových koncentrací selenu a arsenu v pitných vodách metodou ECHG–QFAAS.* " *Chem. Listy* 104, 1196-1203
6. **Hegrová J.** (2006). "*Stanovení arsenu a selenu v biologických vzorcích a vzorcích životního prostředí metodami atomové spektrometrie s generováním těkavých sloučenin*" – disertační práce, Brno
7. **Hraníček, J.** (2009). "*Miniaturization of flow-through generation cells for electrochemical hydride generation in AAS.* " *Central European Journal of Chemistry* 7(4)8
8. **Kumar, A. Ramesh** (2010). "*Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry.* " *TrAC Trends in Analytical Chemistry* 29(2)

9. **Hansen, E. H. and J. Ruzicka** (1976). "*Flow injection analysis. Part VI. The determination of phosphate and chloride in blood serum by dialysis and sample dilution.*" *Anal Chim Acta* 87(2): 353-363
10. **Ruzicka, J. and E. H. Hansen** (1982). "*Flow-injection analysis and its early history.*" *Talanta* 29(2): 157
11. **Schaumlöffel D., Neidhart B.** (1996). "*A FIA-system for As(III)/As(V)-determination with electrochemical hydride generation and AAS-detection.*" *J. Anal.Chem.* 354, 866
12. **Hueber, D. M.; Winefordner, J. D.**(1995). *A flowing electrolytic hydride generator for continuous sample introduction in atomic spectrometry.* *Analytica Chimica Acta* 316:2, 129–144
13. **Lin Y. H., Wang X. R., Yuan D. X., Yang P. Y., Huang B. L., Zhuang Z. X.**(1992). "*Flow injection–electrochemical hydride generation technique for atomic absorption spectrometry.*" *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 287 (1992).
14. **Brockmann A., Nonn C., Golloch A.** (1993). "*New concept for hydride generation technique: electrochemical hydride generation.*" *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 397
15. **Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo, J. R.** (2000). *Tubular electrolytic hydride generator for continuous and flow injection sample introduction in atomic absorption spektrometry.* *J. Anal. At. Spectrom.* 15:1, 103–107
16. **Matousek, T.** (2007). "*The efficiency of chemical vapour generation of transition and noble metals.*" *Anal Bioanal Chem* 388(4): 763-767
17. **Zhang, Wang-bing** (2009). "*Electrochemical hydride generation for the determination of hydride forming elements by atomic fluorescence spectrometry.*" *Microchemical Journal* 93(2)
18. **Dedina, J. and D. L. Tsalev** (1995). "*Hydride generation atomic absorption spectrometry.*" Chichester England ; New York, Wiley

19. **Meier A.L.** (1980). "*Flameless atomic-absorption determination of gold in geological materials.*" *Journal of Geochemical Exploration*, Volume 13, Issue 1, June 1980, Pages 77–85
20. **Luna, A. S., et al.** (2000). "*Chemical vapor generation: atomic absorption by Ag, Au, Cu, and Zn following reduction of aquo ions with sodium tetrahydroborate(III).*" *Anal Chem* 72(15): 3523-3531
21. **Du, X. and Xu S.** (2001). "*Flow-injection chemical vapor-generating procedure for the determination of Au by atomic absorption spectrometry.*" *Fresenius J Anal Chem* 370(8): 1065-1070
22. **Arslan Y., Matoušek T., Kratzer J., Musil S., Benada O., Vobecký M., Atamanb O. Y. and Dědina J** (2011). "*Gold volatile compound generation: optimization, efficiency and characterization of the generated form.*" *J. Anal. At. Spectrom.*, 26, 828-837
23. **Zichová J.** (2007). "*Plánování experimentů a predikční vícerozměrová analýza.*" Učební texty UK, Praha
24. **Barek, J. et al.** (2000). "*Metrologická terminologie v chemii.*" *Chemické Listy* 94:7, 439–444
25. **Miller, J. N.; Miller, J. C.** (2005). "*Statistics and chemometrics for analytical Chemistry.*" 5th ed. Harlow England, New York: Pearson/Prentice Hall