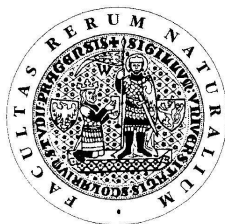


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Lenka Suchá

STANOVENÍ ANTIMONU METODOU  
ELEKTROCHEMICKÉHO GENEROVÁNÍ

Antimony Determination by Electrochemical Hydride Generation

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jakub Hraníček

Praha 2011

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

### *Prohlášení*

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

*Jsem si vědoma 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 25. srpna 2011.

## *Poděkování*

*Na tomto místě bych ráda poděkovala všem, kteří mě podporovali a pomáhali mi s vypracováním této bakalářské práce.*

*Velké díky patří školiteli RNDr. Jakobovi Hraníčkoví za laskavé odborné vedení. Cennými radami se podílel na experimentech a připomínkami přispěl ke konečné podobě práce.*

*Poděkování patří rovněž mé rodině a rodině Vidrnových za poskytnuté zázemí a podporu nejen v průběhu psaní práce.*

*Na úplný závěr děkuji svému příteli Mgr. Lukášovi Vidrnovi za všestrannou podporu a trpělivost nejen při psaní této práce.*

## Abstrakt

Předkládaná bakalářská práce je věnována studiu možností elektrochemického generování těkavého hydridu antimonu při využití nově zkonstruovaných typů elektrolytických cel. Byly prostudovány vlastnosti tenkovrstvé a tubulární elektrolytické cely a získané charakteristiky stanovení antimonu byly následně porovnány s metodou chemického generování.

Nejprve byly pro obě nově zkonstruované elektrolytické cely optimalizovány pracovní parametry, které výrazně ovlivňují velikost absorpčního signálu získaného při generování těkavého hydridu antimonu.

Za optimálních pracovních podmínek bylo provedeno kalibrační měření a zjištěny další charakteristiky stanovení antimonu. S tenkovrstvou celou byla dosažena citlivost  $3,40 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ , s tubulární celou citlivost  $6,10 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$  a využitím chemického generování hodnota dosažené citlivosti činila  $2,10 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ .

Dále byl studován vliv zavádění kyslíku do různých částí aparatury, což mělo za následek vznik charakteristického a dobře reprodukovatelného píku.

### **Klíčová slova**

Atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování těkavých sloučenin, křemenný atomizátor, elektrolytická tenkovrstvá a tubulární elektrolytická cely, antimon

## Abstract

The aim of the presented bachelor thesis is to study the possibilities of the electrochemical hydride generation of volatile antimony hydride, using two newly constructed electrolytic cells. In this work, the properties of the cells were studied and consequently the basic characteristics of antimony determination obtained using new cells were compared with the chemical hydride generation method.

At the beginning of the work, the relevant working parameters of both electrolytic cells were optimized. Under the optimal working conditions the calibration and other characteristics were carried out for antimony determination. Using the electrochemical hydride generation with thin-layer electrolytic cell and tubular cell and chemical hydride generation the sensitivity  $3.40 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ ,  $6.10 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$  and  $2.10 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$  respectively were obtained.

Finally, the influence of oxygen introduction in the different part of experimental setup was studied. This oxygen addition caused the characteristic and well-reproducible absorption peak.

### Key words

Atomic absorption spectrometry, electrochemical generation of volatile compounds, quartz tube atomizer, thin-layer and tubular electrolytic cell, antimony

# OBSAH

<b>SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ .....</b>	<b>8</b>
<b>1. ÚVOD .....</b>	<b>9</b>
1.1. PRINCIP ELEKTROCHEMICKÉHO GENEROVÁNÍ TĚKAVÉHO HYDRIDU ANTIMONU.	9
1.2. CÍL PRÁCE.....	9
<b>2. TEORETICKÁ ČÁST .....</b>	<b>10</b>
2.1. ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE .....	10
2.2. GENEROVÁNÍ TĚKAVÉHO HYDRIDU ANTIMONU .....	10
2.2.1. <i>Chemické generování</i> .....	10
2.2.2. <i>Elektrochemické generování</i> .....	11
2.2.3. <i>Aparatura pro EchG</i> .....	11
2.3. ELEKTROLYTICKÉ CELY .....	12
2.4. ANTIMON .....	12
2.4.1. <i>Antimon v životním prostředí</i> .....	12
2.4.2. <i>Způsoby stanovení antimonu</i> .....	13
2.4.3. <i>Současný stav stanovení antimonu</i> .....	13
2.5. STATISTICKÉ ZPRACOVÁNÍ VÝSLEDKŮ.....	14
<b>3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....</b>	<b>16</b>
3.1. PŘÍSTROJE A MATERIÁL .....	16
3.2. CHEMIKÁLIE A ROZTOKY .....	16
3.3. POUŽITÉ DRUHY ELEKTROLYTICKÝCH CEL .....	17
3.3.1. <i>Tenkvrstvá průtoková cela</i> .....	17
3.3.2. <i>Tubulární průtoková cela</i> .....	18
3.4. EXPERIMENTÁLNÍ USPOŘÁDÁNÍ APARATURY PŘI ECHG.....	19
3.5. ZPŮSOB ODEČTENÍ SIGNÁLU.....	19
<b>4. VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE .....</b>	<b>20</b>
4.1. ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ – TENKVRSTVÁ CELA .....	20
4.1.1. <i>Optimalizace podmínek pro tenkvrstvou celu</i> .....	20
4.1.1.1. Optimalizace rychlosti průtoku nosného plynu.....	20
4.1.1.2. Optimalizace rychlosti průtoku elektrolytů.....	21
4.1.1.3. Optimalizace koncentrace katolytu .....	22
4.1.1.4. Optimalizace generačního proudu.....	23
4.1.2. <i>Kalibrační závislost stanovení antimonu</i> .....	24
4.1.3. <i>Základní charakteristiky stanovení antimonu pomocí tenkvrstvé cely</i> .	25
4.2. ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ – TUBULÁRNÍ CELA .....	25
4.2.1. <i>Optimalizace podmínek pro tubulární celu</i> .....	26
4.2.1.1. Optimalizace průtoku nosného plynu pro tubulární celu.....	26
4.2.1.2. Optimalizace generačního proudu pro tubulární celu.....	27
4.2.2. <i>Kalibrační závislost absorbance na koncentraci Sb</i> .....	27
4.2.3. <i>Základní charakteristiky stanovení antimonu pomocí tubulární cely</i> .....	29
4.3. CHEMICKÉ GENEROVÁNÍ.....	29
4.3.1. <i>Optimalizace podmínek pro chemické generování</i> .....	29
4.3.1.1. Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu pro HG .....	29

4.3.2.	<i>Kalibrační závislost absorpance na koncentraci antimonu ve vzorku ...</i>	30
4.3.3.	<i>Základní charakteristiky stanovení antimonu metodou HG.....</i>	32
4.4.	STUDIUM VLIVU KYSLÍKU .....	32
4.4.1.	<i>Studium vlivu vzduchu na stanovení antimonu.....</i>	32
4.4.2.	<i>Optimalizace podmínek pro studium vlivu kyslíku .....</i>	33
4.4.2.1.	Optimalizace průtokové rychlosti kyslíku pro metodu HG .....	33
4.4.2.2.	Vliv teploty atomizátoru – stanovení pomocí tenkovrstvé cely .....	34
4.4.3.	<i>Porovnání vlivu kyslíku na stanovení Sb pomocí HG a EcHG .....</i>	35
4.4.4.	<i>Kalibrační závislost A (max) na koncentraci Sb pro tenkovrstvou celu .</i>	36
4.4.5.	<i>Kalibrační závislost A (max) na koncentraci Sb pro metodu chemického generování .....</i>	38
<b>5.</b>	<b>ZÁVĚR .....</b>	<b>40</b>
	<b>POUŽITÁ LITERATURA .....</b>	<b>41</b>

## SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

<i>A</i>	absorbance
<i>AAS</i>	atomová absorpční spektrometrie (atomic absorption spectrometry)
<i>c</i>	molární koncentrace [ $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ ]
<i>c</i>	hmotnostní koncentrace [ $\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]
<i>CFA</i>	kontinuální průtoková analýza (continuous flow analysis)
<i>EcHG</i>	elektrochemické generování hydridu (electrochemical hydride generation)
<i>ETAAS</i>	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (electrothermal atomic absorption spectrometry)
<i>FAAS</i>	plamenová atomová absorpční spektrometrie (flame atomic absorption spectrometry)
<i>FIA</i>	průtoková injekční analýza (flow injection analysis)
<i>HG</i>	generování hydridů (hydride generation)
<i>HGAAS</i>	atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů (hydride generation atomic absorption spectrometry)
<i>I</i>	generační proud [A]
<i>ICP-AES</i>	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (inductively coupled plasma atomic absorption spectrometry)
<i>ICP-MS</i>	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (inductively coupled plasma mass spectrometry)
<i>LOD</i>	mez detekce (limit of detection)
<i>LOQ</i>	mez stanovitelnosti (limit of quantitation)
<i>MIP-AES</i>	atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem (microwave-induced plasma atomic emission spectrometry)
<i>n</i>	počet měření
<i>O</i>	opakovatelnost [%]
<i>PP</i>	polypropylen
<i>PTFE</i>	polytetrafluorethylen
<i>R</i>	rozpětí
<i>s</i>	směrodatná odchylka
<i>T</i>	termodynamická teplota [K]
<i>t</i>	čas [s]
<i>U</i>	napětí [V]
<i>v</i>	průtoková rychlost [ $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ]
$\lambda$	vlnová délka [nm]
$\tilde{x}$	medián
$\bar{x}$	průměr

# 1. ÚVOD

## 1.1. Princip elektrochemického generování těkavého hydridu antimonu

Elektrochemické generování těkavého hydridu antimonu je založeno na redukcí analytu na povrchu katody, přičemž nárůzdíl od chemického generování není třeba použít žádné redukční činidlo, které je potenciálním zdrojem kontaminace vzorku.

Citlivost elektrochemického stanovení lze ovlivnit vhodnou konstrukcí elektrolytické cely.

## 1.2. Cíl práce

Cílem bakalářské práce bylo definovat možnosti využití nově zkonstruovaných cel pro stanovení antimonu metodou elektrochemického generování těkavých hydridů hydridotvorných prvků. Ke splnění tohoto cíle bylo nutné pro každou elektrolytickou celu optimalizovat parametry, které mají významný vliv na stanovení antimonu.

Dalším cílem bylo srovnání metod elektrochemického a chemického generování těkavého hydridu antimonu.

Posledním cílem bylo prozkoumat vliv kyslíku na dosažené charakteristiky stanovení antimonu.

## 2. TEORETICKÁ ČÁST

### 2.1. Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie, AAS, je optická metoda využívající měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků. Při absorpci fotonu se atom převede do vyššího energetického stavu. Je tedy nutné, aby atomy byly převážně v základním stavu.

Vzhledem k vysoké selektivitě metody AAS se přístrojová i pracovní technika rychle rozšířila tak, že dnes je v praxi jednou ze základních metod stanovení prvků v roztocích jejich sloučenin<sup>1</sup>.

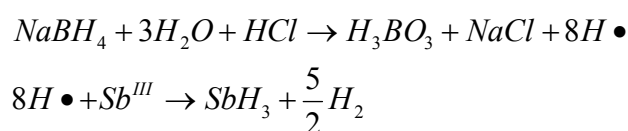
Metody AAS se dále dělí podle způsobu atomizace sledovaného prvku. Pro účely ultrastopové analýzy se používá plamenová atomová absorpční spektrometrie (FAAS), atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ETAAS) a atomová absorpční spektrometrie s generováním hydridů (HGAAS).<sup>2</sup>

### 2.2. Generování těkavého hydridu antimonu

Generování těkavých hydridů hydridotvorných prvků bylo vyvinuto jako náhražka za plamenovou atomizaci sloučenin As a Se<sup>3</sup>. Může probíhat chemicky (HG) nebo elektrochemicky (EchG).

#### 2.2.1. Chemické generování

Nejpoužívanější technikou chemického generování těkavých sloučenin hydridotvorných prvků je redukce NaBH<sub>4</sub>/HCl znázorněná následující rovnicí:



Nevýhoda chemického generování je v nestálosti vodného roztoku NaBH<sub>4</sub>, kdy NaBH<sub>4</sub> podléhá hydrolyze. Proto se musí připravovat v roztoku NaOH či KOH a po dobu nezbytně nutnou skladovat v chladu. Při 5% koncentraci hydroxidu zhydrolyzuje při teplotách do 30 °C pouze 0,02 % NaBH<sub>4</sub>.<sup>4</sup> Příliš vysoká koncentrace hydroxidu může ale negativně ovlivnit míru reakce borohydridu s kyselinou chlorovodíkovou. V ideálním případě se připravuje pro každé měření nový roztok borohydridu v méně koncentrovaném roztoku hydroxidu.

Borohydrid je zároveň vyráběn v čistotě maximálně 99 %, může tedy kontaminovat vzorek na úrovni ultrastopových koncentrací a zkreslit výsledky měření. Přítomnost stabilizačního činidla – hydroxidu – opět významně zvyšuje pravděpodobnost kontaminace měřeného roztoku na ultrastopové úrovni.

### 2.2.2. Elektrochemické generování

Při elektrochemickém generování dochází ke vzniku atomárního vodíku pouze průchodem elektrického proudu v prostředí vysoce čistých minerálních kyselin. Není tedy potřeba žádné další redukční činidlo a tím odpadá riziko kontaminace vzorku. Proces analýzy se zároveň stává levnějším a citlivějším.

Antimon se ve sloučeninách vyskytuje trojmocný nebo pětímocný. Při chemickém generování ale trojmocný antimon reaguje rychleji a s vyšším výtěžkem. Proto je k citlivé detekci nejprve nutné spolehlivou a efektivní metodou dosáhnout redukce  $\text{Sb}^{\text{V}}$  na  $\text{Sb}^{\text{III}}$ .<sup>3</sup> V případě použití olověné katody u techniky elektrochemického generování je na jejím povrchu velké přepětí vodíku, díky kterému je možné úspěšně redukovat antimon vyskytující se v obou oxidačních stavech zároveň bez předchozí redukce<sup>5</sup>, což opět vede ke snížení rizika kontaminace. U chemického generování by byl v tomto případě potřeba další krok, tzv. předredukce, kdy by se antimon z vyššího oxidačního stavu zredukoval na nižší. To významně prodlužuje dobu analýzy.

Na druhou stranu, při elektrochemickém generování je nutné do experimentálního uspořádání zařadit elektrolytickou celu, která však může být zdrojem komplikací. Na vlastnostech cely závisí mnoho faktorů, zejména citlivost detekce. Proto se konstruují a testují stále nové cely s cílem najít tu nejhodnější pro citlivé stanovení jednotlivých stopových prvků při různých kladených podmínkách.

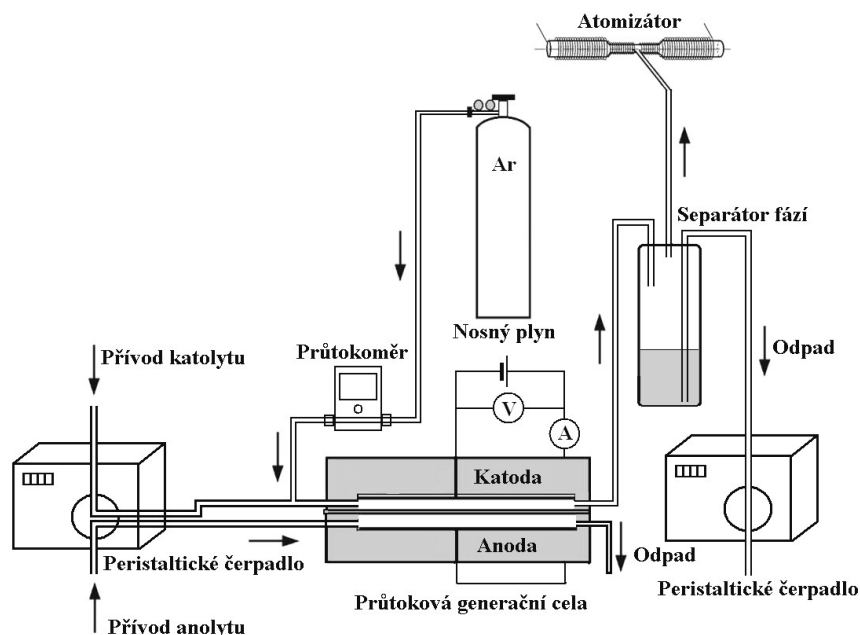
Při využití techniky elektrochemického generování těkavých hydridů hydridotvorných prvků bývá signál obvykle detekován pomocí atomové absorpční spektrometrie, avšak lze použít i metodu atomové emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem (MIP-AES)<sup>6</sup>, atomové emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)<sup>7</sup> a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)<sup>8</sup>.

### 2.2.3. Aparatura pro ECHG

Pro stanovení těkavých hydridů hydridotvorných prvků pomocí atomové absorpční spektrometrie je možné využít dávkového<sup>9,10,11</sup> nebo kontinuálního experimentálního uspořádání<sup>5,6,8,12,13</sup>.

Kontinuální uspořádání se dále dělí na techniku průtokové injekční analýzy (FIA) a na techniku kontinuální průtokové analýzy (CFA)<sup>12</sup>. Schéma kontinuální průtokové analýzy pro techniku elektrochemického generování hydridů hydridotvorných prvků je zobrazeno na **Obr. 2.1** (cit. <sup>13</sup>), str. 11.

Do elektrolytické cely je přiváděn analyt a vzorek v roztoku katolytu. Nosný plyn je přiváděn do proudu katolytu před elektrolytickou celu. Na katodě generovaný těkavý hydrid putuje do hydrostatického separátoru fází, kde se odděluje od kapalně matrice vzorku. Dále je hydrid odváděn nosným plynem do křemenného atomizátoru, kde probíhá atomizace a následná detekce metodou atomové absorpční spektrometrie.



**Obr. 2.1** (cit. <sup>13</sup>) Schéma kontinuální průtokové analýzy pro techniku elektrochemického generování těkavých hydridů hydridotvorných prvků.

## 2.3. Elektrolytické cely

Hlavní součástí aparatury pro elektrochemické generování je elektrolytická cela. Anodový a katodový prostor cely odděluje iontově výměnná membrána, která umožňuje přenos proudu a zabraňuje difuzi reakčních produktů mezi oběma prostory<sup>14</sup>.

Mezi nejpoužívanější průtokové elektrolytické cely patří tenkovrstvá cela<sup>15</sup>, jež miniaturizací anodového i katodového prostoru snižuje potřebný objem vzorku i nákladných elektrolytů vysoké čistoty, které je nutné při elektrochemickém generování použít.

Dalšími typy elektrolytické průtokové cely jsou průtoková cela s mikrokanálky zakřivenými do kolmých směrů<sup>16</sup> a kombinovaná cela<sup>17</sup>, která vznikla sloučením membránového separátoru fází a průtokové elektrolytické cely.

Odlíšným typem průtokové elektrolytické cely je tubulární cela<sup>18</sup>. Zde již katodový a anodový prostor není tvořen deskami rozdělenými iontově výměnnou membránou ve tvaru folie, ale skládá se z porézního uhlíku – katody, která vyplňuje keramickou porézní trubici a odděluje katodový a anodový prostor. Keramická porézní trubice je ovinuta platinovou anodou.

## 2.4. Antimon

### 2.4.1. Antimon v životním prostředí

Antimon (lat. Stibium) je stříbřitě bílý kov s atomovým číslem 51, který se přirozeně vyskytuje v zemské kůře. Do životního prostředí člověka se dostává přírodními ději,

jako jsou např. vulkanické erupce a požáry lesů, nebo prostřednictvím činnosti člověka – těžbou.<sup>19</sup>

Vzhledem k negativnímu vlivu antimonu a jeho sloučenin na zdraví člověka (kancerogen, pravděpodobně i teratogen) je nutné zjistit jeho výskyt již při velmi malých koncentracích. V pitné vodě je stanovena jakostní norma antimonu  $5 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (cit. <sup>20</sup>).

#### **2.4.2. Způsoby stanovení antimonu**

Na počátku 20. století publikoval Chung Yu Wang knihu o antimonu<sup>21</sup>, kde prezentuje tehdejší znalosti o možnostech stanovení antimonu z jeho rudy. Veškeré klasické analytické metody vedoucí ke kvantitativnímu důkazu antimonu jsou v této knize děleny na analýzy prováděné za sucha, a na analýzy prováděné mokrou cestou, kam patří gravimetrické stanovení sulfidů a oxidů antimonu a volumetrie. Dalším způsobem kvantitativní analýzy antimonu prováděné mokrou cestou je poměrně komplikované elektrolytické stanovení.

V knize je popsán vznik těkavé sloučeniny antimonu žiháním  $\text{SbS}_3$  při teplotě  $350^\circ\text{C}$ , těkavým produktem je oxid antimoničitý.

Marshova zkouška stanovení arsenu<sup>22</sup> z roku 1836 jeho zavedením do směsi s kyselinou sírovou a zinkem poprvé nabízí možnost stanovit přítomnost arsenu jeho reakcí s nascentním vodíkem. V roce 1860 byl sestaven první spektrometr s vyhlídkou snadného a úspěšného stanovení stopových prvků pomocí plamenové atomizace<sup>23</sup>.

#### **2.4.3. Současný stav stanovení antimonu**

Kvůli silným interferenčním vlivům při použití metody plamenové atomizace arsenu byla vyvinuta metoda generování těkavých hydridů hydridotvorných prvků. Marshova reakce umožňovala při použití atomové absorpční spektrometrie pouze dávkovou analýzu<sup>24</sup>, proto byla do praxe uvedena reakce s tetrahydroboritanem sodným pro účely průtokové analýzy<sup>25</sup>. Vyvinutí elektrochemického generování těkavých hydridů hydridotvorných prvků<sup>26</sup> výrazně snížilo pravděpodobnost kontaminace vzorku nestabilním a toxickým redukčním činidlem.

V současné době se výzkum zabývá konstrukcí efektivně využitelných elektrolytických cel pro různé druhy spektrometrických stanovení. Zhang a Gan v roce 2005 dosáhli pomocí metody EcHG meze detekce  $0,30 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (cit. <sup>18</sup>).

V roce 2007 Menemenlioglu, Korkmaz a Ataman porovnali HG a EcHG metodu stanovení antimonu. Zatímco citlivost EcHG byla poloviční než HG, mez detekce u HG byla  $0,69 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  a u EcHG  $0,053 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  (cit. <sup>5</sup>).

Článek z roku 2011 (cit. <sup>27</sup>) pojednává o stanovení antimonu v přítomnosti interferujícího arsenu. Autoři tohoto článku docílili dokonce meze detekce  $0,63 \text{ng}\cdot\text{l}^{-1}$ .

## 2.5. Statistické zpracování výsledků

Údaje získané při měřeních v této bakalářské práci byly statisticky zpracovány dle následujících postupů.

Pro hodnoty  $n < 7$  byla určena hodnota mediánu jako středního výběru získaných hodnot seřazených podle velikosti, přičemž při sudém počtu hodnot se medián získá zprůměrováním dvou prostředních hodnot.

Pro hodnoty  $n \geq 7$  byl určen aritmetický průměr podle vzorce

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i .$$

Bylo stanoveno rozpětí hodnot podle vzorce

$$R = x_{\max} - x_{\min} .$$

Pro malý počet paralelních stanovení  $n < 20$  se směrodatná odchylka počítá podle vzorce

$$s = k_n \cdot R .$$

Hodnota  $k_n$  je koeficient pro dané  $n$ . Protože byla pro jeden vzorek provedena vždy 3 měření, za  $k_n$  byla vždy dosazena hodnota 0,5908.

Pro každou celou elektrochemického generování i pro metodu chemického generování byly určeny hodnoty meze detekce (LOD), meze stanovitelnosti (LOQ) a opakovatelnost (O).

Mez detekce označuje nejmenší koncentraci, při které je možno spolehlivě prokázat přítomnost analytu ve vzorku. Její hodnota se vyjadřuje pomocí vzorce

$$LOD = \bar{x} + 3 \cdot s$$

Mez stanovitelnosti označuje nejmenší koncentraci analytu ve vzorku, kterou je možno použitou metodou stanovit s přijatelnou přesností<sup>28</sup>. Vyjadřuje ji vzorec

$$LOQ = \bar{x} + 10 \cdot s$$

Stanovení hodnot LOD a LOQ v této práci bylo provedeno dle následujícího postupu: desetkrát za sebou byly změřeny signály pro nejnižší možnou koncentraci

analytu ve vzorku, při které již byla zaznamenána odezva. Z kalibrační křivky byly odečteny hodnoty neznámých koncentrací antimonu pro jednotlivé hodnoty absorbancí. Dále byla pro tyto koncentrace spočítána směrodatná odchylka a následně LOD a LOQ pro danou metodu.

Opakovatelnost měření byla stanovena jako procentuální směrodatná odchylka deseti po sobě naměřených hodnot vyjádřená vzorcem

$$O = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100$$

## 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 3.1. Přístroje a materiál

Byly použity následující přístroje:

- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam 939 AA Spectrometer (Unicam, England)
- Sb výbojka s dutou katodou, napájecí proud výbojky byl nastaven na 10 mA, vlnová délka pro stanovení antimonu  $\lambda_{Sb} = 217,6$  nm (Photron, Australia)
- programovatelná osmikanálová peristaltická pumpa MasterFlex® L/S (Cole-Parmer, U.S.A.), 2 ks
- laboratorní lineární zdroj LPS 303, maximální nastavitelný proud 3,0 A, maximální napětí 30,0 V (American Reliance, U.S.A.)
- 2x průtokoměr (Cole-Parmer, U.S.A.) k měření rychlosti průtoku nosného plynu, elektrolytů, vzduchu a kyslíku, rozsah 0 – 100 ml.min<sup>-1</sup>
- křemenný atomizátor (trubice ve tvaru „T“ odporově vyhřívána na teplotu 950 °C, délka atomizačního ramene 170 mm a vnitřní průměr trubice 12 mm, uprostřed zúžená část délky 60 mm o vnitřním průměru 2 mm)
- hydrostatický separátor fází vlastní výroby
- čerpací hadičky (TYGON®, U.S.A.) o různých vnitřních průměrech
- spojovací hadičky tygon o vnitřním průměru 1,52 mm
- PTFE spojovací hadičky minimální délky
- spojovací materiál firmy SUPELCO
- nafionová membrána NAFION® 117, tloušťka 0,18 mm, katalog. číslo 274674 – 1 (Aldrich)
- nafionová trubice Nafion® TT – 110, vnější průměr 2,74 mm, vnitřní průměr 2,18 mm, (Perma Pure, U.S.A.)
- teflonové těsnicí pásy (100% PTFE, 19 × 0,2 mm a 12 × 0,1 mm)
- elektrody průtokových cel: katoda – olovo, průměr 1 mm (Goodfellow, UK), čistota 99,999 %; olověné granule – Blei, granalien ca. 30 mesh, čistota 99,5% (Aldrich); anoda – platina, průměr 0,5mm (Vestec u Prahy)

### 3.2. Chemikálie a roztoky

Deionizovaná voda k přípravě a ředění všech roztoků byla získána pomocí zařízení Milli Q<sub>PLUS</sub> (Millipore, U.S.A.).

Byly připraveny následující roztoky:

- pro přípravu roztoků elektrolytů byla použita 37% HCl čistoty Suprapure (Merck, BRD)
- roztok H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o koncentraci 2 mol·dm<sup>-3</sup> – pro přípravu roztoku byla použita 96% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Merck, BRD; čistota Suprapure)

- pro přípravu roztoku antimonu o požadované koncentraci byl použit standardní roztok Sb o koncentraci  $1,000 \pm 0,002 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  (Analytika, Praha)

Byly připraveny následující kalibrační roztoky:

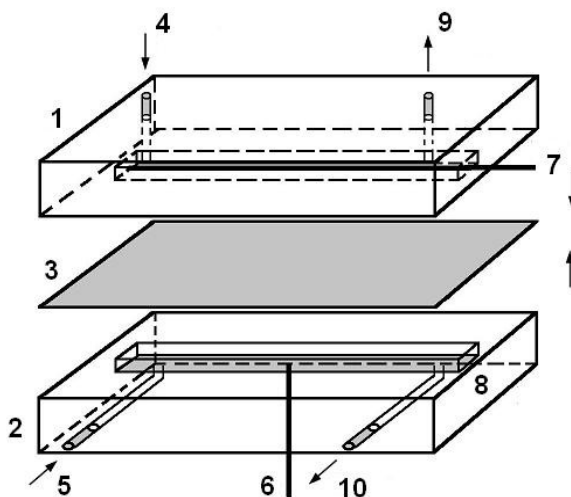
- použitím roztoku Sb o koncentraci  $1 \text{ mg} \cdot \text{l}^{-1}$  v 1M HCl byly připraveny kalibrační roztoky antimonu v 1M HCl o koncentracích 2, 5, 10, 15, 20, 50, 100, 250 a  $500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$
- nosným plynem byl argon o čistotě 99,998 % (Linde Technoplyn, Praha)
- pro chemické generování těkavého hydridu antimonu byl použit 1,0% roztok  $\text{NaBH}_4$  stabilizovaný 0,4% roztokem NaOH – pro přípravu roztoku byl použit pevný hydroxid sodný (Lachema, Brno) a pevný tetrahydroboritan sodný (Merck, BRD)

### 3.3. Použité druhy elektrolytických cel

Elektrochemické generování těkavého hydridu antimonu bylo studováno s využitím následujících cel:

#### 3.3.1. Tenkovrstvá průtoková cela

Tenkovrstvá průtoková cela znázorněná na **Obr. 3.1**<sup>7</sup> je tvořena teflonovou anodovou částí obsahující platinovou anodu a katodovou částí obsahující olověnou katodu. Anodový a katodový prostor je oddělen nafionovou membránou, utěsněn gumou a v rozích desek spojen šrouby. Rozměry cely jsou shrnuty v **Tab. 3.1**, str. 18.



**Obr. 3.1**<sup>7</sup> Zobrazení tenkovrstvé průtokové cely.

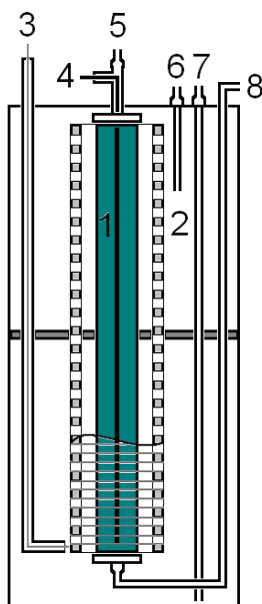
- 1 – katodový prostor z plexiskla, 2 – anodový prostor z teflonu, 3 – nafionová membrána,  
4 – přívod katolytu, 5 – přívod anolytu, 6 – měděný kontakt, 7 – katoda z olověného drátku,  
8 – anoda z platinového plíšku, 9 – odvod do separátoru fází, 10 – odvod do odpadu

**Tab. 3.1** Rozměry tenkovrstvé průtokové cely.

Parametr	hodnota v mm
vnější rozměry cely	60 × 40 × 15
rozměry katodového prostoru	50 × 2 × 1
katoda (délka, průměr)	50 × 1
rozměry anodového prostoru	50 × 2 × 1
anoda (délka, průměr)	50 × 0,5

### 3.3.2. Tubulární průtoková cely

Tubulární průtoková cely je otevřená cely, v níž je umístěna provrtná polypropylenová trubička odspodu omotaná platinovým drátkem, který tvoří anodu. Anolyt je přiváděn do spodní části nádoby a shora odsáván do odpadu. Katolyt je celou veden nafionovou trubičkou, která je přivedena do provrtné PP trubičky spodem a do které je vrchem zavedena olověná katoda. Nafionová trubička je vysypána olověnými granulami zvyšujícími povrch katody. Z nafionové trubičky byl zreagovaný katolyt odváděn do separátoru fází. Celý mechanismus se nachází na **Obr. 3.2.**, rozměry tubulární cely jsou uvedeny v **Tab. 3.2**, str. 19.



**Obr. 3.2** Tubulární průtoková cely.

*1 – katodový prostor ohraničený nafionovou membránou, vyplněný olověnými pilinkami a se zdrojem generačního proudu vodivě spojený olověným drátkem, 2 – anodový prostor, 3 – platinová anoda, 4 – olověný drát – část katody, 5 – odvod do separátoru fází, 6 – nucený odvod anolytu, 7 – přívod anolytu, 8 – přívod katolytu.*

**Tab. 3.2** Rozměry tubulární cely.

Parametr	
rozměry cely (průměr, výška)	20 × 30 mm
objem katodového prostoru	40,4 μl
délka katodového prostoru	35 mm
vnější průměr nafionové trubičky	2,74 mm
vnitřní průměr nafionové trubičky	2,18 mm
katoda – hmotnost pilinek	0,319 g
anoda (délka, průměr)	70 × 0,5 mm

### 3.4. Experimentální uspořádání aparatury při ECHG

Experimentální uspořádání aparatury pro elektrochemické generování těkavého hydridu antimonu odpovídá schématu na **Obr. 2.1**, str. 12.

Vzorek je pomocí peristaltické pumpy nasáván do katodového prostoru elektrolytické cely, kde je na katodě generován těkavý hydrid antimonu. Před celou je instalován přívod nosného plynu argonu, který z cely těkavý hydrid unáší do separátoru fází, kde se směs plynů odděluje od kapalné matrice vzorku. Hydrid antimonu poté vstupuje do křemenného atomizátoru, v němž dojde k atomizaci hydridu, a následně je pomocí atomové absorpční spektrometrie při vlnové délce 217,7 nm detekován antimon. Plyny jsou z atomizátoru odváděny nuceným odtahem.

### 3.5. Způsob odečtení signálu

Pro odečtení signálu bylo použito zaznamenávací zařízení, které je součástí ovládacího softwaru přístroje Pye Unicam 939 AA Spectrometer.

V získaném grafu závislosti absorpance na čase byl signál odečítán v čase 60 s od vstupu analytu do elektrolytické cely, kdy už nedocházelo k významnému nárůstu signálu v čase. Zároveň byla ve stejném čase přendána hadička ze vzorku do roztoku katolytu.

Dále byla v části bakalářské práce věnující se vlivu kyslíku na stanovení antimonu odečítána hodnota absorpčního píku v maximu. Pík byl způsoben nasátím malého množství kyslíku ze vzduchu do aparatury při přendání hadičky ze vzorku do roztoku katolytu. Vliv kyslíku na hodnotu absorpance byl následně jedním z cílů studia této práce.

## 4. VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE

Pro každou elektrolytickou celu i pro metodu chemického generování hydridů antimonu byla provedena optimalizace podmínek, při nichž byly následně zjištěny základní charakteristiky stanovení antimonu. Základní charakteristiky získané při jednotlivých uspořádáních byly následně navzájem porovnány.

Před začátkem proměřování jednotlivých parametrů každého uspořádání bylo nutné elektrolytickou celu aktivovat koncentrovaným roztokem antimonu v 1M kyselině chlorovodíkové. Pro tyto účely byla použita koncentrace  $1 \text{ mg} \cdot \Gamma^{-1}$ .

Nejprve byla použita tenkovrstvá elektrolytická cela, pro niž byly optimalizovány následující pracovní parametry: průtoková rychlost a koncentrace elektrolytu, průtoková rychlost nosného plynu a generační proud. Následně bylo s touto celou při optimálních hodnotách pracovních parametrů provedeno proměření kalibrační závislosti stanovení antimonu a další měření pro zjištění základních charakteristik. Stejný postup byl opakován i v případě tubulární elektrolytické cely, avšak z pracovních parametrů byla optimalizována pouze průtoková rychlost nosného plynu a generační proud. V případě chemického generování byla optimalizována pouze průtoková rychlost nosného plynu.

### 4.1. Elektrochemické generování – tenkovrstvá cela

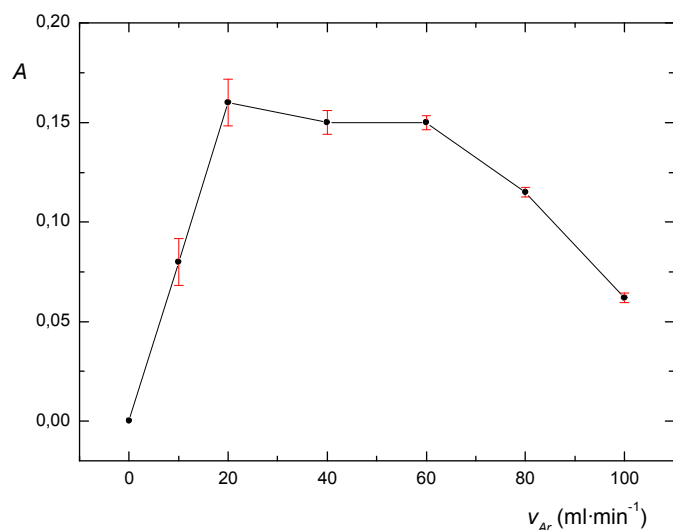
Tenkovrstvá elektrolytická cela byla použita pro stanovení antimonu jako první z důvodů její jednodušší stavby.

#### 4.1.1. Optimalizace podmínek pro tenkovrstvou celu

Před začátkem experimentů byla tato cela aktivována roztokem antimonu o koncentraci 1 ppm v 1M HCl. Při aktivaci bylo dosaženo pro danou koncentraci aktivčního roztoku antimonu hodnoty absorbance kolem 1,800.

##### 4.1.1.1. Optimalizace rychlosti průtoku nosného plynu

Prvním z optimalizovaných parametrů byla průtoková rychlost nosného plynu pro tenkovrstvou elektrolytickou celu, v této práci to byl při všech měření argon. Nosný plyn byl zaváděn do proudu katolytu před vstupem do elektrolytické cely. Byla testována i možnost zavádět nosný plyn za výstup z elektrolytické cely, avšak v tomto uspořádání bylo dosaženo výrazně nižších signálů, což potvrzuje významnou roli nosného plynu při uvolnění těkavé sloučeniny (hydridu) z povrchu katody. Stanovení bylo provedeno pro roztok antimonu v 1M HCl o koncentraci  $50 \text{ } \mu\text{g} \cdot \Gamma^{-1}$  při průtokové rychlosti elektrolytů  $2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a při konstantním proudu 0,5 A. Získaná optimalizační závislost je znázorněna na **Obr. 4.1**, str. 21.



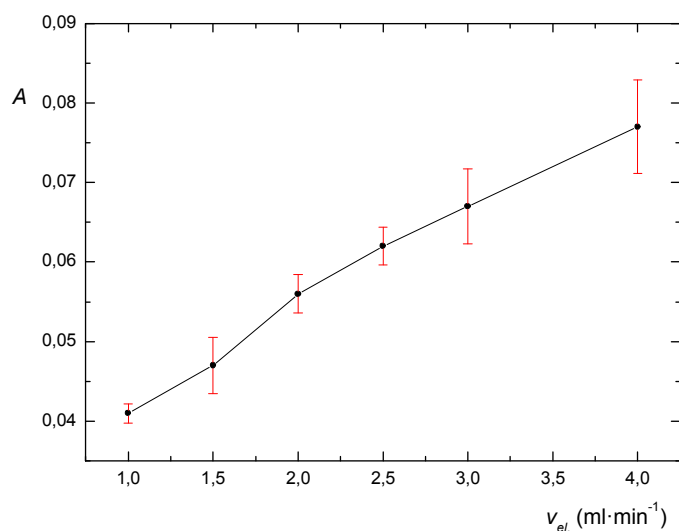
**Obr. 4.1** Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu pro tenkovrstvou celu.

$$I = 0,5 \text{ A}, v_{el.} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{HCl} = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, c_{Sb} = 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}, t = 60 \text{ s}$$

Z **Obr. 4.1** je patrné, že se změnou průtokové rychlosti nosného plynu se výrazně mění i hodnota dosaženého absorpčního signálu. Při vzrůstajících hodnotách průtokové rychlosti nosného plynu dochází k nárůstu signálu až do hodnoty  $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , při níž bylo dosaženo maxima (absorpční signál odpovídá hodnotě 0,162), dále následuje velmi pozvolný pokles, či spíše stagnace signálu a teprve od hodnoty  $60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  dochází k výraznějšímu poklesu. Závislost vykazuje maximum při hodnotě průtokové rychlosti nosného plynu  $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Pro další měření byla jako optimální hodnota rychlosti průtoku nosného plynu pro tenkovrstvou celu určena hodnota  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  z důvodu rychlejšího vymývání zbytků analytu z katodového prostoru elektrolytické cely a z navazujících částí experimentální aparatury.

#### 4.1.1.2. Optimalizace rychlosti průtoku elektrolytů

Následně byla provedena optimalizace průtokových rychlostí elektrolytů pro tenkovrstvou elektrolytickou celu znázorněná na **Obr. 4.2**, str. 22. Oba dva elektrolyty byly nasávány stejnou rychlostí. Stanovení bylo provedeno pro vzorek obsahující  $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  antimonu v 1M HCl při průtokové rychlosti argonu  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a za působení konstantního proudu 0,5 A.



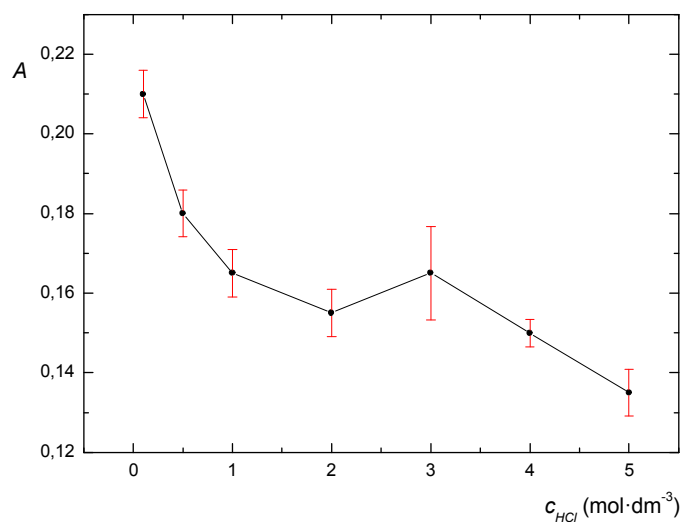
**Obr. 4.2** Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů pro tenkovrstvou celu.

$$I = 0,5 \text{ A}, v_{Ar} = 100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{HCl} = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, c_{Sb} = 50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}, t = 60 \text{ s}$$

Průtoková rychlost elektrolytů vhodná pro další měření byla stanovena  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Při této hodnotě průtokové rychlosti elektrolytů je již dosaženo poměrně vysoké odezvy, zároveň není elektrolytická cela přetížena vysokým tlakem vznikajícím v důsledku vysoké průtokové rychlosti elektrolytu malým objemem elektrolytické cely. Toto přetížení by mohlo zapříčinit netěsnost elektrolytické cely. Při vysoké průtokové rychlosti katolytu navíc nestihne zcela proběhnout elektrodová reakce na katodě, takže množství generovaného hydridu antimonu neodpovídá koncentraci antimonu ve vzorku.

#### 4.1.1.3. Optimalizace koncentrace katolytu

Pro tenkovrstvou celu byla dále provedena optimalizace koncentrace kyseliny chlorovodíkové jakožto katolytu, ve kterém je přítomen antimon. Bylo připraveno 6 roztoků antimonu o koncentraci  $60 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  v prostředí kyseliny chlorovodíkové o koncentracích 0,1; 0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0 a  $5,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Bylo třeba zvolit takovou hodnotu koncentrace kyseliny chlorovodíkové, které by ještě odpovídala vysoká hodnota signálu absorbance a zároveň dostatečně vysoká vodivost elektrolytu, aby nedocházelo vlivem velkého napětí k jeho přehřívání. Výsledky optimalizačního měření jsou znázorněné v **Obr. 4.3**, str. 23.



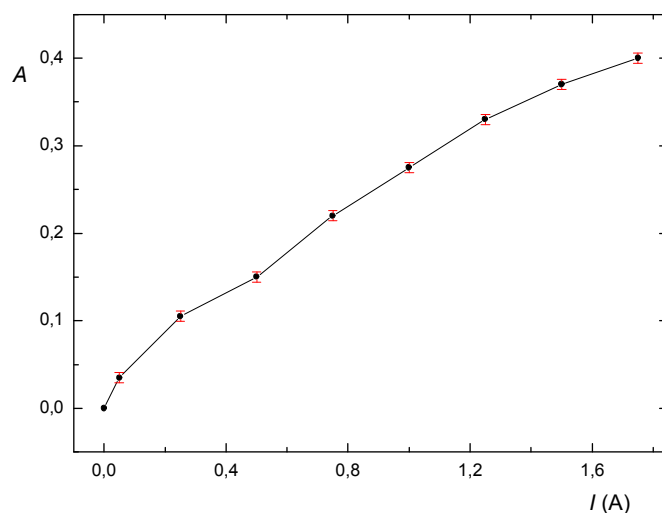
**Obr. 4.3** Závislost absorbance na koncentraci kyseliny chlorovodíkové obsažené ve vzorku antimonu pro tenkovrstvou celu.

$$I = 0,5 \text{ A}, v_{Ar} = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{el} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{Sb} = 60 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}, t = 60 \text{ s}$$

Z **Obr. 4.3** je zřejmé, že při stoupající koncentraci kyseliny chlorovodíkové hodnota signálu klesá. Při velmi nízkých koncentracích kyseliny chlorovodíkové však dochází k nežádoucímu zahřívání elektrolytu v důsledku snížení vodivosti elektrolytu, čímž se výrazně mění vlastnosti iontově výměnné membrány a současně se snižuje její životnost. Proto byla při dalších měřeních použita HCl o koncentraci  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

#### 4.1.1.4. Optimalizace generačního proudu

V dalším kroku byla pro tenkovrstvou elektrolytickou celu optimalizována hodnota generačního proudu. Tato optimalizace je znázorněna na **Obr. 4.4**, str. 24. Stanovení bylo provedeno v rozmezí hodnot generačního proudu  $0,00 - 1,75 \text{ A}$  pro vzorek obsahující  $50 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  antimonu v  $1 \text{ M HCl}$  při průtokové rychlosti argonu  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a průtokové rychlosti elektrolytů  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Obr. 4.4** Závislost absorbance na hodnotě generačního proudu pro tenkovrstvou celu.

$$v_{Ar} = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{el.} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{Sb} = 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}, t = 60 \text{ s}, c_{HCl} = 1M$$

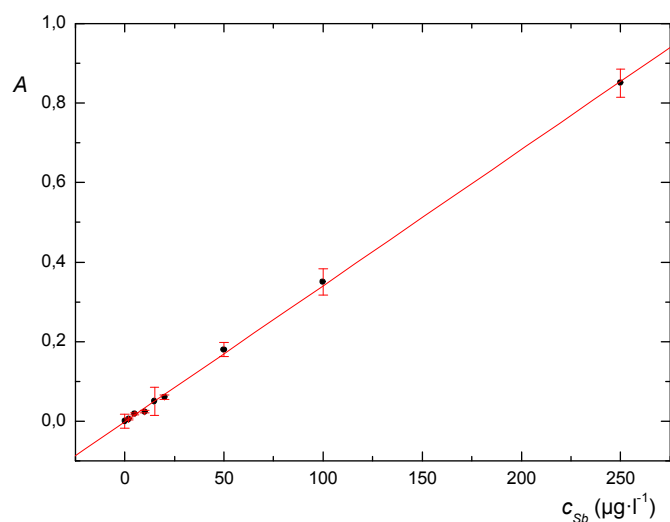
Z **Obr. 4.4** je zřejmé, že hodnota signálu absorbance vzrůstá s rostoucí hodnotou generačního proudu. Jako optimální byla zvolena hodnota generačního proudu 0,5 A, při které byla získána již poměrně velká hodnota absorbance. Při vyšších hodnotách proudu docházelo k nežádoucímu zahřívání elektrolytu v důsledku vysokého napětí mezi oběma elektrodami. Negativní vliv přehřívání elektrolytu na funkci a životnost nafionové membrány je již prodiskutován v kapitole 4.1.1.3.

#### 4.1.2. Kalibrační závislost stanovení antimonu

V dalším kroku byla pro tenkovrstvou elektrolytickou celu proměřena kalibrační závislost absorbance na koncentraci antimonu ve vzorku.

Stanovení bylo provedeno pro známé koncentrace 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 50,0 a 100,0  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  antimonu ve vzorku při hodnotě generačního proudu 1,0 A, průtokové rychlosti argonu 40  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a při průtokové rychlosti elektrolytů 2,5  $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Ze získaných hodnot kalibrační závislosti byla sestrojena kalibrační přímka pro stanovení koncentrace antimonu ve vodném vzorku znázorněná na **Obr. 4.5**, str. 25.



**Obr. 4.5** Lineární část kalibrační závislosti pro stanovení antimonu pomocí tenkovrstvé cely.

$$I = 0,5 \text{ A}, v_{Ar} = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{el.} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, t = 60 \text{ s}, c_{HCl} = 1M$$

#### 4.1.3. Základní charakteristiky stanovení antimonu pomocí tenkovrstvé cely

Z naměřené kalibrační závislosti a z dalších měření popsaných v teoretickém úvodu této práce byly zjištěny charakteristiky pro tenkovrstvou celu, které jsou shrnuty v **Tab. 4.1**.

**Tab. 4.1** Základní charakteristiky stanovení antimonu pomocí tenkovrstvé cely.

Veličina	Hodnota
LOD ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	0,18
LOQ ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	0,59
Citlivost ( $\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ )	$3,40\cdot 10^{-3}$
Opakovatelnost (%)	0,73
Korelační koeficient	0,9997
LDR ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	0,59 – 250,00

#### 4.2. Elektrochemické generování – tubulární cely

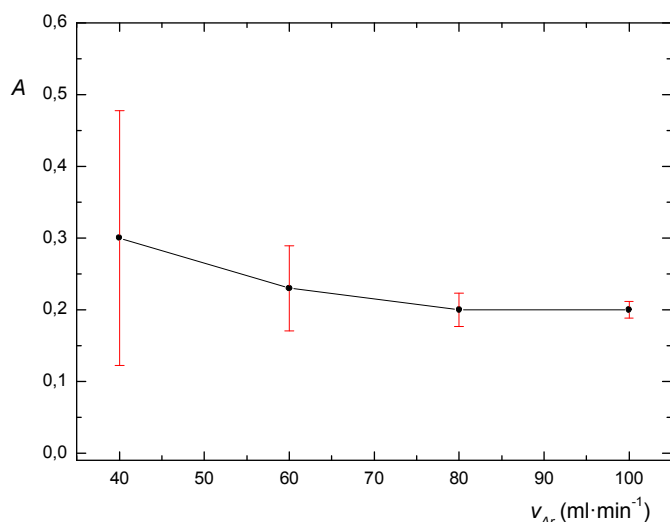
Dalším typem elektrolytické cely, jejíž parametry byly v průběhu této práce optimalizovány, je tubulární elektrolytická cela.

#### 4.2.1. Optimalizace podmínek pro tubulární celu

Pro účely využití tubulární elektrolytické cely byl optimalizován průtok nosného plynu a generační proud. Hodnoty průtokové rychlosti elektrolytů a koncentrace katolytu byly převzaty z výsledků optimalizačních měření pro metodu elektrochemického generování těkavého hydridu antimonu pomocí tenkovrstvé elektrolytické cely. Byla použita průtoková rychlost elektrolytů  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a kyselina chlorovodíková o koncentraci  $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ .

##### 4.2.1.1. Optimalizace průtoku nosného plynu pro tubulární celu

Optimalizace rychlosti průtoku nosného plynu argonu tubulární celou znázorněná na **Obr. 4.6** byla stanovena z důvodu rozdílného objemu katodového prostoru tubulární a tenkovrstvé cely. Stanovení bylo provedeno pro vzorek obsahující  $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  antimonu v  $1 \text{ M HCl}$  při průtokové rychlosti elektrolytů  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  za působení konstantního proudu  $0,5 \text{ A}$  v rozmezí hodnot průtoku nosného plynu  $40 - 100 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Obr. 4.6** Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu pro tubulární celu.

$$I = 0,5 \text{ A}, v_{el.} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{HCl} = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, c_{Sb} = 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}, t = 60 \text{ s}$$

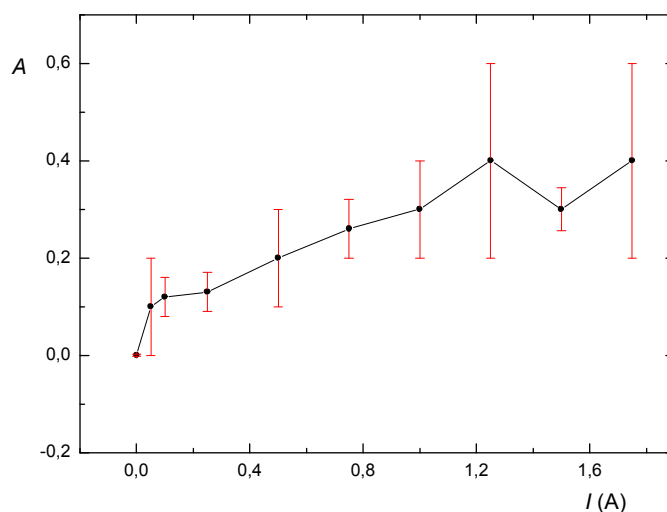
Při snižování průtokové rychlosti nosného plynu v uvedeném rozsahu hodnot byly získávány čím dál vyšší hodnoty absorbancí. Zvyšující se hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu vedou ke snížení rozptylu hodnot absorbancí. Kvůli velkému rozpětí hodnot nebyla stanovena rychlost  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  jako optimální, i když je z **Obr. 4.6** vidět, že při této průtokové rychlosti nosného plynu dosahuje v uvedeném rozsahu hodnot absorbance maxima. Příliš vysoké hodnoty však mohou ovlivnit citlivost stanovení, protože těkavý hydrid antimonu je velkým tlakem nosného plynu unesen

z atomizátoru ještě před jeho detekcí pomocí atomové absorpční spektrometrie. Proto byla zvolena hodnota rychlosti nosného plynu  $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

#### 4.2.1.2. Optimalizace generačního proudu pro tubulární celu

V dalším kroku znázorněném na **Obr. 4.7** byla optimalizována hodnota generačního proudu pro tubulární celu. Měření bylo provedeno v rozmezí  $0,0 - 0,5 \text{ A}$ .

Stanovení optimální hodnoty generačního proudu pro tubulární celu bylo provedeno pro vzorek obsahující  $50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  antimonu v  $1\text{M HCl}$  při průtokové rychlosti argonu  $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a při průtokové rychlosti elektrolytů  $2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .



**Obr. 4.7** Závislost absorbance na hodnotě generačního proudu pro tubulární celu.

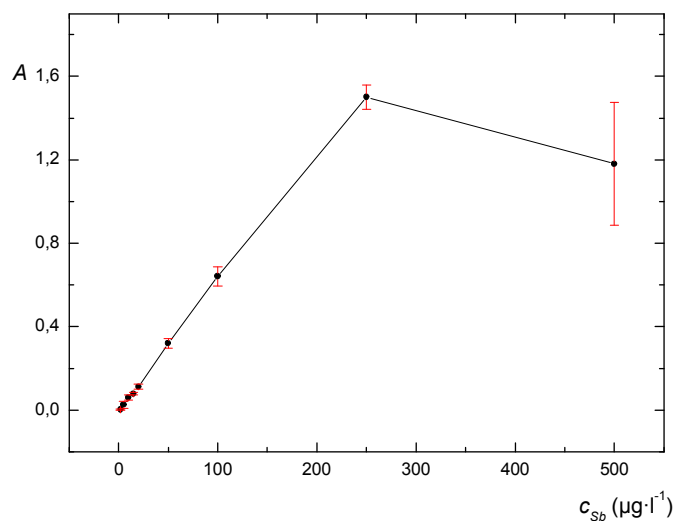
$$v_{Ar} = 60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, v_{el.} = 2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, c_{Sb} = 50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}, t = 60 \text{ s}, c_{HCl} = 1\text{M}$$

Jako optimální byla zvolena hodnota generačního proudu  $0,5 \text{ A}$ , při které byla získána již poměrně velká hodnota absorbance. Při vyšších hodnotách proudu docházelo k nežádoucímu zahřívání elektrolytu, což bylo pravděpodobně příčinou ucpání trubičky vedoucí do atomizátoru zkondenzovanými parami vody z elektrolytu. Navíc při zahřívání elektrolytu hrozí poškození nafionové membrány. Technické potíže se stanovením koncentrace antimonu ve vzorku jsou patrné na vysokém rozpětí hodnot při vyšších hodnotách generačního proudu.

#### 4.2.2. Kalibrační závislost absorbance na koncentraci Sb

Následně byla proměřena kalibrační závislost absorbance na koncentraci antimonu ve vzorku pro tubulární celu, viz. **Obr. 4.8**, str. 28. Měření bylo provedeno v rozsahu koncentrací antimonu  $0 - 500 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$ .

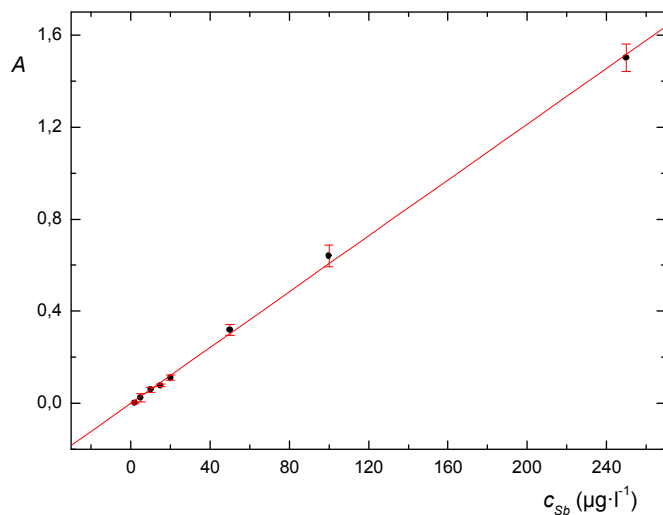
Stanovení bylo provedeno při hodnotě generačního proudu 0,5 A, průtokové rychlosti argonu 60 ml·min<sup>-1</sup> a při průtokové rychlosti elektrolytů 2,5 ml·min<sup>-1</sup>.



**Obr. 4.8** Kalibrační závislost pro stanovení antimonu pomocí tubulární cely.

$$I = 0,5 \text{ A}, v_{Ar} = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{el.} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, t = 60 \text{ s}, c_{HCl} = 1M$$

Z lineární části kalibrační závislosti byla sestrojena kalibrační přímka pro stanovení koncentrace antimonu v neznámém vzorku znázorněná na **Obr. 4.9**.



**Obr. 4.9** Lineární část kalibrační závislosti absorbance na koncentraci antimonu pro tubulární celu.

$$I = 0,5 \text{ A}, v_{Ar} = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{el.} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, t = 65 \text{ s}, c_{HCl} = 1M$$

### 4.2.3. Základní charakteristiky stanovení antimonu pomocí tubulární cely

Z naměřené kalibrační závislosti a z dalších měření popsanych v teoretickém úvodu této práce byly zjištěny parametry charakteristické pro tubulární celu, které jsou shrnuty v **Tab. 4.2**.

**Tab. 4.2** Základní charakteristiky stanovení antimonu pomocí tubulární cely.

Veličina	Hodnota
LOD ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	1,95
LOQ ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	6,51
Citlivost ( $\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ )	$6,10\cdot 10^{-3}$
Opakovatelnost (%)	4,73
Korelační koeficient	0,9994
LDR ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	6,51 – 250,00

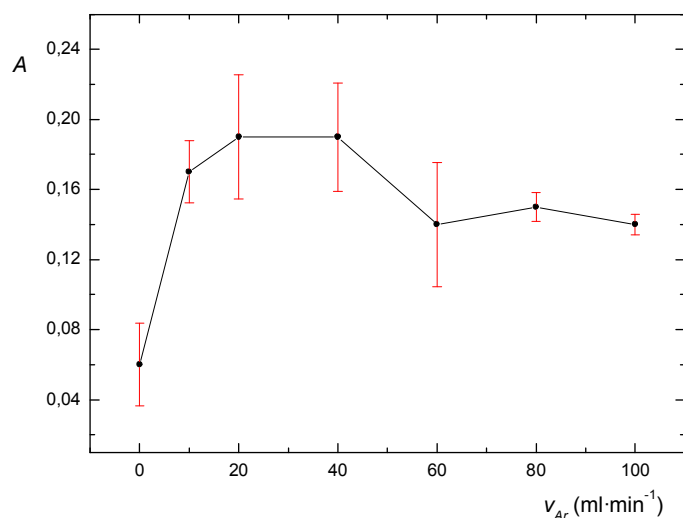
### 4.3. Chemické generování

Přestože aparatura pro chemické generování těkavého hydridu antimonu neobsahuje elektrolytickou celu, je nutno optimalizovat alespoň průtokovou rychlost nosného plynu. Roztok borohydridu je zaváděn do proudu vzorku před generační trubicí.

#### 4.3.1. Optimalizace podmínek pro chemické generování

##### 4.3.1.1. Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu pro HG

Optimalizace rychlosti průtoku nosného plynu argonu při chemickém generování je znázorněna na **Obr. 4.10**, str. 30. Nosný plyn byl zaváděn do trubičky s nasávaným vzorkem ještě před vstup borohydridu do generační trubice. Stanovení bylo provedeno pro vzorek obsahující  $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  antimonu v 1M HCl při průtokové rychlosti elektrolytů  $0,7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a průtokové rychlosti tetrahydroboritanu sodného  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Obr. 4.10** Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu pro metodu chemického generování.

$$t = 60 \text{ s}, v_{NaBH_4} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{vzorek} = 0,7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{Sb} = 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}, c_{HCl} = 1M$$

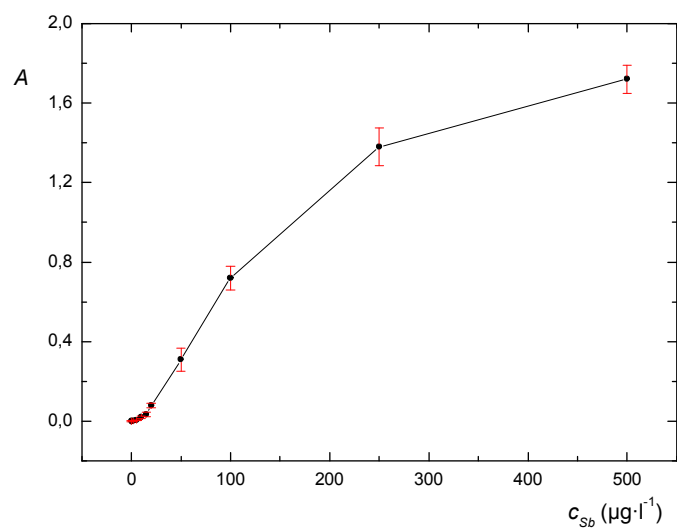
Z grafu je patrné, že maxima absorbance dosahuje při průtokových rychlostech argonu o velikostech 20 a 40 ml·min<sup>-1</sup>. Vzhledem k velmi malému průměru generační trubice může za velkých průtokových rychlostí nosného plynu v rámci generační trubice vzniknout velký tlak, který může zvýšit rozpustnost těkavého hydridu antimonu v kapalně fázi, a znesnadnit tak jeho přechod do plynné fáze. S ohledem na tyto skutečnosti byla pro další měření určena průtoková rychlost nosného plynu 20 ml·min<sup>-1</sup>.

#### 4.3.2. Kalibrační závislost absorbance na koncentraci antimonu ve vzorku

V dalším kroku byla pro metodu chemického generování těkavého hydridu antimonu proměřena kalibrační závislost absorbance na koncentraci antimonu ve vzorku, viz.

**Obr. 4.11**, str. 31.

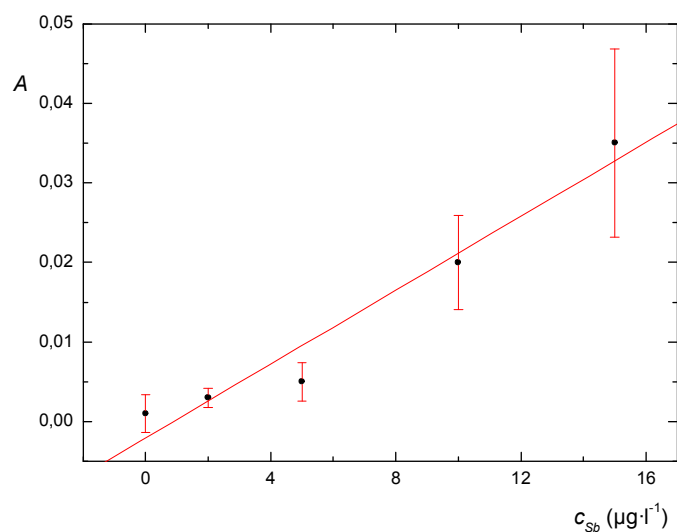
Stanovení bylo provedeno při průtokové rychlosti elektrolytů 0,7 ml·min<sup>-1</sup>, průtokové rychlosti argonu 20 ml·min<sup>-1</sup> a průtokové rychlosti tetrahydroboritanu sodného 2,5 ml·min<sup>-1</sup>.



**Obr. 4.11** Kalibrační závislost absorbance na koncentraci antimonu ve vzorku pro metodu HG.

$$t = 40 \text{ s}, v_{\text{NaBH}_4} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{\text{vzorek}} = 0,7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{\text{HCl}} = 1M$$

Ze získaných hodnot kalibrační závislosti byla sestrojena kalibrační přímka pro stanovení koncentrace antimonu v neznámém vzorku znázorněná na **Obr. 4.12**.



**Obr. 4.12** Lineární část kalibrační závislosti absorbance na koncentraci antimonu ve vzorku.

$$t = 40 \text{ s}, v_{\text{NaBH}_4} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{\text{vzorek}} = 0,7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{\text{O}_2} = 2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{\text{HCl}} = 1M$$

### 4.3.3. Základní charakteristiky stanovení antimonu metodou HG

Z naměřené kalibrační závislosti a z dalších měření popsaných v teoretickém úvodu této práce byly zjištěny parametry charakteristické pro metodu chemického generování, které jsou shrnuty v **Tab. 4.3**.

**Tab. 4.3** Základní charakteristiky stanovení antimonu metodou chemického generování

Veličina	Hodnota
LOD ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	2,86
LOQ ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	9,52
Citlivost ( $\text{l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ )	$2,10\cdot 10^{-3}$
Opakovatelnost (%)	0,51
Korelační koeficient	0,9780
LDR ( $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ )	9,52 – 15,00

## 4.4. Studium vlivu kyslíku

V průběhu optimalizačních měření bylo zjištěno, že při přehození hadičky z analytu do katolytu došlo vlivem neustálého nasávání peristaltickým čerpadlem k nasátí malého objemu vzduchu do transportní hadičky katolytu, který se dostal do elektrolytické cely, separátoru fází i atomizátoru a způsobil změnu signálu.

### 4.4.1. Studium vlivu vzduchu na stanovení antimonu

Vzduch byl přiváděn rychlostí  $10\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  do třech různých míst experimentální aparatury pro elektrochemické generování těžkého hydridu antimonu použitím tenkovrstvé cely. Nejprve byl přiváděn do proudu katolytu před vstupem do elektrolytické cely, pak mezi celu a separátor fází, a také před atomizátor. Pro každý ze tří způsobů přivodu vzduchu byly proměřeny tři různé situace: a) v čase 40 s od vstupu analytu do elektrolytické cely byl na 5 s zaveden vzduchu do aparatury (průtokovou rychlostí  $10\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ ), b) stejnou průtokovou rychlostí byl vzduch zaváděn od 40 s až do konce měření (100 s), c) měření bylo provedeno za konstantního přístupu vzduchu po celou dobu (0 – 100 s). Všechna tři měření se tedy odlišují pouze v časovém intervalu zavádění vzduchu do aparatury.

Měření bylo provedeno pro vzorek obsahující  $50\text{ }\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  antimonu v 1M HCl po dobu 100 s při hodnotě generačního proudu 1 A, průtokové rychlosti argonu  $40\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , průtokové rychlosti vzduchu  $10\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a při průtokové rychlosti elektrolytů  $2,5\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ . Výsledky měření jsou zaznamenány v **Tab. 4.4**, str. 33.

**Tab. 4.4** Vliv přístupu vzduchu na elektrochemické stanovení antimonu při použití tenkovrstvé cely.

interval přístupu vzduchu		přívod vzduchu		
		a) před elektrolytic. celu	b) před separátor fází	c) před atomizátor
40 – 45s	A (40 s)	0,200 ± 0,005	0,172 ± 0,005	0,186 ± 0,003
	A (max)	0,730 ± 0,008	0,484 ± 0,010	0,580 ± 0,005
40 – 100 s	A (40 s)	0,210 ± 0,005	0,185 ± 0,005	0,170 ± 0,002
	A (max)	0,781 ± 0,007	0,716 ± 0,010	0,480 ± 0,005
0 – 100 s	A (40 s)	0,250 ± 0,030	0,260 ± 0,020	0,260 ± 0,040

Z tabulky **Tab. 4.4** je zřejmé, že čím je přívod vzduchu blíže atomizátoru, tím nižší hodnotu absorbance získáme, a tím nižší je i velikost píku v kyslíkovém maximu A (max), který vyjadřuje množství antimonu pravděpodobně uvolněného z povrchu aparatury působením kyslíku ze vzduchu. Jak je vidět z prvního řádku tabulky, místem pravděpodobného zachycení plynného hydridu antimonu je povrch křemenného atomizátoru. Je logické, že při konstantním přístupu vzduchu nevzniká pík, a byla tedy zaznamenána pouze absorbance v čase 40 s. Zároveň je rozdíl mezi hodnotou absorbance v čase 40 s získanou postupem a) a postupem c).

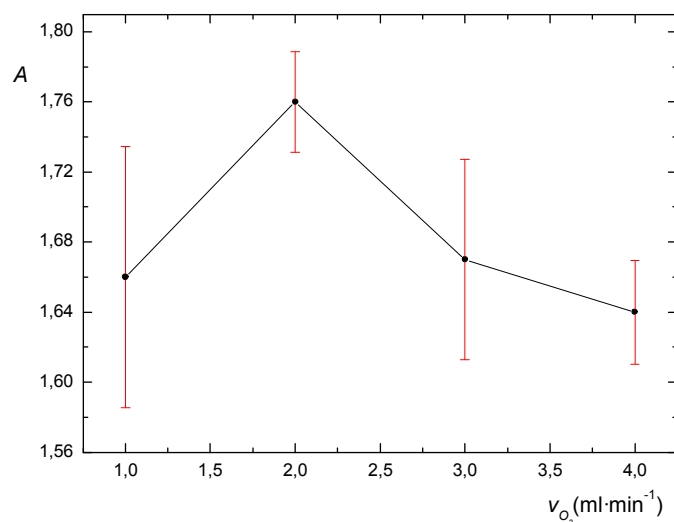
#### 4.4.2. Optimalizace podmínek pro studium vlivu kyslíku

Pro účely studia vlivu kyslíku na kvalitu HG a EchG stanovení antimonu bylo nutno optimalizovat průtokovou rychlost kyslíku. Zároveň byl prozkoumán vliv teploty atomizátoru na velikost signálu absorbance.

##### 4.4.2.1. Optimalizace průtokové rychlosti kyslíku pro metodu HG

Průtoková rychlost kyslíku byla pro metodu chemického generování těkavého hydridu antimonu optimalizována následujícím způsobem: po 40 s měření byl do aparatury před generační trubicí vpuštěn kyslík do konce měření. Signál kyslíkového píku A(max) v závislosti na průtokové rychlosti kyslíku je znázorněn na **Obr. 4.13**, str. 34.

Stanovení bylo provedeno pro vzorek obsahující  $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  antimonu v 1M HCl při průtokové rychlosti elektrolytů  $0,7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , průtokové rychlosti argonu  $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a průtokové rychlosti tetrahydroboritanu sodného  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Obr. 4.13** Závislost absorbance antimonu na průtokové rychlosti kyslíku – odezva kyslíku A(max).

$$v_{NaBH_4} = 2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, v_{vzorek} = 0,7 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, v_{Ar} = 20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, c_{Sb} = 50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}, c_{HCl} = 1M$$

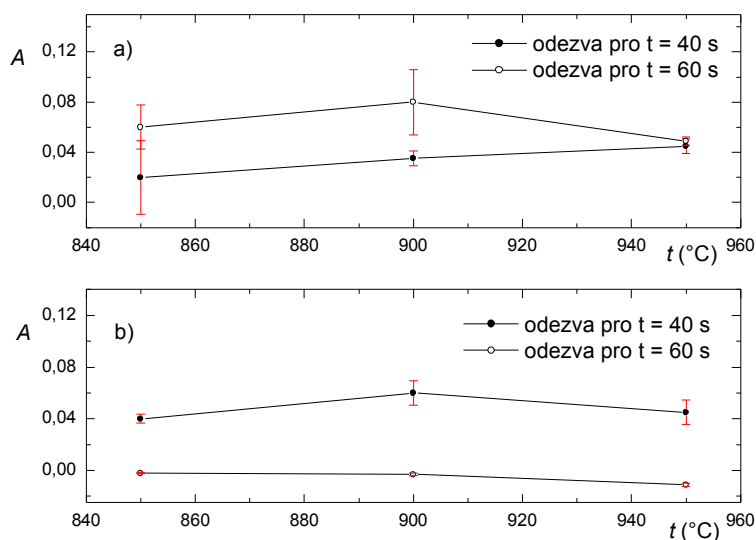
Jako optimální průtoková rychlost kyslíku pro proměřování vlivu kyslíku na výsledky měření byla zvolena hodnota  $2,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , neboť při této hodnotě průtokové rychlosti kyslíku bylo dosaženo nejvyšší odezvy absorbance.

#### 4.4.2.2. Vliv teploty atomizátoru – stanovení pomocí tenkovrstvé cely

Bylo provedeno měření vlivu teploty atomizátoru pomocí tenkovrstvé generační cely v rozmezí teplot  $850 - 950 \text{ }^\circ\text{C}$ . Kyslík byl zaváděn před elektrolytickou celou před přívod argonu, měření probíhalo po dobu 100 s.

Proces proměřování vzorku antimonu o koncentraci  $50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  za účelem zjištění vlivu teploty atomizátoru na velikost signálu absorbance probíhalo dvěma způsoby. V případě a) byl vzorek nasáván do cely po dobu 40 s od počátku měření, poté byla peristaltická pumpa vypnuta a s ní i generační proud. V čase 60 – 100 s od počátku měření byl do aparatury vpuštěn kyslík. V případě b) byl do aparatury vpuštěn kyslík v čase 60 – 100 s (do konce měření) za současného průchodu vzorku.

Stanovení znázorněné na **Obr. 4.14**, str. 35 bylo provedeno pro vzorek obsahující  $50 \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  antimonu v 1M HCl při hodnotě generačního proudu 1 A, průtokové rychlosti argonu  $40 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , průtokové rychlosti kyslíku  $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a při průtokové rychlosti elektrolytů  $2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .



**Obr. 4.14** Závislost absorbance na teplotě atomizátoru pro tenkovrstvou celu.

a) vzorek byl nasáván do 40s, následně bylo nasávání vypnuto a v 60 s byl vpuštěn kyslík do konce měření. b) za stálého nasávání vzorku byl vpuštěn v 60 s kyslík do konce měření.

$$I = 1 A, v_{Ar} = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{O_2} = 2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{el.} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{Sb} = 50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}, c_{HCl} = 1M$$

Ze získaných hodnot absorbancí lze usoudit, že hodnota signálu jen velmi málo závisí na teplotě atomizátoru v tomto rozmezí teplot. Pro další měření byla zvolena teplota 950 °C.

Tento graf ale zobrazuje i vliv přístupu kyslíku do aparatury. V případě a) byl kyslík do aparatury vpuštěn v okamžiku, kdy jí neprocházela vzorek, docházelo k vymývání naadsorbovaného antimonu z aparatury a odezva absorbance v čase 60 s byla vyšší než před spuštěním přístupu kyslíku. V případě b) byl kyslík do aparatury nasáván během nasávání vzorku a získaná odezva absorbance v čase 60 s byla nižší než před spuštěním přístupu kyslíku. Lze si to vysvětlit tak, že proudící katolyt unášela vzorek za pomoci kyslíku z elektrolytické cely tak rychle, že nestačila zcela proběhnout elektrolyza za vzniku odpovídajícího množství těžkého hydridu antimonu.

#### 4.4.3. Porovnání vlivu kyslíku na stanovení Sb pomocí HG a ECHG

V další části práce bylo zkoumáno, která část z hlavních komponent vzduchu způsobuje změny pozorované výše. Nejprve byl vyzkoušen přídavek dusíku. V tomto případě nebyla pozorována žádná změna. To bylo očekáváno, protože dusík se mimo jiné používá též jako inertní nosný plyn místo argonu. Dále byla tedy pozornost zaměřena na vliv čistého kyslíku.

Pro elektrochemické generování s tenkovrstvou celou a metodu chemického generování byla pro vzorek obsahující  $50 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  antimonu v 1M HCl proměřena závislost absorbance na intervalu přístupu kyslíku znázorněná v **Tab.4.5**.

Měření bylo provedeno pro průtokovou rychlost argonu  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , průtokovou rychlost kyslíku  $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , za optimálních pracovních podmínek pro jednotlivé metody, tj. pro tenkovrstvou celu: průtoková rychlost elektrolytu:  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , generační proud 1 A, a pro metodu chemického generování: průtoková rychlost vzorku  $0,7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ , průtoková rychlost tetrahydroboritanu sodného  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Přívod kyslíku byl zaveden před přívod argonu.

**Tab. 4.5** Porovnání vlivu kyslíku na hodnotu absorbancí získaných při chemickém a elektrochemickém generování při optimálních podmínkách pro jednotlivé metody. Jako zástupce elektrochemického generování byla zvolena tenkovrstvá cela.

interval přístupu kyslíku		chemické generování	elektrochemické generování
bez přístupu	A (40 s)	$0,39 \pm 0,05$	$0,18 \pm 0,02$
40 – 45s	A (40 s)	$0,38 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,02$
	A (max)	$1,81 \pm 0,02$	$1,69 \pm 0,03$
40 – 100 s	A (40 s)	$0,34 \pm 0,03$	$0,18 \pm 0,04$
	A (max)	$1,81 \pm 0,02$	$1,66 \pm 0,06$
0 – 100 s	A (40 s)	$0,30 \pm 0,06$	$0,00 \pm 0,00$

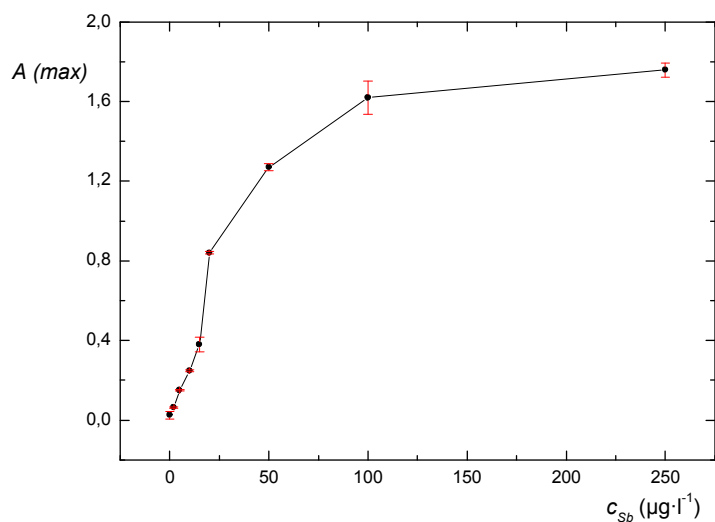
Pro porovnání byl nejprve zaznamenán signál klasickým způsobem (kapitola 3.5) bez přístupu kyslíku. Následně byly provedeny experimenty, při nichž byl kyslík zaveden na 5s, 60 s a na celou dobu měření. Při zavedení kyslíku po celou dobu měření, tj. v časovém rozmezí 0 – 100 s, nemohl být zaznamenán pík absorbance A (max) vyvolaný působením kyslíku, proto tyto údaje v tabulce chybí.

Při proměřování výše uvedené závislosti s přístupem vzduchu po celou dobu měření bylo zaznamenávací zařízení v případě HG i EchG vynulováno (blank) již za přístupu vzduchu, proto byly pomocí obou typů generování těkavého hydridu antimonu získány velice nízké hodnoty absorbance.

#### 4.4.4. Kalibrační závislost A (max) na koncentraci Sb pro tenkovrstvou celou

V dalším kroku byla proměřena kalibrační závislost absorbance na koncentraci antimonu ve vzorku. Způsob odečtení signálu je popsán v (kap. 3.5).

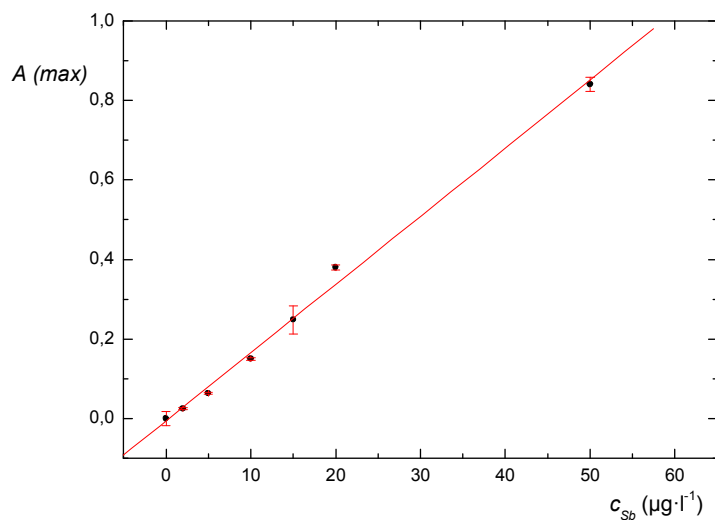
Stanovení znázorněné na **Obr. 4.15**, str. 37 bylo provedeno pro známé koncentrace 2,0; 5,0; 10,0; 15,0; 20,0; 50,0 a 100,0  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  antimonu ve vzorku při hodnotě generačního proudu 1,0 A, průtokové rychlosti argonu  $40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$  a při průtokové rychlosti elektrolytů  $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .



**Obr. 4.15** Kalibrační závislost pro stanovení antimonu pomocí tenkovrstvé cely pod vlivem kyslíku.

$$I = 1,0 A, v_{Ar} = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{el.} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, t = 60 \text{ s}, c_{HCl} = 1M$$

Ze získaných hodnot kalibrační závislosti byla sestrojena kalibrační přímka pro stanovení koncentrace antimonu ve vodném vzorku znázorněná na **Obr. 4.16**.



**Obr. 4.16** Lineární část kalibrační závislosti pro stanovení antimonu pomocí tenkovrstvé cely

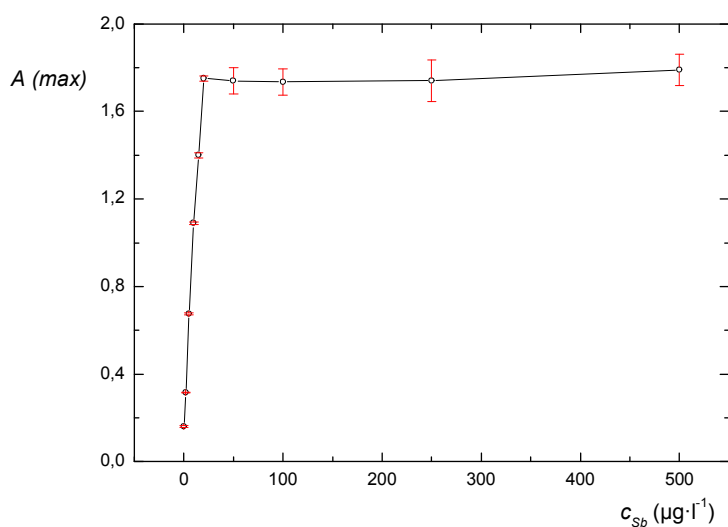
$$I = 0,5 A, v_{Ar} = 40 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{el.} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, t = 60 \text{ s}, c_{HCl} = 1M$$

Pomocí lineární části kalibrační závislosti pro stanovení antimonu použitím tenkovrstvé cely pod vlivem kyslíku byla získána hodnota citlivosti metody stanovení antimonu tenkovrstvou elektrolytickou celou  $17,0 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ .

#### 4.4.5. Kalibrační závislost A (max) na koncentraci Sb pro metodu chemického generování

V dalším kroku byla pro metodu chemického generování těkavého hydridu antimonu proměřena kalibrační závislost absorbance na koncentraci antimonu ve vzorku, viz. **Obr. 4.17**.

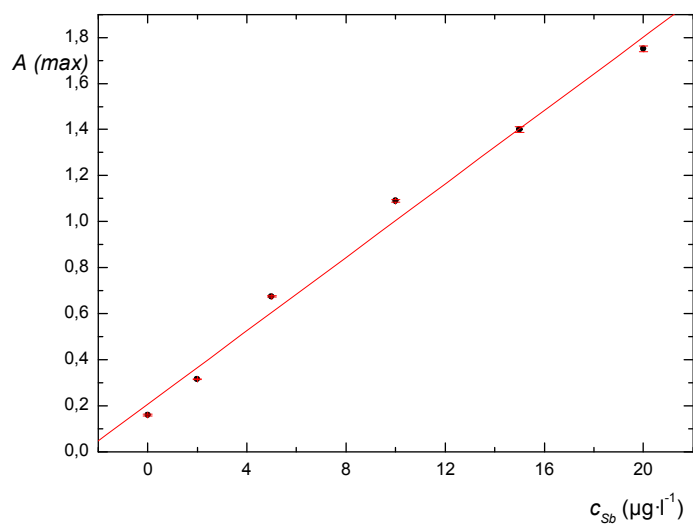
Stanovení bylo provedeno při průtokové rychlosti elektrolytů  $0,7 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , průtokové rychlosti argonu  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a průtokové rychlosti tetrahydroboritanu sodného  $2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .



**Obr. 4.17** Kalibrační závislost absorbance na koncentraci antimonu ve vzorku pro metodu HG

$$t = 40 \text{ s}, v_{\text{NaBH}_4} = 2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, v_{\text{vzorek}} = 0,7 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, c_{\text{HCl}} = 1M$$

Ze získaných hodnot kalibrační závislosti byla sestrojena kalibrační přímka pro stanovení koncentrace antimonu v neznámém vzorku znázorněná na **Obr. 4.18**, str. 39.



**Obr. 4.18** Lineární část kalibrační závislosti absorbance na koncentraci antimonu ve vzorku.

$$t = 40 \text{ s}, v_{\text{NaBH}_4} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{\text{vzorek}} = 0,7 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{\text{O}_2} = 2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{\text{HCl}} = 1M$$

Pomocí lineární části kalibrační závislosti pro stanovení antimonu použitím tenkovrstvé cely pod vlivem kyslíku byla získána hodnota citlivosti metody stanovení antimonu tenkovrstvou elektrolytickou celou  $17,5 \cdot 10^{-3} \text{ l}\cdot\mu\text{g}^{-1}$ .

## 5. ZÁVĚR

V rámci této práce byla provedena studie možností elektrochemického generování antimonu pomocí dvou nově zkonstruovaných elektrolytických cel a získané výsledky byly porovnány s klasickým chemickým generováním.

Nejprve byla provedena u obou elektrolytických cel optimalizace podmínek měření. Při optimálních hodnotách pracovních parametrů byly zjištěny základní charakteristiky elektrochemického generování s jednotlivými elektrolytickými celami a následně porovnány se získanými výsledky při chemickém generování těkavého hydridu antimonu.

Použitím tenkovrstvé cely byla za optimálních pracovních podmínek dosažena citlivost  $3,40 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ , pomocí tubulární cely byla dosažena citlivost  $6,10 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$  a využitím chemického generování byla dosažena citlivost  $2,10 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ . Je patrné, že citlivost tubulární cely je vyšší než citlivost tenkovrstvé cely, pravděpodobně z důvodu menšího objemu katodového prostoru.

Byl prozkoumán vliv kyslíku na stanovení antimonu pomocí chemického i elektrochemického generování těkavého hydridu antimonu. Bylo zjištěno, že kyslík pravděpodobně působí jako uvolňovací činidlo pro těkavou formu antimonu navázanou na povrchu křemenného atomizátoru. Při využití kyslíku při stanovení antimonu pomocí tenkovrstvé elektrolytické cely byla dosažena citlivost  $17,0 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$  a pomocí chemického generování byla dosažena citlivost  $17,5 \cdot 10^{-3} \text{ l} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ . Tímto procesem záchytu a uvolnění lze zvýšit citlivost stanovení až  $5\times$  metodou EcHG při použití tenkovrstvé cely a až  $8\times$  stanovením pomocí HG.

## POUŽITÁ LITERATURA

1. Němcová I.; Čermáková L.; Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*. Praha, Karolinum 2004.
2. Pereira M. d. G.; Arruda M. A. Z.: Trends in preconcentration procedures for metal determination using atomic spectrometry techniques. *Microchimica Acta* **141**, 115 – 131 (2003).
3. Dědina J.; Salev D. I.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spektrometry*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester, England 1995.
4. Minkina V. G.; Shabunya S. I.; Kalinin V. I.; Martynenko V. V.: Stability of Aqueous-Alkaline Sodium Borohydride Formulations. *Russian Journal of Applied Chemistry* **81**, 380 – 385 (2008).
5. Menemenlioğlu İ.; Korkmaz D.; Ataman O. Y.: Determination of antimony by using a quartz atom trap and electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **62**, 40 – 47 (2007).
6. Schickling C.; Yang J. F.; Broekaert J. A. C.: Optimization of electrochemical hydride generation coupled to microwave-induced plasma atomic emission spectrometry for the determination of arsenic and its use for the analysis of biological tissue samples. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **11**, 739 – 745 (1996).
7. Huang B. L.: Less commonly used hydride generation techniques for atomic spectroscopy – an overview. *Canadian Journal of Applied Spectroscopy* **39**, 117 – 122 (1994).
8. Machado L. F. R.; Jacintho A. O.; Menegario A. A.; Zagatto E. A. G.; Gine M. F.: Electrochemical and chemical processes for hydride generation in flow injection ICP-MS: determination of arsenic in natural waters. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **13**, 1343 – 1346 (1998).
9. Arbab-Zavar M. H.; Hashemi M.: Evaluation of electrochemical hydride generation for spectrophotometric determination of As(III) by silver diethyldithiocarbamate. *Talanta* **52**, 1007 – 1014 (2000).
10. Arbab-Zavar M. H.; Rounaghi G. H.; Chamsaz M.; Masrournia M.: Determination of mercury(II) ion by electrochemical cold vapor generation atomic absorption spectrometry. *Analytical Sciences* **19**, 743 – 746 (2003)
11. Arbab-Zavar M. H.; Chamsaz M.; Youssefi A.; Aliakbari M.: Electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry for determination of cadmium. *Analytica Chimica Acta* **546**, 126 – 132 (2005)
12. Šima J.; Rychlovský P.: Design of the combined cell for the electrochemical generation of volatile compounds in the atomic absorption spectrometric method. *Chemické listy* **92**, 676 – 679 (1998).

13. Červený V.; Rychlovský P.; Hraníček J.; Šíma J.: Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chemické listy* **103**, 652 – 660 (2009).
14. Laborda F.; Bolea E.; Castillo J. R.: Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and application. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**, 743 – 751 (2007).
15. Brockmann A.; Nonn C.; Golloch A.: New concept for hydride generation technique – Electrochemical hydride generation. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **8**, 397 – 401 (1993).
16. Guo X. M.; Li S. P.; Huang B. L.: Design and performance of a novel electrolytic cell with micro-channel electrodes for electrochemical hydride generation atomic fluorescence spectrometry – Preliminary report. *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy* **49**, 327 – 333 (2004).
17. Šíma J.; Rychlovský P.: Design of a combined cell for the electrochemical generation of volatile compounds in the atomic absorption spectrometric method. *Chemické listy* **92**, 676 – 679 (1998).
18. Zhang W.; Gan W.: Electrochemical hydride generation atomic fluorescence spectrometry for the simultaneous determination of arsenic and antimony in Chinese medicine samples. *Analytica Chimica Acta* **539**, 335 – 340 (2005).
19. Sundar S.; Chakravarty J.: Antimony toxicity. *International Journal of Environmental Research and Public Health* **7**, 4267 – 4277 (2010).
20. 98/83/ES:1998 Council directive on the quality of water intended for human consumption. Council of the European Union.
21. Wang Ch. Y.: *Antimony: Its History, Chemistry, Mineralogy, Geology, Metallurgy, Uses, Preparations, Analysis, Production, And Valuation; With Complete Bibliographies*. Charles Griffin & Company Ltd., London 1919.
22. Marsh J.: Account of a method of separating small quantities of arsenic from substances with which it may be mixed. *The Edinburgh New Philosophical Journal* **21**, 229 – 236 (1836).
23. Kirchhoff G.; Bunsen R.: Chemical analysis by observation of spectra. *Annalen der Physik und der Chemie* **110**, 161 – 189 (1860).
24. Holak W.: Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. *Analytical Chemistry* **41**, 1712 - 1713 (1969).
25. Braman R. S.; Foreback C. C.; Justen L. L.: Direct volatilization spectral emission type detection system for nanogram amounts of arsenic and antimony. *Analytical Chemistry* **44**, 2195 – 2199 (1972).
26. Rigin V. I.; Verkhoturov G. N.: Atomic-absorption determination of arsenic after preliminary electrochemical reduction. *Journal of Analytical Chemistry of The USSR* **32**, 1557 – 1560 (1977).

27. Salaün P.; Gibbon-Walsch K.; van den Berg M. G.: Beyond the hydrogen wave: New frontier in the detection of trace elements by stripping voltammetry. *Analytical Chemistry* **83**, 3848 – 3856 (2011).
28. McNaught A. D.; Wilkinson A.: IUPAC Compendium of Chemical Terminology. Dostupné z URL: <<http://www.iupac.org/goldbook>> [cit. 21.7.2011].