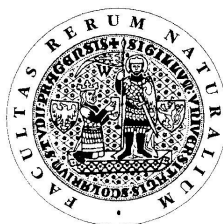


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Tomáš Vacek

VLIV RUŠIVÝCH PRVKŮ PŘI ELEKTROCHEMICKÉM  
GENEROVÁNÍ ANTIMONU

Influence of interfering elements on the electrochemical antimony  
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 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 21. srpna 2011.

## **Poděkování**

Mé poděkování patří mému školiteli, RNDr. Jakobovi Hraníčkoví, za trpělivost a rady poskytnuté během měření a vypracovávání této práce. Dále pak rodičům za umožnění studia a podporu poskytovanou během studií.

## **Abstrakt**

Předkládaná práce se zabývá studiem vlivu vybraných chemických interferentů při elektrochemickém generování hydridu antimonu. V rámci práce byly zkoumány jak interference při metodě elektrochemického generování za využití elektrolytické cely, tak při generování chemickou cestou za použití redukčního činidla tetrahydroboritanu sodného. Způsob vyhodnocení zahrnoval i porovnání, zda byl do systému přiveden vzdušný kyslík. Pro měření byly vybrány hydridotvorné prvky (selen a arsen), přechodné kovy (zinek, měď a nikl), různé anionty (chloridy, sírany a dusičnany) a sodík. Nejzávažnějšími interferenty při analýze byly hydridotvorné prvky a nikl, u kterých bylo pozorováno až 100% potlačení signálu při vyšších koncentracích. Naproti tomu žádný vliv na generování nebyl pozorován u sodíku a zinku u žádné z koncentrací.

## **Klíčová slova**

Rušivé vlivy, elektrochemické generování hydridů, atomová absorpční spektrometrie, antimon, elektrolytická cely, atomizace, hydridy

## **Abstract**

This thesis is focused on the study of different interfering elements during antimony electrochemical hydride generation. Interferences were studied for electrochemical hydride generation with electrolytic cell and also for chemical hydride generation using sodium tetrahydroborate as a reduction agent. The study included the comparison with oxygen influences. Hydride-forming elements (selenium and arsenic), transition metals (zinc, copper and nickel), different anions (chlorides, sulfates and nitrates) and sodium were tested as interferences. The most serious interferences were hydride-forming elements and nickel, where 100 % signal suppression was observed in high interference concentrations. As opposed to sodium and nickel, where almost none signal suppression was observed at all concentrations.

## **Keywords**

Interferences, electrochemical hydride generation, atomic absorption spectrometry, antimony, electrolytic cell, atomization, hydrides

# Obsah

1.	Úvod.....	8
1.1.	Cíl bakalářské práce .....	8
2.	Teoretická část .....	9
2.1.	Atomová absorpční spektrometrie .....	9
2.1.1.	Zdroje záření .....	9
2.1.2.	Absorpce záření.....	10
2.1.3.	Atomizátor.....	10
2.2.	Generování hydridů.....	11
2.3.	Elektrolytická cely.....	12
2.4.	Interference .....	12
3.	Experimentální část.....	14
3.1.	Použité přístroje a zařízení, pracovní parametry.....	14
3.2.	Použité chemikálie .....	14
3.3.	Popis použité elektrolytické cely .....	15
3.3.1.	Materiál elektrod .....	15
3.4.	Aparatura pro kontinuální analýzu.....	16
3.5.	Postup práce .....	17
3.5.1.	Příprava roztoků.....	17
3.5.2.	Elektrochemické generování.....	18
3.5.3.	Současné generování hydridů .....	18
3.5.4.	Chemické generování.....	19
3.6.	Měření a zpracování výsledků .....	19
3.6.1.	Proměření cely .....	19
3.6.2.	Postup zpracování naměřeného signálu .....	19
3.6.3.	Statistické zpracování výsledků .....	20
4.	Výsledková část a diskuze .....	21
4.1.	Ostatní hydridotvorné prvky .....	21
4.1.1.	Selen.....	21
4.1.2.	Arsen .....	24
4.2.	Běžné anionty.....	26
4.2.1.	Chloridy.....	26
4.2.2.	Sírany .....	27
4.2.3.	Dusičnany.....	28
4.3.	Významné kovy .....	30
4.3.1.	Měď.....	30
4.3.2.	Nikl.....	31
4.3.3.	Zinek .....	33
4.4.	Sodík .....	33
5.	Závěr .....	35
6.	Použitá literatura .....	36

## Seznam zkratek

AAS	atomová absorpční spektrometrie, atomic absorption spectrometry
HCL	výbojka s dutou katodou, hollow cathode lamp
ETA	elektrotermická atomizace, electrothermal atomization
FIT	atomizátor typu plamínek v trubici, flame-in-tube atomizer
CFA	kontinuální průtoková analýza, continual flow analysis
FIA	injekční průtoková analýza, flow inject analysis
QTA	křemenný atomizátor, quartz tube atomizator
EcHG	elektrochemické generování hydridů, electrochemical hydride generation
CHG	chemické generování hydridů, chemical hydride generation
QF-AAS	atomová absorpční spektrometrie ve spojení s křemenným atomizátorem, quartz furnace atomic absorption spectrometry
$I_g$	generační proud při elektrochemickém generování (ampéry)
$v_{Ar}$	průtoková rychlost nosného plynu (argonu)
$v_{el-EcHG}$	průtoková rychlost elektrolytů při elektrochemickém generování
$v_{el-CHG}$	průtoková rychlost elektrolytů při chemickém generování
$c_A$	koncentrace anolytu
$c_K$	koncentrace katolytu
$T$	transmittance (propustnost)
$\Phi_0$	tok vstupního záření
$\Phi$	tok záření propuštěného látkou po absorpci
$A$	absorbance
$s_r$	směrodatná odchylka
$k_n$	tabelovaný koeficient pro $n$ měření
$R$	rozpětí naměřených hodnot

# 1. Úvod

Generování hydridů je jedna z nejpoužívanějších technik pro tvorbu těkavých sloučenin v atomové spektrometrii. Je často využíváno pro řadu výhod, z nichž nejvýznamnější je jednoduché provedení a nízká cena aparatury. Hlavní důvod spočívá v samotném principu metody, kdy dochází k oddělení analytu od matrice vzorku, čímž se výrazně snižuje její interferenční vliv [1]. Účinnost transportu plynného analytu do atomizátoru je vysoká a analyt lze snadno prekoncentrovat, což velice usnadňuje detekci [2].

Existují dva hlavní způsoby pro generování hydridů. Nejčastěji používané je chemické generování hydridů (CHG). Druhá novější metoda představuje alternativní přístup. Jedná se o elektrochemické generování (EchG), které odstraňuje některé nevýhody spojené s generováním chemickou cestou. K redukci analytu nevyžaduje EchG použití drahého a nestálého tetrahydroboritanu sodného, který zároveň může významně kontaminovat vzorek na ultrastopové úrovni [3, 4]. Místo redukčního činidla se používá průchod elektrického stejnosměrného proudu v prostředí vysoce čistých minerálních kyselin, což výrazně omezuje vznik kontaminace.

## 1.1. Cíl bakalářské práce

Hlavním cílem bakalářské práce bylo zjistit, jak velký interferenční vliv mají vybrané prvky při elektrochemickém generování antimonu metodou QF-AAS s využitím nově zkonstruované elektrolytické cely. Pro porovnání výsledků byla použita kromě metody elektrochemického generování i metoda chemického generování. U arsenu a selenu byly zároveň zjišťovány interference při současném elektrochemickém generování hydridů nezávisle na sobě v různých elektrolytických celách, tedy interference v plynné fázi.

## 2. Teoretická část

### 2.1. Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je optická metoda využívající měření absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků. Atomy absorbující elektromagnetické záření (fotony), přecházejí do vyššího energetického stavu.

Při měření velikosti absorpce se využívá měření propustnosti, respektive absorbance. Propustnost  $T$  (transmittance) je definována jako poměr toku monochromatického záření propuštěného látkou po absorpci  $\Phi$  a toku vstupního záření  $\Phi_0$ :

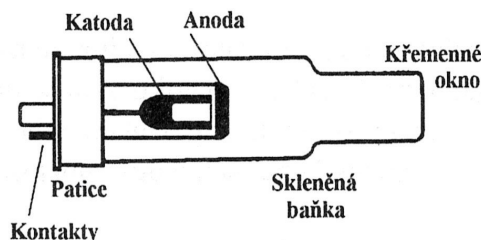
$$T = \Phi/\Phi_0$$

Absorbance  $A$  je poté definována jako

$$A = -\log T$$

#### 2.1.1. Zdroje záření

U atomové absorpční spektrometrie jsou nejčastěji jako zdroje záření používány výbojky s dutou katodou (HCL). Jejich dutá katoda je vyrobena buď z vysoce čistého sledovaného kovu, nebo z folie ze stanovovaného kovu upevněné na nosné katodě z kovu s chudým emisním spektrem. Vnitřní prostor katody je plněn vzácným plynem, většinou neonem nebo argonem. Mezi elektrody výbojky se vnáší napětí stovek voltů a napájecí proud výbojky je v jednotkách miliampérů. Vložené napětí ionizuje vzácný plyn srážkami s urychlenými elektrony. Kationty vzácného plynu bombardují povrch katody a vyrážejí atomy kovu. Tím dochází k jejich rozprašování, případně termickému vypařování. Tyto atomy kovu jsou excitovány srážkami s ionty a elektrony plazmatu a při následném vyzáření fotonu se vracejí do základního stavu.



Obrázek 1: Výbojka s dutou katodou [5]

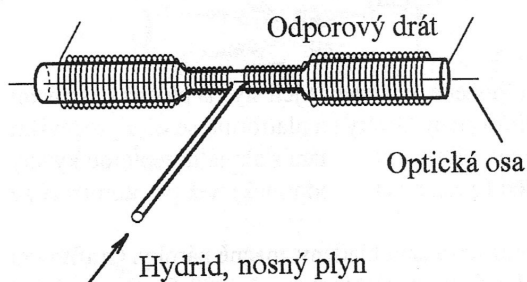
### 2.1.2. Absorpce záření

Pro absorpci záření o vhodné energii musí být atomy prvku v plynném stavu. Absorpcí dochází k pohlcení energetických kvant fotonů, čímž jsou vnější elektrony v atomech analyzovaného prvku převedeny ze základního orbitalu na excitovaný. Pro tyto atomy v plynném stavu platí, že jsou schopny pohltit záření o takové energii, které jsou samy schopny vyžádit při emisi.

### 2.1.3. Atomizátor

K pohlcení samotného záření dochází v atomizátoru. Atomizátor je zařízení schopné dostatečně účinně převést stanovované prvky vzorku do plynného atomárního stavu. Jeho hlavním požadavkem je, aby poskytoval co nejvyšší koncentraci volných atomů v základním energetickém stavu. Zároveň musí být tato koncentrace úměrná koncentraci stanovovaného analytu ve vzorku. Existují tři hlavní způsoby atomizace: plamenem, elektrotermicky (ETA) nebo v křemenném atomizátoru (QTA). Každý způsob se liší provedením, citlivostí a závislosti měřeného signálu na čase.

V našem případě byl použit k atomizaci křemenný atomizátor. Křemenné atomizátory mohou mít více podob, nejčastěji to bývají trubičky ve tvaru T s horizontální částí v optické ose detektoru a centrální částí se přivádí nosný plyn s analytem. Mohou být vyhřívány buď acetylenovým plamenem přímo v trubici (FIT) nebo konvenčně zvnějšku, např. odporovým drátem. Teplota při atomizaci dosahuje teplot v rozmezí 700 °C a 1000 °C. Při vyšších teplotách zároveň odpadá nutnost vyšší koncentrace kyslíku pro atomizaci.



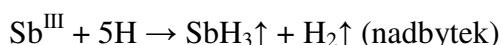
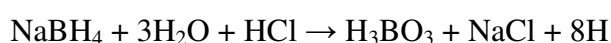
**Obrázek 2:** Křemenný atomizátor ve tvaru „T“ [5]

Výhodou křemenných atomizátorů je vysoká citlivost při zachování nízkého stupně šumu. Zároveň nejsou tyto atomizátory drahé a jsou nenáročné na provoz. Nevýhodou je nízká odolnost vůči interferencím při atomizaci hydridů [2].

## 2.2. Generování hydridů

Pro generování a atomizaci těkavých sloučenin se musí nejprve stanovovaný analyt převést chemickou reakcí na těkavou sloučeninu, hydrid. Tento hydrid se odděluje od matrice vzorku a následně je atomizován v křemenném atomizátoru umístěným v optické ose atomového absorpčního spektrometru. Generování hydridů může probíhat dávkově, kontinuálně (CFA) nebo pomocí průtokové injekční analýzy [6] (FIA) do proudu kyseliny.

Pro chemické generování hydridů se používá redukční činidlo tetrahydroboritan sodný  $\text{NaBH}_4$  (který je stabilizován roztokem hydroxidu sodného) v prostředí kyseliny. Nejčastěji se používá kyselina chlorovodíková.



Elektrochemické generování zahrnuje využití elektrolytické cely. Obecně lze elektrochemické generování hydridů rozdělit na tři kroky:

1. depozice analytu z roztoku na povrch katody a jeho redukce na oxidační stav 0
2. reakce redukováného analytu s atomárním vodíkem generovaným na povrchu katody a vznik příslušného hydridu
3. desorpce vytvořeného těkavého hydridu z povrchu elektrody

První krok probíhá v silně kyselém prostředí a účinnost závisí na velikosti dosaženého negativního potenciálu a velikosti aktivního povrchu katody. Negativnějšího potenciálu lze dosáhnout u elektrod s vyšším přepětím vodíku. Pokud je katoda vyrobena z materiálu s vysokým přepětím vodíku, tak oxidační stav analytu nemá na účinnost generace hydridu vliv [7].

Pro druhý krok byly popsány dva reakční mechanismy. Záleží na velikosti přepětí vodíku, kterým mechanismem reakce poběží [3]. Při nízkém přepětí vodíku na povrchu katody proběhne reakce elektrokatalytickým mechanismem, kdy se na povrchu katody vytváří vodíkové atomy, které reagují s redukováným analytem nasorbovaným na katodu. U druhého mechanismu, elektrochemického, se nejdříve na povrchu katody s vysokým přepětím vodíku deprotonizují ionty  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Následně se redukuje hydridotvorný prvek na povrchu elektrody a reaguje s  $\text{H}_3\text{O}^+$  z katolytu přes četné meziprodukty.

Poslední krok, uvolnění hydridu z povrchu katody, je usnadněn průtokem nosného plynu generátorem [4].

### 2.3. Elektrolytická cely

U metody elektrochemického generování lze pro generaci hydridů využít tří typů dříve navržených a testovaných elektrolytických cel [8]. Dělí se podle konstrukce na bezmembránové cely [9], tenkovrstvé cely [6] a cely tubulární [10]. U těchto průtokových cel se používají elektrody různých tvarů a materiálů. Mohou být ve formě drátu [11], desky [6] nebo granulí [12]. Důležitá je volba materiálu elektrod. U katody by měl poskytovat vysokou účinnost generování těkavé sloučeniny, mít co největší povrch, být inertní a neměl by ovlivňovat reakce odehrávající se na jeho povrchu. Jako anoda se nejčastěji používá platina, která je inertní a vysoce stálá v oxidačním prostředí kyslíku a chloru z elektrolýzy analytu. Pro katodu se používá olovo [13], platina [14] i různé formy uhlíku [12, 15]. Průtokové cely se skládají ze dvou hlavních částí: katodového a anodového prostoru. Oba prostory dělí iontově výměnná membrána, která brání smíchání elektrolytů, ale není podmínkou [9]. Většinou se používá nafionová membrána [12], skleněná fritta [11] nebo keramická porézní trubice [10].

Nejčastěji používané cely jsou tenkovrstvé průtokové. Anodová část je většinou vyrobena z plexiskla nebo teflonu, do které je vložena elektroda ve formě kovového drátku. Katodová část je zhotovena buď z plexiskla, kdy je katoda ve formě oloveného drátku, nebo přímo z katodového materiálu (olova). Taková katoda pak má katodový prostor tvořený z tenkého, dlouhého a několikrát zahnutého žlábků [8].

Pro snížení ztrát během transportu analytu lze do cely integrovat i separátor fází [4].

### 2.4. Interference

V AAS jsou interference odpovědné za systematické odchylky velikosti signálu při analýze. Tyto interference lze rozdělit na dva základní typy: spektrální a nespektrální.

Spektrální interference jsou způsobeny nedokonalou izolací spektrální čáry od záření, které je absorbováno ostatními složkami vzorku absorpcí pozadí. Toho se lze vyhnout volbou jiných čar pro analýzu a korekcí pozadí.

Za nespektrální interference se považují vlivy vlastností samotných roztoků a jejich doprovodných složek (prvků matrice). Liší se pro různé zdroje atomizace [5] a metody generování hydridu.

Při použití chemické metody se interference dají rozlišit na interference v kapalně a plynné fázi. V kapalně fázi lze ještě rozlišit na interference analytu (generování z vyšších oxidačních stupňů probíhá pomaleji [11]) a matrice (ovlivnění tvorby a uvolnění hydridu). U plynné fáze

může docházet k interferencím při transportu do atomizátoru, nebo přímo v samotném atomizátoru. Ty mohou přispívat k tzv. paměťovému efektu [1]. Zkoumané mechanismy se dají zobecnit na konkurenční spotřebu tetrahydroboritanu a rozklad hydridu koloidními částicemi interferentních kovů nebo boritany kovů [10].

U elektrochemické metody lze předpokládat podobný rozsah atomizačních interferencí, jako u chemické metody. V kapalně fázi se mohou interference obou metod různit. Nutné je také vzít v úvahu interference elektrochemických dějů na katodě [1, 4].

Významnými interferenty jsou ionty přechodných a drahých kovů, které mají schopnost katalyticky rozkládat vzniklé hydridy. Mohou také deponovat na povrch elektrody, následně změnit přepětí vodíku materiálu a tím snížit účinnost generování. Volbou vhodného materiálu katody lze dopad na účinnost generace zmírnit [1].

Dalším druhem interferentů jsou silné oxidanty, které oxidují analyt do vyšších oxidačních stupňů, ze kterých se hydrid tvoří obtížněji.

Interference v atomizátorech jsou přímo spojeny s mechanismem atomizace hydridu. Dají se předpokládat dva mechanismy interferencí: vypořehování vodíkových radikálů a zánik volných atomů analytu následkem jejich reakcí [2]. Vodíkové radikály jsou potřebné pro udržení koncentrace volných atomů. Při jejich nedostatku se začínají volné atomy analytu a interferentu rekombinovat a tvoří různé dimery a částice, které dále rozkládají vodíkovou atmosféru. Při vyšších koncentracích analytu může docházet i k reakcím analytu samého se sebou. Některé prvky tvoří hydrid rychleji (například  $\text{Se}^{\text{IV}}$  reaguje s tetrahydroboritanem rychleji než  $\text{As}^{\text{III}}$ ), čímž se atomizují dříve a mají tak menší rušivý vliv. Tyto interference jsou ovlivněny faktory podobnými pro účinnost generování hydridů (průtok nosného plynu, dostupnost kyslíku, teplota atomizátoru atp. [1]).

### 3. Experimentální část

#### 3.1. Použité přístroje a zařízení, pracovní parametry

Pro měření byly použity následující přístroje, zařízení a materiál:

- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam 939 (Unicam, Velká Británie) s deuteriovou korekcí pozadí
- křemenný atomizátor tvaru „T“ (atomizační rameno délky 170 mm s vnitřním průměrem 12 mm a střední část délky 60 mm s vnitřním průměrem 2 mm) s odporovým drátem vyhřátým na 950 °C (RMI, Česká republika)
- Sb výbojka s napájecím proudem 15 mA, vlnová délka stanovení antimonu  $\lambda_{Sb} = 217,6$  nm (Varian Techtron, Austrálie)
- elektronický průtokoměr (mass flow controller, Cole-Parmer, USA) pro měření průtoku nosného plynu
- programovatelná osmikanálová peristaltická pumpa MasterFlex<sup>®</sup> L/S (Cole-Parmer, USA)
- čerpací hadičky TYGON<sup>®</sup> o různých vnitřních průměrech
- spojovací hadičky TYGON<sup>®</sup> o vnitřním průměru 1,52 mm
- PTFE spojovací hadičky TYGON<sup>®</sup>
- spojovací materiál firmy SUPELCO
- teflonová reakční smyčka délky 100 cm s vnitřním průměrem 0,8 mm
- hydrostatický separátor fází
- laboratorní lineární zdroj LPS 303 (American Reliance, USA) s maximálním nastavením proudu 3,0 A a maximálním nastavením napětí 30,0 V.
- nařionová membrána NAFION<sup>®</sup> 117 tloušťka 0,18 mm, (Aldrich, USA)

#### 3.2. Použité chemikálie

Pracovní roztoky požadovaných koncentrací byly připraveny ředěním standardních roztoků Sb<sup>III</sup>, As<sup>III</sup>, Se<sup>IV</sup>, Na<sup>I</sup>, Zn<sup>II</sup>, Cu<sup>II</sup> a Ni<sup>II</sup> o koncentraci  $1,000 \pm 0,002$  g/l (Analytika, Praha).

Pracovní roztoky dusičnanů, chloridů a síranů byly připraveny z pevných látek NaNO<sub>3</sub>, KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> čistoty *p.a.* (Lachema, Brno).

Pro přípravu roztoků katolytu a anolytu byly použity HCl (37%) a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) čistoty Suprapure (Merck, Německo).

Pro ředění všech roztoků byla použita deionizovaná voda ze zařízení Milli QPLUS (Millipore, USA).

Jako nosný plyn byl použit argon čistoty 99,998 % (Linde, Praha).

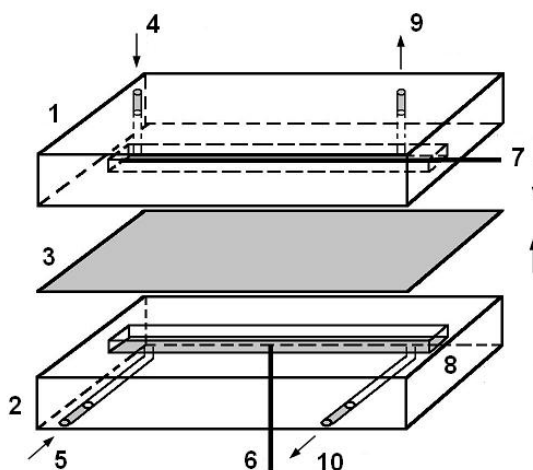
Pro chemické generování byl použit 1% roztok  $\text{NaBH}_4$  stabilizovaný v roztoku 0,4%  $\text{NaOH}$ . Pro přípravu roztoku byl použit pevný hydroxid sodný (Lachema, Brno) a pevný tetrahydroboritan sodný (Merck, Německo).

### 3.3. Popis použité elektrolytické cely

Pro generování hydridů byla použita tenkovrstvá průtoková elektrolytická cela vyrobená z bloku plexiskla délky 60 mm, šířky 40 mm a výšky 15 mm. Katodová a anodová část byla oddělena iontově výměnnou membránou (vyrobenou z nafionu). Obě části byly izolovány teflonovým těsněním a spojeny mosaznými šrouby.

Katodový prostor elektrolytické cely byl tvořen žlábkem 50 mm dlouhým, 1 mm širokým a 2 mm hlubokým, do kterého byla vložena elektroda z olověného drátku.

Anodový prostor sestával z žlábků 50 mm dlouhého, 1 mm širokého a 1 mm hlubokého s vloženou elektrodou z platinového drátku.



**Obrázek 3:** Tenkovrstvá průtoková cely s membránou [16]

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

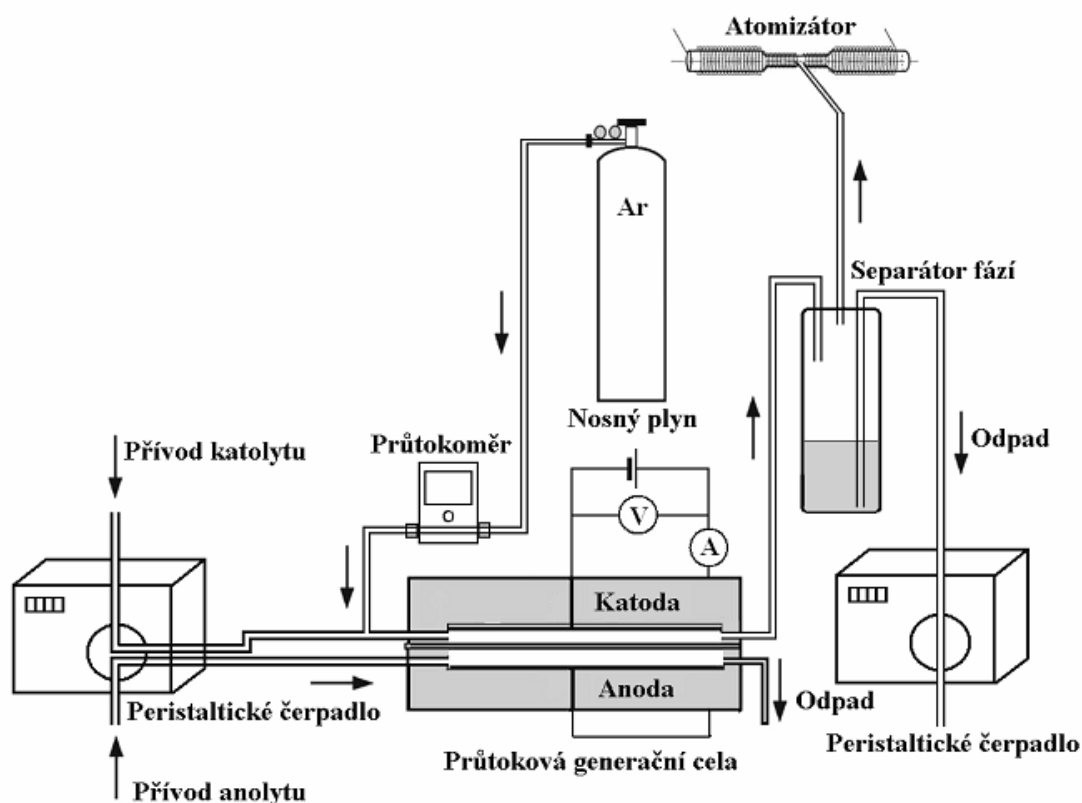
#### 3.3.1. Materiál elektrod

Jako anoda byl použit platinový drátek čistoty 99,99 % o průměru 0,5 mm a délce 50 mm (Safina, Vestec u Prahy).

Katoda byla zhotovena z olověného drátku o čistotě 99,997 %, průměru 1 mm a délce 50 mm (Goodfellow, UK).

### 3.4. Aparatura pro kontinuální analýzu

Na obr. 4 je schéma zapojení pro kontinuální elektrochemické generování hydridů ve spojení s detekcí QF-AAS. Peristaltické čerpadlo zavádí analyt v proudu katolytu do elektrolytické cely, kde je ještě před vstupem zaveden nosný plyn, které napomáhá uvolnění těkavé sloučeniny analytu z povrchu elektrody. Z elektrodových prostor elektrolytické cely jsou odváděny samostatnými výstupy plynné a kapalná produkty včetně elektrolytu. Výstup z anodového prostoru je veden do odpadu. Výstup z katodového prostoru je veden do separátoru fází, kde dochází k oddělení těkavé sloučeniny analytu od kapalná matrice. V separátoru urychluje nosný plyn transport těkavé sloučeniny analytu do vyhřívaného křemenného atomizátoru, který je umístěn v optické ose atomového absorpčního spektrometru. Kapalná fáze ze separátoru je vedena do odpadu.



**Obrázek 4:** Schéma zapojení kontinuálního elektrochemického generování těkavých sloučenin s detekcí QF-AAS [4]

V této práci bylo pro ověření interferencí v plynné fázi od interferentů arsenu a selenu použito rozšířené zapojení. Při tomto „současném“ elektrochemickém generování hydridů byly použity dvě identické tenkovrstvé průtokové cely, do kterých jsou peristaltickým čerpadlem zaváděny elektrolyty. Do jedné cely je přiváděn v proudu katolytu analyt, do druhé

cely je přiváděn s katolytem interferent. Před celami se do obou katolytů zavádí nosný plyn. Vývody z anodových prostorů obou cel jsou vedeny do odpadu a vývody z katodových částí jsou vedeny do dvou separátorů fází. Dohromady jsou spojeny až před samotným atomizátorem. Tím se zabrání interferencím v kapalně fázi. Ze separátorů se kapalně fáze vedou do odpadu a plynně společně do atomizátoru.

U chemického generování hydridů jsou tetrahydroboritan a kyselina chlorovodíková vedeny přes peristaltické čerpadlo do reakční smyčky dlouhé 1 metr. Plynný hydrid vzniklý v reakční smyčce je oddělen od kapalně fáze v separátoru a za smyčkou zavedeným nosným plynem je unášen do křemenného atomizátoru.

### **3.5. Postup práce**

#### **3.5.1. Příprava roztoků**

##### **Roztoky elektrolytů**

Jako anolyt byla použita kyselina sírová o koncentraci 2 mol/l, která byla připravena ze zásobního roztoku o koncentraci 96 %.

Jako katolyt byla použita kyselina chlorovodíková o koncentraci 1 mol/l, která byla připravena ze zásobního roztoku o koncentraci 37 %.

##### **Pracovní roztoky pro měření interferencí**

První byl připraven roztok antimonu o koncentraci 1 mg/l ze zásobního roztoku o koncentraci 1 g/l a doplněn 1M HCl. Z tohoto roztoku pak byly připraveny ředěním roztoky antimonu o koncentracích 100 µg/l a 50 µg/l.

Pro As, Se, Zn, Cu a Ni byly připraveny roztoky o koncentraci 1 mg/l z jejich zásobních roztoků o koncentraci 1 g/l. Roztoky dusičnanů, chloridů a síranů o koncentraci 1 g/l byly připraveny z pevného NaNO<sub>3</sub>, KCl a Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> odvážením přesného množství, kvantitativním převedením do odměrné baňky a doplněním 1M HCl.

Vzorky roztoků pro měření interferencí byly připraveny v poměrech 10:1, 1:1, 1:10 a 1:100 (antimon:interferent) pro As, Se, Zn, Ni a Cu. Pro chloridy, sírany, dusičnany a Na byly připraveny roztoky poměrů 1:10, 1:100, 1:1000 a 1:5000. Tyto roztoky byly připraveny do 50ml odměrných baněk, do kterých bylo napipetováno vždy 5 ml roztoku antimonu o koncentraci 1 mg/l, vypočítané množství roztoků interferentů různých koncentrací a doplněny 1M HCl.

Pro současné generování hydridů byly připraveny roztoky samotných Se a As o koncentracích 10 µg/l, 100 µg/l, 1 mg/l a 10 mg/l. Do 250ml odměrné baňky byl připraven roztok antimonu o koncentraci 100 µg/l. Všechny baňky byly doplněny 1M HCl.

### **3.5.2. Elektrochemické generování**

Atomizátor byl vyhříván na teplotu 950 °C. Příslušnými hadičkami byly nasávány elektrolyty pomocí peristaltické pumpy konstantní rychlostí 2,5 ml/min. Průtok nosného plynu byl regulován pomocí elektronického průtokoměru na 40 ml/min. Elektrolytická cely byla připojena na zdroj stejnosměrného napětí 8 V a procházel jí proud 1 A. Aktivace cely byla provedena čerpáním roztoku antimonu o koncentraci 1 mg/l hadičkou pro katolyt po dobu dvou minut. Po ukončení aktivace byla hadička opláchnuta v deionizované vodě a nechal se nasávat katolyt.

První byl proměřen signál 100 µg/l roztoku antimonu. Hadičkou pro katolyt byl nasáván jeho roztok po dobu 40 s. Záznam signálu byl spuštěn jakmile čelo nasávaného roztoku doputovalo do elektrolytické cely. Po 40 s byla hadička vyjmuta z roztoku, opláchnuta deionizovanou vodou a ponořena do roztoku katolytu. Vyjmutím hadičky z roztoku dochází k nasátí malého objemu vzduchu. Náběh signálu byl zaznamenáván počítačem. Po 100 s byl ukončen záznam signálu a tím i měření.

Následně byly proměřovány stejným způsobem vzorky interferentů v pořadí podle jejich vzestupné koncentrace.

Po ukončení proměřování vzorků byl pro kontrolu signálu ještě naposledy proměřen roztok antimonu o koncentraci 100 µg/l.

### **3.5.3. Současné generování hydridů**

Při současném elektrochemickém generování hydridů byly pracovní parametry a nastavení pro obě cely stejné. Cely byly aktivovány nasáváním příslušných roztoků o koncentraci 1 mg/l po dobu dvou minut. Byly použity dva způsoby proměření signálu.

První měření bylo provedeno tak, že nejprve byl do jedné cely nasáván a následně atomizován samotný interferent. Po ustálení hodnoty signálu bylo započato čerpání roztoku antimonu o koncentraci 100 µg/l do druhé cely a byl vynulován měřič času. Po 40 s bylo nasávání antimonu ukončeno, hadička byla opláchnuta v deionizované vodě, čímž se opět nasál malý objem vzduchu, a nechal se čerpat katolyt. Po 100 s bylo měření ukončeno. Takto byly postupně proměřeny roztoky Se a As o koncentracích 10 µg/l, 100 µg/l, 1 mg/l a 10 mg/l.

U druhého způsobu měření byl od počátku záznamu nejprve čerpán samotný roztok antimonu o koncentraci 100 µg/l. Po uplynutí 50 s byl do druhé cely čerpán roztok interferentu o koncentraci 1 mg/l. Měření bylo po 100 s ukončeno. To samé bylo provedeno pro roztok interferentu o koncentraci 10 mg/l.

### **3.5.4. Chemické generování**

Postup při chemickém generování byl stejný jako u elektrochemického generování. Místo elektrolytické cely byla použita reakční smyčka a pro sání 1M HCl a 1% NaBH<sub>4</sub> (stabilizovaném v 0,4% NaOH) byly použity hadičky pro konstantní průtok 4,2 ml/min. Záznam signálu byl spuštěn při doputování čela katolytu se vzorkem do reakční smyčky.

## **3.6. Měření a zpracování výsledků**

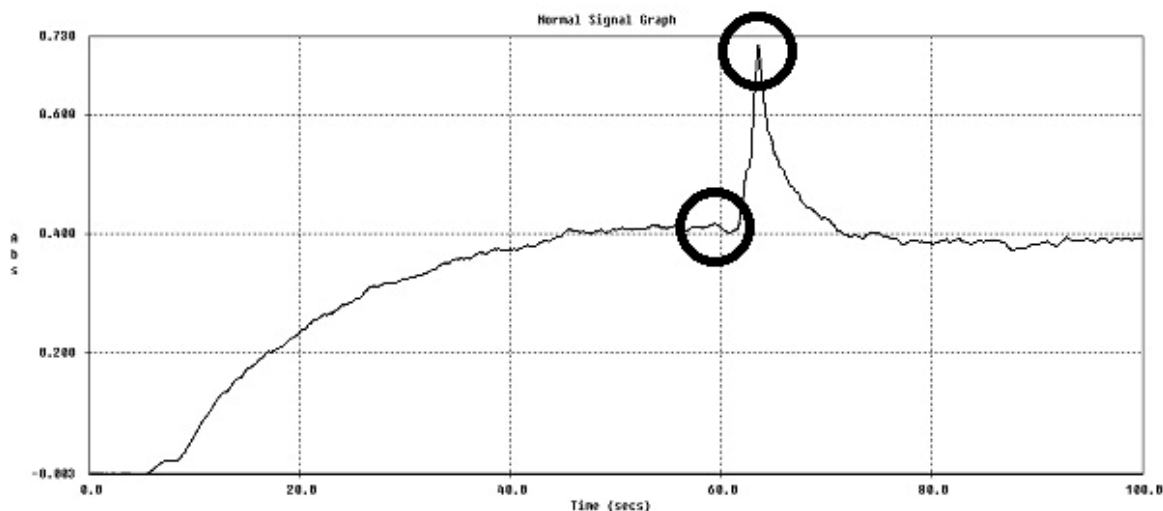
### **3.6.1. Proměření cely**

Pro danou celu použitou při elektrochemickém generování antimonu byly pracovní nastavení a parametry převzaty z jiné práce [17]. Kontrola optimalizace byla provedena proměřením poskytovaného signálu při použití různých koncentrací antimonu, konkrétně roztoků o koncentracích 1 mg/l, 100 µg/l a 50 µg/l.

### **3.6.2. Postup zpracování naměřeného signálu**

Pro porovnání velikosti interferencí při elektrochemickém a chemickém generování hydridů byly použity hodnoty absorpance v čase 60 s, kdy byl signál již výrazně stabilní a poté maximální hodnota absorpance „kyslíkového“ píku. Tento pík vzniká přítomností vzdušného kyslíku v atomizátoru, který způsobí vyvázání nasorbovaného analytu na vnitřním povrchu křemenné trubice atomizátoru. Tím dojde k výraznému nárůstu signálu a zároveň vyčistění atomizátoru.

Jako výchozí hodnoty signálu byly použity hodnoty absorpance získané proměřením čistého roztoku antimonu o koncentraci 100 µg/l. Tyto hodnoty byly stanoveny jako 100 % dosaženého signálu. Naměřené hodnoty absorpance pro roztoky s interferentem byly přepočítány na velikost potlačení signálu v procentech pro každý interferent zvlášť.



**Obrázek 5:** Příklad záznamu signálu při elektrochemickém generování s patrným „kyslíkovým“ píkem a vyznačeným způsobem odečtu hodnot absorbance použitých ke zpracování signálu.

### 3.6.3. Statistické zpracování výsledků

Proměření každého roztoku bylo provedeno třikrát. Z naměřených hodnot byl použit medián. Směrodatná odchylka  $s_r$  byla spočítána ze vzorce

$$s_r = k_n \cdot R$$

kde  $k_n$  je tabelovaný koeficient pro  $n$  měření a  $R$  je rozpětí naměřených hodnot.

## 4. Výsledková část a diskuze

Mezi nejvýznamnější interferující látky při elektrochemickém generování hydridů patří obecně ostatní hydridotvorné prvky, dále pak běžné anorganické anionty a vzácné a přechodné kovy. Pro studium rušivých vlivů při stanovení antimonu metodou elektrochemického generování hydridů byly v této bakalářské práci zvoleny jako zástupci výše zmíněných skupin selen, arsen, chloridy, sírany, dusičnany, zinek, měď, nikl, zinek a sodík.

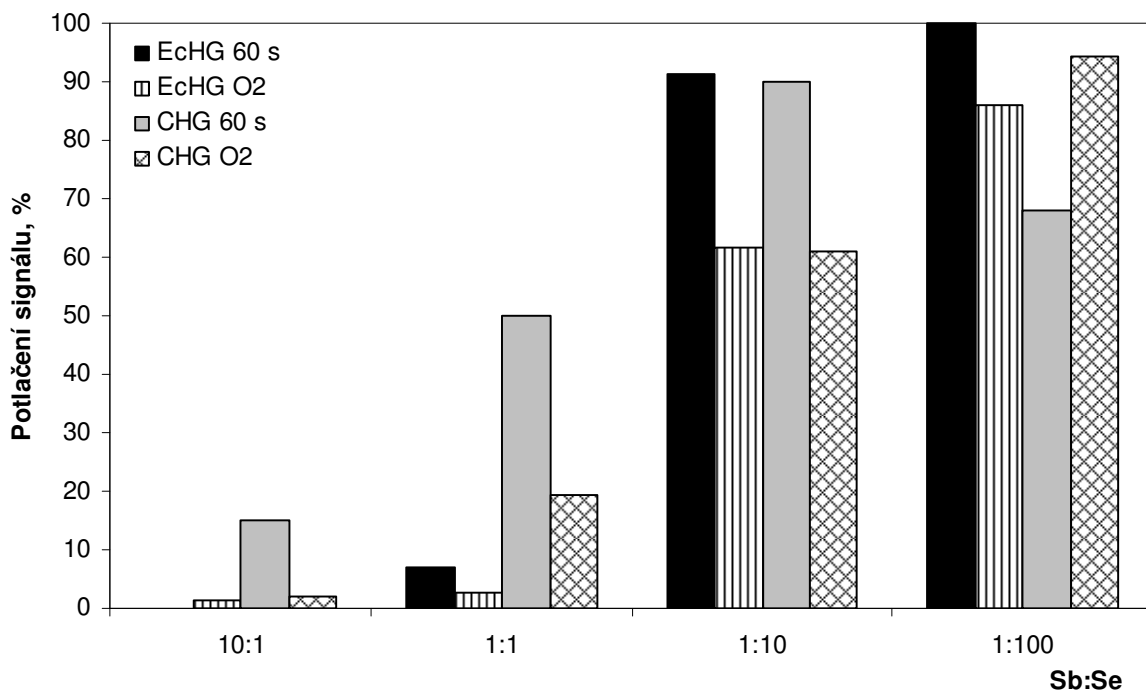
### 4.1. Ostatní hydridotvorné prvky

Mezi běžné ostatní hydridotvorné prvky patří jednoznačně selen a arsen. Přítomnost těchto prvků v pitné vodě je nežádoucí. Jejich přípustné limity pro pitnou vodu jsou 10 µg/l [18].

#### 4.1.1. Selen

Selen je známý hydridotvorný prvek, u kterého je třeba počítat s výraznými interferencemi. Kromě interferencí v kapalně fázi, kdy je uvažována kompetice obou hydridových prvků na povrchu elektrody (v případě chemického generování jde o kompetici o redukční činidlo), je nutné brát v úvahu i interference v plynné fázi, projevující se zejména v prostředí atomizátoru. Proto byly v případě tohoto interferentu (podobně pak i při arsenu) provedeny experimenty dva. Nejprve byl sledován vliv přítomnosti různých koncentrací selenu přítomného v již připravených roztocích analytu (antimonu) a tento roztok byl zaveden do elektrolytické cely. V druhém případě byl nejprve samostatně generován hydrid antimonu a poté byl těsně před vstupem do atomizátoru zaveden plynný hydrid interferentu.

Při prvním experimentu v případě elektrochemického generování byly použity následující pracovní parametry: průtoková rychlost nosného plynu byla nastavena na hodnotu 40,0 ml/min, generační proud na 1 A a jako katolyt byl použit roztok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1 mol/l a průtokové rychlosti 2,5 ml/min. Jako anolyt byl použit roztok kyseliny sírové o koncentraci 2 mol/l a průtokové rychlosti 2,5 ml/min. U chemického generování byl průtok 1M HCl a tetrahydroboritanu nastaven na 4,2 ml/min. Průtok nosného plynu byl stejný jako v případě elektrochemického generování. Výsledky experimentu provedené jak pro elektrochemické tak i pro chemické generování (pro porovnání) jsou uvedeny na obr. 6.



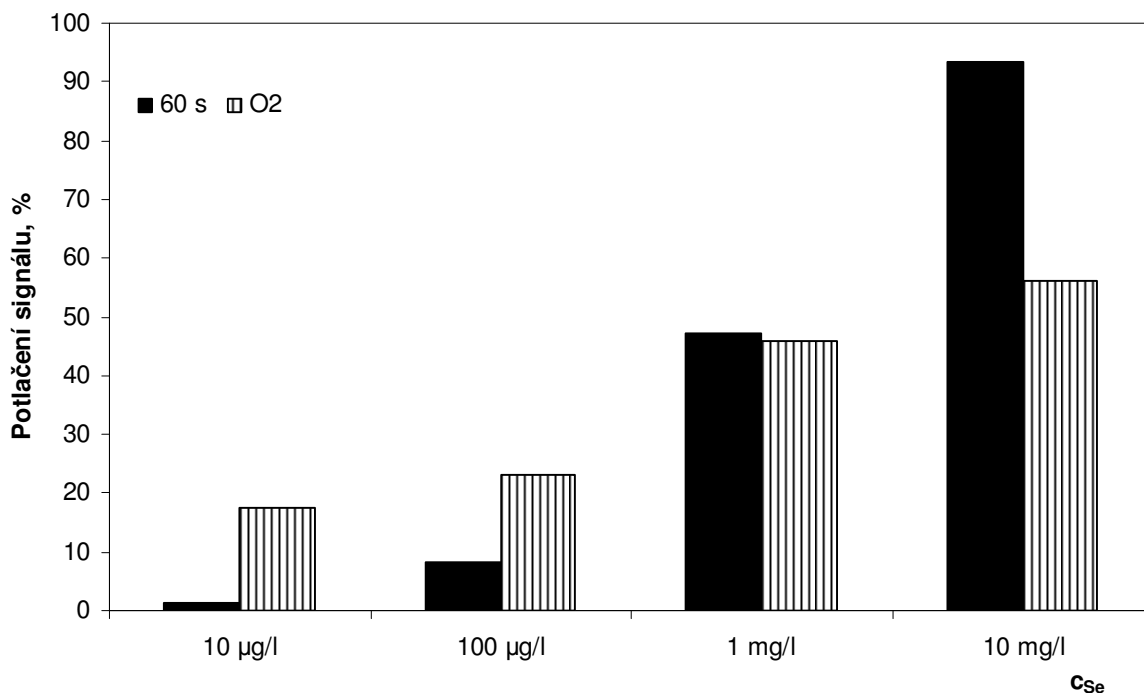
**Obrázek 6:** Vliv selenu na elektrochemické a chemické generování antimonu

$$I_g = 1 \text{ A}, v_{\text{Ar}} = 40,0 \text{ ml/min}, v_{\text{el-EcHG}} = 2,5 \text{ ml/min}, v_{\text{el-CHG}} = 4,2 \text{ ml/min}, c_{\text{Sb}} = 100 \text{ } \mu\text{g/l},$$

$$c_{\text{K}} = 1 \text{ mol/l}, c_{\text{A}} = 2 \text{ mol/l}$$

Při použití chemické metody generování hydridů interferuje selen již při koncentraci 10  $\mu\text{g/l}$ . S jeho rostoucí koncentrací docházelo k výraznému potlačení signálu dosahující až 90 % pro koncentraci 1  $\text{mg/l}$ . Při této koncentraci docházelo zároveň ke stejnému stupni potlačení signálu u elektrochemické metody. Nad 10  $\text{mg/l}$  docházelo prakticky ke 100% potlačení signálu. Celkově byly nejmenší rušivé vlivy selenu pozorovány při elektrochemickém generování s přidavkem kyslíku při všech zkoumaných koncentracích.

Pro zjištění velikosti interferencí v plynné fázi bylo provedeno tzv. současné elektrochemické generování hydridů. Obě použité tenkovrstvé průtokové cely byly napájeny proudem 1 A, průtok katolytů (1M HCl) a anolytů (2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) byl nastaven na 2,5 ml/min, průtok nosného plynu byl 40,0 ml/min, koncentrace antimonu byla 100  $\mu\text{g/l}$  a použité koncentrace roztoků selenu byly 10  $\mu\text{g/l}$ , 100  $\mu\text{g/l}$ , 1  $\text{mg/l}$  a 10  $\text{mg/l}$ . Byly provedeny dvě série měření. V první sérii byl jako první zaváděn do atomizátoru selen a až poté byl do atomizátoru zaveden antimon. V druhé sérii bylo zavádění do atomizátoru provedeno opačně. Pro obě série měření byly dosaženy shodné výsledky, které jsou uvedeny na obr. 7.



**Obrázek 7:** Vliv selenu na elektrochemické generování antimonu při současném generování hydridů

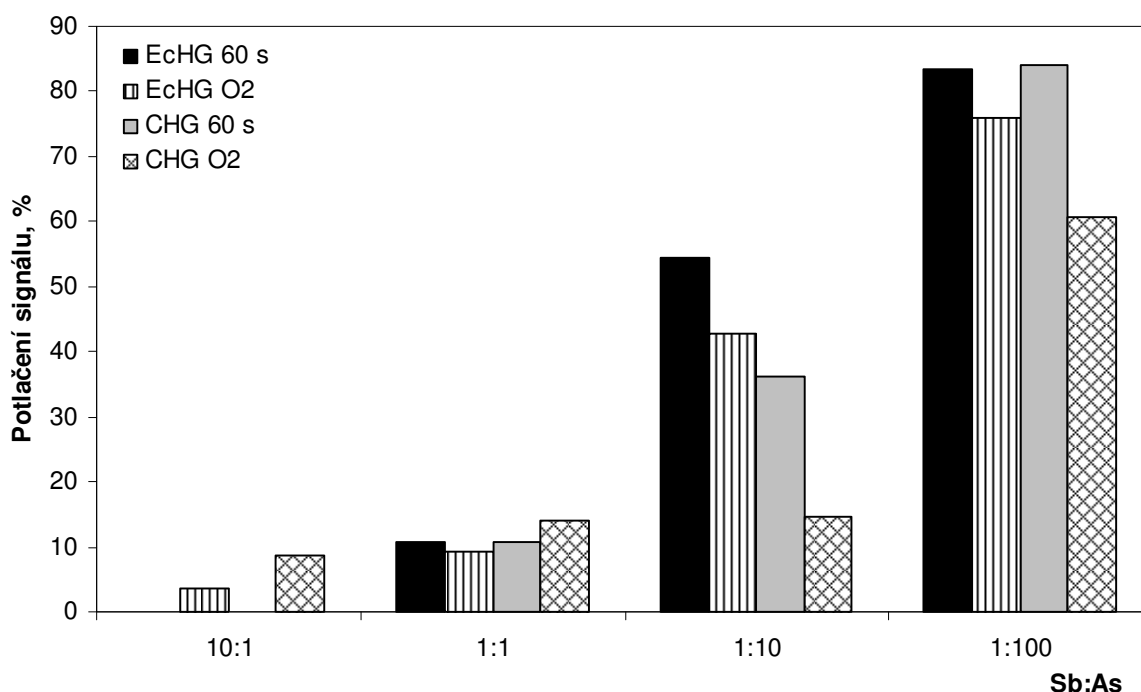
$$I_g = 1 \text{ A}, v_{Ar} = 40,0 \text{ ml/min}, v_{el-EcHG} = 2,5 \text{ ml/min}, c_{Sb} = 100 \text{ µg/l}, c_K = 1 \text{ mol/l}, c_A = 2 \text{ mol/l}$$

Nejnižší naměřené potlačení signálu antimonu při současném elektrochemickém generování bylo 20 % pro koncentraci selenu 10 µg/l za přítomnosti kyslíku. Při koncentraci 1 mg/l již nezáleželo, zda byl do systému zaveden kyslík a při koncentraci selenu 10 mg/l bylo potlačení signálu větší bez zavedení kyslíku, které dosahovalo 90 %.

Provedením současného elektrochemického generování hydridů a porovnáním naměřených hodnot jsme potvrdili, že selen má výrazné interferenční vlastnosti v plynné fázi během atomizace. Z výsledků také plyne, že při elektrochemickém generování a koncentracích selenu v rozmezí 10 µg/l až 100 µg/l je nejvýhodnější pracovat bez zavedení kyslíku do atomizátoru.

### 4.1.2. Arsen

Podobně jako selen je i arsen hydridotvorný prvek, u kterého je nutné brát v úvahu interference jak v kapalně, tak v plynné fázi. Nejprve byl proveden experiment, při kterém byl arsen připraven již v nasávaném roztoku antimonu. Měření proběhlo za následujících podmínek: generační proud cely byl 1 A, průtok katolytu (1M HCl) a anolytu (2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) byl pro elektrochemické generování nastaven na 2,5 ml/min, pro chemické generování byl průtok 1M HCl a tetrahydroboritanu 4,2 ml/min. Pro oba způsoby generování byl průtok nosného plynu nastaven na 40,0 ml/min. Koncentrace antimonu ve všech vzorcích byla 100 µg/l. Na obr. 8 jsou naměřené hodnoty potlačení signálu pro koncentrace arsenu 10 µg/l, 100 µg/l, 1 mg/l a 10 mg/l.



**Obrázek 8:** Vliv arsenu na elektrochemické a chemické generování antimonu

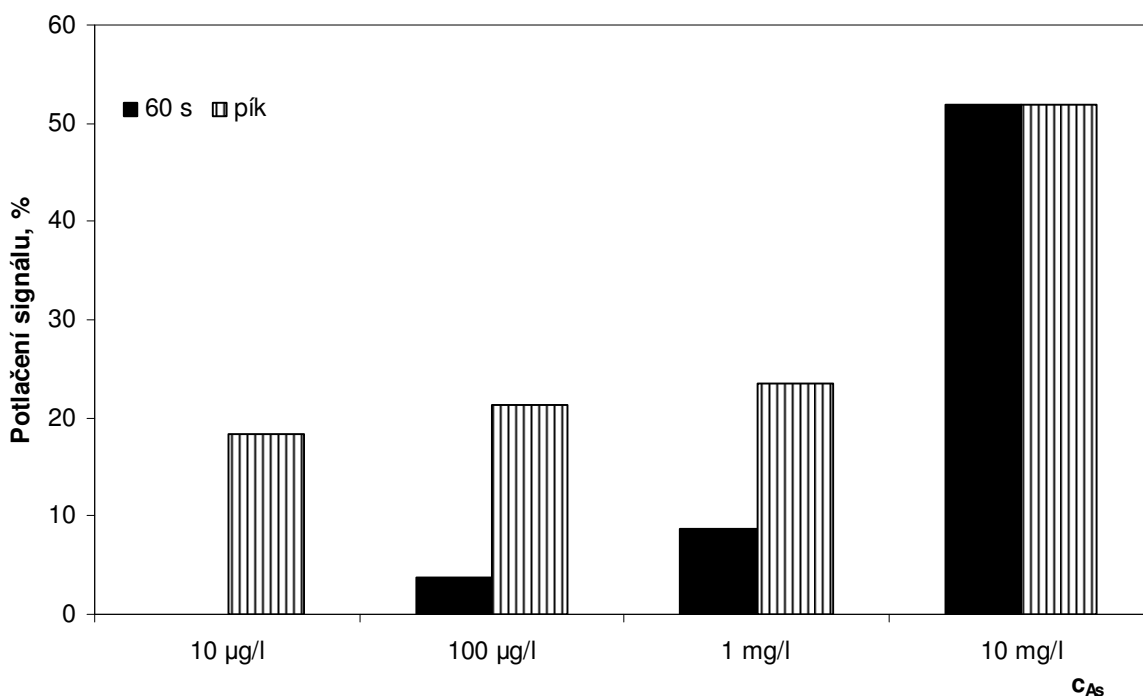
$$I_g = 1 \text{ A}, v_{Ar} = 40,0 \text{ ml/min}, v_{el-EcHG} = 2,5 \text{ ml/min}, v_{el-CHG} = 4,2 \text{ ml/min}, c_{Sb} = 100 \text{ µg/l}, \\ c_K = 1 \text{ mol/l}, c_A = 2 \text{ mol/l}$$

K potlačení signálu antimonu přibližně o 10 % docházelo při koncentraci arsenu 100 µg/l bez významného rozdílu použité metody generování. Při koncentraci 10 µg/l, což je limit pro pitnou vodu, nebyl pozorován v případě klasického odečtu signálu žádný pokles, avšak v případě odečtu signálu z kyslíkového píku byl pozorován mírný pokles (do 10 %) v případě obou metod. Při koncentraci arsenu 1 mg/l již docházelo k přibližně 50% potlačení signálu u

elektrochemické metody a 30% za použití chemického generování. V tomto případě je tedy chemické generování méně náchylné na přítomnost arsenu jako interferentu. S koncentrací arsenu 10 mg/l byl signál potlačen o 80 % bez rozdílu použité metody. U obou metod generování byl pro tyto vysoké koncentrace pokles signálu menší při zavedení kyslíku do systému (vyjma nejnižších koncentrací).

Pro zjištění interferencí arsenu v plynné fázi bylo, stejně jako u selenu, provedeno současné elektrochemické generování hydridů ve dvou identických celách, které byly napájeny proudem 1 A. Průtok katolytů (1M HCl) a anolytů (2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) byl nastaven na 2,5 ml/min a průtok nosného plynu byl 40,0 ml/min. Proměřeny byly roztoky arsenu o koncentracích 10 µg/l, 100 µg/l, 1 mg/l a 10 mg/l. Koncentrace antimonu byla konstantní 100 µg/l.

Stejně jako u selenu byly provedeny dvě série měření. V první byly do atomizátoru zaváděny různé koncentrace arsenu a následně byl přiveden antimon. V druhé sérii byly do atomizátoru první zaveden antimon a poté postupně různé koncentrace arsenu. Obě série měření poskytovaly shodné naměřené hodnoty potlačení signálu, které jsou shrnuty na obr. 9.



**Obrázek 9:** Vliv arsenu na elektrochemické generování antimonu při současném generování hydridů

$$I_g = 1 \text{ A}, v_{Ar} = 40,0 \text{ ml/min}, v_{el-EcHG} = 2,5 \text{ ml/min}, c_{Sb} = 100 \text{ µg/l}, c_K = 1 \text{ mol/l}, c_A = 2 \text{ mol/l}$$

Při současném elektrochemickém generování hydridů byl pro koncentrace arsenu do 1 mg/l naměřen skoro shodný pokles signálu o 20 % se zavedením kyslíku do systému. V rozmezí koncentrací arsenu 10 µg/l až 1 mg/l byl pokles signálu bez zavedení kyslíku do atomizátoru menší než 10 %. Pro koncentraci arsenu 10 mg/l byl celkový poskytovaný signál potlačen o 50 %, a to nezávisle na způsobu odečtu signálu. Z obrázku 9 je tedy patrné, že pro odečet signálu je výhodnější použít interval v 60 s.

Pokud porovnáme interferenční vliv selenu a arsenu, je patrné, že větší rušivý vliv na generování antimonu má selen. Při porovnání stejných koncentrací obou interferentů má selen tendence potlačovat signál o několik desítek procent více než arsen. Při současném generování bylo u obou prvků pozorováno, že při koncentracích do 1 mg/l jsou rušivé vlivy vyšší při zavedení kyslíku do atomizátoru. Obecně lze tedy říci, že oba hydridotvorné prvky mají při stanovení antimonu výrazný rušivý vliv.

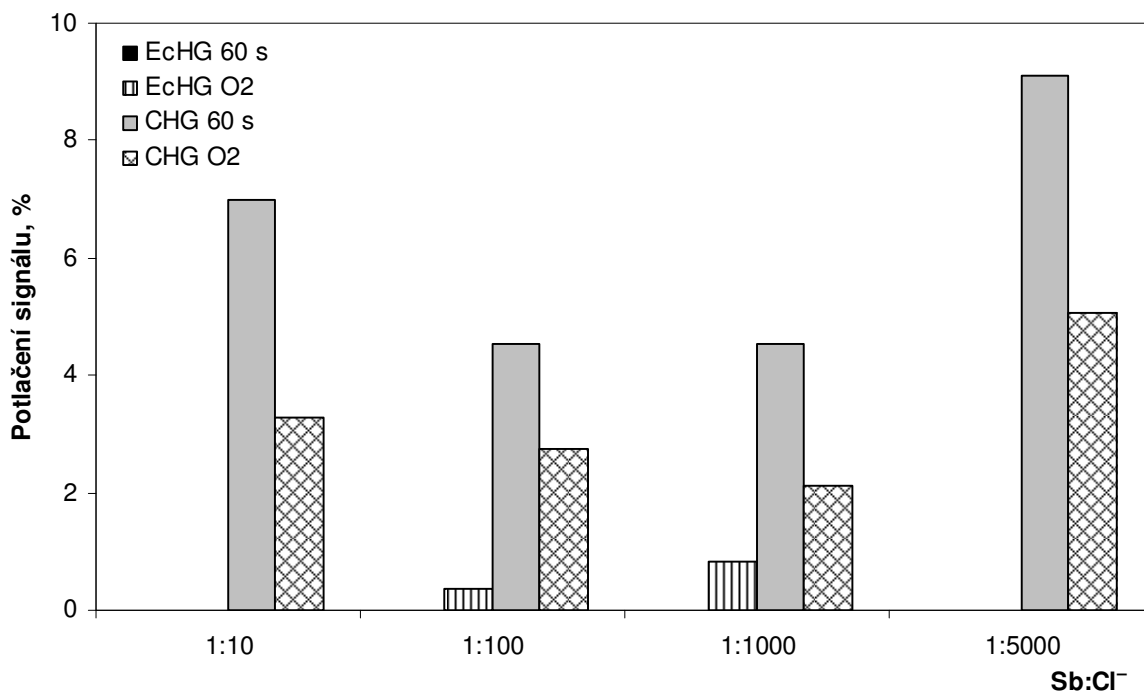
## **4.2. Běžné anionty**

Pro měření interferencí byly vybrány i anionty, které se běžně vyskytují v pitné vodě. Jejich povolené koncentrace jsou dány vyhláškou Ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 Sb. [18]

### **4.2.1. Chloridy**

Chloridy se běžně vyskytují v pitné vodě. Mezní hodnota pro pitnou vodu je 100 mg/l. U chloridů se nepředpokládá nijak výrazný rušivý vliv při elektrochemickém generování. Na rozdíl od ostatních hydridotvorných prvků byly v tomto a dalších případech použity vyšší koncentrace interferentu, v souladu s jejich vyššími obsahem v běžných vzorcích (voda).

Při měření interferencí při elektrochemickém generování byl generační proud nastaven na 1 A, průtok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1 mol/l jako katolyt na 2,5 ml/min a průtok kyseliny sírové o koncentraci 2 mol/l jako anolyt byl nastaven na 2,5 ml/min. Pro chemické generování byly průtoky 1M HCl a tetrahydroboritanu nastaveny na 4,2 ml/min. Pro oba způsoby generování byl průtok nosného plynu 40,0 ml/min. Koncentrace antimonu ve všech vzorcích byla 100 µg/l a roztoky chloridů byly koncentrací 1 mg/l, 10 mg/l, 100 mg/l a 500 mg/l.



**Obrázek 10:** Vliv chloridů na elektrochemické a chemické generování antimonu

$$I_g = 1 \text{ A}, v_{\text{Ar}} = 40,0 \text{ ml/min}, v_{\text{el-EcHG}} = 2,5 \text{ ml/min}, v_{\text{el-CHG}} = 4,2 \text{ ml/min}, c_{\text{Sb}} = 100 \text{ } \mu\text{g/l},$$

$$c_{\text{K}} = 1 \text{ mol/l}, c_{\text{A}} = 2 \text{ mol/l}$$

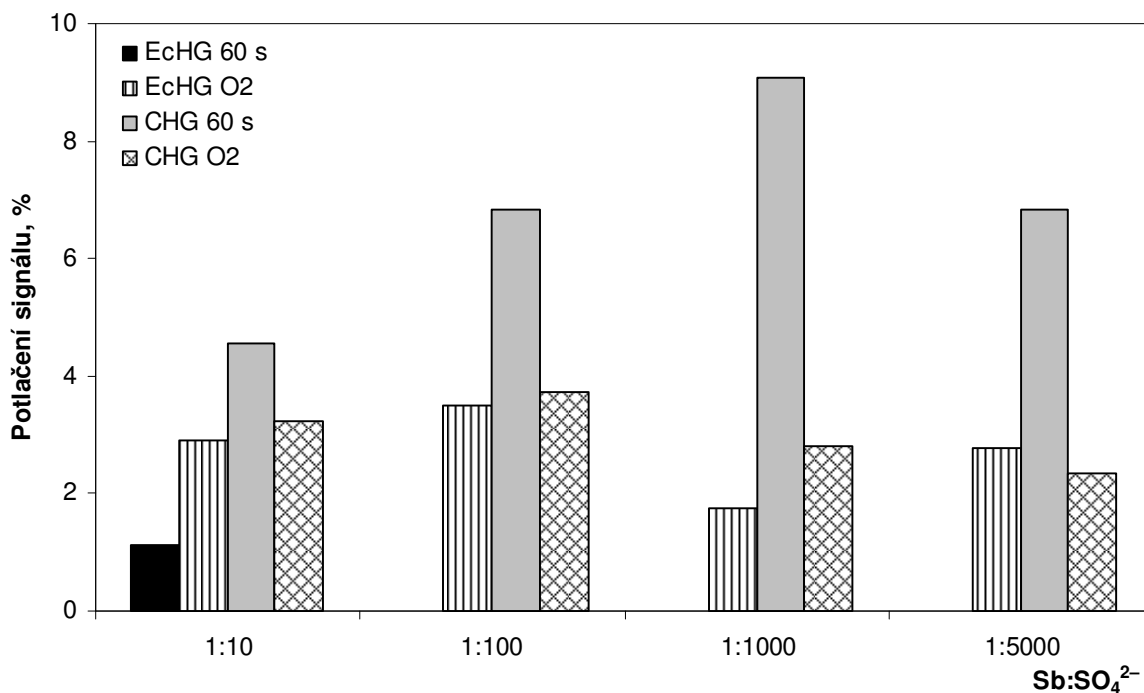
Při elektrochemickém generování antimonu v přítomnosti chloridů docházelo s jejich rostoucí koncentrací za nepřítomnosti kyslíku k nevýraznému zvýšení signálu v jednotkách procent. V případě odečtu signálu v 60 s nebylo pozorováno žádné potlačení signálu, spíše jeho mírný nárůst. Při chemickém generování je potlačení signálu téměř konstantní při všech koncentracích chloridů. Úbytek signálu není větší než 10 %. Jak je tedy zřejmé z obrázku 10, přítomnost chloridů v širokém koncentračním rozsahu výrazně neruší stanovení antimonu metodou elektrochemického (a i chemického) generování hydridů.

#### 4.2.2. Sířany

Sířany se podobně jako chloridy vyskytují v pitných vodách. Mezní koncentrace pro pitnou vodu je 250 mg/l. Nepředpokládá se u nich výrazný interferenční vliv na generování antimonu.

Generační proud při elektrochemickém generování byl nastaven na 1 A, průtoková rychlost roztoku 1M HCl jako katolytu byla nastavena na 2,5 ml/min, průtok 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jako anolytu na 2,5 ml/min. Při chemickém generování byly průtoky 1M HCl a tetrahydroboritanu nastaveny na 4,2 ml/min. Koncentrace antimonu ve vzorcích byla 100 μg/l, koncentrace

síranů pak 1 mg/l, 10 mg/l, 100 mg/l a 500 mg/l. Průtok nosného plynu byl při obou metodách generování regulován na 40,0 ml/min.



**Obrázek 11:** Vliv síranů na elektrochemické a chemické generování antimonu

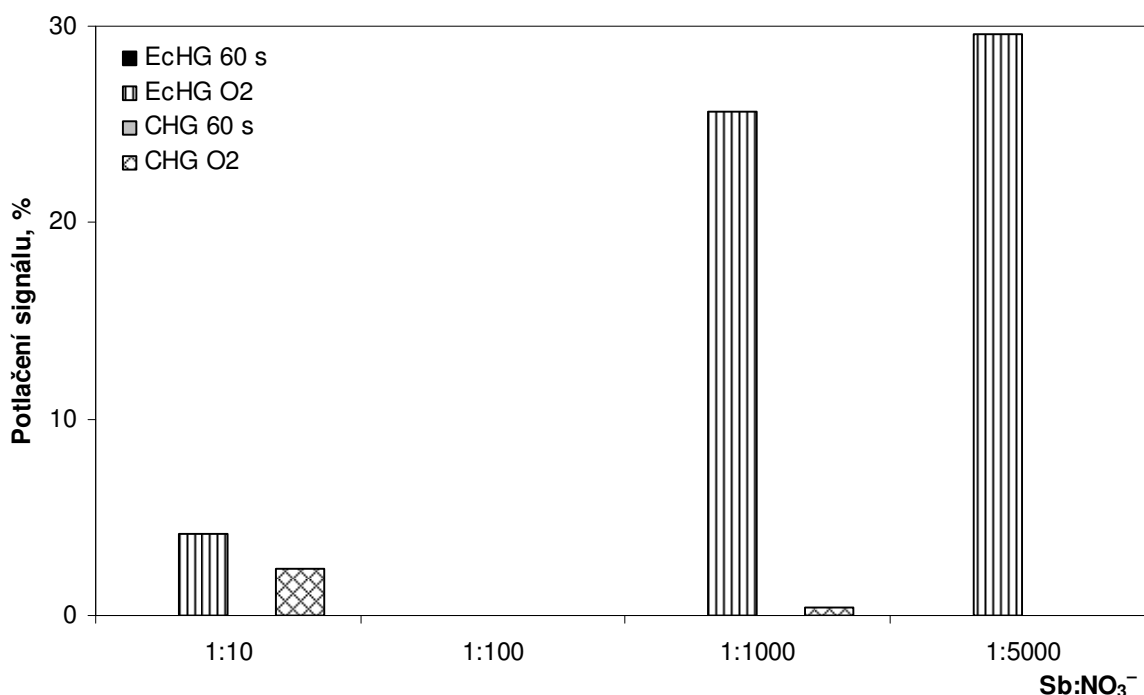
$$I_g = 1 \text{ A}, v_{\text{Ar}} = 40,0 \text{ ml/min}, v_{\text{el-EcHG}} = 2,5 \text{ ml/min}, v_{\text{el-CHG}} = 4,2 \text{ ml/min}, c_{\text{Sb}} = 100 \text{ } \mu\text{g/l}, \\ c_{\text{K}} = 1 \text{ mol/l}, c_{\text{A}} = 2 \text{ mol/l}$$

U síranů byl pozorován podobný mírný nárůst signálu při elektrochemickém generování bez přítomnosti kyslíku jako v případě chloridů. Jak je z obr. 11 patrné, podobně jako u chloridů i zde míra interferencí nepřesahuje 10% potlačení signálu jak při elektrochemickém, tak při chemickém generování, v průměru se toho potlačení pohybuje kolem 5 %. Největší potlačení bylo pozorováno v případě chemického generování bez přítomnosti kyslíku. Z provedených experimentů lze opět vyvodit obecný závěr, že při elektrochemickém generování hydridu antimonu bez přídavku kyslíku neruší přítomnost síranů v širokém koncentračním rozsahu.

### 4.2.3. Dusičnany

Dusičnany jsou silná oxidační činidla. Limit pro pitnou vodu je 50 mg/l. Působením dusičnanů se analyt může oxidovat do vyššího oxidačního stavu, ze kterého je pak hydrid generován pomaleji. Další možnost interference může být upřednostnění redukce dusičnanu před analytem.

Generační proud elektrolytické cely pro elektrochemické generování byl nastaven na 1 A, jako katolyt byla použita 1M HCl o průtoku 2,5 ml/min, jako anolyt byla použita 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s průtokem 2,5 ml/min. Pro chemické generování byl použit průtok 4,2 ml/min jak pro roztok 1M HCl, tak pro redukční činidlo tetrahydroboritanu. Průtok nosného plynu byl pro obě metody generování nastaven na 40,0 ml/min. Koncentrace antimonu v roztocích byla 100 µg/l.



**Obrázek 12:** Vliv dusičnanů na elektrochemické a chemické generování antimonu

$$I_g = 1 \text{ A}, v_{Ar} = 40,0 \text{ ml/min}, v_{el-EcHG} = 2,5 \text{ ml/min}, v_{el-CHG} = 4,2 \text{ ml/min}, c_{Sb} = 100 \text{ µg/l}, \\ c_K = 1 \text{ mol/l}, c_A = 2 \text{ mol/l}$$

Z obrázku 12 je patrné, že v přítomnosti dusičnanů při chemickém generování antimonu nedochází k žádnému významnému potlačení signálu. Interference byly pozorovány až při elektrochemickém generování po zavedení kyslíku do systému při koncentracích dusičnanů od 100 mg/l, kdy byl signál potlačen až o 30 %. U obou metod generování byl bez přítomnosti kyslíku pozorován postupný slabý nárůst signálu, který pro koncentrace dusičnanů 500 mg/l činil skoro 20 %. V případě dusičnanů je tedy lepší vyhodnocovat signál klasickým způsobem. Přídavek kyslíku v přítomnosti oxidačního činidla (dusičnanu) může vyvolat potlačení signálu kyslíkového píku, což může být vysvětleno tím, že přítomnost oxidačního činidla (dusičnanu) potlačuje schopnost navázání (usnadňuje schopnost uvolnění)

těkávé formy antimonu, jehož uvolněné množství při přidavku kyslíku je menší, než v případě bez přítomnosti oxidačního činidla.

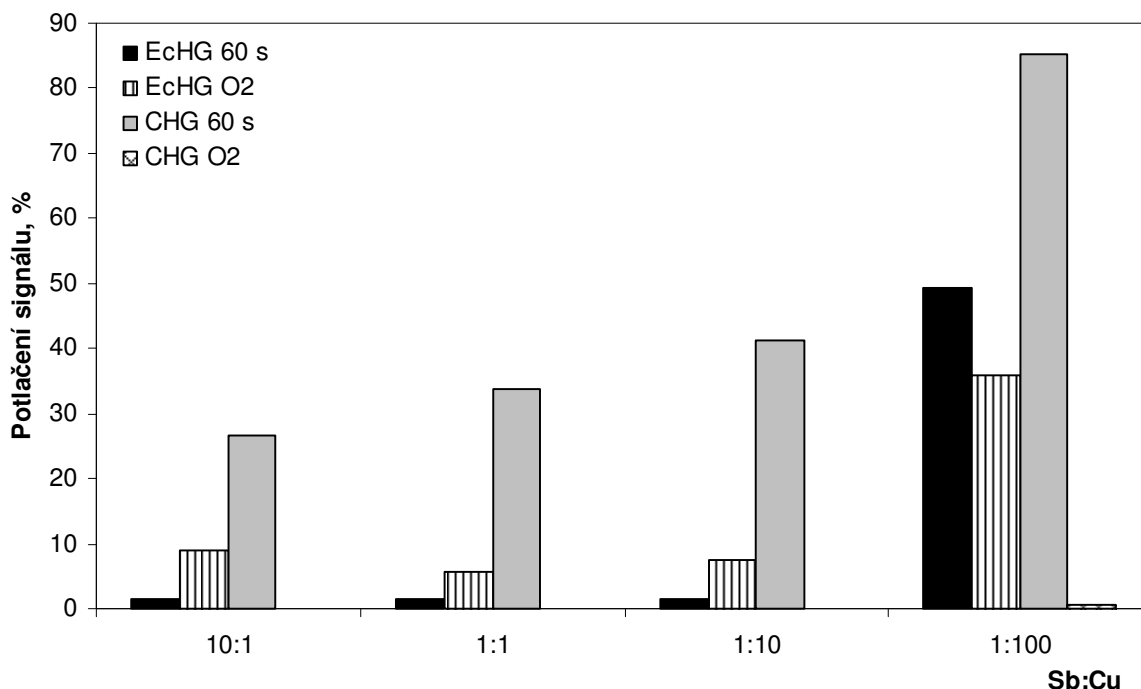
### **4.3. Významné kovy**

Jako jedny z výrazných interferentů při elektrochemickém a chemickém generování hydridů byly v minulosti zkoumány hlavně přechodné a vzácné kovy. Ty se mohou vyskytovat s antimonem v matrici např. při zpracování rud.

#### **4.3.1. Měď**

U mědi byly již dříve prokázány rušivé vlastnosti při generování hydridů [6]. Při elektrochemickém generování může docházet k depozici mědi na elektrodu. Tím dochází k modifikaci povrchu elektrody, změně přepětí vodíku katody a změně účinnosti generování hydridu. U chemického generování mohou redukcí vznikat malé částičky elementární mědi, které se nemají kam navázat. Tyto částičky pak mohou způsobovat rozklad vznikajícího hydridu, především při cestě z reakční cívky do separátoru. Potlačení interferencí mědi a niklu přidáním L-cysteinu a kyseliny pikolinové se zabývali různí autoři [17, 18].

Pro měření rušivých vlivů mědi byly použity následující pracovní parametry: pro elektrochemické generování byl generační proud cely nastaven na 1 A, jako katolyt byla použita 1M HCl s průtokem nastaveným na 2,5 ml/min, jako anolyt byla použita 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s průtokem 2,5 ml/min. Průtok nosného plynu byl nastaven na 40,0 ml/min. Pro chemické generování byl průtok pro 1M HCl a roztok tetrahydroboritanu nastaven na 4,2 ml/min, průtok nosného plynu byl stejný jako u elektrochemického generování. Koncentrace antimonu ve všech roztocích byla 100 µg/l. Změřený úbytek signálu antimonu při přítomnosti mědi o koncentracích 10 µg/l, 100 µg/l, 1 mg/l a 10 mg/l je zobrazený na obrázku 13.



**Obrázek 13:** Vliv mědi na elektrochemické a chemické generování antimonu

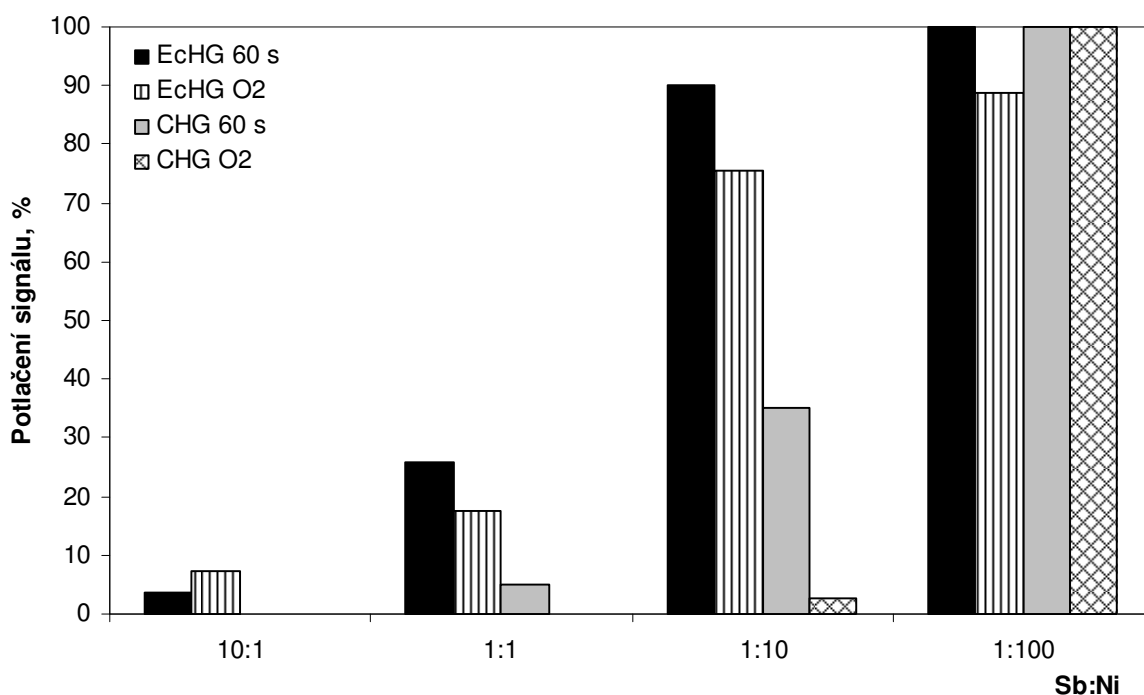
$$I_g = 1 \text{ A}, v_{Ar} = 40,0 \text{ ml/min}, v_{el-EcHG} = 2,5 \text{ ml/min}, v_{el-CHG} = 4,2 \text{ ml/min}, c_{Sb} = 100 \text{ } \mu\text{g/l}, \\ c_K = 1 \text{ mol/l}, c_A = 2 \text{ mol/l}$$

U chemického generování je na obrázku 13 viditelný negativní vliv mědi na generování antimonu už při koncentraci mědi 10  $\mu\text{g/l}$ , což potvrzuje předpoklad o rozkladu plynného hydridu antimonu. Potlačení signálu u elektrochemického generování bylo pod 10 % až do koncentrace mědi 1  $\text{mg/l}$ , kde dosáhlo skoro 50%. Při této koncentraci bylo při chemickém generování dosaženo až 85% potlačení signálu. Elektrochemické generování těkavého hydridu antimonu je tedy mnohem více odolné k interferenčním vlivům mědi díky uchycení redukované formy mědi na povrchu elektrody, které sice způsobí malou změnu přepětí a případné snížení účinnosti, ale zamezí pronikání malých částecek mědi do kapalné fáze, kde by výrazně působily jako místa rozkladu hydridu. Přivedením kyslíku do systému při chemickém generování nebyla pro žádné koncentrace změřena skoro žádná změna poskytovaného signálu.

### 4.3.2. Nikl

Nikl je další kov, u kterého byly v minulosti pozorovány negativní vlivy na generování hydridů. Při chemickém generování reagují jeho ionty s tetrahydroboritanem za vzniku boridu, který může dále rozkládat vznikající hydridy [1].

Při studiu rušivých vlivů niklu byly použity následující parametry: jako katolyt byla použita 1M HCl s průtokem 2,5 ml/min, jako anolyt byla použita 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> s průtokem 2,5 ml/min. Generační proud procházející elektrolytickou celou při elektrochemickém generování byl nastaven na 1 A a průtok nosného plynu na 40,0 ml/min, který byl stejný i pro chemické generování. Pro chemické generování byl průtok pro 1M HCl a roztok tetrahydroboritanu nastaven na 4,2 ml/min. Koncentrace antimonu ve všech roztocích byla 100 µg/l, koncentrace niklu byly 10 µg/l, 100 µg/l, 1 mg/l a 10 mg/l.



**Obrázek 14:** Vliv niklu na elektrochemické a chemické generování antimonu

$$I_g = 1 \text{ A}, v_{Ar} = 40,0 \text{ ml/min}, v_{el-EcHG} = 2,5 \text{ ml/min}, v_{el-CHG} = 4,2 \text{ ml/min}, c_{Sb} = 100 \text{ µg/l},$$

$$c_K = 1 \text{ mol/l}, c_A = 2 \text{ mol/l}$$

Při elektrochemickém generování antimonu v přítomnosti niklu dochází k postupnému potlačování signálu s jeho zvyšující se koncentrací. Při koncentraci 100 µg/l dochází k potlačení téměř 30 % signálu a při 1 mg/l je ztráta signálu mezi 80 % a 90 %. U koncentrace 10 mg/l dochází téměř k úplnému potlačení signálu. Takto velké potlačení signálu může být způsobeno navázáním niklu na aktivní místa elektrody a snížením účinnosti generování hydridu. U chemického generování se přítomnost niklu významně projevuje až od koncentrací 1 mg/l, kdy dochází k potlačení signálu nad 30 %. Při vyšší koncentraci již dochází k úplnému

potlačení signálu. Je možné, že nikl je redukován přednostně před analytem. Další možností je tvorba nerozpustných částic, které rozkládají vznikající hydrid.

### 4.3.3. Zinek

U iontů přechodných kovů bylo v minulosti pozorováno, že reagují s tetrahydroboritanem za vzniku produktů, které mohou rozkládat vznikající hydridy. V případě elektrochemického generování nebyly pozorovány žádné vlivy na hodnotu získaného signálu.

Pro elektrochemické generování byl nastaven generační proud cely na 1 A, průtok 1M HCl jako katolytu byl 2,5 ml/min, průtok 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> jako anolytu byl 2,5 ml/min a průtok nosného plynu byl regulován na 40,0 ml/min. Při chemickém generování byl průtok 1M HCl a tetrahydroboritanu nastaven na 4,2 ml/min. Průtok nosného plynu byl stejný jako v případě elektrochemického generování. Pracovní roztoky zinku byly o koncentraci 10 µg/l, 100 µg/l, 1 mg/l a 10 mg/l.

Při našem měření nebylo ani u jedné z koncentrací zinku pozorováno žádné výraznější potlačení signálu pro koncentraci antimonu 100 µg/l. Při koncentraci zinku nad 1 mg/l bylo potlačení signálu při chemickém generování v jednotkách procent. Naopak u nižších koncentrací byl pozorován až 10% nárůst signálu při elektrochemickém generování.

### 4.4. Sodík

Jako poslední možný interferent byl vybrán sodík, který se vyskytuje v různém množství v celé řadě matric. Sodík je alkalický kov, který má na Zemi hojně zastoupení. Hojně se vyskytuje v zemské kůře, mořské vodě a živých organismech. Cílem tohoto posledního experimentu bylo zjistit, zda přítomnost sodíku ve vodném roztoku antimonu neovlivňuje hodnotu získaného signálu.

Pro elektrochemické generování byl generační proud cely nastaven na 1 A, jako katolyt byla použita 1M HCl s nastaveným průtokem 2,5 ml/min, jako anolyt byla použita 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> o stejném průtoku. Průtok nosného plynu byl nastaven na 40,0 ml/min. Pro chemické generování byly použity 1M HCl a tetrahydroboritan s nastaveným průtokem 4,2 ml/min. Průtok nosného plynu byl stejný jak v případě elektrochemického generování. Koncentrace antimonu byla 100 µg/l. Proměřeny byly roztoky sodíku o koncentracích 1 mg/l, 10 mg/l, 100 mg/l a 500 mg/l.

Z provedených experimentů vyplývá, že za přítomnosti sodíku nebyly zjištěny žádné interferenční vlivy, a to jak při elektrochemickém generování, tak při chemickém generování

antimonu. Použitím elektrochemického generování byl pozorován s rostoucí koncentrací sodíku mírný nárůst signálu. Tento nárůst signálu byl až 10 % při koncentracích sodíku do 100 mg/l.

## 5. Závěr

V rámci této práce byly zkoumány rušivé vlivy několika různých interferentů při elektrochemickém a chemickém generování hydridu antimonu ve spojení s detekcí AAS za použití křemenného atomizátoru při kontinuální průtokové analýze.

Za zástupce různých druhů interferentů byly vybrány selen, arsen, chloridy, sírany, dusičnany, měď, nikl, zinek a sodík.

Pro elektrochemické generování byla použita tenkovrstvá průtoková cela s katodou z olova a platinovou anodou, jako nosný plyn byl zvolen argon.

Byly připraveny roztoky o různých poměrech analytu a interferentu. Koncentrace antimonu byla neměnná 100 µg/l.

Největší rušivý vliv byl zjištěn u ostatních hydridotvorných prvků, mědi a niklu.

Hydridotvorné prvky interferovaly již při nízkých koncentracích, řádově desetinásobcích limitů pro pitné vody. U koncentrací nad 1 mg/l docházelo u selenu téměř ke 100% potlačení signálu. Zároveň byly u těchto hydridotvorných prvků prokázány interference v plynné fázi při atomizaci použitím metody současného generování hydridů analytu a interferentu v různých celách.

Měď interferovala především při chemickém generování, a to již při koncentraci 10 µg/l. Nikl potlačoval detekci antimonu hlavně při elektrochemickém generování, při vyšších koncentracích od 1 mg/l až o 100 %.

Vliv dusičnanů na elektrochemické generování byl patrný až u koncentrace 100 mg/l.

Nejmenší vliv na generování antimonu měly chloridy a sírany, kde docházelo jen k potlačení signálu v řádu jednotek procent při všech měřených koncentracích.

Žádné negativní vlivy sodíku a zinku nebyly pozorovány, naopak docházelo k mírnému nárůstu signálu.

## 6. Použitá literatura

- [1] Ramesh Kumar A.; Riyazuddin P.: Chemical interferences in hydride-generation atomic spectrometry. *Trends in Analytical Chemistry*, Vol. **29**, No. 2 (2010).
- [2] Dědina J.: Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochimica Acta Part B* **62**, 846–872 (2007).
- [3] Denkhaus E., Beck F., Bueschler P., Bernard R., Golloch A.: Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium, and tin – mechanistic aspects and figures of merit. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **370**, 735–743 (2001)
- [4] Červený V.; Rychlovský P.; Hraníček J.; Šíma J.: Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chemické Listy* **103**, 652–660 (2009)
- [5] Němcová I.; Čermáková L.; Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*. Praha, Karolinum 1997.
- [6] Lin Y. H., Wang X. R., Yuan D. X., Yang P. Y., Huang B. L., Zhuang Z. X.: Flow-injection electrochemical hydride generation technique for atomic-absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **7**, 287–291 (1992).
- [7] Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Analytical and Bioanalytical Chemistry* **388**, 743–751 (2007).
- [8] Hraníček J.; Červený V.; Rychlovský P.: Stanovení ultrastopových koncentrací selenu a arsenu v pitných vodách metodou ECHQ-QFAAS. *Chemické Listy* **104**, 1196–1203 (2010).
- [9] Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Miniaturization of flow-through generation cells for electrochemical hydride generation in AAS. *Central European Journal of Chemistry* **7**, 675–682 (2009).
- [10] Bolea E., Laborda F., Belarra M. A., Castillo J. R.: Interferences in electrochemical hydride generation of hydrogen selenide. *Spectrochimica Acta Part B* **56**, 2347–2360 (2001).

- [11] Hueber D. M., Winefordner J. D.: A flowing electrolytic hydride generator for continuous sample introduction in atomic spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **316**, 129–144 (1995).
- [12] Šíma J., Rychlovský P., Dědina J.: The efficiency of the electrochemical generation of volatile hydrides studied by radiometry and atomic absorption spectrometry. *Spectrochimica Acta Part B* **59**, 125–133 (2004).
- [13] Denkhaus E., Golloch A., Kampen T. U., Nierfeld M., Telgheder U.: Electrolytic hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry – in situ trapping of As on different pre-conditioned end-heated graphite tubes. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **361**, 733–737 (1998).
- [14] 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 tissues. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **11**, 739–745 (1996).
- [15] Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: Tubular electrolytic hydride generator for continuous and flow injection sample introduction in atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **15**, 103–107 (1999).
- [16] Šíma J., Rychlovský P.: Electrochemical selenium hydride generation with in situ trapping in graphite tube atomizers. *Spectrochimica Acta Part B* **58**, 919–930 (2003).
- [17] Suchá L.: *Stanovení antimonu metodou elektrochemického generování*. Bakalářská práce, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2011
- [18] Vyhláška Ministerstva zdravotnictví č. 252/2004 Sb., kterou se stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnosti a rozsah kontroly pitné vody. *Sbírka zákonů 2004*
- [19] de Campos R. C., Grinberg P., Takase I., Luna A. S.: Minimization of Cu and Ni interferences in the determination of Sb by hydride generation atomic absorption spectrometry: the use of picolinic acid as masking agent and the influence of L-cysteine. *Spectrochimica Acta Part B* **57**, 463–472 (2002).

[20] Welz B., Sucmanova M.: L-cysteine as a reducing and releasing agent for the determination of antimony and arsenic using flow-injection hydride generation atomic-absorption spectrometry, Part 2 Interferences studies and analysis of copper and steel. *Analyst* **118**, 1425–1432 (1993).