

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Libor Průša

MOŽNOSTI ELEKTROCHEMICKÉHO GENEROVÁNÍ
TĚKAVÉ FORMY ZLATA

Possibilities of Electrochemical Generation of Volatile
Compound of Gold

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 31. května 2011.

Poděkování

V úvodu této práce bych rád poděkoval RNDr. Jakubu Hraníčkoví za odborné vedení, rady a připomínky k mé bakalářské práci. Také děkuji rodině a blízkým za podporu při vypracování práce a během celého studia.

Abstrakt

V rámci této práce byla zkoumána problematika elektrochemického generování těkavé formy zlata. Pro měření bylo využíváno elektrochemické generování v kontinuálním průtokovém režimu. Experimentálně byla ověřena možnost elektrochemického generování zlata a byly provedeny měření pro optimalizaci experimentálních podmínek. Pro jednotlivé katodové materiály (Pb, Pt, slitina Pb a Sn) byla zkoumána závislost získaného signálu na velikosti průtokové rychlosti nosného plynu, průtokové rychlosti elektrolytů a na velikosti proudu vloženého na elektrody, dále byl zkoumán vliv použitého separátoru fází, vliv atomizační teploty a vliv kyslíku na získaný signál. Rovněž byla pro jednotlivé katody provedena měření pro zjištění meze detekce, meze stanovitelnosti, citlivosti a opakovatelnosti.

Klíčová slova

elektrochemické generování těkavých sloučenin • atomová absorpční spektrometrie • křemenný atomizátor • elektrolytická průtoková cela • těkavá forma • zlato

Abstract

The possibilities of electrochemical generation of gold volatile compound have been studied in this work. All experiments have been employed in electrochemical continuous flow generation. The previous aim of this work was to investigate if it is possible to generate the volatile form of gold using electrochemical generation of volatile compounds. Lead, platinum and alloy of lead and tin were used as cathode materials. Consequently, optimizations of experimental conditions were carried out. The optimized experimental conditions were: Carrier gas flow rate, flow rate of electrolytes, electric current used for electrochemical generation, influence of the different types of gas-liquid separator, atomizer temperature. The calibration and other characteristics were found. At the conclusion, effect of oxygen on the signal intensity was studied.

Key words

Electrochemical generation of volatile compound • atomic absorption spectrometry • quartz tube atomizer • flow-through electrolytic cell • volatile compound • gold

OBSAH

OBSAH.....	- 6 -
SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ	- 8 -
1 ÚVOD	- 9 -
1.1 Cíl bakalářské práce.....	- 9 -
2 TEORETICKÁ ČÁST	- 10 -
2.1 Generování těkavých sloučenin a historie elektrochemického generování ...	- 10 -
2.2 Srovnání chemického a elektrochemického generování	- 10 -
2.3 Možnosti experimentálního uspořádání při generování těkavých sloučenin .	- 11 -
2.3.1 Dávkové uspořádání	- 11 -
2.3.2 Průtokové uspořádání.....	- 12 -
2.3.2.1 Kontinuální analýza	- 12 -
2.3.2.2 Průtoková injekční analýza	- 13 -
2.4 Elektrochemické generátory	- 13 -
2.4.1 Rozdělení a druhy elektrolytických cel	- 13 -
2.5 Generační elektrody	- 15 -
2.6 Mechanismus elektrochemického generování hydridů	- 15 -
2.7 Účinnost elektrochemického generování	- 16 -
2.8 Separátory fází.....	- 16 -
2.9 Detekce vzniklé těkavé formy	- 17 -
2.9.1 Atomová emisní spektrometrie	- 17 -
2.9.2 Atomová absorpční a fluorescenční spektrometrie	- 19 -
2.9.3.1 Zdroj záření a disperzní systém	- 19 -
2.9.3.2 Absorpční prostředí	- 20 -
2.10 Stav stanovení analytu	- 21 -
2.11 Statistické zpracování výsledků	- 22 -
2.11.1 Výpočet LOD, LOQ a směrodatné odchylky	- 23 -
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	- 25 -
3.1 Používané přístroje a zařízení	- 25 -
3.2 Používané chemikálie	- 26 -
3.2.1 Elektrody průtokových cel	- 26 -
3.3 Elektrolytická generační cela	- 26 -
3.4 Separátory fází.....	- 28 -
3.5 Aparatura pro kontinuální analýzu	- 28 -
3.6 Postup prací.....	- 29 -
4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE	- 32 -
4.1 Generační proud.....	- 32 -
4.2 Průtoková rychlost nosného plynu	- 34 -
4.3 Průtoková rychlost elektrolytů.....	- 35 -
4.4 Shrnutí optimalizovaných parametrů	- 36 -

4.5	Stabilita signálu	- 37 -
4.6	Vliv separátoru.....	- 38 -
4.7	Opakovatelnost měření, LOD, LOQ a citlivost	- 40 -
4.8	Vliv kyslíku	- 42 -
4.9	Teplota atomizátoru	- 43 -
4.10	Vliv předchozího měření koncentrovaného roztoku.....	- 44 -
4.11	Povaha generované formy zlata	- 44 -
5	ZÁVĚR	- 46 -
	SEZNAM LITERATURY	- 47 -

SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

MIP-AES	atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem
ICP-AES	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ET-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickým atomizátorem
QF-AAS	atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
TC	tenkovrstvá průtoková cela
FIT	atomizátor typu plamínek v trubici
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
DDTC	diethyldithiokarbamát
s_B	směrodatná odchylka pro měření slepého vzorku
s	směrodatná odchylka měření
s_r	relativní směrodatná odchylka
R	rozpětí
v_p	průtoková rychlost nosného plynu
v_e	průtoková rychlost elektrolytů
v_{ps}	průtoková rychlost přívodu nosného plynu do separátoru
T_a	atomizační teplota
I	elektrický proud
c_{Au}	koncentrace roztoku zlata
RSD	relativní směrodatná odchylka

1 ÚVOD

1.1 Cíl bakalářské práce

Předkládaná bakalářská práce je věnována problematice elektrochemického generování těkavé formy zlata.

Generování těkavých sloučenin je technika zavádění vzorku pro atomovou spektrometrii, která převádí analyt z kapalné fáze do plynné. Tento převod je možno realizovat pomocí chemické reakce (chemické generování), nebo průchodem elektrického proudu (elektrochemické generování). Chemické generování těkavých sloučenin je využíváno již řadu let, elektrochemické generování se nabízí jako možná alternativa, která má oproti chemickému generování několik výhod, jež jsou zmíněny v kapitole 2.2. Cílem předkládané bakalářské práce bylo experimentálně ověřit, zda je možné elektrochemicky generovat těkavou formu zlata a pokud ano, tak následně optimalizovat experimentální aparaturu a podmínky elektrochemického generování zlata a za optimálních podmínek zjistit základní charakteristiky elektrochemického generování zlata.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Generování těkavých sloučenin a historie elektrochemického generování

Generování těkavých sloučenin je vedle plamenové techniky a elektrotermické atomizace další možnou zaváděcí technikou pro atomovou absorpční spektrometrii, nicméně detekce vzniklé těkavé sloučeniny nemusí být nutně spojena s AAS, detekce může být provedena i pomocí dalších metod atomové spektrometrie (viz kapitola 2.9). Při generování těkavých sloučenin je analyt převeden chemickou reakcí s redukčním činidlem nebo elektrochemicky na povrchu elektrody průchodem elektrického proudu, na těkavou sloučeninu, nejčastěji hydrid, který je v separátoru fází oddělen od kapalné fáze a následně zaveden do atomizátoru.

Možnost tvorby hydridů pomocí elektrochemického generování je známa již téměř 150 let, od doby kdy v roce 1861 Bloxam publikoval články o elektrochemickém generování arsanu [1]. Nicméně elektrochemického generování jako metody pro zavádění analytu do atomové spektrometrie je využíváno až od 70. let minulého století, kdy Rigin vyvinul metody pro stanovení cínu a arsenu, přičemž využíval dávkové uspořádání. Další rozvoj metody nastal v 90. letech s vyvinutím a zavedením průtokových elektrochemických generátorů pro kontinuální a průtokovou injekční analýzu. Od této doby je elektrochemické generování považováno za alternativu k chemickému generování těkavých forem daných prvků [2].

2.2 Srovnání chemického a elektrochemického generování

Chemické generování těkavých sloučenin se provádí reakcí s redukčním činidlem, v dnešní době se nejčastěji využívá NaBH_4 . Reakce s analytem je realizována v prostředí minerální kyseliny. Mezi nejčastěji generované těkavé sloučeniny patří hydridy arsenu, antimonu, bismutu, cínu, selenu, telluru, germania a olova [3].

Při elektrochemickém generování je analyt pomocí peristaltického čerpadla nasáván do elektrolytické cely, kde nedochází k redukci působením redukčního činidla, nýbrž průchodem elektrického proudu v prostředí minerálních kyselin, čímž dochází jednak k úspoře redukčního činidla a jednak k odstranění možnosti kontaminace vzorku

nečistotami pocházejícími právě z redukčního činidla, které není možné připravit zcela čisté. Tetrahydridoboritan sodný je také nestabilní, každý den by měl být připravován čerstvý roztok. Mezi další výhody elektrochemického generování patří nezávislost generování na oxidačním stavu analytu, při použití katodového materiálu s velkým přepětím vodíku [2,4].

2.3 Možnosti experimentálního uspořádání při generování těkavých sloučenin

Původní dávkové uspořádání zavedené Riginem se v dnešní době již příliš nevyužívá, výjimku tvoří práce Arbab-Zavara [5]. Ve většině prací je využíváno modernější uspořádání aparatury v průtokovém režimu. V tomto režimu je možné použít techniku průtokové injekční analýzy nebo kontinuální analýzy. Vzniklá těkavá forma daného analytu může být vedena přímo k atomizaci, nebo může být využito kolekční techniky.

2.3.1 Dávkové uspořádání

Dávkové uspořádání je diskontinuální metoda uspořádání generování těkavých sloučenin. Tato metoda využívá generátor současně jako reaktor a separátor fází. V případě chemického generování je do generátoru nadávkován okyselený vzorek, k němuž je přidán roztok redukčního činidla pomocí peristaltické pumpy nebo injekční stříkačkou. Nosný plyn je přidáván do volného objemu generátoru, odkud je reakcí vzniklý hydrid proudem plynu transportován do atomizátoru. Nevýhodou této metody je, že po ukončení reakce musí být před analýzou dalšího vzorku nezreagovaná směs nejprve odstraněna z generátoru a generátor musí být vypláchnut. Další nevýhodou je měnící se koncentrace kyseliny, tetrahydroboritanu i jednotlivých produktů elektrolýzy, což znesnadňuje ovlivňování konverze analytu na hydrid [6].

Při elektrochemickém generování je generační cela složena z katodového prostoru ponořeného v elektrolytu anodového prostoru. Oba prostory jsou odděleny skleněnou fritou, která umožňuje průchod elektrického proudu mezi katodou a anodou. V katodové části dochází k tvorbě těkavé sloučeniny, která je ihned po ukončení generování přiváděným nosným plynem transportována do nádoby s pevným hydroxidem

sodným, kde se plyn zbaví par kyseliny a vodní páry. Poté je plynná fáze vedena do atomizátoru. Do přívodu plynné fáze může být před atomizátor vložena cela s diethyldithiokarmátem (DDTC), pokud je při měření využíván [5].

2.3.2 Průtokové uspořádání

Existují dvě možnosti průtokového uspořádání generování těkavých sloučenin. Kontinuální analýza nebo průtoková injekční analýza, jejichž uspořádání při chemickém i elektrochemickém generování jsou uvedeny níže.

2.3.2.1 Kontinuální analýza

V tomto uspořádání je při chemickém generování konstantní tok vzorku míchán s konstantním tokem reakčního média a poté i s konstantním tokem tetrahydroboritanu sodného, reakční směs je dále vedena do reakční cívky, kde směs reaguje a dochází k uvolnění hydridu do plynné fáze. Nosný plyn bývá přiváděn za reakční cívku, odkud je reakční směs vedena do separátoru fází, kde dochází k oddělení plynné a kapalné fáze. Plynná fáze tvořená hydridem, nosným plynem a vodíkem, vzniklým rozkladem NaBH_4 , je vedena do atomizátoru. Zreagovaná kapalina je vedena do odpadu [6].

Při elektrochemickém generování je pomocí peristaltického čerpadla konstantní proud anolytu a katolytu přiváděn do elektrolytické cely. Elektrolytická cela je složena z anodové a katodové části, které jsou navzájem odděleny iontově výměnnou membránou. Při vlastním měření je katolyt nahrazen roztokem analytu v prostředí katolytu. Do proudu katolytu je před elektrolytickou celou připojen přívod nosného plynu, který usnadňuje uvolnění vzniklé těkavé sloučeniny z katody. Průtok nosného plynu ze zásobní lahve je regulován pomocí průtokoměru. Na elektrody elektrolytické cely je vloženo proměnné napětí, které udržuje proud na konstantní hodnotě. Po průchodu elektrolytickou celou může být anolyt veden do odpadu, nebo může být regenerován a veden zpět do zásobníku. Katolyt je veden do separátoru fází, kde je oddělena kapalná a plynná fáze. Plynná fáze je poté vedena do atomizátoru a kapalná fáze do odpadu.

2.3.2.2 Průtoková injekční analýza

Experimentální uspořádání je u průtokového injekčního chemického generování obdobné jako u kontinuálního chemického generování. Rozdíl spočívá v nahrazení konstantního proudu vzorku konstantním proudem nosiče, kterým bývá nejčastěji zředěná kyselina chlorovodíková [6]. Do proudu nosiče je při analýze pomocí dávkovacího ventilu injektován malý objem vzorku, který podléhá disperzi v proudu nosiče. Proud nosiče je zaváděn do proudu redukčního činidla, přičemž dochází k tvorbě těkavé formy daného analytu. Do tohoto vedení je připojen přívod nosného plynu, který je společně s těkavou formou daného analytu oddělen od kapalně fáze v separátoru a transportuje těkavou formu daného analytu do atomizátoru [7].

U elektrochemického generování je schéma obdobné jako u kontinuálního průtokového elektrochemického generování, s tím rozdílem, že do přívodu katolytu je před elektrolytickou celou připojen dávkovací ventil, pomocí kterého je do proudu katolytu injektován analyt [8].

2.4 Elektrochemické generátory

Elektrolytická cela, někdy také nazývaná jako elektrochemická cela, je složena z anodového a katodového prostoru. Ačkoliv byly popsány i elektrolytické cely bez separujícího prvku [9], ve většině případů bývají oba prostory odděleny, aby se zabránilo průchodu anodických reakčních produktů do katodového prostoru. Tato separace bývá realizována iontově výměnnou membránou, skleněnou fritou nebo keramickou porézní trubicí [4].

2.4.1 Rozdělení a druhy elektrolytických cel

Rozdělení generátorů je založeno na vzájemném uspořádání anodového a katodového prostoru v cele a na relativním směru průtoku katolytu vzhledem ke katodě. Dle těchto kritérií lze cely rozdělit podle toho, zda využívají dvoudimenzionální nebo třídimenzionální katody. Dvoudimenzionální katody jsou většinou ve tvaru desky nebo drátu a katolyt protéká po povrchu katody. U třídimenzionálních katod protéká katolyt

katodou, která je porézní nebo ve formě granulí, rovněž byly použity i drátěné elektrody (wire mesh) [2].

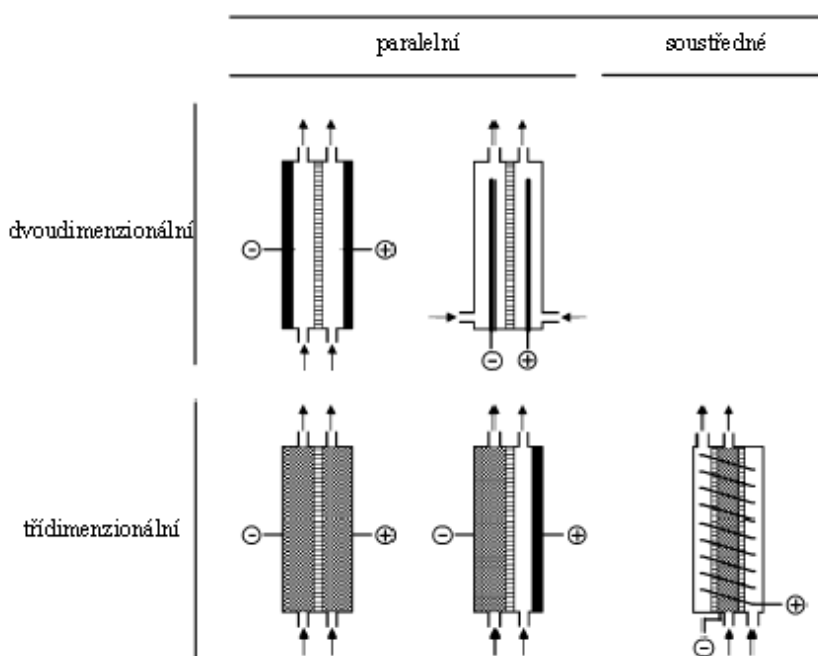
Při použití dvoudimenzionální katody má cela sandwichový tvar s anodovým a katodovým prostorem. Elektrodové prostory jsou odděleny separující membránou, průtok anolytu a katolytu je paralelní. Nejčastěji využívanou konstrukcí tohoto typu je tenkovrstvá průtoková generační cela, jejíž schéma a zapojení, ve kterém byla používána během mé práce, je zobrazeno v kapitole 3.3 na obrázku 3.1.

Při využití třídimenzionální katody je možné paralelní nebo soustředné uspořádání anodového a katodového prostoru.

V soustředném uspořádání je katodový prostor umístěn ve středu cely a od anodového prostoru, který ho obklopuje, je oddělen opět iontově výměnou membránou, skleněnou porézní trubicí nebo fritou [2,10].

V paralelním uspořádání je známo více možností uspořádání, například byla použita cela uspořádáním obdobná TC, s tím rozdílem, že katolyt i anolyt prochází přímo příslušnou porézní elektrodou, která vyplňuje celý katodový respektive anodový prostor [2,11].

Příklady možných uspořádání jsou uvedeny níže na obrázku 2.1, černá barva značí dvoudimenzionální elektrodu, tečkované vyplnění značí průtokovou třídimenzionální katodu a vodorovně pruhované vyplnění značí semipermeabilní membránu.



Obr. 2.1: Příklady možných uspořádání elektrochemických cel, upraveno z [2]

2.5 Generační elektrody

V závislosti na typu používaného generátoru a stanovovaném analytu je používáno široké spektrum elektrod lišících se tvarem i složením. V TC jsou využívány katody ve formě folií, desek, drátů nebo vláken. Jako katodový materiál může být použita například platina, olovo, kadmium, zlato, stříbro, skelný uhlík či pyrolitický grafit. Jako anodový materiál se nejčastěji využívá platina, díky své odolnosti v silném oxidačním prostředí vznikajícího kyslíku či chloru při elektrolýze analytu [4].

Třídídimenzionální elektrody mohou být porézní, lisované práškové nebo ve formě děrované trubičky. Složeny mohou být například ze skelného uhlíku, mědi, olova nebo stříbra [2].

2.6 Mechanismus elektrochemického generování hydridů

Při elektrochemickém generování jsou v závislosti na druhu použité katody, respektive na přepětí vodíku použitého katodového materiálu, možné dva mechanismy a to mechanismus elektrokatalytický nebo elektrochemický.

Elektrokatalytický mechanismus probíhá na katodách s nízkým přepětím vodíku například katody z platiny, stříbra nebo zlata. Tento mechanismus předpokládá deprotonizaci H_3O^+ iontů a tvorbu vodíkových atomů naadsorbovaných na povrchu katody. Pro vznik hydridu se musí nejprve hydridotvorný prvek naadsorbovat a zredukovat na povrchu katody, kde se poté rekombinuje s vodíkovým atomem [12].

Elektrochemický mechanismus předpokládá nejprve redukci a depozici analytu na katodě a následnou reakci hydridotvorného prvku s H_3O^+ ionty katolytu [12].

První krok obou mechanismů, depozice a redukce analytu na povrchu katody, probíhá v kyselém prostředí. Účinnost závisí na velikosti povrchu katody a na velikosti negativního potenciálu dosaženého na katodě [4]. Uvolnění vzniklého hydridu z povrchu katody bývá usnadněno průtokem nosného plynu.

Při generování těkavých sloučenin nedochází pouze ke vzniku hydridů, u jednotlivých prvků může docházet ke vzniku těkavých chelátů, alkylderivátů, karbonylů i nanočástic [4]. V případě zlata z posledních výzkumů vyplývá, že jako produkt generování těkavé sloučeniny nevzniká původně předpokládaný hydrid AuH [7], ale že zlato po generování přechází do formy nanočástic obdobně jako stříbro [13].

2.7 Účinnost elektrochemického generování

Pro co nejvyšší efektivitu generování by měl katodový materiál poskytovat velkou účinnost generování téžavé formy, měl by mít velký povrch, být inertní a při jeho použití by měly být interference co nejnižší. Žádný katodový materiál není univerzální, výběr vhodného materiálu závisí na stanovovaném analytu [4].

Platina má obecně nejmenší účinnost generování hydridů a může být použita pouze pro generování hydridů z nižších oxidačních stavů As, Se, Sb. Pro kvantitativní zisk daného hydridu z vyššího oxidačního stavu As(V), Sb(V) a Se(VI) je nutné provést předredukční krok. Na druhou stranu jsou při využití platiny nejmenší interferenční vlivy dané přítomností jiných prvků v matrici vzorku [4].

Nejvyšší účinnost generování vykazují elektrodové materiály s velkým přepětím vodíku jako je např. kadmium, olovo nebo slitina olova a cínu. Výhodou je rovněž odpadnutí nutnosti předredukčního kroku při generování hydridů z vyšších oxidačních stavů, nevýhodou jsou interference s přechodnými kovy, pokud jsou přítomny v matrici vzorku ve vyšší koncentraci [14].

Uhlík, využívaný především u třídimenzionálních katod, má ve všech formách nižší účinnost generování než materiály s vysokým přepětím vodíku a při generování z vyšších oxidačních stavů je nutný předredukční krok [3].

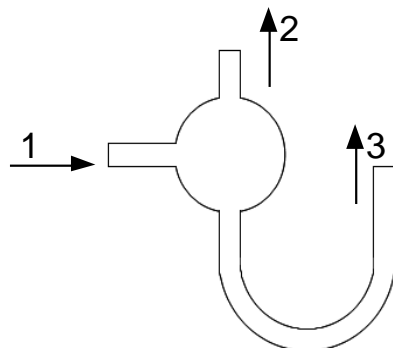
U průtokových elektrolytických cel obecně platí, že každý krok zvyšující dobu kontaktu mezi analytem a povrchem elektrody, například snížení průtokové rychlosti vzorku nebo zvětšení plochy elektrody, zvyšuje účinnost generování. Při použití cel s malým katodovým povrchem jako je TC, jsou průtokové rychlosti obecně menší než při využití třídimenzionálních katod, které mají větší povrch [2].

2.8 Separátory fází

Používané separátory lze dle principu jejich funkce rozdělit na separátory hydrostatické a separátory s nuceným odtahem.

Hydrostatické separátory mají často tvar U trubice. Reakční směs je přiváděna do pravého ramene, odkud vrchem odchází plynná fáze do atomizátoru a levým ramenem odchází zreagovaná kapalina. Kvůli velkému vnitřnímu objemu a jím způsobené disperzi nejsou vhodné pro průtokové injekční uspořádání [6].

Separátory s nuceným odtahem jsou uzavřené nádoby, z kterých je odpad odčerpáván peristaltickou pumpou. Vnitřní objem těchto separátorů bývá velmi malý, proto jsou vhodné pro průtokové injekční uspořádání generování [6]. Obecné schéma hydrostatického separátoru je uvedeno na obrázku 2.3.



Obr. 2.3.: Hydrostatický separátor

1 - přívod reakční směsi, 2 - odvod k atomizátoru, 3 - odvod do odpadu

2.9 Detekce vzniklé těkavé formy

Při chemickém i elektrochemickém generování může být detekce realizována různými způsoby. Využívána je atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickými atomizátory (ET-AAS), atomová fluorescenční spektrometrie (AFS), atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem (MIP-AES), atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES), atomová absorpční spektrometrie s křemennými atomizátory (QF-AAS) i hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) [4].

Detekce může být provedena v režimu off-line tzn. s časovým odstupem, či on-line, kdy je prováděna detekce kontinuálně. Při metodě off-line detekce se využívá kolekce vymrazováním nebo *in situ* záchyt těkavé formy například v grafitové kyvetě.

2.9.1 Atomová emisní spektrometrie

Vzorku je v budícím zdroji dodána energie, která zkoumanou látku převede do excitovaného atomárního stavu. Atom poté vyzáří energii ve formě polychromatického nespojitého záření a přechází zpět do nižšího energetického stavu. Toto záření je charakteristické pro daný prvek. Vlnové délky jednotlivých čar

ve spektru, které získáme rozložením záření pomocí optického zařízení, jsou kvalitativní údaje. Intenzita spektrální čáry je dána intenzitou emise, která je úměrná počtu částic, intenzita čáry je tudíž kvantitativní ukazatel. Při elektrochemickém generování jsou využívány především metody MIP-AES a ICP-AES, které se liší typem budícího zdroje.

V budícím zdroji podléhá vzorek rozkladu, je převeden do plynného stavu a následně atomizován, dále je excitován a vysílá emisní záření. Jako zdroj je možné využít plamen, elektrický výboj, stejnosměrně vázanou plazmu, mikrovlně indukovanou plazmu (MIP) nebo indukčně vázanou plazmu (ICP).

MIP-AES

MIP vzniká v rezonanční dutině výbojové trubice, kterou protéká helium, dodáním energie z mikrovlnného zdroje. Při využití výkonného mikrovlnného zdroje je možné zavádět vzorek ve formě aerosolu přímo do rezonanční dutiny. Mikrovlnně indukovaná plazma může být využita pro stanovení nekovových prvků.

ICP-AES

V plazmové hlavici se vytváří plazma mající tvar prstence. Vzniká indukčním přenosem vysokofrekvenční energie z budícího vysokofrekvenčního generátoru cívkou, která představuje 2 nebo 3 závity primárního vinutí transformátoru, do plazmy, představující vinutí sekundární. Analytickým kanálkem, který je ve středu plazmatu, proudí aerosol vzorku. Výhodou této metody je menší intenzita pozadí, je stabilní a reprodukovatelná.

ICP-MS

V této metodě je jako zdroj iontů pro hmotnostní spektrometr použita indukčně vázaná plazma. Hmotnostní spektrometr separuje a detekuje ionty podle jejich hmotnosti. Spojení těchto metod je realizováno pomocí interface. Ionty vzorku přechází z plazmatu do hmotnostního spektrometru přes interface, kde jsou odděleny jednotlivé frakce iontů pomocí kvadrupólového filtru, který propouští jen ionty o určité hodnotě m/z .

2.9.2 Atomová absorpční a fluorescenční spektrometrie

V metodě AAS měříme úbytek elektromagnetického záření způsobený jeho absorbováním volnými atomy stanovovaného prvku v plynné fázi.

Po absorpci fotonu je atom v excitovaném stavu, nadbytečnou energii může vyzářit ve formě dalšího fotonu. Toto emitované fluorescenční záření je měřeno a vyhodnocováno pomocí metody AFS v rovině kolmé na směr primárního záření. Tato metoda je však experimentálně náročnější než AAS.

AAS má čtyři základní části, zdroj primárního záření, monochromátor pro izolaci použitého absorbovaného záření, absorpční prostředí a detekční systém. Zdroj primárního záření poskytuje emisní záření, které je absorbováno v absorpčním prostředí volnými atomy daného prvku. Pomocí monochromátoru je poté z absorbovaných vlnových délek vybrána ta pro detekci nejvhodnější. Prošlé záření je poté detekováno pomocí fotonásobičů.

Ve spojení s elektrochemickým generováním těkavých forem jsou využívány metody ET-AAS a QF-AAS [4].

2.9.3.1 Zdroj záření a disperzní systém

Zdroj záření

Primární záření musí mít vysokou zářivou energii soustředěnou do úzkého spektrálního intervalu, musí mít stabilní zářivý tok a minimální pozadí. Nejčastěji se jako zdroj využívá výbojka s dutou katodou, která má tvar baňky s křemenným výstupním okénkem a je vyplněna vzácným plynem.

Katoda může být vyrobena přímo z velmi čistého stanovovaného kovu nebo může být na nosnou katodu, vyrobenou z kovu s chudým emisním spektrem, nanesena fólie stanovovaného kovu. Anoda je vyrobena z kovu s vysokou teplotou tání např. Ti nebo Ta. Celá výbojka je vyplněna vzácným plynem.

Mezi elektrody je vložen potenciálový rozdíl v řádu stovek voltů. Vzácný plyn vyplňující výbojku je ionizován srážkami s urychlenými elektrony. Kationty vzácného plynu poté dopadají na povrch katody, odkud vyrážejí atomy kovu. Atomy kovu jsou excitovány srážkami s elektrony a ionty vzácného plynu a vyzářením fotonů se vrací do základního stavu.

Disperzní systém

Disperzní systém je využíván pro izolaci určitého spektrálního intervalu, ve kterém se nachází daná absorpční čára stanovovaného prvku. Využívají se mřížkové monochromátory zhotovené pro velký rozsah vlnových délek. Rozlišovací schopnost těchto mřížek nemusí být příliš velká, protože zdroj primárního záření emituje dostatečně úzké čáry.

2.9.3.2 Absorpční prostředí

K absorpci záření daným prvkem a k převodu stanovovaného prvku do plynného atomárního stavu dochází v atomizátoru.

Křemenné atomizátory jsou trubice ve tvaru T, jejichž vodorovné rameno, tzv. optická trubice, je umístěno v optické ose spektrometru. Přívodní rameno je připojeno ve středu optické trubice a jím je do optické osy přiváděn hydrid unášený nosným plynem. Atomizátory lze rozdělit dle přívodu kyslíku na atomizátory typu plamínek v trubici (FIT) a na zevně vyhřívané. Reakcemi mezi vodíkem a kyslíkem jsou tvořeny H radikály, kyslík je proto nutný pro optimální funkci QF-AAS. Atomizace hydridů není termický proces, hydridy jsou v obou typech QF-AAS atomizovány interakcí s vysoce energetickými vodíkovými radikály, volné atomy analytu jsou v oblaku radikálů stabilní. Metody se liší ve způsobu tvorby H radikálů a v oblasti jejich výskytu [6].

FIT je realizováno pomocí kapiláry, která přivádí do atomizátoru malý proud kyslíku a je umístěna uprostřed přívodní trubice. Na jejím konci hoří vodíkovo-kyslíkový difúzní mikroplamínek, atmosféra atomizátoru musí pro udržení plamene obsahovat frakci vodíku. V plameni vznikají radikály vodíku, které tvoří nehomogenní oblak a jejich množství se snižuje se vzrůstající vzdáleností od plamene, kde radikály zanikají rekombinačními reakcemi především s molekulárním kyslíkem.

Optická trubice zevně vyhřívaného křemenného atomizátoru může být vyhřívána plamenem nebo pomocí odporově vyhřívané píčky na teplotu v rozmezí 700 až 1100 °C. Zevně vyhřívané křemenné atomizátory obvykle nevyužívají přívod kyslíku, množství kyslíku postačující pro úplnou atomizaci je obsaženo ve vzorku, v reagentech a jako kontaminant v nosném plynu. Množství plynu nutné pro úplnou atomizaci je ovlivněno teplotou atomizátoru a průtokem nosného plynu. Na začátku horké zóny atomizátoru

je reakcí mezi vodíkem a kyslíkem vytvořen oblak vodíkových radikálů, který na rozdíl od FIT není fixován a jeho poloha se liší u jednotlivých atomizátorů v závislosti na teplotním profilu uvnitř atomizátoru, na průtoku nosného plynu a na tvaru atomizátoru [6].

Při využití elektrotermické atomizace je vzorek atomizován v miniaturní odporové kyvetě, která je umístěna v optické dráze AAS. Kyveta je vyrobena z materiálu, který je elektricky vodivý a chemicky i mechanicky odolný i za vysokých teplot. Nejčastěji se využívá grafit, skelný uhlík nebo wolfram. Atomizace je prováděna postupným ohřevem kyvety při průchodu proudem. Ohřev je prováděn v atmosféře argonu, který zabraňuje přístupu kyslíku ke grafitu a atomům analytu.

2.10 Stav stanovení analytu

V současnosti se generování těkavé formy zlata provádí především pomocí chemického generování. Luna *et al.* při využití chemického generování v dávkovém uspořádání dosáhl hodnoty LOD 420 ng/ml Au [15].

V novějších pracích se dávkové uspořádání nevyužívá. Du a Xu jako první navrhli použití diethyldithiokarbamátu (DDTC) pro zvýšení citlivosti a při použití průtokového injekčního uspořádání chemického generování dosáhli s detekcí pomocí AAS s křemenným atomizátorem LOD 24 ng/ml s přesností 2% relativní směrodatné odchylky [7]. Dalšího zlepšení LOD dosáhl Xu *et al.* použitím průtokového injekčního uspořádání chemického generování s využitím DDTC a *in situ* záchytem v grafitové kyvetě s následnou elektrotermickou atomizací. Dosažený LOD byl 0,8 ng/ml při přesnosti 2,2% směrodatné odchylky [16].

Srovnatelné meze detekce 2,8 ng/ml dosáhli i Xu a Sturgeon při průtokovém injekčním uspořádání chemického generování za přítomnosti DDTC a detekcí pomocí AAS s křemenným atomizátorem [17].

Arslan *et al.* dosáhl při průtokovém injekčním chemickém generování při použití DDTC a detekcí pomocí AAS s on-line atomizací v křemenném multiatomizátoru detekčního limitu 17 ng/ml. Při alternativním *in situ* záchytu v grafitové kyvetě bylo dosaženo LOD 3,0 ng/ml [13].

2.11 Statistické zpracování výsledků

Každé měření v rámci této práce bylo prováděno třikrát, získané hodnoty byly seřazeny podle velikosti a jako odhad střední hodnoty byl zvolen medián. Chybová hodnota udávající rozmezí výskytu výsledku byla získána jako směrodatná odchylka pro tyto tři měření, pomocí vztahu 4 uvedeného níže v kapitole 2.11.1. Takto vypočtené hodnoty jsou uvedeny v grafech jako chybové úsečky. Výsledky jsou uváděny ve tvaru $\tilde{x} \pm s$.

Detektor reaguje na určitou vlastnost analytu a poskytuje signál indikující velikost měřené veličiny, intenzita tohoto signálu závisí mimo jiné i na obsahu složky ve vzorku. Citlivost analytické metody je podíl změny odezvy měřicího zařízení a odpovídající změny podnětu. Citlivost odpovídá směrnici kalibrační závislosti, pokud kalibrační závislost není lineární, mění se citlivost s koncentrací analytu. Je-li citlivost závislá také na matici, není kalibrace čisté látky postačující [18]. Čím je metoda citlivější, tím výraznější je změna signálu při konstantní změně koncentrace. Citlivost instrumentálních metod je snižována rostoucím šumem základní linie. Může docházet k driftu základní linie, kdy se mění poloha základní linie, kolem níž nastávají oscilace šumu.

Mez detekce (LOD) je nejmenší dokazatelné množství analytu ve vzorku, které nemusí být exaktně stanovitelné [18]. Udává kdy je analyt s definovanou pravděpodobností přítomen, ovšem nelze určit jeho koncentraci. Mez detekce je možné definovat jako koncentraci analytu, která poskytuje signál odpovídající signálu slepého pokusu y_B plus tři směrodatné odchylky pro měření slepého vzorku [19]:

$$LOD = y_B + 3s_B \quad (1)$$

Mez stanovitelnosti (LOQ) je nejnižší koncentrace analytu, která může být stanovena s danou přesností (precizností) a správností za daných podmínek zkoušky [18], je definována obdobně jako LOD:

$$LOQ = y_B + 10s_B \quad (2)$$

Opakovatelnost je přesnost (preciznost) za souboru podmínek opakovatelnosti. Vyjadřuje těsnost souhlasu mezi výsledky nezávislých měření stejného analytu provedených stejnou metodou, stejným experimentátorem, na stejném přístroji, na stejném místě, za stejných podmínek v krátkém časovém intervalu [18].

2.11.1 Výpočet LOD, LOQ a směrodatné odchylky

Při vlastním měření byla chybová hodnota udávající rozmezí výskytu výsledků získána jako směrodatná odchylka pro tyto tři měření. Nejprve byly získané hodnoty seřazeny podle velikosti, byl určen medián \tilde{x} a bylo vypočteno rozpětí R dle vztahu:

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (3)$$

kde x_{\max} a x_{\min} jsou maximální respektive minimální získané hodnoty absorbance. Směrodatná odchylka pro tyto měření pak byla spočtena pomocí vztahu:

$$s = k_n \cdot R \quad (4)$$

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

Mez detekce a stanovitelnosti lze určit ze směrodatné odchylky měření slepého vzorku s_B a rovnice regrese kalibrační přímky. Lineární regresi změřené kalibrační závislosti byla získána rovnice regrese ve tvaru:

$$y = kx + q \quad (5)$$

Pro určení směrodatné odchylky měření slepého vzorku bylo provedeno měření slepého vzorku a ze získané základní linie bylo v ekvivalentních časových intervalech odečteno 10 hodnot. Z těchto hodnot byla spočtena směrodatná odchylka pro měření slepého vzorku s_B pomocí vztahu vztahu:

$$s_B = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (6)$$

kde n je počet měření, x_i je i -tá hodnota a \bar{x} je aritmetický průměr odečtených hodnot absorbance. Pro výpočet vlastní meze detekce byla do vztahu 5 dosazena za y hodnota $3 \cdot s_B$ a x bylo položeno rovno LOD , vzniklý vztah:

$$LOD = \frac{3 \cdot s_B - q}{k} \quad (7)$$

byl využit při výpočtu limitu detekce a s využitím obdobného vztahu byla vypočtena i mez stanovitelnosti:

$$LOQ = \frac{10 \cdot s_B - q}{k} \quad (8)$$

Pro určení míry opakovatelnosti měření byla provedena série měření prováděných se stejným roztokem zlata, za stejných experimentálních podmínek, rychle po sobě. Relativní směrodatná odchylka těchto měření byla vypočtena následujícím způsobem: nejprve byla pro naměřené hodnoty absorbance spočtena směrodatná odchylka s dle vztahu:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (9)$$

kde n je počet měření, x_i je i -tá hodnota a \bar{x} je aritmetický průměr hodnot absorbance. Následně byla vypočtena relativní směrodatná odchylka s_r tohoto měření pomocí vztahu:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (10)$$

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Používané přístroje a zařízení

V rámci této práce byly využívány následující přístroje a zařízení:

- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam 939 AA Spectrometer (Unicam, England)
- Au výbojka s dutou katodou, napájecí proud byl nastaven na 10 mA, vlnová délka pro stanovení zlata byla 242,8 nm (Variant Techtron, Australia).
- programovatelná osmikanálová peristaltická pumpa MasterFlex[®] L/S (Cole-Parmer, U.S.A.)
- laboratorní lineární zdroj LPS 303 firmy American Reliance, U.S.A (maximální nastavitelný proud 3,0 A, maximální napětí 30,0 V)
- průtokoměr (mass flow controller) (Cole-Parmer, U.S.A) k měření průtoku nosného plynu (rozsah 0 – 100 a 0 – 500 ml/min)
- křemenný atomizátor (trubice tvaru „T“, délka atomizačního ramene 170 mm a vnitřní průměr trubice 12 mm, uprostřed zúžená část délky 60 mm o vnitřním průměru 2 mm) odporově vyhřívaná na teplotu 950 °C (firma RMI, ČR)
- hydrostatický separátor fází
- separátor fází s nuceným odtahem
- čerpací hadičky TYGON[®] o různých vnitřních průměrech
- spojovací hadičky TYGON[®] o vnitřním průměru 1,52 mm
- PTFE spojovací hadičky TYGON[®]
- spojovací materiál firmy SUPELCO
- nafionová membrána NAFION[®] 117 tloušťka 0,18 mm, katalogové číslo 274674-1 (Aldrich, USA)
- skenovací elektronový mikroskop značky TESCAN Vega s nainstalovanými detektory BSE, SE a CL. Mikroskop je vybaven systémy EDS (detektor X-Max 50 výrobce Oxford Instrumens) pro kvalitativní i kvantitativní mikroanalýzu a EBSD (výrobce HKL) pro studium krystalografické přednostní orientace fází

3.2 Používané chemikálie

Pracovní roztoky Au^{III} o požadovaných koncentracích byly připravovány ředěním standardního roztoku Au^{III} o koncentraci $999 \pm 5 \text{ mg l}^{-1}$ (Merck spol. s.r.o.). Pro ředění roztoků byl používán roztok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1 mol l^{-1} , připravený ředěním zásobního roztoku této kyseliny o čistotě Suprapure od firmy Merck, BRD.

Jako katolyt byl rovněž využíván roztok kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 1 mol l^{-1} , připravený ředěním výše zmíněného zásobního roztoku. Jako anolyt byl používán roztok kyseliny sírové o koncentraci 2 mol l^{-1} , připravený ředěním zásobního roztoku kyseliny sírové o čistotě Suprapure od firmy Merck, BRD.

Nosným plynem byl argon o čistotě 99,998% (Linde Technoplyn, Praha), při měření vlivu kyslíku na absorbanci byl použit kyslík pro medicínální účely (Linde Technoplyn, Praha)

K čištění křemenného atomizátoru byla použita koncentrovaná kyselina fluorovodíková (Analpur S.D., Analytika, Praha) po dobu 15 min.

3.2.1 Elektrody průtokových cel

Jako katoda byly použity tyto materiály:

- a) olověný drátek o průměru 1 mm (Aldrich USA, kat. č.: 26,589-6, čistota 99,999%)
- b) platinový drátek o průměru 1 mm a čistotě 99,99% (Safina, Vestec u Prahy)
- c) drátek ze slitiny olova a cínu o průměru 1 mm a obsahu Pb 75% a Sn 25% (GoodFellow, UK)

Jako anoda byl použit platinový drátek o průměru 1 mm a čistotě 99,99% (Safina, Vestec u Prahy)

3.3 Elektrolytická generační cela

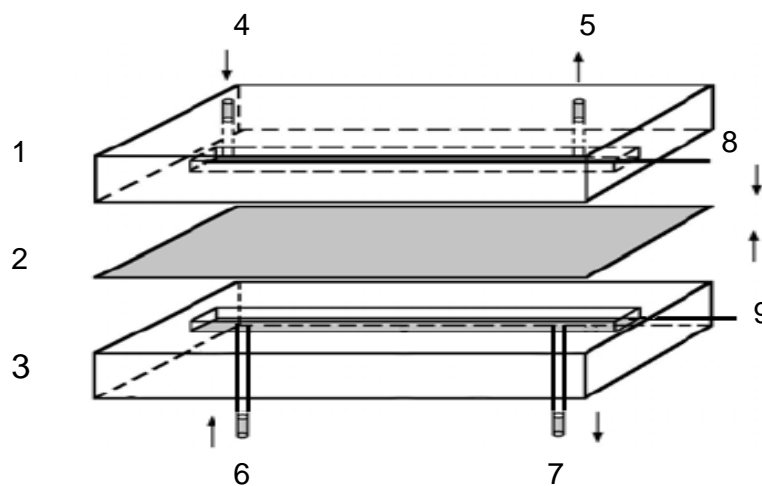
Během měření byla využívána tenkovrstvá průtoková cela, která se skládala ze dvou kusů plexiskla, v nichž byly zhotoveny příslušné elektrodové prostory, přívodní a odvodní kanálky a závity na šrouby. Anodový a katodový prostor byly vzájemně

odděleny iontově výměnnou nafionovou membránou. Spojení obou bloků bylo realizováno pomocí mosazných šroubů a teflonového těsnění, výsledná cela měla sandwichový tvar a byla používána v zapojení, jak je zobrazeno na obr. 3.1. Parametry této elektrolytické generační cely jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1.: Parametry použité elektrolytické cely

parametr	rozměr
Délka katody (mm)	50
Průměr katody (mm)	1
Délka anody (mm)	50
Průměr anody (mm)	1
Objem katody (mm ³)	39
Objem katodového prostoru (mm ³)	100
Objem anodového prostoru (mm ³)	100
Mrtvý objem katodového prostoru* (mm ³)	61

*objem volného prostoru po vložení elektrody



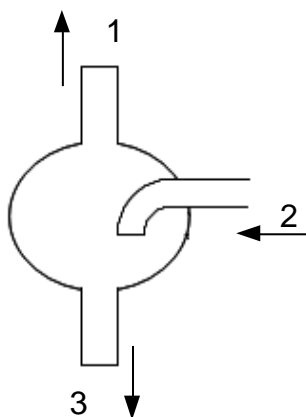
Obr. 3.1.: Tenkovrstvá průtoková cela, upraveno z [20]

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

3.4 Separátory fází

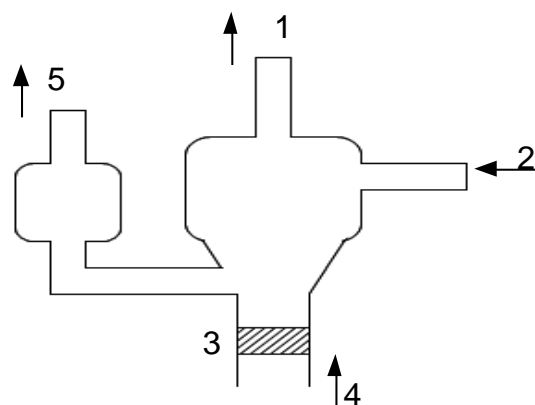
Během práce byl nejprve používán hydrostatický separátor, jak je zobrazen na obrázku 3.2, jehož spojení s atomizátorem bylo realizováno pomocí spojovací hadičky TYGON[®], v dalších měřeních bylo spojení změněno a plynná fáze byla vedena přímo přes gumovou spojku do atomizátoru. Takto zapojený separátor byl využíván při většině měření.

V dalších měřeních bylo pro zajištění optimálních experimentálních podmínek vyzkoušeno zapojení tohoto separátoru s nuceným odtahem pomocí peristaltické pumpy. Při měření vlivu průtokové rychlosti nosného plynu přiváděného do separátoru na získaný signál byl použit separátor zobrazený na obrázku 3.3.



Obr. 3.2.: Hydrostatický separátor

- 1 - odvod k atomizátoru
- 2 - přívod reakční směsi
- 3 - odvod do odpadu



Obr. 3.3.: Separátor s nuceným odtahem

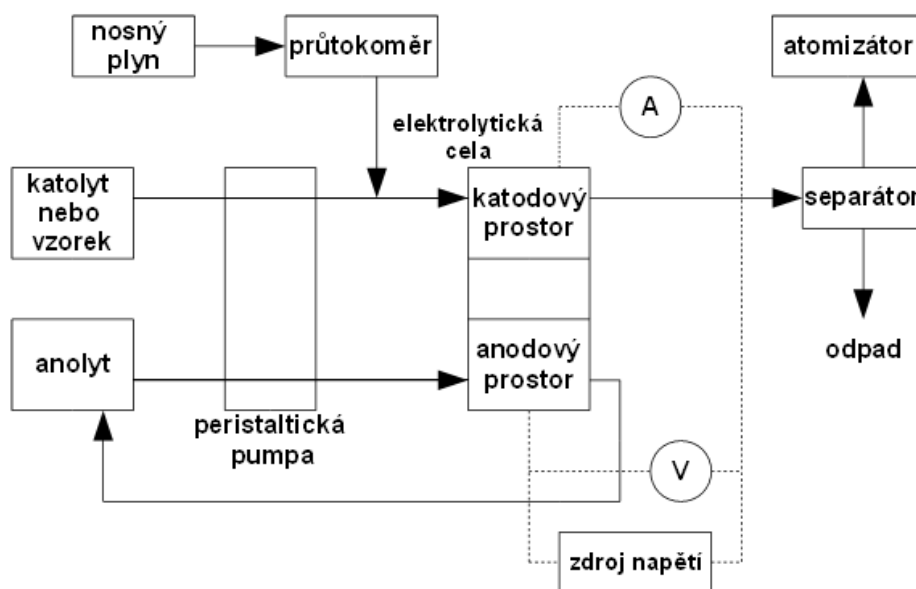
- 1 - odvod k atomizátoru
- 2 - přívod reakční směsi
- 3 - frit
- 4 - přívod nosného plynu
- 5 - odvod do odpadu

3.5 Aparatura pro kontinuální analýzu

Elektrochemické generování bylo prováděno v režimu kontinuální průtokové analýzy, schéma zapojení je uvedeno na obrázku 3.4.

Roztoky analytu a katolytu byly pomocí peristaltického čerpadla zaváděny do tenkovrstvé průtokové elektrolytické cely stejnou průtokovou rychlostí. Ještě před elektrolytickou celou byl do proudu katolytu připojen přívod nosného plynu, který

usnadňoval uvolnění těkavé formy zlata z katody. V TC docházelo na katodě ke tvorbě vodíku a těkavé formy zlata a na anodě k tvorbě kyslíku. Směs elektrolytu a plynných produktů z anodového prostoru byla vedena zpět do nádoby s anolytem a recyklována. Reakcí vzniklá těkavá forma zlata byla společně s vzniklým vodíkem unášena proudem nosného plynu z katodového prostoru do separátoru fází, kde docházelo k oddělení plynné a kapalná fáze. Kapalná fáze byla vedena do odpadu a plynná fáze do odporově vyhřívaného křemenného atomizátoru, kde docházelo k atomizaci těkavé formy zlata. Atomizátor byl umístěn v optické dráze atomového absorpčního spektrometru, tak aby jím mohlo procházet záření o požadované vlnové délce.



Obr. 3.4.: Schéma aparatury pro kontinuální elektrochemické generování

3.6 Postup prací

Nejprve bylo s roztokem zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} provedeno předběžné měření za účelem zjistit, zda je možné elektrochemicky generovat těkavou formu zlata, experimentální podmínky tohoto měření jsou uvedeny v kapitole 4. Po příznivém výsledku tohoto měření byly v dalším průběhu práce prováděny měření pro zjištění optimálních podmínek generování.

Nejprve byl při použití tenkovrstvé cely s olovenou katodou proměřen vliv rychlosti nosného plynu a vliv velikosti proudu procházejícího mezi elektrodami, při měření byl

použit roztok zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} . Poté byla proměřena kalibrace za optimální hodnoty proudu a průtokové rychlosti nosného plynu.

Posléze byla pro zjištění vlivu předchozího měření koncentrovaného roztoku na absorbanci získanou při následném měření méně koncentrovaných roztoků změřena absorbance roztoku zlata o koncentraci 1 g l^{-1} a poté byla za stejných podmínek změřena absorbance původního roztoku zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} .

V dalším měření bylo za účelem zkrácení spojení do atomizátoru použito separátoru v jiném zapojení a bylo provedeno měření vlivu průtokové rychlosti nosného plynu, průtokové rychlosti elektrolytů a vlivu velikosti proudu procházejícího mezi elektrodami na naměřenou absorbanci. Při všech těchto měřeních byl využíván roztok zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} .

V dalším měření bylo přistoupeno k výměně původně používané olověné katody za katodu ze slitiny olova a cínu v poměru 75% Pb : 25% Sn. Nejprve byla několikrát proměřena absorbance roztoku zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} dokud naměřená hodnota nebyla přibližně konstantní. Poté byl proměřen vliv průtokové rychlosti nosného plynu a vliv velikosti generačního proudu na naměřenou absorbanci. Pro určení opakovatelnosti metody byla poté za stejných podmínek několikrát rychle po sobě změřena absorbance roztoku zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} . Pro zjištění stability signálu bylo provedeno měření téhož roztoku po delší dobu, přičemž byla v daných časových intervalech odečítána hodnota absorbance tohoto roztoku. Nakonec byla proměřena závislost absorbance na atomizační teplotě. Po ukončení měření s touto katodou byl proveden její rozbor na elektronovém skenovacím mikroskopu, pro určení zda se na povrchu elektrody neadsorbovaly shluky částic zlata.

Před dalším měřením byla katoda ze slitiny olova a cínu vyměněna za katodu platinovou, následně bylo nejdříve provedeno několik zkušebních měření, dokud nebyla naměřená hodnota absorbance přibližně konstantní a poté byl postupně proměřen vliv průtokové rychlosti elektrolytů, vliv velikosti proudu procházejícího mezi elektrodami a vliv průtokové rychlosti nosného plynu na hodnotu absorbance. Na závěr byla změřena základní linie a kalibrační závislost.

V dalším měření byl mezi přívod nosného plynu a elektrolytickou celou vložen přívod kyslíku a byl proměřen vliv kyslíku na naměřenou absorbanci. Poté bylo provedeno měření pro zjištění ovlivnitelnosti získané absorbance použitým druhem separátoru.

Nejprve byl použit původní hydrostatický separátor v zapojení s odtahem pomocí peristaltické pumpy. Další měření bylo provedeno se separátorem s nuceným odtahem, který umožňoval přes fritu přívod nosného plynu přímo do separátoru. S tímto separátorem bylo provedeno měření pro zjištění, zda má přívod nosného plynu do separátoru vliv na získanou hodnotu absorbance a poté byla tato závislost proměřena. Po ukončení měření byla katoda podrobena rozboru na elektronovém skenovacím mikroskopu, pro určení zda se na povrchu elektrody nevyskytují shluky částic zlata.

4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE

Na začátku práce bylo nejprve provedeno orientační měření za účelem zjistit, zda je možné elektrochemicky generovat těkavou formu zlata. K tomuto účelu byl použit roztok zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} . Měření probíhalo při použití olověné katody, generačním proudem $1,5 \text{ A}$, průtokové rychlosti nosného plynu 100 ml min^{-1} , průtokové rychlosti elektrolytů $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, atomizační teplotě $950 \text{ }^\circ\text{C}$ a detekce byla prováděna při vlnové délce $242,8 \text{ nm}$. Získané hodnoty absorbance se pohybovaly v rozmezí hodnot $0,138 - 0,158$. Pro experiment byla použita, stejně jako v dalších případech, aparatura zobrazená na obrázku 3.4. Měření probíhalo v režimu kontinuální průtokové analýzy.

Z výše uvedeného vyplývá, že je možné elektrochemicky generovat těkavou formu zlata, a tudíž v dalších měřeních byl zkoumán vliv pracovních parametrů na získanou hodnotu signálu (absorbanci). Experimentální podmínky, jejichž vliv na získanou absorbanci byl prozkoumáván, byly následující: průtoková rychlost nosného plynu, průtoková rychlost elektrolytů, generační proud, katodový materiál, atomizační teplota a způsob separace. Rovněž byly změřeny kalibrační závislosti pro jednotlivé katody, opakovatelnost metody a stabilita signálu.

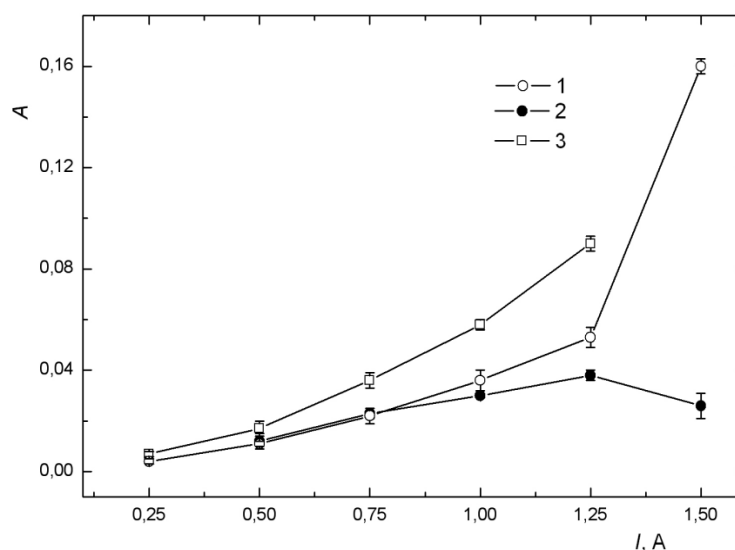
Při všech měřeních byla jako katolyt využívána kyselina chlorovodíková o koncentraci 1 mol l^{-1} a jako anolyt kyselina sírová o koncentraci 2 mol l^{-1} . Atomizační teplota byla při všech měřeních $950 \text{ }^\circ\text{C}$ a detekce vzniklé těkavé formy zlata byla prováděna při vlnové délce $242,8 \text{ nm}$.

4.1 Generační proud

V rámci tohoto měření byla proměřena závislost absorbance na elektrickém proudě procházejícím mezi elektrodami pro jednotlivé použité katodové materiály. Výsledná závislost je uvedena v grafu na obrázku 4.1.

Křivka 1 odpovídá olověné katodě, křivka 2 přísluší použití katody ze slitiny olova a cínu, při měření křivky 3 byla použita platinová katoda. Při všech měřeních byl používán roztok zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} , rychlost průtoku elektrolytů byla $2,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Při měření 1 byla průtoková rychlost nosného plynu 80 ml min^{-1} , měření 2 bylo provedeno při průtokové rychlosti nosného plynu 150 ml min^{-1} a měření 3 při průtoku 100 ml min^{-1} .



Obr. 4.1.: Závislost absorbance na velikosti generačního proudu

1 – Pb katoda, 2 – Pb-Sn katoda, 3 – Pt katoda

$$v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, T_a = 950 \text{ }^\circ\text{C}, c_{Au} = 100 \text{ mg l}^{-1}, \lambda = 242,8 \text{ nm}$$

$$v_p(\text{Pb}) = 80 \text{ ml min}^{-1}, v_p(\text{Pb-Sn}) = 150 \text{ ml min}^{-1}, v_p(\text{Pt}) = 100 \text{ ml min}^{-1}$$

Při použití všech katodových materiálů vykazuje získaný signál obdobnou tendenci růstu s rostoucí hodnotou elektrického proudu procházejícího mezi elektrodami. Křivka 2 odpovídající katodě ze slitiny olova a cínu vykazuje rostoucí tendenci s maximem v bodě odpovídajícím proudu 1,25 A a následným poklesem. Signál pro vyšší hodnoty generačního proudu než jsou uvedeny v grafu na obr. 4.1., nebylo možné proměřit, protože docházelo vlivem příliš velkého vývinu plynů k přerušování elektrolyzy.

Ve velké části měřeného rozsahu elektrického proudu vykazuje platinová elektroda nejvyšší hodnotu naměřeného signálu, a to až do hodnoty odpovídající proudu 1,25 A. Vzhledem k obtížím znemožňujícím měření absorbance pro větší hodnoty proudu není nejvyšších hodnot absorbance dosaženo s platinovou katodou, ale při použití olověné katody při vloženém generačním proudu 1,5 A.

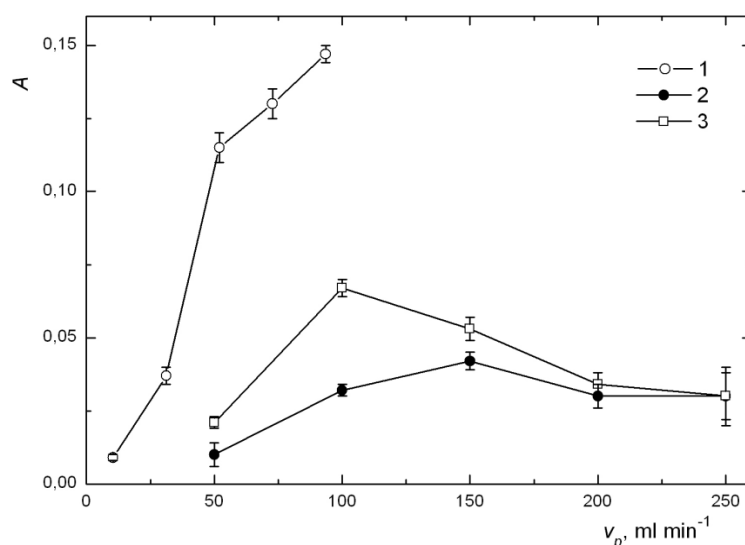
Hodnoty signálu bodů nelze mezi jednotlivými křivkami navzájem porovnávat, protože měření probíhalo za různých experimentálních podmínek. Uvedený graf,

podobně jako ostatní, slouží pouze pro demonstraci průběhu optimalizační závislosti velikosti generačního proudu.

4.2 Průtoková rychlost nosného plynu

V tomto experimentu byla zkoumána závislost hodnoty naměřeného signálu na průtokové rychlosti nosného plynu (argonu). Měření bylo provedeno pro tři různé katodové materiály.

Experimentální podmínky, při kterých bylo měření prováděno, jsou následující: při všech měřeních byl používán roztok zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} a průtoková rychlost elektrolytů byla $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Experimentální podmínky pro jednotlivá měření se lišily pouze vloženým generačním proudem a použitým katodovým materiálem. Křivka 1 odpovídá měření s použitím olověné katody při procházejícím proudu $1,5 \text{ A}$ udržovaném na konstantní hodnotě proměnným napětím v rozmezí $9\text{-}10 \text{ V}$. Křivka 2 popisuje měření, při kterém byla použita katoda ze slitiny olova a cínu, generační proud $1,0 \text{ A}$ byl udržován na konstantní hodnotě proměnným napětím v rozmezí $8\text{-}9 \text{ V}$. Křivka 3 přísluší měření při použití platinové katody. Generační proud i vložené napětí byly shodné s hodnotami uvedenými u křivky 2. Výsledky jsou shrnuty v grafu na obr.4.2.



Obr. 4.2.: Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu v_p
1 – Pb katoda, 2 – Pb-Sn katoda, 3 – Pt katoda

$$v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, T_a = 950 \text{ }^\circ\text{C}, c_{Au} = 100 \text{ mg l}^{-1}, \lambda = 242,8 \text{ nm}$$

$$I(\text{Pb}) = 1,5 \text{ A}, I(\text{Pb-Sn a Pt}) = 1,0 \text{ A}$$

U olověné katody (křivka 1) je patrná stoupající tendence signálu až do průtokové rychlosti nosného plynu 100 ml min^{-1} , větší hodnotu průtoku nebylo možné při použití této katody nastavit, protože docházelo k přerušování elektrolýzy pravděpodobně vlivem nadbytku plynných produktů v katodovém prostoru generační cely. U platinové katody (křivka 3) je taktéž patrná stoupající tendence signálu do 100 ml min^{-1} , poté následuje pokles. Katodě ze slitiny olova a cínu (křivka 2) přísluší obdobný průběh s maximem při průtoku 150 ml min^{-1} a následným poklesem.

Je možné, že obdobný průběh, který je patrný u křivek 2 a 3, by byl pozorován i na křivce příslušející olověné katodě, nicméně jak již bylo zmíněno dříve, vyšší hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu nebylo pro tuto katodu možné proměřit.

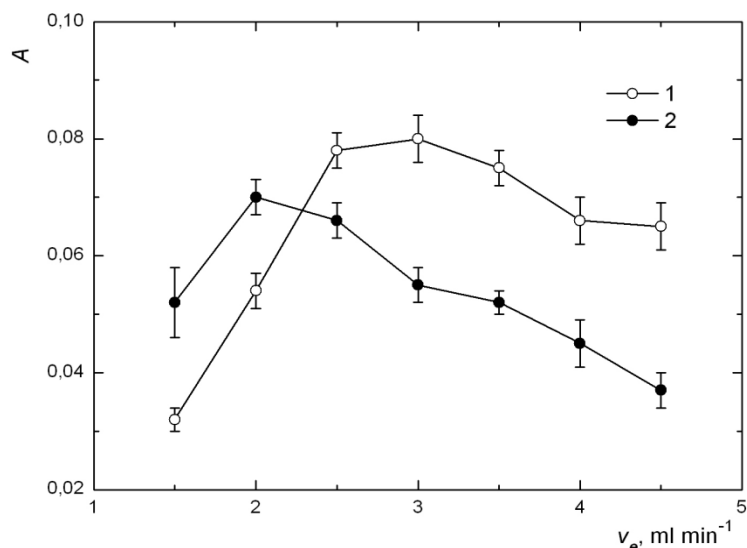
Z výše uvedeného grafu je patrné, že absorpční signál při generování těkavé formy zlata výrazně závisí na průtokové rychlosti nosného plynu elektrolytickou celou. Optimální hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu se mírně liší v závislosti na použitém katodovém materiálu.

4.3 Průtoková rychlost elektrolytů

Vliv průtokové rychlosti elektrolytů elektrolytickou celou na získané hodnoty absorbance byl proměřován pouze u platinové a olověné katody. Naměřené hodnoty absorbance pro olověnou katodu však patrně byly ovlivněny předchozím měřením koncentrovaného roztoku zlata. Změřená závislost je zobrazena v grafu na obrázku 4.3.

Obě měření byly provedeny s roztokem zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} , při průtoku nosného plynu 100 ml min^{-1} . Při měření s olověnou katodou byl generační proud o velikosti $1,5 \text{ A}$ udržován na konstantní hodnotě napětím v rozmezí $9\text{-}10 \text{ V}$. Pro měření s platinovou katodou byl použit generační proud $1,0 \text{ A}$ udržovaný konstantní pomocí napětí $8\text{-}9 \text{ V}$.

Pro katodu ze slitiny olova a cínu nebyla proměřována celá závislost, byly proměřeny pouze hodnoty v rozmezí $2,0 \text{ ml min}^{-1}$ a $3,0 \text{ ml min}^{-1}$. Nejvyšší hodnota absorbance byla získána při průtokové rychlosti elektrolytů $2,5 \text{ ml min}^{-1}$.



Obr. 4.3.: Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů

1 – Pb katoda, 2 – Pt katoda,

$v_p = 100 \text{ ml min}^{-1}$, $T_a = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $c_{\text{Au}} = 100 \text{ mg l}^{-1}$, $\lambda = 242,8 \text{ nm}$,

$I(\text{Pt}) = 1,0 \text{ A}$, $I(\text{Pb}) = 1,5 \text{ A}$

V grafu je pro obě katody patrná obdobná závislost, kdy po počátečním růstu dosáhne křivka maxima a poté klesá. Pro platínovou katodu je dosaženo maxima při průtokové rychlosti elektrolytů $2,0 \text{ ml min}^{-1}$, pro olovenou katodu je maximum v bodě odpovídající $3,0 \text{ ml min}^{-1}$, nicméně tato hodnota je zatížena větším rozptylem hodnot než srovnatelná hodnota $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, proto je optimální hodnota průtokové rychlosti elektrolytů pro olovenou katodu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Z výsledků experimentů vyplývá, že průtoková rychlost elektrolytů má velký vliv na hodnotu získaného signálu při elektrochemickém generování těkavé formy zlata.

4.4 Shrnutí optimalizovaných parametrů

Optimální hodnoty pracovních parametrů (průtokové rychlosti nosného plynu, průtokové rychlosti elektrolytů a hodnoty generačního proudu) pro jednotlivé katodové materiály jsou shrnuty v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1 Optimální experimentální parametry pro jednotlivé katody

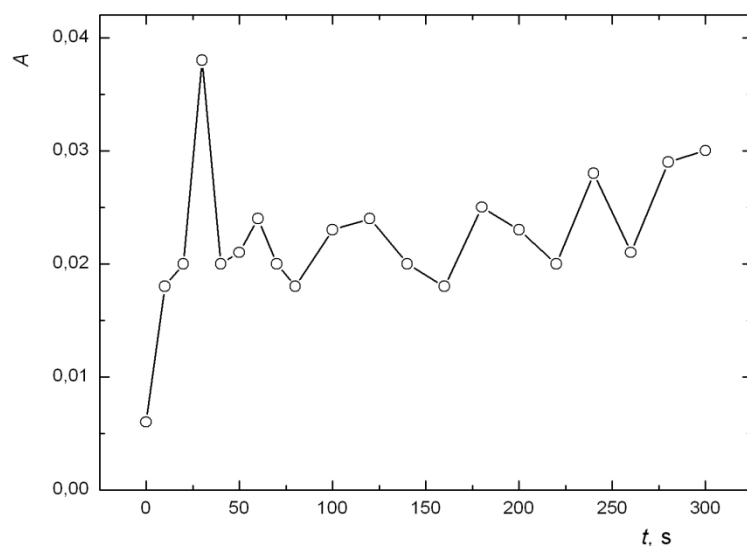
<i>Katodový materiál</i>	v_p (ml min ⁻¹)	v_e (ml min ⁻¹)	<i>I</i> (A)
Pb	100	2,5	1,50
Pb-Sn	150	2,5	1,25
Pt	100	2,0	1,25

Vzhledem k výsledkům uvedeným dříve je za optimální katodu považována olověná katoda při experimentálních parametrech uvedených v tabulce 4.1, nicméně pokud by bylo nutné použít proud nižší než 1,5 A, byla by vhodnější platinová katoda, která vykazuje vyšší hodnoty absorbance, než platinová katoda, až do proudu 1,25 A.

Při měřeních základních linií a kalibračních závislostí pro jednotlivé katody, nebyly u některých parametrů použity jejich optimální hodnoty. Vyhodnocením těchto měření, popsaným v kapitole 2.11.1, byly získány limity detekce, limity stanovitelnosti a citlivosti pro dané katody.

4.5 Stabilita signálu

Při měření stability signálu byly odečítány hodnoty absorbance vždy po určitém časovém intervalu. Experimentální podmínky měření byly následující: konstantní hodnota 1,0 A elektrického proudu, procházejícího mezi elektrodami, byla udržována proměnným napětím v rozmezí 8-9 V, průtok nosného plynu byl 100 ml min⁻¹, průtok elektrolytů 2,5 ml min⁻¹, použitý roztok zlata měl koncentraci 100 mg l⁻¹, použitá katoda byla ze slitiny olova a cínu. Výsledky měření jsou zobrazeny v grafu na obrázku 4.4, přičemž čas 0 odpovídá nasátí vzorku do generační cely.



Obr. 4.4.: Stabilita naměřeného signálu

*Pb-Sn katoda, $v_p = 150 \text{ ml min}^{-1}$, $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Au} = 100 \text{ mg l}^{-1}$, $I = 1,0 \text{ A}$,
 $T_a = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 242,8 \text{ nm}$*

Z grafu je patrné, že většina hodnot leží v rozmezí hodnot absorpance $0,021 \pm 0,006$ daným směrodatnou odchylkou výsledků. Počáteční hodnota absorpance 0,006 byla způsobena ještě nedostatečným vývinem těkavé sloučeniny zlata a tím i krátkého času pro transport těkavé formy zlata do atomizátoru. Odlehlá hodnota absorpance 0,038 mohla být způsobena vznikem bubliny ve spojce do atomizátoru, za kterou se nahromadil plyn s těkavou formou zlata a po uvolnění spojky do atomizátoru bylo transportováno větší množství plynu ze separátoru, s čímž souvisel nárůst absorpance.

Graf naznačuje mírný nárůst velikosti absorpance s rostoucím časem. Pro porovnání výsledků měření nebylo každé měření prováděno po dobu 300 sekund, jako v tomto případě, ale přibližně po dobu 100 sekund, kde byl signál stabilnější a jeho hodnota byla odečítána vždy ve stejných časových intervalech. Obecně je však z grafu patrné, že signál v krátkých časových okamžicích výrazně kolísá (v porovnání se signálem hydridotvorných prvků).

4.6 Vliv separátoru

Během tohoto měření byly použity separátory uvedené v kapitole 3.4. Jak již bylo zmíněno, nejprve byl použit hydrostatický separátor na obrázku 3.2. Jeho spojení

s atomizátorem bylo realizováno pomocí tygonové hadičky. V tomto uspořádání docházelo během měření k ucpávání této hadičky kapkami kondenzující plynné fáze, což způsobovalo velké výkyvy v naměřené absorbanci, bylo tedy nutné často přerušovat měření, aby mohla být kapalina pomocí balónku ze spojovací hadičky odsána. Proto bylo v dalším měření spojení mezi separátorem fází a atomizátorem výrazně zkráceno a plynná fáze proudila jen přes krátkou gumovou spojku, čímž byl tento problém odstraněn. Hodnoty absorbance naměřené při použití obou variant spojení separátoru a atomizátoru byly prakticky stejné.

V dalším měření bylo vyzkoušeno zapojení hydrostatického separátoru s nuceným odtahem. Získané výsledky byly prakticky stejné jako v klasickém zapojení. Posléze bylo provedeno měření se separátorem s nuceným odtahem (obr 3.3.), který umožňoval přívod nosného plynu přes fritu přímo do separátoru. V tomto zapojení byl zaznamenán nárůst absorbance oproti signálu získanému při použití původního hydrostatického separátoru. Srovnání dosažených hodnot absorbance je uvedeno v tabulce 4.2.

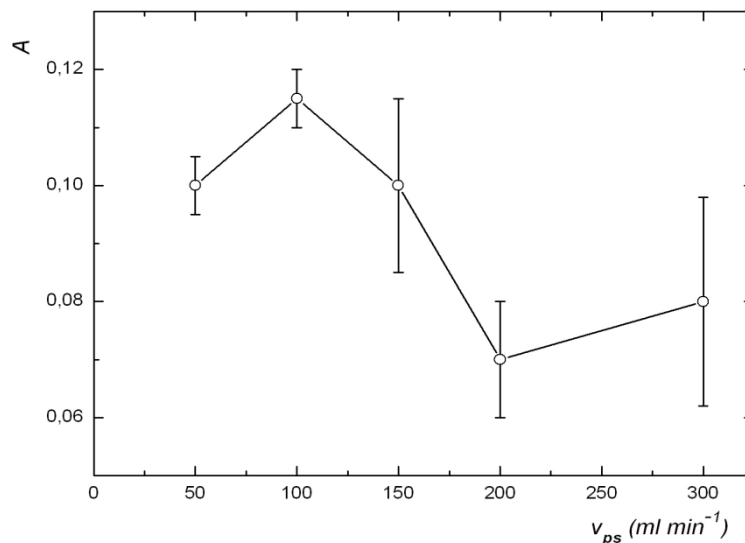
Při měření byla použita platinová katoda a roztok zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} , proud o velikosti $1,0 \text{ A}$ byl udržován na konstantní hodnotě napětím v rozmezí $8\text{-}9 \text{ V}$, nosný plyn byl přiváděn do elektrolytické cely průtokovou rychlostí 100 ml min^{-1} , průtok elektrolytů byl $2,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Tabulka 4.2 Přehled dosažených hodnot signálů pro jednotlivé separátory

<i>Použitý separátor</i>	<i>A</i>	<i>Celková v_p</i> <i>(ml min⁻¹)</i>
hydrostatický	$0,068 \pm 0,004$	100
hydrostatický s odtahem	$0,070 \pm 0,003$	100
s nuceným odtahem – bez přívodu nosného plynu	$0,075 \pm 0,004$	100
s nuceným odtahem – s přívodem nosného plynu	$0,115 \pm 0,005$	200

Přívod nosného plynu do separátoru značně zvýšil naměřenou hodnotu absorbance, což poukazuje na možnou přítomnost těkavé formy zlata ve formě nanočástic, jejichž transport do atomizátoru by byl tímto způsobem usnadněn. Toto tvrzení však nelze

prozatím pokládat za definitivní a bude jej třeba ještě ověřit. Závislost absorbance na rychlosti přívodu nosného plynu do separátoru je uvedena v grafu na obrázku 4.5.



Obr. 4.5: Závislost absorbance na velikosti přívodu nosného plynu do separátoru Pt katoda, $v_p = 100 \text{ ml min}^{-1}$, $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Au} = 100 \text{ mg l}^{-1}$, $I = 1,0 \text{ A}$, $T_a = 950 \text{ }^\circ\text{C}$, $\lambda = 242,8 \text{ nm}$

Z grafu je zřejmá optimální hodnota průtokové rychlosti přívodu argonu do separátoru 100 ml min^{-1} , poté dochází jak k poklesu naměřené absorbance, tak i ke zvětšení rozptylu hodnot.

4.7 Opakovatelnost měření, LOD, LOQ a citlivost

Při měření opakovatelnosti byla provedena série deseti měření v rychlém sledu za sebou za stejných experimentálních podmínek. Při všech měřeních byl použit roztok zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} .

Při použití olověné katody byl generační proud $1,5 \text{ A}$ udržovaný na konstantní hodnotě napětím v rozmezí $9\text{-}10 \text{ V}$, průtok nosného plynu byl 80 ml min^{-1} a průtoková rychlost elektrolytů $2,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Pro platinovou katodu a katodu ze slitiny olova a cínu byl použit generační proud $1,0 \text{ A}$ udržovaný na konstantní hodnotě napětím v rozmezí $8\text{-}9 \text{ V}$, průtoková rychlost nosného plynu byla pro Pb-Sn katodu 150 ml min^{-1} a pro platinovou katodu 100 ml min^{-1} . Průtoková rychlost elektrolytů byla pro Pt katodu $2,0 \text{ ml min}^{-1}$ a pro

katodu ze slitiny olova a cínu 2,5 ml min⁻¹.

Z naměřených hodnot byla poté spočtena relativní směrodatná odchylka měření dle vztahů uvedených v kapitole 2.11.1. Výsledky jsou shrnuty v tabulce 4.3

LOD, LOQ a citlivost

Určení LOD a LOQ bylo provedeno pro jednotlivé katody stejným postupem, nejprve byla proměřena absorbance slepého vzorku, čímž byla získána základní linie, poté byla za optimálních podmínek pro danou katodu změřena kalibrační závislost, po jejímž vynesení do grafu a po proložení závislosti lineární regresi byla získána směrnice kalibrační přímky, která byla využita jak při výpočtu LOD, tak při výpočtu LOQ. Vlastní postup výpočtu je popsán v kapitole 2.11.1 a výsledky pro jednotlivé katody jsou shrnuty v tabulce 4.3.

Při všech měřeních byly experimentální podmínky shodné s podmínkami při měření opakovatelnosti, tyto podmínky jsou uvedeny výše v této kapitole.

Tabulka 4.3 Přehled dosažených LOD, LOQ, citlivosti, korelačního koeficientu a opakovatelnosti pro jednotlivé katody

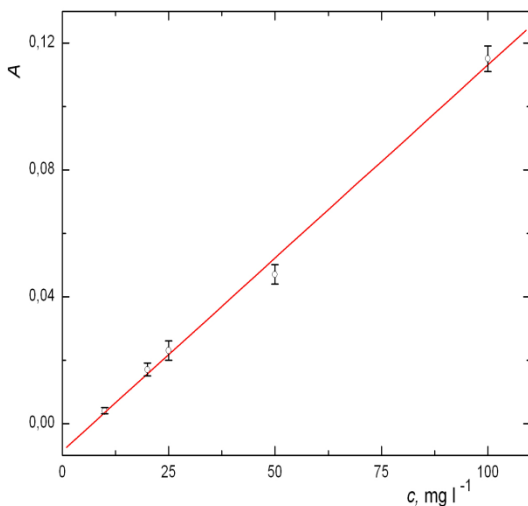
<i>Katodový materiál</i>	<i>LOD</i> (mg l ⁻¹)	<i>LOQ</i> (mg l ⁻¹)	<i>Citlivost</i> (l mg ⁻¹)	<i>Korelační koeficient</i>	<i>Opakovatelnost</i> – <i>RSD</i> * (%)
Pb	8,2	11	1,2.10 ⁻³	0,9978	4,5
Pb-Sn	9,6	17	4,2.10 ⁻⁴	0,9979	5,1
Pt	2,4	7,2	7,1.10 ⁻⁴	0,9857	4,5

**RSD* – relativní směrodatná odchylka

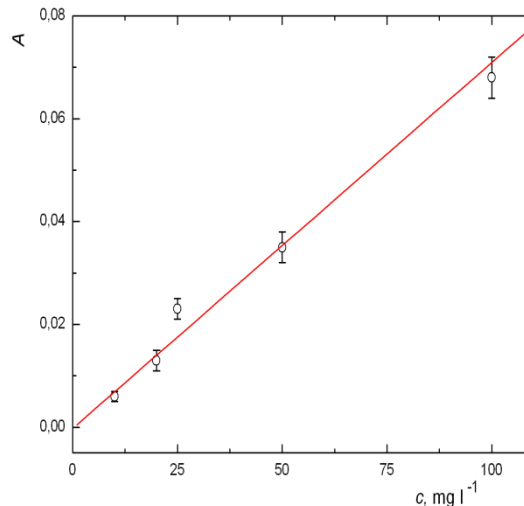
Z výsledků je zřejmé, že nejnižší meze detekce a meze stanovitelnosti byly získány při použití platinové katody. Naopak nejvyšší citlivosti metody bylo dosaženo při použití olověné katody.

Měření nebylo prováděno za optimálních hodnot pracovních parametrů. Optimální experimentální podmínky pro jednotlivé katody jsou shrnuty v tabulce 4.1. Při měření s platinovou katodou a katodou ze slitiny olova a cínu byl použit generační proud 1,0 A, zatímco optimální hodnota generačního proudu je pro obě katody 1,25 A, je proto možné, že při použití tohoto generačního proudu by získané výsledky pro tyto dvě

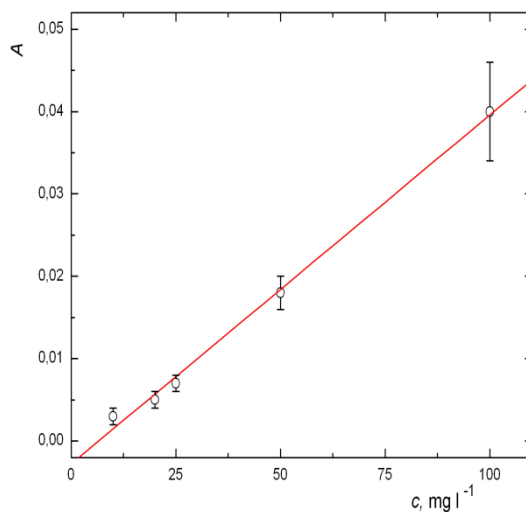
katody byly mírně lepší. Pro olověnou katodu byla průtoková rychlost nosného plynu 80 ml min⁻¹, přičemž optimální hodnota je 100 ml min⁻¹, proto při měření s tímto průtokem nosného plynu mohly být získány lepší výsledky. Výše uvedené hodnoty pracovních parametrů byly zvoleny z důvodu větší stability zaznamenávaného signálu.



Obr. 4.6.: Kalibrační závislost Pb katody



Obr. 4.7.: Kalibrační závislost Pt katody



Obr. 4.8.: Kalibrační závislost pro katodu ze slitiny olova a cínu

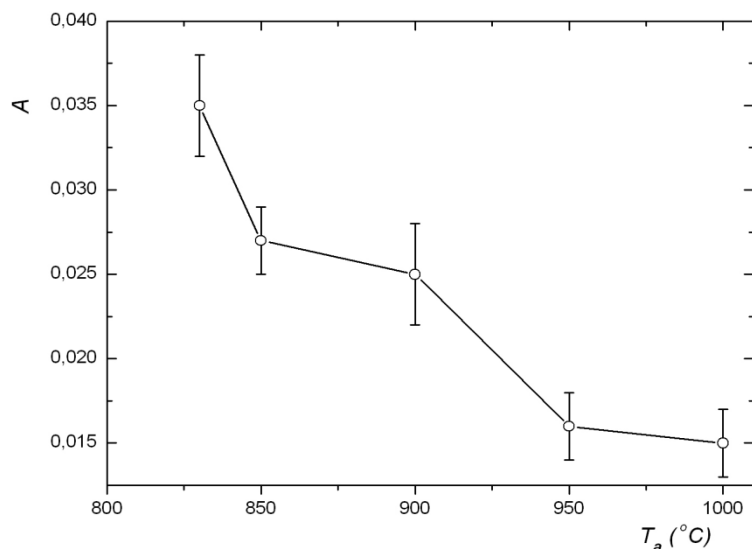
4.8 Vliv kyslíku

V tomto měření byl zkoumán vliv přídavku čistého kyslíku na naměřenou hodnotu absorbance. Arslan *et al.* dosáhl s využitím průtokového injekčního chemického generování při zavádění kyslíku do multiatomizátoru zvýšení citlivosti měření [13].

Vlastní měření bylo prováděno při použití platinové katody, průtokové rychlosti nosného plynu 100 ml min^{-1} , průtoková rychlost elektrolytů byla $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, generační proud o velikosti $1,0 \text{ A}$ byl udržován na konstantní hodnotě napětím v rozmezí $8\text{-}9 \text{ V}$. V experimentálním uspořádání byl kyslík přiváděn do proudu katolytu mezi přívod nosného plynu a elektrolytickou celu. V průběhu nasávání roztoku zlata o koncentraci 100 ml min^{-1} byl v době 60 s po vstupu analytu do elektrolytické cely (v tomto čase byl již signál zlata relativně stabilní) zaveden na dobu 10 sekund kyslík o průtokové rychlosti 5 ml min^{-1} . Tento přídavek nezpůsobil žádnou změnu signálu, proto již další experimenty s přidavkem kyslíku nebyly realizovány.

4.9 Teplota atomizátoru

Závislost absorbance na atomizační teplotě byla proměřena v teplotním rozmezí nastavitelném na použitém zdroji odporového vyhřívání. Změřená závislost je uvedena v grafu na obrázku 4.9 a vykazuje v daném rozmezí klesající tendenci se stoupající hodnotou teploty atomizace. Po tomto měření byla změřena absorbance při vypnutém vyhřívání atomizátoru, která byla nulová, což naznačuje na přítomnost maxima v celkovém průběhu křivky s následným poklesem k nule. Měření bylo prováděno při generačním proudu $1,0 \text{ A}$ udržovaném na konstantní hodnotě napětím v rozmezí $8\text{-}9 \text{ V}$, průtoku nosného plynu 100 ml min^{-1} , průtoku elektrolytů $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Jako katoda byla použita elektroda ze slitiny olova a cínu.



Obr. 4.9.: Závislost absorbance na teplotě atomizátoru

4.10 Vliv předchozího měření koncentrovaného roztoku

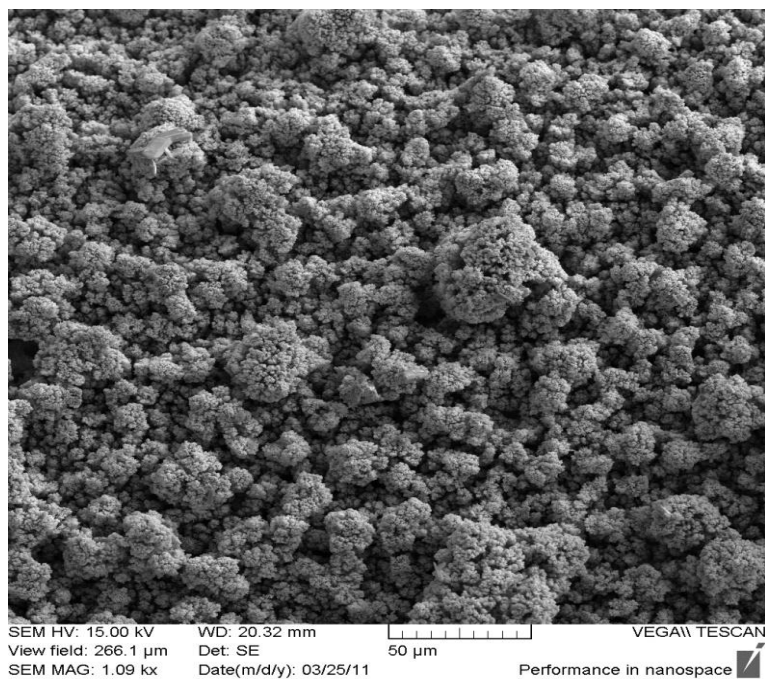
V tomto experimentu byl zkoumán vliv měření roztoku zlata o vysoké koncentraci (1 g L^{-1}) na následující měření roztoků zlata o nižší koncentraci. Bylo provedeno měření, zda takto vysoká koncentrace ovlivní následující měření prováděná na totožné katodě krátce po sobě.

Při měření byla použita olověná katoda, průtoková rychlost nosného plynu byla 80 ml min^{-1} , průtoková rychlost elektrolytů $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, generační proud $1,5 \text{ A}$ byl udržován napětím v rozmezí $8\text{-}9 \text{ V}$. Nejprve bylo provedeno měření roztoku zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} , poté bylo za stejných podmínek provedeno měření roztoku zlata o koncentraci 1 g L^{-1} a následně bylo opět provedeno měření roztoku zlata o koncentraci 100 mg l^{-1} . Při tomto měření byl zjištěn pokles hodnoty signálu oproti předchozímu měření. Původní hodnota signálu byla $0,112 \pm 0,004$, po proměření koncentrovaného roztoku zlata poklesla absorbance získaná při měření stejného roztoku na hodnotu $0,072 \pm 0,003$.

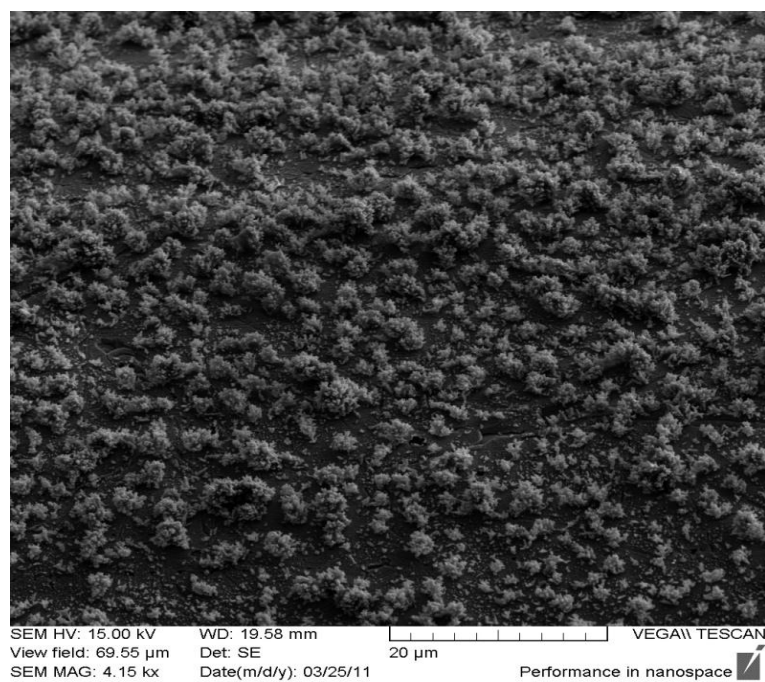
4.11 Povaha generované formy zlata

Jak již bylo uvedeno v kapitole 2.6, z novějších publikací [13] vyplývá, že při generování těkavé formy zlata nevzniká původně předpokládaný hydrid AuH [7], ale zlato ve formě nanočástic. Vznik shluků částic zlata o rozměru jednotek či desítek μm na povrchu jednotlivých katodových elektrod (Pt a Pb-Sn) byl v případě této práce potvrzen fotografiemi pomocí skenovacího elektronového mikroskopu. Na povrchu těchto elektrod je patrná přítomnost struktur zlata, jejichž velikost a rozmístění je závislé na materiálu elektrody. Na povrchu slitinové elektrody (Pb-Sn) je množství shluků výrazně větší než v případě platiny. Je tedy možné, že při interakci zlata s povrchem elektrody v případě elektrochemického generování těkavých sloučenin je vzniklý produkt reakce analytu s povrchem slitinové elektrody více adsorbován na povrch, což způsobuje, že výsledný signál získaný při měření na slitinové elektrodě je nižší než v případě platinové elektrody.

Na obrázcích 4.10. a 4.11. jsou uvedeny pořízené fotografie.



Obr. 4.10.: Povrch elektrody ze slitiny olova a cínu



Obr. 4.11.: Povrch platinové elektrody

5 ZÁVĚR

V rámci této bakalářské práce bylo zjištěno, že je možné metodou elektrochemického generování těkavých sloučenin generovat těkavou formu zlata. Podstatná část práce byla věnována studiu optimálních experimentálních podmínek pro dosažení co největší citlivosti stanovení zlata pro jednotlivé katodové materiály (Pt, Pb, slitina Pb-Sn).

Optimální hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu, průtokové rychlosti elektrolytů a generačního proudu pro jednotlivé katody jsou shrnuty v tabulce 4.1. Optimální atomizační teplota byla 830 °C a optimální separátor plynné fáze byl separátor s nuceným odtahem a možností přívodu nosného plynu, přičemž nejlepších hodnot absorbance bylo dosaženo při přívodu nosného plynu do separátoru s průtokovou rychlostí 100 ml min⁻¹.

Rovněž byla pomocí elektronového mikroskopu potvrzena přítomnost shluků mikro a nano částic zlata vzniklých při generování (viz obr. 4.10. a 4.11.).

Nejvyšší citlivost stanovení zlata byla získána při použití olověné katody, při měření pro určení opakovatelnosti metody byly zjištěny relativní směrodatné odchylky měření pro jednotlivé katodové materiály. Při opakovaných měřeních na olověné a platinové katodě byla relativní směrodatná odchylka měření 4,5 %, při měření na katodě ze slitiny olova a cínu byla relativní směrodatná odchylka 5,1 %.

Dosažené meze detekce a stanovitelnosti jsou uvedeny v tabulce 4.3, nicméně i nejnižší dosažený LOD 2,4 mg l⁻¹ (tj. 2400 ng ml⁻¹) získaný při použití platinové katody je řádově horší než detekční limit 420 ng ml⁻¹ získaný při chemickém generování [15]. Z výsledků práce vyplývá, že je možné při provedení dalších měřeních s využitím separátoru fází s možností přívodu nosného plynu a při nižší teplotě atomizace dosáhnout nižšího limitu detekce.

Závěrem lze dodat, že tato bakalářská práce rozsahem provedených experimentů výrazně přispěla k řešení problematiky elektrochemického generování těkavé formy zlata. Výsledky této práce budou využity při dalším studiu elektrochemického generování těkavé formy zlata.

SEZNAM LITERATURY

1. Bloxam, C. L.: On the electrolytic test for arsenic, and on the presence of that metal in certain reagents. *Quarterly Journal of the Chemical Society of London*. **13**: 4, 338–343. (1861); CA 0:226827.
2. 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**:4, 743–751 (2007).
3. Ding, W. W.; Sturgeon, R.E.: Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of arsenic and selenium in sea water by graphite furnace atomic absorption with in situ concentration. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy* **51B**:11, 1325–1334 (1996).
4. Červený, V.; Rychlovský, P.; Hraníček, J.; Šíma, J.: Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chemické Listy* **103**:8, 652–660 (2009).
5. Arbab-Zavar, M.H.; Hashemi, M.: Evaluation of electrochemical hydride generation for spectrophotometric determination of As(III) by silver diethyldithiocarbamate. *Talanta* **52**:6, 1007–1014 (2000).
6. Dědina, J.: Atomové absorpční a fluorescenční detektory pro speciální analýzu založenou na generování těkavých sloučenin. In: *Inovace v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii*, VŠCHT Praha, Pražské analytické centrum inovací, 2007, s.105–126.
7. Du, X.; Xu, S.: Flow-injection chemical vapor-generating procedure for the determination of Au by atomic absorption spectrometry. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry* **370**:8, 1065–1070 (2001).
8. Bings, N.H.; Stefánka, Z.; Mallada, S.R.: Flow injection electrochemical hydride generation inductively coupled plasma time-of-flight mass spectrometry for the simultaneous determination of hydride forming elements and its application to the analysis of fresh water samples. *Analytica Chimica Acta* **479**:2, 203–214 (2003).

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**:4, 675–682 (2009).

10. 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**:1, 103–107 (2000).

11. Hueber, D. M.; Winefordner, J. D.: A flowing electrolytic hydride generator for continuous sample introduction in atomic spectrometry. *Analytica Chimica Acta* **316**:2, 129–144 (1995).

12. Denkhaus, E.; Beck, F.; Bueschler, P.; Gerhard, 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**:6, 735–743 (2001).

13. Arslan, Y.; Matoušek, T.; Kratzer, J.; Musil, S.; Benada, O.; Vobecký, M.; Ataman, O. Y.; Dědina, J.: Gold volatile compound generation: optimization, efficiency and characterization of the generated form. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry* **26**:4, 828-837 (2011).

14. Junková, G.; Šíma, J.; Rychlovský, P.: Interferences of Selected Transition and Noble Metals and Hydride-Forming Elements in Electrochemical Hydride Generation of H₂Se. *Chemical Papers* **57**:3, 192–196 (2003).

15. Luna, A. S.; Sturgeon, R. E.; de Campos, R. C.: Chemical Vapor Generation: Atomic Absorption by Ag, Au, Cu, and Zn Following Reduction of Aquo Ions with Sodium Tetrahydroborate (III). *Analytical Chemistry* **72**:15, 3523–3531 (2000).

16. Xu, S. K.; Fan, X.; Zhou, H.; Ma, H.: Preliminary studies on flow-injection in situ trapping of volatile species of gold in graphite furnace and atomic absorption spectrometric determination. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy* **58B**:1, 33–41 (2003).

17. Xu, S. K.; Sturgeon, R. E.: Flow injection chemical vapor generation of Au using a mixed reductant. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy* **60B**:1, 101–107 (2005).

18. Barek, J. et al.: Metrologická terminologie v chemii. *Chemické Listy* **94**:7, 439–444 (2000).
19. Miller, J. N.; Miller, J. C.: *Statistics and chemometrics for analytical chemistry*, 5th ed. Harlow England, New York: Pearson/Prentice Hall, 2005.
20. Šíma, J.; Rychlovský, P.: Electrochemical selenium hydride generation with in situ trapping in graphite tube atomizers. *Spectrochimica Acta, Part B: Atomic Spectroscopy* **58B**:5, 919–930 (2003).