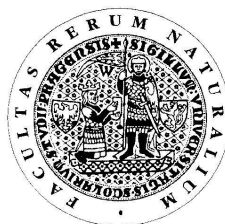


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie  
Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Karel Marschner

Elektrochemické generování těkavé sloučeniny thalia

Possibilities of electrochemical generation of volatile  
compound of thallium

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 30. května 2011.

## Poděkování

V úvodu této práce bych chtěl poděkovat RNDr. Jakubu Hraníčkoví za jeho odborné konzultace, připomínky a námět k bakalářské práci.

## **Abstrakt**

V této práci byla zkoumána možnost elektrochemického generování těžkého hydridu thalia pomocí tenkovrstvé elektrolytické průtokové cely. Použitá elektrolytická cely se vyznačuje miniaturním objemem katodového prostoru. Pro experimenty bylo využito kontinuální průtokové uspořádání. Technika elektrochemického generování hydridů byla vyvinuta s cílem zlepšit stanovení analytů pomocí atomové absorpční spektrometrie. Byl zkoumán vliv různých experimentálních podmínek, jako jsou druh katodového materiálu, druh a koncentrace obou elektrolytů, velikost generačního proudu, průtoková rychlost nosného plynu na dosaženou hodnotu signálu. I při optimálních hodnotách výše uvedených parametrů nebyla při daném experimentálním uspořádání získána dostatečná citlivost potřebná ke stanovení nízkých koncentrací thalia ve vzorcích.

### **Klíčová slova**

Atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování těžkých sloučenin, hydridy, thalium, elektrolytická průtoková cely, optimalizace

## **Abstract**

The possibilities of electrochemical generation of volatile thallium hydride have been studied in this work. A thin-layer electrolytic cell with minimal volume of cathode chamber has been employed. All experiments have been employed in electrochemical continuous flow generation. An electrochemical hydride generation technique was developed to improve the determination of analytes by atomic spectrometry. Effect of various experimental conditions such as kind of cathode material, type and concentration of electrolyte, amount of generation current and flow rate of carrier gas on the absorption signal was examined. Under the optimal values of previously mentioned parameters, the low sensitivity of thallium determination was achieved. So the experimental setup is not suitable for determination of low concentration of thallium in specimens.

## **Keywords**

Atomic absorption spectrometry, electrochemical generation of volatile compounds, hydrides, thallium, electrolytic flow cell, optimization

# Obsah

<b>1 Úvod</b> .....	- 8 -
1.1 Cíl bakalářské práce .....	- 8 -
<b>2 Teoretická část</b> .....	- 9 -
2.1 Atomová absorpční spektrometrie.....	- 9 -
2.1.1 Způsoby atomizace v atomové absorpční spektrometrii.....	- 9 -
2.2 Historie elektrochemické generování těkavých sloučenin.....	- 10 -
2.3 Mechanismus elektrochemického generování .....	- 10 -
2.4 Účinnost elektrochemického generování.....	- 12 -
2.5 Experimentální uspořádání při elektrochemickém generování těkavých sloučenin.....	- 13 -
2.6 Elektrolýtické cely .....	- 13 -
2.7 Pracovní podmínky elektrochemických generátorů.....	- 14 -
2.8 Současné možnosti stanovení thalia .....	- 15 -
2.9 Statistické zpracování výsledků.....	- 17 -
<b>3 Experimentální část</b> .....	- 18 -
3.1 Používané chemikálie .....	- 18 -
3.2 Používané přístroje, zařízení a pracovní parametry.....	- 18 -
3.3 Elektrody průtokových cel.....	- 19 -
3.4 Elektrolýtická průtoková cela .....	- 19 -
3.5 Aparatura pro kontinuální analýzu .....	- 20 -
3.6 Postup práce.....	- 21 -
<b>4 Výsledková část a diskuze</b> .....	- 22 -
4.1 Materiál katody .....	- 22 -
4.2 Vliv elektrolytů.....	- 22 -
4.2.1 Vliv druhu katolytu.....	- 23 -
4.2.2 Vliv druhu anolytu.....	- 23 -
4.3 Koncentrace katolytu .....	- 25 -
4.4 Vliv generačního proudu.....	- 26 -
4.6 Vliv průtokové rychlosti elektrolytů .....	- 29 -
4.7 Vliv průtokové rychlosti anolytu .....	- 30 -
<b>5 Závěr</b> .....	- 32 -
<b>6 Přehled bibliografických citací</b> .....	- 33 -

## Seznam zkratek

$A$	absorbance
$a$	povrch elektrody
$c(\text{Tl})$	koncentrace thalia
$f(n)$	tabelovaná hodnota pro jednotlivá $n$
$\varphi$	účinnost elektrochemického generování
$I$	proud
$k_n$	tabelovaný koeficient pro jednotlivá $n$
$L$	délka katody
$m_0$	koeficient přenosu hmoty
$n$	počet měření
$Q$	průtok
$R$	rozpětí
$r$	mez opakovatelnosti
$s$	specifický povrch elektrody
$s_r$	směrodatná odchylka
$T_a$	teplota atomizátoru
$U$	napětí
$v_a$	rychlost průtoku anolytu
$v_e$	rychlost průtoku elektrolytů
$v_k$	rychlost průtoku katolytu
$v_n$	rychlost průtoku nosného plynu
$\bar{x}$	aritmetický průměr

# 1 Úvod

## 1.1 Cíl bakalářské práce

Předkládaná bakalářská práce je věnována studiu možností elektrochemického generování těžké formy thalia pro potřeby atomové absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem. Na rozdíl od publikovaných prací, které se zabývají elektrochemickým generováním hydridu thalia, je v této práci použita nově zkonstruovaná tenkovrstvá elektrolytická cela s miniaturním vnitřním objemem katodového prostoru.

Cílem předkládané bakalářské práce bylo optimalizování významných pracovních parametrů, které mají vliv na dosaženou hodnotu analytického signálu, a to za účelem získání co nejvyšší citlivosti stanovení hydridu thalia.



## 2 Teoretická část

### 2.1 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie je analytická metoda, která je využívána ke stanovení jednotlivých prvků v nejrůznějších matricích. Princip metody AAS je založen na měření úbytku záření, který je způsoben především selektivní absorpcí volných atomů stanovovaného prvku, které je nutné předem převést do plynné fáze. Proces, kterým se atomy vzorku dostanou do plynné fáze, se nazývá atomizace [1].

#### 2.1.1 Způsoby atomizace v atomové absorpční spektrometrii

##### *Plamenová technika*

Nejstarší způsob atomizace je plamenová technika, při které hoří směs paliva a oksylichovadla za dosažení vysokých teplot. Do tohoto plamene se zavádí kapalný vzorek pomocí různých zmlžovačů.

##### *Elektrotermická technika*

Atomizátor je tvořen malou, nejčastěji grafitovou, kyvetou, do které se nadávkuje velmi malé množství vzorku (řádově desítky  $\mu\text{l}$ ). Průchodem elektrického proudu se kyveta zahřívá, tím dochází k odpaření rozpouštědla, rozkladu vzorku a následné atomizaci. Materiál kyvety je chráněn před shořením v atmosférickém kyslíku proudem argonu. Elektrotermickou atomizací je dosaženo vyšší citlivostí než u plamenové techniky.

##### *Generování těkavých sloučenin*

Generování těkavých sloučenin, především hydridů, a jejich dávkování do plamene umožňuje zvýšení citlivosti. V současné době existují dva přístupy k technice generování těkavých sloučenin. Jde o chemické generování a elektrochemické generování. Při chemickém generování se analyt převede chemickou reakcí na těkavou sloučeninu, která se převede do proudu inertního plynu a je transportována přes separátor fází do křemenného atomizátoru. Princip elektrochemického generování je zmíněn v následujících kapitolách a oproti chemickému má několik výhod [2]:

- Nepoužívají se redukční činidla, která můžou do vzorku zanést nečistoty a musí se připravovat denně čerstvá, protože jsou nestabilní při laboratorní teplotě.

- Účinnost elektrochemického generování nezávisí na oxidačním stavu analytu (narozdíl od chemického generování se vynechává předredukční krok), pokud se použije katoda s vysokým přepětím vodíku.

## 2.2 Historie elektrochemické generování těkavých sloučenin

Elektrochemické generování těkavých sloučenin (zejména hydridů) jako chemická metoda začala se využívat již v 19. století. Například v roce 1861 Bloxam publikoval výsledky o generování stibanu a arsanu [3]. V 70. letech 20. století se tato metoda začala používat ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií. Rigin popsal několik metod stanovení cínu a arsenu za použití generátoru hydridů v kombinaci s atomovou absorpční spektrometrií a atomovou fluorescenční spektrometrií [4]. Předtím se jako detekční technika používala kolorimetrie [5], formace zrcadel [3], nebo radiometrie [6]. K rozvoji elektrochemického generování došlo na počátku 90. let 20. století, kdy Lyn a kol. vynalezli průtokové elektrochemické generátory pro kontinuální průtoková generování hydridů [2].

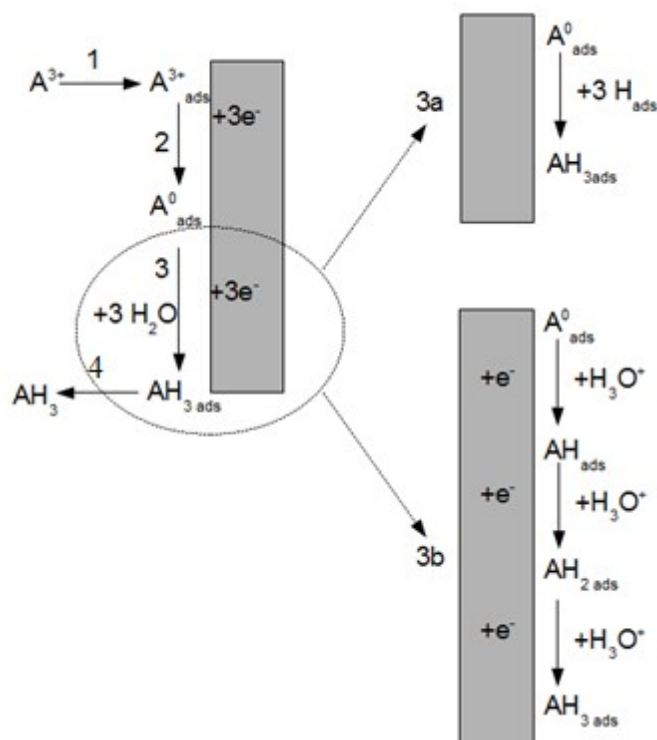
## 2.3 Mechanismus elektrochemického generování

Mechanismus elektrochemického generování byl podrobně studován nejrůznějšími anorganickými i fyzikálními chemiky, kteří tuto metodu požívali k tvorbě různých hydridů. Mechanismus elektrochemického generování lze popsát ve čtyřech krocích [7]:

1. Transport analytu z roztoku k povrchu elektrody
2. Redukce analytu a jeho depozice na povrchu elektrody
3. Následná reakce mezi analytem a atomárním vodíkem na příslušný hydrid
4. Desorpce vzniklého těkavého hydridu z povrchu elektrody

První krok je transport analytu k povrchu elektrody, je to krok, který závisí na difúzi a na průtokové rychlosti katolytu.

Druhý krok je reakce přenosu náboje, ta závisí na velikosti povrchu elektrody a na velikosti negativního potenciálu na katodě. Negativnějšího potenciálu je možné dosáhnout na elektrodách s větším přepětím vodíku. Pro tyto účely se nejméně hodí platinová elektroda a nejlépe elektroda, která je složena ze slitiny Pb–Sn, případně pouze z cínu.



Obr. 2.1 Mechanismus elektrochemického generování (obrázek převzat z [2])

Katoda je zakreslena šedě, 1 – deposit analytu, 2 – redukce analytu, 3a – elektrokatalytický mechanismus, 3b – elektrochemický mechanismus, 4 – desorpce vzniklého hydridu

Třetí krok je reakce mezi analytem a vodíkem (in statu nascendi) a platí pro něj dva různé mechanismy. O tom, který z mechanismů proběhne, rozhoduje přepětí na katodě [8].

Prvním mechanismem je elektrokatalytický mechanismus, který předpokládá reakci mezi adsorbovaným hydridotvorným prvkem a vodíkovými atomy adsorbovanými na povrchu elektrody s nízkým přepětím vodíku.

Druhý mechanismus je elektrochemický, který předpokládá nejprve deprotonizaci hydroxoniového iontu na povrchu katody s velkým přepětím vodíku. Poté probíhá reakce hydridotvorného prvku deponovaného na povrchu elektrody s hydroxoniovým iontem za vzniku hydridu přes mnoho meziproductů.

Čtvrtý krok je desorpce, která je usnadněna průtokem nosného plynu generátorem.

## 2.4 Účinnost elektrochemického generování

Mez detekce, kterou lze při elektrochemickém generování dosáhnout, závisí na účinnosti jednotlivých kroků. Celkovou účinnost lze přirovnat přímo materiálu katody a designu elektrolytické cely.

Redukce a depositování analytu na katodě je limitováno difúzí v roztoku. V injekční průtokové elektrolytické cele je možno účinnost definovat jako [2]:

$$\varphi = 1 - \exp\left(\frac{-m_0 s a L}{Q}\right) \quad (2.1)$$

kde  $\varphi$  je účinnost,  $m_0$  je koeficient přenosu hmoty,  $s$  specifický povrch elektrody,  $a$  je povrch elektrody,  $L$  délka katody a  $Q$  je průtok. Jakákoliv podmínka, která přispěje ke zlepšení přenosu hmoty, zvýší dobu kontaktu mezi analytem a povrchem elektrody (snížení průtokové rychlosti, zvýšení specifického povrchu katody a/nebo zvýšení objemu elektrody) a zvýší tak účinnost reakce. U cel s malými povrchy katody, například tenkovrstvé, se používají malé průtokové rychlosti k dosažení větší účinnosti. Naopak u trojdimenzionálních katod lze použít větší průtokové rychlosti, protože mají větší specifický povrch.

Při podmínce, že veškerý analyt, který se adsorbuje na povrchu elektrody, podléhá elektrochemické reakci, a za podmínky konstantního proudu závisí redukce hydroxoniového iontu nebo vody na vodík na potenciálu katody, který závisí na přepětí vodíku na elektrodě. Vyšší přepětí vodíku znamená větší energii částice účastníci se přenosu náboje a rekombinačních reakcí, to zvyšuje rychlost těchto reakcí a tím zvýšení účinnosti [7].

Při optimálních podmínkách je účinnost elektrochemického generování okolo 90 %, vyšší hodnoty se nacházejí pro prvky, kde jsou jejich hydridy v nižších oxidačních stavech. Účinnost se obvykle počítá nepřímou, měřením analytu ve zbývajícím roztoku po generování hydridů, takže výsledky mohou být nadhodnocené, pokud účinnost hydrogenace analytu je menší než 100 %. Šíma a kol. uvádí účinnost generování hydridu selenu zjištěnou nepřímou na 97 %, nicméně 26 % selenu bylo nalezeno na katodě a 6 % v jiných částech aparatury, to snižuje účinnost na 65 % [9].

## **2.5 Experimentální uspořádání při elektrochemickém generování těkavých sloučenin**

Elektrochemické generování se může provádět technikou dávkového uspořádání, kontinuální průtokové analýzy anebo technikou průtokové injekční analýzy [8].

V kontinuálním průtokovém uspořádání multikanálové peristaltické čerpadlo nasává roztok do místa, odkud společně s nosným plynem je transportován do průtokové generační cely, která je připojena ke zdroji konstantního proudu. Za ním následuje separátor fází, kde dochází k uvolnění těkavých látek, které jsou přímo transportovány na detekční jednotku.

Dávkové uspořádání je tvořeno elektrochemickým generátorem těkavých sloučenin, který je připojen ke zdroji konstantního proudu. Před vstupem do elektrochemického generátoru je přiváděn nosný plyn, který je veden ze zásobníku nosného plynu přes regulátor průtoku.

## **2.6 Elektrolytické cely**

Hlavní částí aparatury určené pro elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby AAS jsou elektrolytické průtokové cely. Elektrolytické průtokové cely umožňují generování těkavých sloučenin v režimu kontinuální průtokové analýzy nebo injekční průtokové analýzy [2].

Různé provedení elektrolytických cel bylo shrnuto v několika posledních letech. Klasifikace cel je založena na uspořádání katodového a anodového prostoru a na cestě kudy proudí katolyt ke katodě. Podle těchto kritérií byly cely rozděleny na dvojdimenzionální katody, ve kterých katolyt teče po povrchu katody, který je tvořen plíškem nebo drátem a trojdimenzionální katody, kde katolyt proudí skrz katodu, zhotovené z porézních materiálů nebo drátěných pletiv.

Ve dvojdimenzionálních katodách je katodický a anodický prostor obvykle uspořádán paralelně. Typicky cela obsahuje rovinné elektrody, kde je katodický a anodický prostor od sebe oddělen membránou do sendvičové struktury. Tyto cely se nazývají tenkovrstvé průtokové cely. Rozměry těchto cel sami omezují povrch elektrod, který závisí na rozměrech rovinné elektrody, který se pohybuje v rozmezí od 3 do 10 cm<sup>2</sup>. Případně se jako elektrody mohou použít dráty, u kterých je ale povrch menší [10].

U třídimenzionálních katod máme soustředné nebo paralelní uspořádání. V soustředném uspořádání je katoda umístěna uprostřed cely a anodický prostor, který ji obklopuje, je oddělen membránou. V paralelním uspořádání může být katodický a anodický prostor oddělen několika různými způsoby. Základem je sendvičová struktura tenkovrstvé průtokové cely. Třídimenzionální katody mají mnohem větší specifický povrch, pokud jsou jako katoda použity porézní materiály nebo drátěné pletiva [11].

## **2.7 Pracovní podmínky elektrochemických generátorů**

Pro dosažení maximální účinnosti generování těkavých sloučenin u průtokového generačního systému je potřeba optimalizovat složení systému, koncentraci a průtokové rychlosti elektrolytů proudících generátorem, průtokovou rychlost inertního plynu a velikost generačního proudu [8].

Pro generování hydridů arsenu a antimonu se nejčastěji používají zředěné roztoky minerálních kyseliny (kyselina chlorovodíková, kyselina sírová) o koncentracích 0,5 – 2,0 mol dm<sup>-3</sup>, účinnost generování těchto hydridů roste s klesající koncentrací kyseliny, použití koncentrace nižší než 0,5 mol dm<sup>-3</sup> vede k nadměrnému zahřívání elektrolytu.

Účinnost generování je velmi závislá na velikosti generačního proudu. U tenkovrstvých generátorů se vzrůstajícím generačním proudem účinnost výrazně stoupá, velikost protékajícího proudu je omezena odporem elektrolytické cely a vloženým napětím. Optimální velikost generačního proudu závisí na konstrukci cely, u průtokových generátorů se běžně pohybuje v rozmezí 0,4 – 3,0 A.

Průtok nosného plynu napomáhá k uvolnění vzniklého hydridu z povrchu elektrody a transportuje ho přes separátor fázi až do detekčního zařízení. Optimální rychlost nosného plynu se pohybuje v širokém rozsahu od jednotek až po stovky ml min<sup>-1</sup>. Obecně platí, že použití příliš velké průtokové rychlosti nosného plynu vede ke snížení šumu signálu, ale také ke snížení citlivosti.

Pro průtokové rychlosti elektrolytů platí, že účinnost (nikoliv ale citlivost) roste se snižující se průtokové rychlosti elektrolytů.

## 2.8 Současné možnosti stanovení thalia

Bylo zjištěno, že thalium kvůli své toxicitě je nebezpečné pro životní prostředí. Thalium se do životního prostředí dostává jako odpad při výrobě zinku, kadmia, olova a z popela při spalování uhlí. Thalium patří mezi nejvíce toxické těžké kovy, které mohou přivodit aktuální i chronickou otravu [12]. Proto je velmi důležité stanovit thalium v různých matricích (v biologických, klinických a geologických). Vzhledem k tomu, že celková koncentrace thalia bývá v analyzovaných vzorcích velmi nízká, je nutné použít analytickou techniku s vysokou citlivostí.

### *Fotometrické stanovení thalia*

Fotometrické stanovení thalia ve vodách popsal Pilipenko [13]. Toto stanovení je založeno na zakoncentrování thalia pomocí extrakce ve formě komplexu s diethyldithiokarbamátem, poté následnou redukcí pomocí titanitých iontů a detekcí jako Tl-Br-Rhodamine ZH komplex. Limit detekce stanovení thalia touto metodou byl stanoven na hodnotu  $0,1 \mu\text{g dm}^{-3}$ .

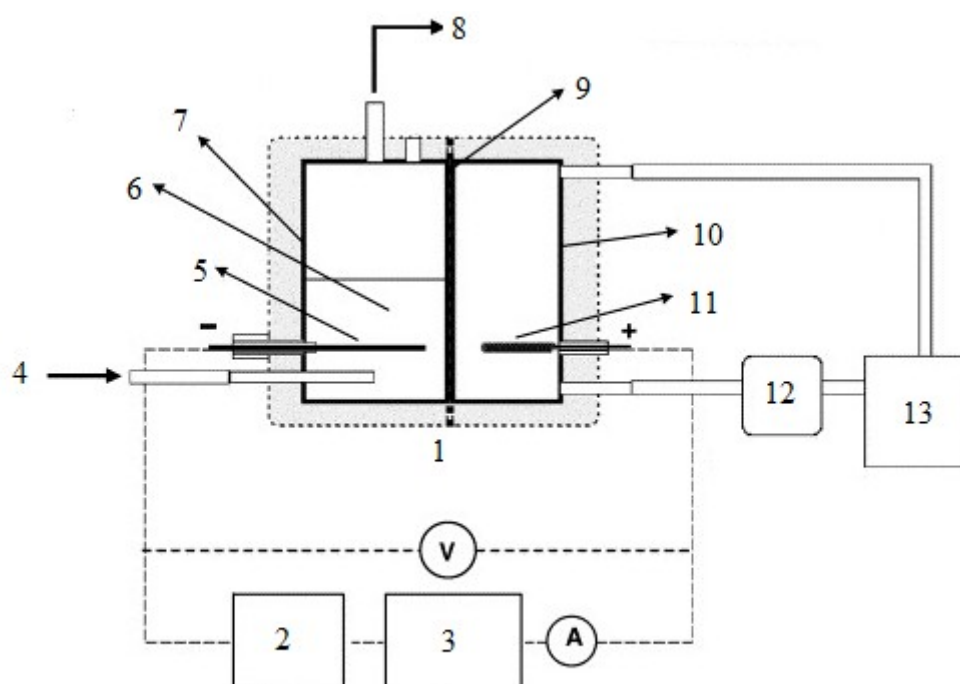
### *Stanovení pomocí elektrotermické atomové absorpční spektrometrie*

Stanovení thalia pomocí elektrotermické atomové absorpční spektrometrie popsal ve své práci Stafilov [14]. Thalné i thalité ionty jsou prekoncentrovány na koloidní sloučeniny pomocí dvou kolektorů, hydratovaného oxidu železitého a tetramethylenedithiokarbamátu železitého. Po přidání pěnidla, se směs propláchně vzduchem ve flotační buňce a zbytek pěny se odstraní přidáním kyseliny. Thalium se poté stanoví pomocí ETAAS při vlnové délce 276,8 nm. Limit detekce stanovení thalia touto metodou byl stanoven na hodnotu  $0,08 \mu\text{g dm}^{-3}$ .

### *Stanovení pomocí atomové absorpční spektrometrie s elektrochemickým generováním hydridů v dávkovém uspořádání*

Elektrochemickým generováním těkavé formy thalia v dávkovém uspořádání pro účely atomové absorpční analýzy se zabýval ve své práci Arbab–Zavar [15]. K tomuto stanovení, použil elektrochemickou generační celu, která je zobrazena na obr. 2.2. Tato cela je sestavena spojením čtyř bloků. Anodový a katodový prostor je oddělen iontově výměnnou nafionovou membránou, cívka z platinového drátu slouží

jako anoda a jako katoda je použit drátek ze slitiny Pb–Sn. Jako nosný plyn je použit argon, který se zavádí do katodového prostoru. Rychlost průtoku nosného plynu je řízena průtokoměrem. Mrtvý objem katodového prostoru se chová jako separátor fází a vzniklý hydrid je transportován pomocí argonu do vyhřátého atomizéru (1000 °C). Pro kontinuální zavádění analytu do cely je použito peristaltické čerpadlo. Jako katolyt je při tomto stanovení použita kyselina sírová ( $3 \text{ mol dm}^{-3}$ ) a jako anolyt je použit uhličitan sodný ( $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ). Objem dávkovaného vzorku thalia činí 13 ml. Thallium se poté stanoví pomocí AAS při vlnové délce 276,8 nm. Limit detekce stanovení thalia touto metodou byl stanoven na hodnotu  $0,8 \text{ } \mu\text{g dm}^{-3}$ .



Obr 2.2 Schéma elektrochemické generační cely použité v dávkovém uspořádání (Obrázek převzat z [16])

1 – elektrochemická generační cela, 2 – zdroj napětí, 3 – regulátor napětí, 4 – přívod nosného plynu, 5 – katoda, 6 – katolyt, 7 – katodový prostor, 8 – odvod do atomizátoru, 9 – iontově výměnná membrána, 10 – anodický prostor, 11 – anoda, 12 – peristaltická pumpa, 13 – anolyt



## 2.9 Statistické zpracování výsledků

Od doby, kdy kvantitativní stanovení hrají v analytické chemii dominantní roli, je třeba si připustit, že chyby které se vyskytují v těchto stanoveních nelze nikdy úplně odstranit.

### *Odhad střední hodnoty výsledku*

Odhadem střední hodnoty výsledků může být v závislosti na počtu měření buď medián, nebo aritmetický průměr. Medián je hodnota, která dělí řadu podle velikosti seřazených výsledků na dvě stejně početné poloviny. Pro sudý počet výsledků se rovná aritmetickému průměru dvou prostředních hodnot. Aritmetický průměr je definován jako:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (1.2)$$

kde  $x_i$  je vypočtený výsledek a  $n$  je počet výsledků měření. Pro malý počet výsledků je však aritmetický průměr citlivý na okrajové hodnoty. Všechna měření v této práci byla provedena třikrát. Jako střední hodnota byl vybrán medián.

### *Odhad parametru variability*

Odhadem parametru variability je směrodatná odchylka souboru výsledků. Směrodatnou odchylku pro malý počet výsledků lze spočítat z rozpětí:

$$s_r = k_n \cdot R \quad (1.3)$$

kde  $s_r$  je směrodatná odchylka,  $k_n$  je tabelovaný koeficient pro jednotlivá  $n$  a  $R$  je rozpětí, které je definováno jako:

$$R = x_{max} - x_{min} \quad (1.4)$$

kde  $x_{max}$  je největší a  $x_{min}$  nejmenší výsledek.

### *Mez opakovatelnosti*

Mez opakovatelnosti udává rozsah hodnot, ve kterém s předem danou pravděpodobností hledaný odhad směrodatné odchylky leží:

$$r = f(n) \cdot s_r \quad (1.5)$$

kde  $f(n)$  je tabelovaná hodnota pro jednotlivá  $n$ .

## 3 Experimentální část

### 3.1 Používané chemikálie

Pracovní roztoky thalia o požadované koncentraci byly připravovány ředěním standardního roztoku thalia o koncentraci  $1,000 \pm 0,002 \text{ g dm}^{-3}$  (Analytika, Praha). Pro ředění všech roztoků byla používána deionizovaná voda připravená zařízením Milli Q<sub>PLUS</sub> firmy Millipore, U.S.A.

Jako katolyty byly používány roztoky kyseliny chlorovodíkové a kyseliny sírové čistoty Suprapure firmy Merck, SRN.

Jako anolyty byly používány roztoky uhličitanu sodného, chloridu sodného, síranu sodného, dusičnanu sodného čistoty pro analýzu a kyselina sírová čistoty Suprapure firmy Merck, SRN.

Nosným plynem byl argon o čistotě 99,998 % (Linde Technoplyn, Praha)

K čištění elektrod byla používána koncentrovaná kyselina dusičná (Merck, SRN) zředěná 1:1 deionizovanou vodou.

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

### 3.2 Používané přístroje, zařízení a pracovní parametry

Při práci byly používány následující přístroje:

- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam 939 AA Spectrometer (Unicam, England)
- thaliová výbojka s dutou katodou, napájecí proud výbojky byl nastaven na 10 mA, vlnová délka pro stanovení thalia  $\lambda_{Tl} = 276,8 \text{ nm}$ , spektrální interval 1,0 nm
- programovatelná osmikanálová peristaltická pumpa MasterFlex<sup>®</sup> L/S (Cole-Parmer U.S.A.)
- čtyřkanálová peristaltická pumpa – Stavebnicové čerpadlo SC4 (ČSAV)
- laboratorní lineární zdroj LPS 303 firmy American Reliance, U.S.A (maximální nastavitelný proud 3,0 A, maximální napětí 30,0 V)
- průtokoměr (Cole-Parmer, U.S.A) k měření průtoku nosného plynu
- 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

- čerpací hadičky TYGON<sup>®</sup> o různých vnitřních průměrech
- spojovací hadičky TYGON<sup>®</sup> o vnitřním průměru 1,52 mm
- PTFE spojovací hadičky minimální délky
- spojovací materiál firmy SUPELCO
- nafionová membrána NAFION<sup>®</sup>
- teflonové těsnící pásy

### 3.3 Elektrody průtokových cel

Jako katoda byly použity:

- platinový drátek o průměru 1 mm a čistotě 99,99 % (Safina, Vestec u Prahy)
- drátek ze slitiny olova a cínu o průměru 1 mm a obsahu Pb 75% a Sn 25% (GoodFellow, UK)
- olověný drátek o průměru 1 mm (Aldrich USA, čistota 99,999 %)
- cínový drátek o průměru 1 mm (Goodfellow UK, čistota 99,99 %)

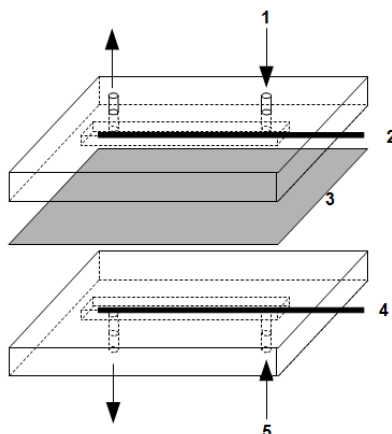
Jako anoda byl použit platinový drátek o průměru 1 mm a čistotě 99,99 % (Safina, Vestec u Prahy)

### 3.4 Elektrolytická průtoková cela

Měření bylo prováděno s tenkovrstvou elektrolytickou generační celou, která je schematicky znázorněna na obr. 3.1. Parametry jsou uvedeny v tabulce 3.1.

Tabulka 3.1 Parametry tenkovrstvé cely

Parametr	Hodnota
Délka katody (mm)	50
Průměr katody (mm)	1
Délka anody (mm)	50
Průměr anody (mm)	1
Objem katody (mm <sup>3</sup> )	39
Objem katodového prostoru (mm <sup>3</sup> )	100
Mrtvý objem katodového prostoru (mm <sup>3</sup> )	61

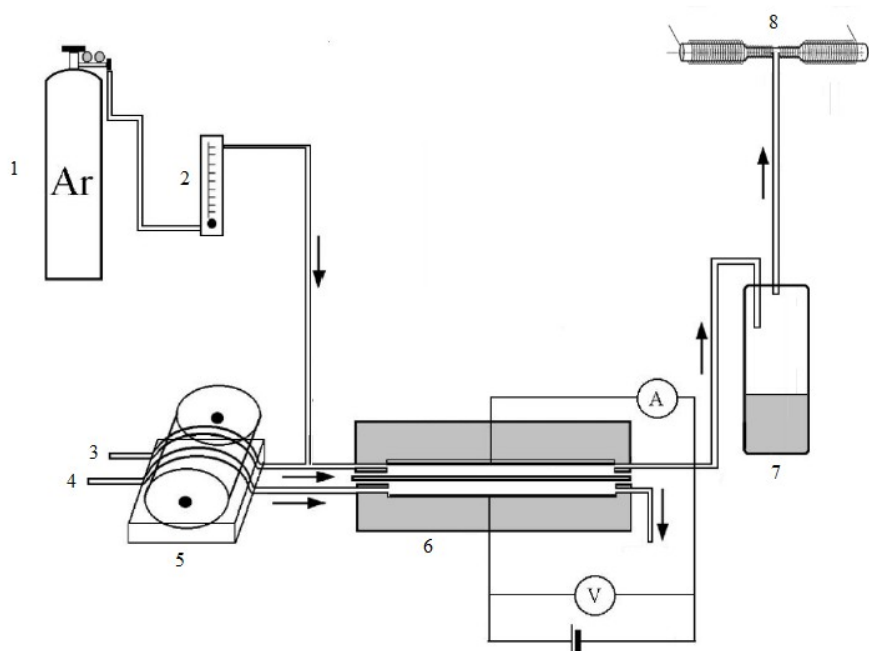


Obr 3.1 Tenkovrstvá elektrolytická cela (obrázek převzat a upraven z [17])

1 – přívod katolytu, 2 – katoda, 3 – nafionová membrána, 4 – anoda, 5 – přívod anolytu

### 3.5 Aparatura pro kontinuální analýzu

Elektrolytické generování thalia bylo prováděno v režimu kontinuální průtokové analýzy. Schéma experimentálního zapojení s tenkovrstvou elektrolytickou celou je zobrazeno na obrázku 3.2. Proud elektrolytu (katolytu i anolytu) byl stejnou, nebo i různou průtokovou rychlostí kontinuálně nasáván pomocí peristaltického čerpadla do tenkovrstvé průtokové elektrolytické cely, kde docházelo na katodě ke generování těkavého hydridu thalia a ke tvorbě vodíku a na anodě ke tvorbě kyslíku. Oba elektrodové prostory byly odděleny iontově výměnnou nafionovou membránou. Vznikající těkavý hydrid společně s vodíkem byl unášen v proudu argonu (nosný plyn) do hydrostatického separátoru fází, kde došlo k oddělení plynné a kapalné fáze. Plynná fáze byla dále vedena do vyhřívaného (teplota 950 °C) křemenného atomizátoru. Při této teplotě docházelo uvnitř atomizátoru za přítomnosti vodíku a kyslíku k postupnému rozpadu hydridů až na volné atomy thalia. Atomizátor byl v optické dráze spektrometru umístěn tak, aby jím mohlo procházet záření z thaliové výbojky s dutou katodou. Směs elektrolytu a plynných produktů z anodového prostoru, stejně jako kapalná fáze ze separátoru fází, odcházela do odpadu.



Obr. 3.2 Schéma experimentálního uspořádání pro kontinuální analýzu (obrázek převzat a upraven z [17])

1 – zásobník nosného plynu, 2 – průtokoměr, 3 – vstup katolytu, 4 – vstup anolytu, 5 – peristaltická pumpa, 6 – elektrolytická cela, 7 – separátor fází, 8 – atomizátor

### 3.6 Postup práce

Nejprve byla proměřena optimalizace experimentálních parametrů, které výrazným způsobem ovlivňují výslednou hodnotu dosažené citlivosti stanovení. Mezi tyto parametry patří materiál katody, průtoková rychlost nosného plynu, průtoková rychlost elektrolytu (jednoho nebo obou), hodnota generačního proudu pro kontinuální průběh elektrolýzy a v neposlední řadě též druh a koncentrace katolytu a anolytu. Pro většinu optimalizačních experimentů byl použit roztok thalia o koncentraci  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ .

## 4 Výsledková část a diskuze

### 4.1 Materiál katody

Pro účely elektrochemického generování těkavé formy thalia byly nejprve testovány různé katodové materiály. Bylo vybráno olovo, cín, slitina olova s cínem (75/25) a platina, všechny ve formě drátku o průměru 1 mm. V případě použití platiny jako katodového materiálu nebyl zaznamenán žádný signál odpovídající vzniklému hydridu thalia (měření proběhlo za následujících experimentálních podmínek: velikost generačního proudu byla 100 mA, velikost napětí 7 – 8 V, rychlost průtoku elektrolytů byla 2,5 ml min<sup>-1</sup>, rychlost průtoku nosného plynu byla 100 ml min<sup>-1</sup>, jako katolyt byla použita kyselina chlorovodíková o koncentraci 1 mol dm<sup>-3</sup>, jako anolyt byla použita kyselina sírová 1 mol dm<sup>-3</sup>, koncentrace měřeného roztoku thalia byla 100 mg dm<sup>-3</sup>). Důvodem žádného signálu odpovídající vzniklému hydridu thalia je zřejmě nízké přepětí vodíku, které platina vykazuje. Stejných výsledků bylo dosaženo obecně i u jiných hydridotvorných prvků. U olovené katody byl též překvapivě detekován nulový signál, a to i navzdory vysokému přepětí vodíku tohoto materiálu [7]. Měření signálu bylo vyzkoušeno i při jiné hodnotě průtokové rychlosti nosného plynu, elektrického proudu a změně katolytu a anolytu (velikost proudu byla 150 mA, rychlost průtoku nosného plynu byla 60 ml min<sup>-1</sup>, jako katolyt byla použita kyselina sírová o koncentraci 1 mmol dm<sup>-3</sup> a jako anolyt byl použit uhličitan sodný o koncentraci 0,5 mol dm<sup>-3</sup>). Dále testovaná elektroda ze slitiny olova a cínu (75/25) již vykazovala za výše uvedených podmínek signál **0,060 ± 0,010** odpovídající **100 mg dm<sup>-3</sup>** koncentraci analytu. Na závěr byla testována elektroda z čistého cínu. Při jejím použití byl zaznamenán signál **0,150 ± 0,010**. Na základě uvedených výsledků byla pro další měření použita především elektroda cínová a slitinová.

### 4.2 Vliv elektrolytů

Přítomnost elektrolytů je nezbytná pro vedení elektrického proudu. Byl zjišťován vliv přítomnosti různých roztoků anolytů a katolytů na elektrochemické generování hydridu thalia.

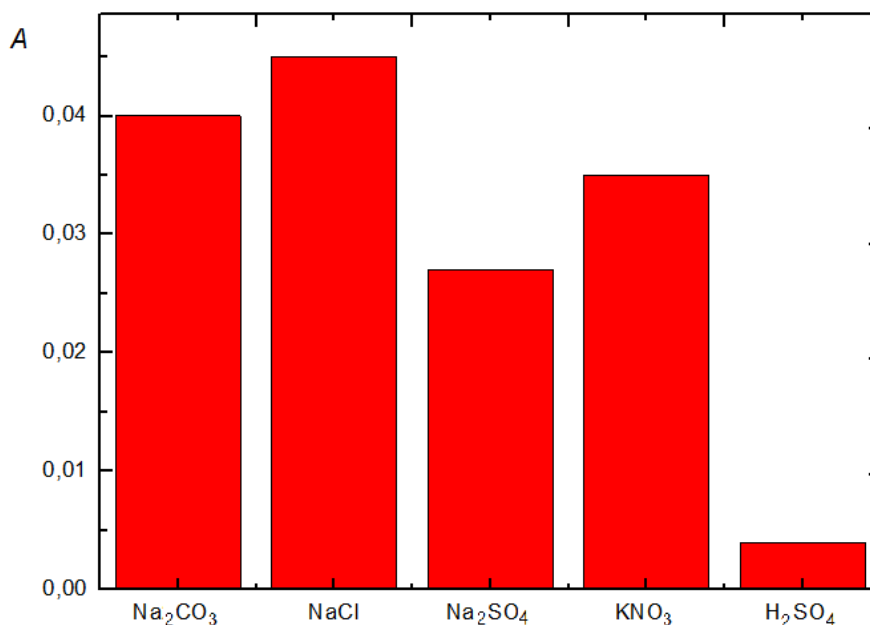
### 4.2.1 Vliv druhu katolytu

V tomto experimentu byl zkoumán vliv druhu katolytu (kyseliny sírové a kyseliny chlorovodíkové o koncentracích  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ ) s elektrodou ze slitiny olova a cínu, velikost proudu byla  $250 \text{ mA}$ , velikost napětí  $7 - 8 \text{ V}$ , rychlost průtoku elektrolytů byla  $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ , rychlost průtoku nosného plynu byla  $60 \text{ ml min}^{-1}$ , teplota atomizátoru byla  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , jako anolyt byla použita kyselina sírová o koncentraci  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , koncentrace měřeného roztoku thalia byla  $1 \text{ g dm}^{-3}$ .

Při použití kyseliny sírové jako katolytu byl naměřen signál  $0,600 \pm 0,100$  odpovídající vzniklému hydridu thalia. Při použití kyseliny chlorovodíkové jako katolytu byl naměřen signál  $0,400 \pm 0,100$ . Menší signál, který byl naměřen při použití kyseliny chlorovodíkové jako katolytu, je pravděpodobně způsoben tím, že při použití kyseliny chlorovodíkové dochází ke vzniku komplexní sloučeniny thalia s chloridy [18]. Proto pro další experimenty byla použita jako katolyt kyselina sírová.

### 4.2.2 Vliv druhu anolytu

Dále byl zkoumán vliv druhu anolytu ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o koncentracích  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ) s elektrodou ze slitiny olova a cínu, velikost proudu byla  $100 \text{ mA}$ , velikost napětí  $7 - 10 \text{ V}$ , rychlost průtoku elektrolytů byla  $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ , rychlost průtoku nosného plynu byla  $100 \text{ ml min}^{-1}$ , teplota atomizátoru byla  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , jako katolyt byla použita kyselina sírová o koncentraci  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ , koncentrace měřeného roztoku thalia byla  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Výsledky experimentu jsou uvedeny v grafu 4.1.



Graf 4.1 Závislost absorbance na druhu analytu o koncentraci  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$

Pb–Sn elektroda,  $I = 100 \text{ mA}$ ,  $U = 7 - 10 \text{ V}$ ,  $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $v_n = 100 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $T_a = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ , katolyt:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Tl}) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ .

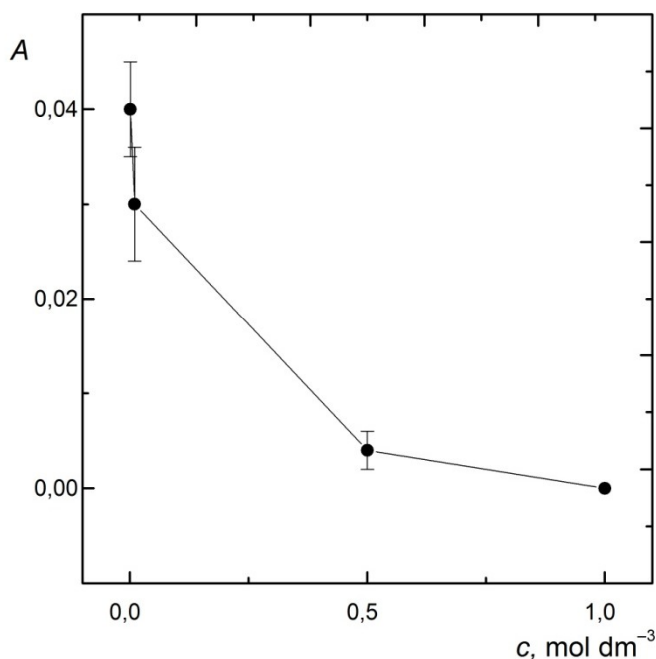
Až na kyselinu sírovou všechny ostatní analyty vykazovaly při měření podobný signál. Při použití kyseliny sírové byl detekován výrazně menší signál, což je v souladu s mechanismem navrženým v práci [15]. V tomto mechanismu hraje pH v katodovém prostoru důležitou roli pro vznik hydridů. V průběhu elektrolýzy pH katolytu roste. To je způsobeno dvěma hlavními jevy. Prvním jevem je spotřeba hydroxoniových iontů v průběhu elektrolýzy a druhým jevem je transport hydroxoniových iontů mezi katodovým a anodovým prostorem přes nafionovou membránu. Při použití NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KNO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> jako analytu hydroxoniové ionty difundují přes nafionovou membránu z katolytického prostoru do anodického. Tento proces snižuje koncentraci hydroxoniových iontů v katodovém prostoru a pH v katodovém prostoru roste na hodnotu, která je vhodná pro tvorbu hydridu thalia. Při použití kyseliny sírové jako analytu jsou hydroxoniové ionty spotřebovávány při elektrolýze, ale mnohem více jich difunduje z anodového prostoru do katodového a to z toho důvodu, že v anodovém prostoru je jejich koncentrace výrazně vyšší. Tento proces snižuje pH v katodovém prostoru na hodnotu, která není vhodná pro vznik hydridu thalia. Pro další měření byl vybrán roztok Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Dále bylo pozorováno, že při použití tohoto roztoku (a i dalších



roztoků anolytů, vyjma kyseliny sírové) dochází k postupnému usazování nerozpustných solí na povrchu odpadní hadičky z anodového prostoru. Toto však nemělo na průběh měření a získané výsledky žádný vliv.

### 4.3 Koncentrace katolytu

V tomto experimentu byl zkoumán vliv koncentrace kyseliny sírové jako katolytu na získanou hodnotu absorpčního signálu analytu. Při tomto měření byla použita katoda ze slitiny olova a cínu, velikost proudu byla 100 mA, velikost napětí 6 – 10 V, rychlost průtoku elektrolytů byla  $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ , rychlost průtoku nosného plynu byla  $100 \text{ ml min}^{-1}$ , teplota atomizátoru byla  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , jako anolyt byl použit uhličitan sodný o koncentraci  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ , koncentrace měřeného roztoku thalia byla  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Výsledky experimentu jsou uvedeny v grafu 4.2.



Graf 4.2 Závislost absorpance na koncentraci katolytu

Pb–Sn elektroda,  $I = 100 \text{ mA}$ ,  $U = 6 - 10 \text{ V}$ ,  $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $v_n = 100 \text{ ml min}^{-1}$ ,

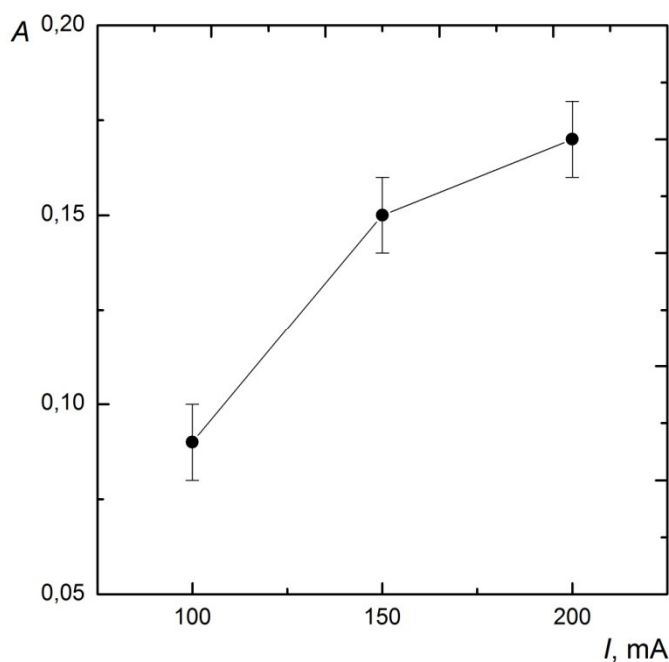
$T_a = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ , anolyt:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Tl}) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$

V rámci toho experimenty byly vyzkoušeny následující hodnoty koncentrace kyseliny sírové jako katolytu: 0,001; 0,1; 0,5 a 1,0 mol dm<sup>-3</sup>. Jak je vidět z grafu 4.2, nejvyšší hodnoty absorbance bylo dosaženo při použití nejnižší koncentrace. To je opět ve shodě s mechanismem tvorby hydridu thalia, popsaného výše. Při použití nízké koncentrace kyseliny sírové jako katolytu je pH v katodovém prostoru vyšší než při použití vysoké koncentrace. Na druhou stranu je ale při nižší koncentraci katolytu snížena celková vodivost roztoku a je nutné pro dosažení konstantního proudu elektrolýzy aplikovat vyšší elektrické napětí, což se negativně projevuje v zahřívání elektrodoých roztoků a nemožnosti použití vysokých generačních proudů (viz odst. 4.4). Optimální hodnota koncentrace katolytu byla zvolena 1 mmol dm<sup>-3</sup>. Pro udržení konstantní hodnoty generačního proudu 100 mA při použití takto zředěného roztoku katolytu bylo nutné vložit na elektrody napětí 10 V.

#### **4.4 Vliv generačního proudu**

Dále byl zkoumán vliv velikosti procházejícího elektrického proudu na získaný absorpční signál analytu. Pro měření byla použita Sn elektroda, velikost napětí byla 10 – 14 V, rychlost průtoku elektrolytů byla 2,5 ml min<sup>-1</sup>, rychlost průtoku nosného plynu byla 100 ml min<sup>-1</sup>, teplota atomizátoru byla 950 °C, jako katolyt byla použita kyselina sírová o koncentraci 1 mmol dm<sup>-3</sup>, jako anolyt byl použit uhličitan sodný o koncentraci 0,5 mol dm<sup>-3</sup>, koncentrace měřeného roztoku thalia byla 100 mg dm<sup>-3</sup>. Průběh optimalizační závislosti je patrný z grafu 4.3.

Předpoklad, že s rostoucím proudem poroste i hodnota získaného signálu, se potvrdil.



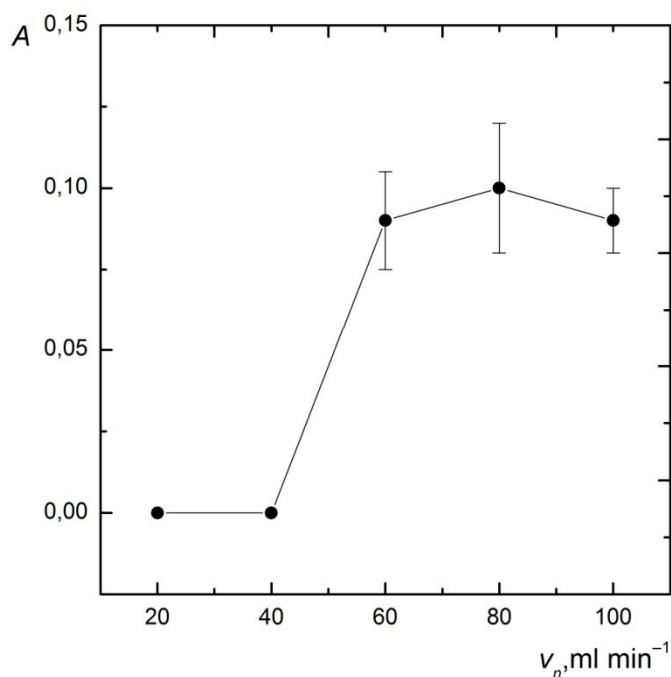
Graf 4.3 Závislost absorbance na proudu procházejícím elektrolytickou celou

Sn elektroda,  $U = 10 - 14 \text{ V}$ ,  $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $v_n = 100 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $T_a = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ , katolyt:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ , anolyt:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{TI}) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$

Při vyšších hodnotách procházejícího elektrického proudu docházelo k silnému zahřívání elektrolytů a následnému přerušování elektrolýzy. Napětí vkládané na generační elektrody při změně hodnoty procházejícího proudu ze 100 na 200 mA vzrostlo z hodnoty 10 V na 14 V. Současně byl pozorován vznik šedého zákalu v prostoru separátoru fází. Při použití slitinové elektrody byl tento zákal výraznější než v případě cínové elektrody. Navíc při použití slitinové elektrody nebylo možné dále pokračovat v měření, protože došlo k její destrukci (po rozebrání elektrolytické cely byly v katodovém prostoru nalezeny oddělené části elektrody). V případě použití cínové elektrody docházelo při vyšších hodnotách proudu (150 mA a více) ke stejnému zakalení kapaliny v separátoru fází. S touto elektrodou bylo však možné nadále pokračovat v měření. Na závěr práce byla tato cínová elektroda vyjmuta z elektrolytické cely a bylo zkoumáno, jestli došlo k její destrukci. To se však nepotvrdilo. Proto byla nadále v dalších experimentech používána pouze elektroda cínová.

## 4.5 Vliv průtokové rychlosti nosného plynu

Poté byl zkoumán vliv velikosti průtokové rychlosti nosného plynu na velikosti absorpčního signálu analytu. K tomuto experimentu byla použita cínová elektroda. Velikost proudu byla 100 mA, velikost napětí 10 V, rychlost průtoku elektrolytů byla  $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ , teplota atomizátoru byla  $950 \text{ }^\circ\text{C}$ , jako katolyt byla použita kyselina sírová o koncentraci  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ , jako anolyt byl použit uhličitan sodný o koncentraci  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ , koncentrace měřeného roztoku thalia byla  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Průběh optimalizační závislosti je patrný na graf 4.4.



Graf 4.4 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

Sn elektroda  $I = 100 \text{ mA}$ ,  $U = 10 \text{ V}$ ,  $v_e = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$ ,  $T_a = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ , katolyt:  $\text{H}_2\text{SO}_4$

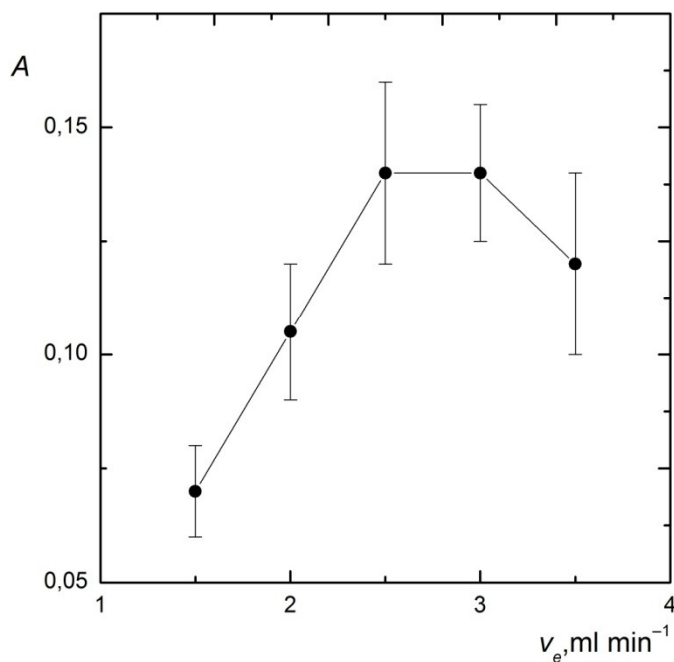
$1 \text{ mmol dm}^{-3}$ , anolyt:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Tl}) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Nosný plyn je důležitý pro rychlý transport vzniklého hydridu z povrchu elektrody přes separátor fází do atomizátoru. Při nízkých hodnotách průtokové rychlosti nosného plynu až do hodnoty  $40 \text{ ml min}^{-1}$  nebyl pozorován žádný analytický signál. Pro takto nízké hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu je transport těkavého hydridu thalia pomalý a během cesty do atomizátoru může dojít k jeho rozkladu. S dále se zvyšující

průtokovou rychlostí byl zaznamenán signál, jehož maximum bylo při průtokové rychlosti  $80 \text{ ml min}^{-1}$ . Dále pak došlo k mírnému poklesu. Proto pro další měření byla používána tato optimální hodnota.

#### 4.6 Vliv průtokové rychlosti elektrolytů

Dále byl zkoumán vliv velikosti průtokové rychlosti elektrolytů, jako katoda byla použita cínová elektroda. Velikost proudu byla  $100 \text{ mA}$ , velikost napětí  $10 \text{ V}$ , rychlost průtoku nosného plynu byla  $80 \text{ ml min}^{-1}$ , jako katolyt byla použita kyselina sírová o koncentraci  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ , jako anolyt byl použit uhličitan sodný o koncentraci  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ , koncentrace měřeného roztoku thalia byla  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Průběh optimalizační závislosti je patrný na grafu 4.5.



Graf 4.5 Závislost absorpance na průtokové rychlosti elektrolytu

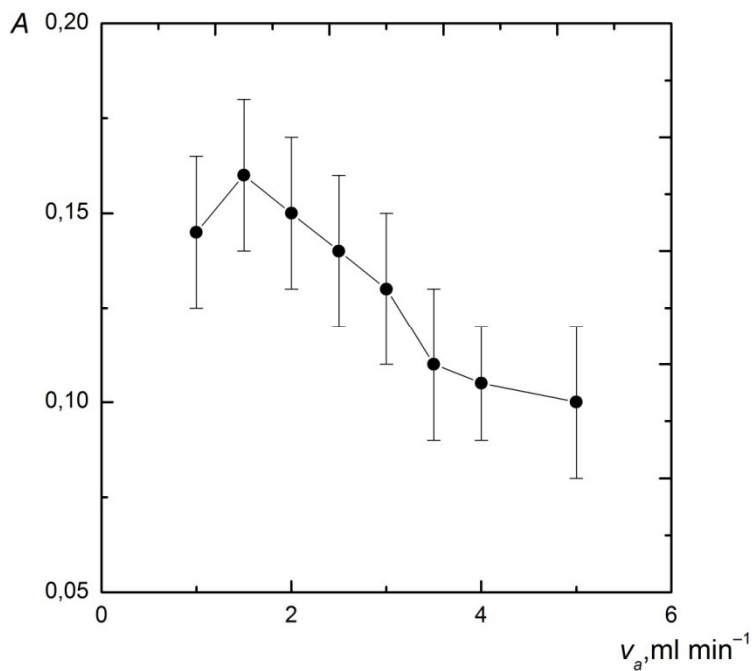
Sn elektroda,  $I = 100 \text{ mA}$ ,  $U = 10 \text{ V}$ ,  $T_a = 950 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $v_n = 80 \text{ ml min}^{-1}$ , katolyt:  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ , anolyt:  $\text{Na}_2\text{CO}_3$   $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c(\text{Tl}) = 100 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Vliv průtokové rychlosti elektrolytů byl zkoumán v rozsahu  $1,5 - 3,5 \text{ ml min}^{-1}$ . Jak je patrné z grafu 4.5 nejprve analytický signál rostl s rostoucí rychlostí elektrolytů. To

může být zdůvodněno tím, že za stejnou časovou jednotku je při rostoucí průtokové rychlosti elektrolytů transportováno k povrchu katody zvyšující se látkové množství analytu (thalia), které může podstoupit elektrochemické reakci. Se zvyšující se průtokovou rychlostí elektrolytů narůstá signál až k dosažení maxima. Při ještě vyšších průtokových rychlostech (nad  $3,5 \text{ ml min}^{-1}$ ) dochází k poklesu signálu, pravděpodobně proto, že doba analytu strávená v katodovém prostoru elektrolytické cely je nedostačující k tomu, aby mohl být veškerý analyt transportován k povrchu elektrody a tím se snižuje účinnost celého stanovení.

#### **4.7 Vliv průtokové rychlosti analytu**

Naposled byl zkoumán vliv velikosti průtokové rychlosti analytu. Měření probíhalo s cínovou elektrodou, velikost proudu byla  $100 \text{ mA}$ , velikost napětí  $10 \text{ V}$ , rychlost průtoku katolytu byla  $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ , rychlost průtoku nosného plynu byla  $80 \text{ ml min}^{-1}$ , jako katolyt byla použita kyselina sírová o koncentraci  $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ , jako analyt byl použit uhličitan sodný o koncentraci  $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$ , koncentrace měřeného roztoku thalia byla  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Průběh optimalizační závislosti je patrný na grafu 4.6.



Graf 4.6 Závislost absorpce na průtokové rychlosti analytu

Sn elektroda,  $I = 100$  mA,  $U = 10$  V,  $T_a = 950$  °C,  $v_k = 3,0$  ml min<sup>-1</sup>,  $v_n = 80$  ml min<sup>-1</sup>,  
katolyt:  $H_2SO_4$  1 mmol dm<sup>-3</sup>, analyt:  $Na_2CO_3$  0,5 mol dm<sup>-3</sup>,  $c(Tl) = 100$  mg dm<sup>-3</sup>.

Vliv průtokové rychlosti analytu byl zkoumán v rozsahu 1,0 – 5,0 ml min<sup>-1</sup>. Cirkulace analytu zajišťuje jeho konstantní koncentraci v průběhu celého experimentu a zároveň odvádí vznikající kyslík z anodického prostoru. Při velmi nízkých průtokových rychlostech docházelo k nedostatečnému odvádění kyslíku z anodického prostoru. To vedlo k tomu, že docházelo k přerušování elektrolýzy. Nejvyšší hodnoty absorpčního signálu bylo dosaženo při hodnotě průtokové rychlosti analytu 1,5 ml min<sup>-1</sup>. Při vyšších rychlostech docházelo k pozvolnému poklesu získaného signálu. Tímto bylo ověřeno, že i průtoková rychlost analytu ovlivňuje hodnotu získaného signálu.

## 5 Závěr

V předkládané bakalářské práci byla zjišťována možnost elektrochemického generování těžké formy thalia s využitím nově zkonstruované elektrolytické průtokové cely v kontinuálním průtokovém uspořádání a dále byla zjišťována možnost optimalizace experimentálních podmínek. Jako detekční technika byla použita atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem.

Možnost elektrochemického generování v kontinuálním průtokovém uspořádání pro nově konstruovanou celu byla potvrzena a byly zjištěny následující optimální podmínky elektrochemického generování. Jako nejvhodnějším katodovým materiálem se ukázal cín, měření bylo možno provádět ještě se slitinovou elektrodou (Pb–Sn). Jako nejvhodnější katolyt se ukázala být kyselina sírová o nízké koncentraci ( $1 \text{ mmol dm}^{-3}$ ). Dále bylo zjištěno, že oproti kyselině sírové (vhodný anolyt při elektrochemickém generování hydridů ostatních hydridotvorných prvků) je vhodné použít roztok anorganické soli (např. uhličitan sodný). Optimální velikost generačního proudu byla stanovena na 200 mA. Dále byla zjištěna optimální hodnota průtokové rychlosti nosného plynu na  $80 \text{ ml min}^{-1}$ . Nakonec byly zjišťovány optimální hodnoty průtokových rychlostí elektrolytů, pro katolyt byla stanovena optimální hodnota  $3,0 \text{ ml min}^{-1}$  a pro anolyt  $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ .

Bohužel je třeba konstatovat, že i při těchto optimálních podmínkách není možné provádět stanovení thalia v praxi, neboť jsou požadovány detekční metody, které jsou schopny detekovat thalium ve vzorcích o hodnotách řádově  $\mu\text{g dm}^{-3}$ .



## 6 Přehled bibliografických citací

- [1] Němcová, I.; Čermáková, L.; Rychlovský, P.: *Spektrometrické analytické metody I*. Praha, Karolinum 1997
- [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] 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.
- [4] Rigin, V. I.; Verkhoturov, G. N. Atomic absorption determination of arsenic using prior electrochemical reduction. *Zhurnal Analiticheskoi Khimii*. 32:10, 1965-1968, (1977); CA 88:181877.
- [5] Tomlinson, L. Rapid radiochemical method for antimony and arsenic. I. Formation of stibine and arsine by flash electrolysis. *Analytica Chimica Acta*. 31:6, 545-551, (1964).
- [6] Lin, Y.; Wang, X.; Yuan, D.; Yang, P.; Huang, B.; Zhuang, Z. Flow injection-electrochemical hydride generation technique for atomic absorption spectrometry. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*. 7:2, 287-292, (1992)
- [7] Denkhaus, E.; Beck, F.; Bueschler, P.; Gerhart, 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, s. 735-743, (2001).

- [8] Červený, V.; Rychlovský, P.; Hraníček, J.; Šíma, J.; Elektrochemické generování těžkých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chemické listy*. 103:8, 652-660, (2009).
- [9] 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: Atomic Spectroscopy*. 59B:1, 125-133, (2004).
- [10] Bings, N. H.; Stefanka, Z.; Mallada, S.; 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, s203-214, (2003).
- [11] Zhang, W.; Gan, W.; Lin, X.; Development of a new electrochemical hydride generator with tungsten wire cathode for the determination of As and Sb by atomic fluorescence spectrometry. *Talanta*. 68:4, 1316-1321, (2006).
- [12] Das, A.; Dutta, M.; Cervera, M. L.; de la Guardia, M. Determination of thallium in water samples. *Microchemical Journal*. 86:1, 2-8, (2007).
- [13] Pilipenko A. T.; Terletskaia, A. V.; Matveeva, E. Y.; Sgevenchenko, T. L. Photometric and fluorometric determination of thallium in surface and drinking waters. *Khimiya i Tekhnologiya Vody*. 13:8, 689-692, 765 (1991); CA 115:214386.
- [14] Stafilov, T.; Cundeva, K. Determination of total thallium in fresh water by electrothermal atomic absorption spectrometry after colloid precipitate flotation. *Talanta*. 46: 6, 1321-1328, (1998).
- [15] Arbab-Zavar, M. H.; Chamsaz, M.; Yousefi, A.; Ashraf, N. Electrochemical hydride generation of thallium. *Talanta*. 79:2, 302-307, (2009).

- [16] Arbab-Zavar, M. H.; Chamsaz, M.; Yousefi, A.; Aliakbari, M. Electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry for determination of cadmium. *Analytica Chimica Acta*. 546: 1, 126-132, (2005).
- [17] 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).
- [18] Ensafi, A. A.; Rezaei, B. Speciation of thallium by flow injection analysis with spectrofluorometric detection. *Microchemical Journal*. 60:61,75-83, (1998)