

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

Tubulární průtokový generátor pro elektrochemické generování
těkavých sloučenin

Bakalářská práce
studijního programu Klinická a toxikologická analýza

Praha 2010

Petra Luštinová

Tato bakalářská práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného záměru MSM0021620857 a projektu SVV 261204.

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně, pod vedením školitele RNDr. Jakuba Hraníčka, a že jsem všechny použité prameny řádně citovala.

Jsem si vědoma toho, že případné využití výsledků, získaných v této práci, mimo Univerzitu Karlovu v Praze je možné pouze po písemném souhlasu této univerzity.

V Praze dne 23.8. 2010

Poděkování

Ráda bych poděkovala svému školiteli RNDr. Jakubovi Hraníčkoví za jeho ochotu a trpělivost se mnou pracovat a za jeho pomoc při práci na atomovém absorpčním spektrometru.

Předmětová hesla

Analytická chemie

Klíčová slova

Atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování těkavých hydridů, tubulární elektrolytická cela

OBSAH

Seznam zkratk

1	Úvod	
1.1	Cíl bakalářské práce	8
2	Teoretická část	
2.1	Úvod	9
2.2	Historie	10
2.3	Experimentální uspořádání při elektrochemickém generování těkavých sloučenin	10
2.4	Elektrochemický generátor těkavých sloučenin	11
2.5	Generační elektrody	14
2.6	Reakční mechanismus elektrochemického generování těkavých hydridů	15
2.7	Statistické vyhodnocení výsledků	
2.7.1	Opakovatelnost	16
2.7.2	Mez detekce a mez stanovitelnosti	16
3	Experimentální část	
3.1	Použité chemikálie	18
3.1.1	Anodový a katodový materiál	18
3.2	Použité přístroje	18
3.3	Tubulární průtoková elektrolytická cela	19
3.4	Schéma aparatury	20
3.4	Postup měření	
3.4.1	Optimalizace nosného plynu	22
3.4.2	Optimalizace generačního proudu	22
3.4.3	Optimalizace průtoku elektrolytu	22
3.4.4	Optimalizace koncentrace elektrolytu	23
3.4.5	Kalibrace Se	23

4	Výsledky a diskuse	
4.1	Olověná drátková katoda	
4.1.1	Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu	24
4.1.2	Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu	25
4.1.3	Závislost absorbance na velikosti generačního proudu	26
4.1.4	Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu HCl	27
4.1.5	Kalibrační závislost	28
4.1.6	Souhrn základních charakteristik	29
4.2	Slitinová katoda	
4.2.1	Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu	31
4.2.2	Závislost absorbance na velikosti generačního proudu	32
4.2.3	Kalibrační závislost	33
4.2.4	Souhrn základních charakteristik	34
4.3	Katoda z granulovaného olova	
4.3.1	Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu	36
4.3.2	Závislost absorbance na velikosti generačního proudu	37
4.3.3	Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu	38
4.3.4	Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu HCl	38
4.3.5	Kalibrační závislost	39
4.3.6	Souhrn základních charakteristik	41
4.3.8	Stabilita signálu	42
4.4	Porovnání charakteristik katodových materiálů	44
5	Závěr	47
	Literatura	48

Seznam zkratek

A	absorbance
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
b	směrnice kalibrační křivky
CFA	technika kontinuální průtokové analýzy
c_{Se}	koncentrace selenu [$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$]
ET-AAA	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickými atomizátory
FIA	technika průtokové injekční analýzy
ICP-AES	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
I_g	generační proud [A]
k_n	tabelovaný koeficient (0,5908)
$\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ (ppm)	jednotka koncentrace používaného selenu
MIP-AES	atomová emisní spektrometrie s mikrovlně indukovaným plazmatem
$\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$	jednotka koncentrace elektrolytů
O	opakovatelnost
QF-AAS	atomová absorpční spektrometrie s křemennými atomizátory
R	rozpětí ($x_{\text{max}} - x_{\text{min}}$)
s	směrodatná odchylka
U	napětí [V]
v_{Ar}	průtoková rychlost nosného plynu [$\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$]
v_{el}	průtoková rychlost elektrolytu [$\text{cm}^3\cdot\text{min}^{-1}$]
x	aritmetický průměr
$\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ (ppb)	jednotka koncentrace používaného selenu
λ	vlnová délka [nm]

1. Úvod

1.1 Cíl bakalářské práce

Téma této bakalářské práce spadá do oblasti elektrochemického generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrálních metod. Předmětem studia byla tubulární elektrolytická průtoková cela. Jedná se o konstrukčně zcela nový typ elektrolytické cely, která byla navržena a zkonstruována v laboratoři týmu spektrálních metod katedry analytické chemie PřF UK. Tato cela je detailně popsána v experimentální části.

Cílem této bakalářské práce bylo zjistit základní charakteristiky elektrochemického generování těkavých sloučenin pomocí této tubulární elektrolytické cely při použití různých katodových materiálů. V rámci této bakalářské práce byly použity tři druhy katodového materiálu. Olověná drátková katoda, drátek ze slitiny olova a cínu a granulované olovo. Jako modelový analyt byl použit selen.

Pro každý katodový materiál byla nejprve provedena optimalizace významných pracovních parametrů, které významným způsobem ovlivňují hodnotu dosaženého signálu. Při optimálních hodnotách pracovních parametrů byla proměřena kalibrační závislost stanovení selenu a zjištění základní charakteristiky tohoto stanovení. Tyto charakteristiky byly porovnány pro různé katodové materiály.

2. Teoretická část

2.1 Úvod

Tvorba kovalentních těkavých hydridů reakcí prvků čtvrté, páté a šesté hlavní skupiny periodické tabulky s atomárním vodíkem je známa a využívá se již více než 170 let.¹⁻³

Nejčastěji generovanými těkavými sloučeninami pro potřeby stopové prvkové analýzy přístroji pro atomovou spektrofotometrii jsou v současné době kovalentní hydridy arsenu, antimonu, selenu, teluru, germania, cínu a olova⁴

Běžně se používá generování studených par rtuti⁵ byly generovány studené páry kadmia⁶ a těkavé sloučeniny některých drahých a přechodných kovů.⁷⁻⁹

Generování těkavých sloučenin jako technika zavádění analytu, který je separovaný od matrice vzorku, může být spojena s různými detekčními technikami.⁴ Metodu také můžeme použít jako derivatizační techniku v plynové a kapalinové chromatografii a atomový spektrometr pak jako vysoce selektivní a citlivý detektor.¹⁰

Nejčastěji používaným redukčním činidlem při chemickém generování těkavých hybridů je NaBH_4 . Atomární vodík je produkován redukcí činidla s kyselinou (HCl). Jinou možností přípravy těkavých sloučenin je jejich elektrochemické generování.

Elektrochemické generování představuje alternativní techniku přípravy těkavých hydridů, kdy místo redukčního činidla je redukce provedena průchodem elektrického proudu pouze v prostředí velmi čistých minerálních kyselin.

Elektrochemické generování těkavých hydridů může být kombinováno s různými analytickými detekčními technikami jako je atomová absorpční spektrometrie s křemennými atomizátory (QF-AAS)¹¹⁻¹⁵, atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickými atomizátory (ET-AAS)¹⁶⁻¹⁸, atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)¹⁹⁻²¹, atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)¹⁶⁻²², atomová emisní spektrometrie s mikrovlně indukovaným plazmatem (MIP-AES)^{23,24}, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)^{25,26}.

2.2 Historie

První pokusy s elektrochemickým generováním arsenovodíku byly prováděny na přelomu 19. a 20. století.²⁷ Do metod atomové spektrometrie bylo elektrochemické generování těžkých hydridů zavedeno v dávkovém uspořádání experimentu Riginem a jeho spolupracovníky v 60. letech 20. století.^{28,29} V současné době používá dávkové uspořádání v některých svých publikacích pouze Arab-Zavar a kolektiv.³⁰⁻³²

2.3 Experimentální uspořádání při elektrochemickém generování těžkých sloučenin

Metoda elektrochemického generování těžkých sloučenin může být stejně jako chemické generování používána v technice přímého přenosu hydridu, nebo ve spojení s korekční technikou. Při přímém přenosu těžké sloučeniny je možné pracovat technikou kontinuální průtokové analýzy (CFA) a technikou průtokové injekční analýzy (FIA), ve spojení s korekční technikou pak dávkovým způsobem nebo technikou kontinuální analýzy.

V případě dávkového uspořádání je aparatura elektrochemického generování tvořena generátorem těžkých sloučenin, zdrojem konstantního proudu, zásobníkem nosného plynu s regulátorem průtoku (nosným plynem bývá argon nebo dusík, nosný plyn je přiváděn na vstup elektrochemického generátoru, případně až do atomizátoru) a spojovacím materiálem.

Kontinuální uspořádání se od dávkového uspořádání liší průtokovým systémem (realizován peristaltickou pumpou), separátorem plynné a kapalně fáze (hydrostatické separátory, separátory fází s nuceným odtahem, separátory membránové), nosný plyn je možné navíc zavádět do separátoru fází.

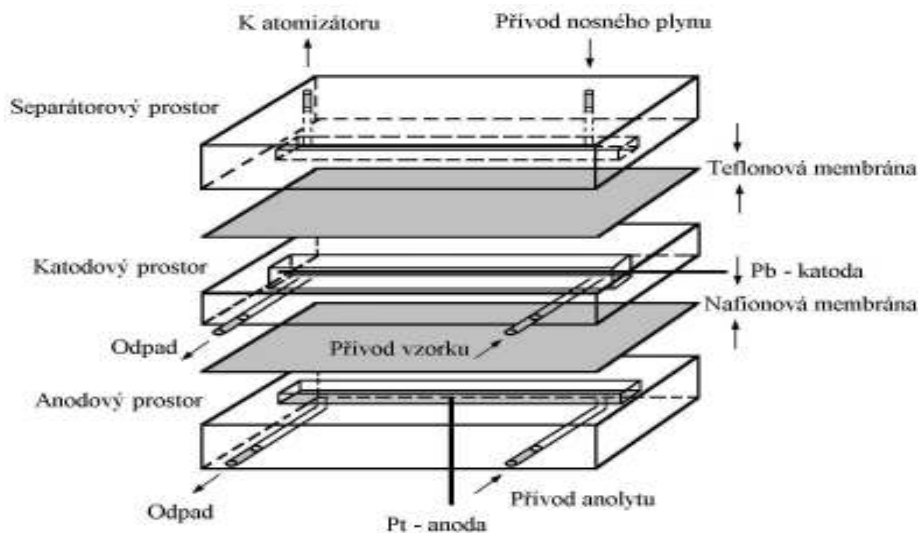
2.4 Elektrochemický generátor těkavé sloučeniny

Průtoková elektrochemická cela pro generování těkavých sloučenin bývá většinou složena ze dvou částí, které jsou označovány jako katodový a anodový prostor. Tyto dvě části bývají nejčastěji navzájem odděleny iontově výměnou membránou.^{12,16-18,23-25,33-39} nebo skleněnou fritou^{14,22}, či keramickou porézní trubicí¹⁵. Tento separující prvek od sebe odděluje roztoky katolytu a anolytu, které proudí oběma prostory, a jeho úkolem je zabránit anodickým reakčním produktům difundovat do katodového prostoru generátoru. Tyto cely existují v řadě modifikací.

a) Tenkovrstevná průtoková cela s integrovaným membránovým separátorem fází

Základem cely je vždy katodový a anodový prostor (zhotovený z plexiskla, teflonu, polypropylenu), různých rozměrů a tvarů, s příslušnými přívodnými a výstupními konektory.

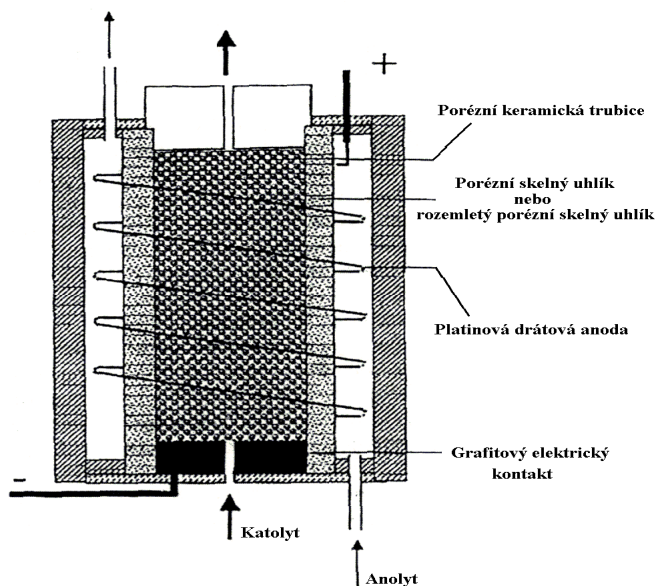
Obě části jsou odděleny iontově výměnnou membránou a k sobě jsou spojeny nejčastěji šrouby nebo pomocí svěrek. Elektrody z různých materiálů, různých tvarů a velikosti jsou společně s elektrickými kontakty upevněny v katodovém i anodovém prostoru. Objem katodového a anodového prostoru je dán konstrukcí těla cely, nebo vymezen pomocí těsnění.¹³ Tento typ průtokové cely může být integrován s membránovým separátorem fází za vzniku kompaktního elektrochemického generátoru, toto uspořádání vede především ke snížení transportních ztrát.



Obr.2.1 Tenkovrstvá průtoková cela s integrovaným membránovým separátorem fází³⁴

b) Příčný řez průtokovým tubulárním elektrochemickým generátorem

Katoda z porézního skelného uhlíku vyplňuje keramickou porézní trubici oddělující katodový a anodový prostor. Anoda ve formě platinového drátku je navinuta na této trubici a celek je upevněn v teflonové trubici (katodou proudí katolyt a prostorem mezi keramickou a teflonovou trubicí pak roztok anolytu).



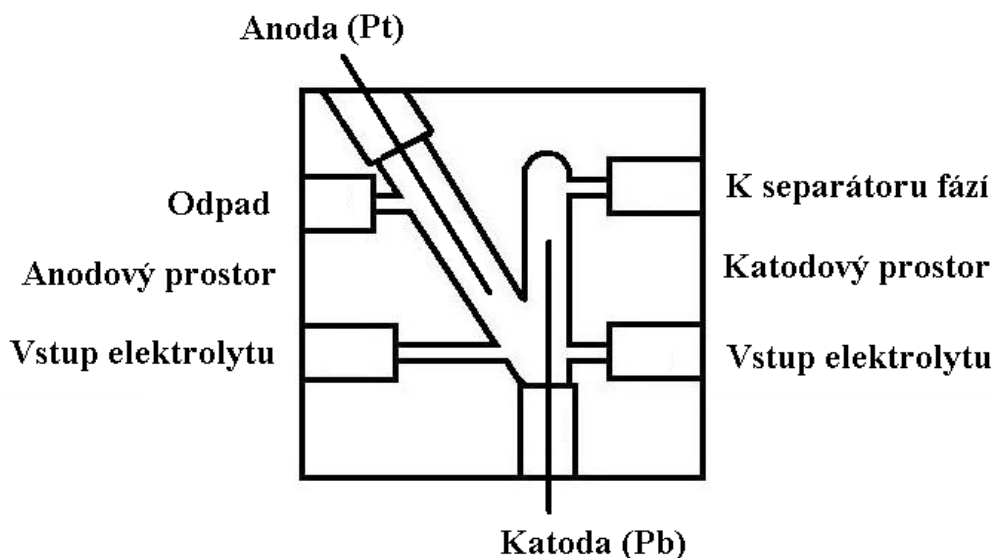
Obr.2.2 Příčný řez průtokovým tubulárním elektrochemickým generátorem (upraveno podle ¹⁵)

c) průtoková generační cela bez iontové výměnné membrány

Elektrolytická průtoková cela s miniaturizovaným katodovým a anodovým objemem. Cela je vytvořena z jediného kusu plexiskla, ve kterém jsou vyvrtány otvory pro katodový a anodový prostor. Tyto prostory svírají vzájemně ostrý úhel ve tvaru písmene V.

V katodovém prostoru je umístěna olověná katoda a v anodovém prostoru pak platinová anoda. Elektrolyt obsahující modelový prvek je zaváděn pouze jedním přívodním kanálkem vyústujícím do katodového prostoru. Oba elektrodové prostory jsou vzájemně propojeny, takže elektrolyt může volně proudit přes katodový prostor do prostoru anodového.

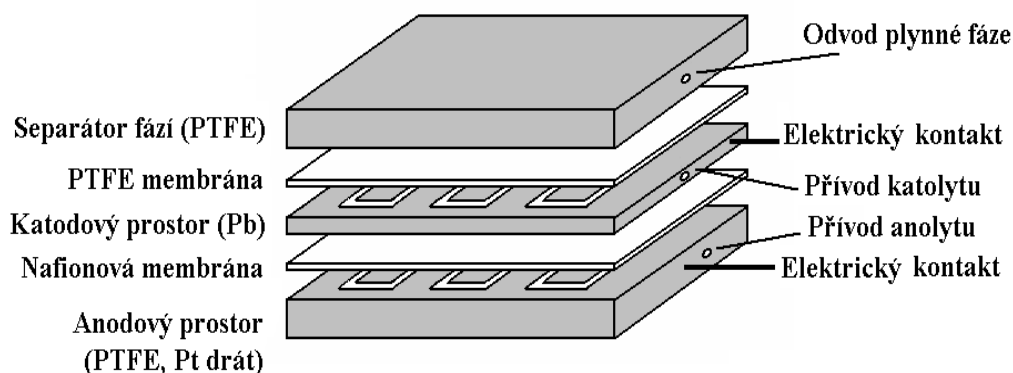
Tato cela představuje generační celu s minimálním vnitřním objemem (210 μ l) při zachování dostatečné účinnosti generování (např. pro aplikace spojené s předřazeným separačním procesem)^{26,40,42,43}



Obr.2.3 Průtoková generační cela bez iontové výměnné membrány

d) Kombinovaná elektrochemická cela se žlábkovou celoolověnou katodou a integrovaným membránovým separátorem fází

Tato cela představuje generační celu s maximální účinností generování.



Obr.2.4 Kombinovaná elektrochemická cela se žlábkovou celoolověnou katodou a integrovaným membránovým separátorem fází

2.5 Generační elektrody

V průtokových elektrochemických generátorech se používají elektrody z různých materiálů a nejrůznějších tvarů a rozměrů.

U tenkovrstevných generátorů se podle konstrukce katodového prostoru používají katody ve formě fólií nebo desek^{12,13,16-18,23,25,38,44-46}, drátů^{22,34-37}, vláknů^{14,20,26,43} či granulí^{35,36}.

Při použití katody ve tvaru desky může katolyt protékat pouze drážkou vyfrézovanou přímo do bloku materiálu. Při zachování minimálního vnitřního objemu se tak plocha elektrody podstatně zvětší^{44,46}.

V případě tubulárního detektoru protéká katolyt přímo porézní elektrodou^{15,24,41}, lisovanou práškovou elektrodou²⁴, nebo na mnoha místech provrtanou trubičkou³⁹. Anody bývají zhotoveny z fólie nebo drátku.

Nejdůležitější při konstrukci elektrochemické generační cely je správná volba materiálu elektrod. Ideální katodový materiál by měl poskytovat vysokou účinnost generování těkavé sloučeniny, měl by mít velký povrch, být inertní, neměl by se účastnit chemických nebo elektrochemických reakcí probíhající na jejím povrchu a měl by mít dobrou schopnost odolávat interferencím⁴⁷.

Jako katodový materiál se nejčastěji používá platina^{12,13,16,17,22,23,25,38}, olovo^{16-18,22,34-36,45}, je možné použít i slitinu olova s cínem^{48,49}, skelný uhlík^{13,24,45}, retikulární skelný uhlík^{15,24} a pyrolytický grafit^{14,16,17}.

Platina vykazuje nejmenší účinnost generování hydridů. Může být použita pouze pro generování hydridů z nižšího oxidačního stavu As, Se, Sb.

Materiály s vysokým přepětím vodíku, jako je Cd, Hg-Ag, Pb a Pb-Sn, poskytují nejvyšší účinnost generování hydridů.

Uhlík ve všech svých formách poskytuje menší účinnost generování než materiály s vysokým přepětím vodíku a při generování z vyšších oxidačních stavů je nutný předredukční krok^{13,14,16,17,33,45} stejně jako u platiny.

Jako anodový materiál se používá platina kvůli své inertnosti v silném oxidačním prostředí vznikajícího kyslíku či chloru při elektrolýze akolytu.

2.6 Reakční mechanismus elektrochemického generování těkavých hydridů

Reakční mechanismus vychází ze tří po sobě následujících kroků probíhajících se na povrchu generační elektrody⁵⁰.

- V první fázi dochází k depozici analytu na povrch katody a jeho redukci.
- Následně proběhne reakce mezi redukováným analytem a atomárním vodíkem generovaným na povrchu katody za vzniku příslušného hydridu.
- Posledním krokem je desorpce vzniklého těkavého hydridu z povrchu elektrody.

První krok reakce probíhá v silně kyselém prostředí a jde o reakci přenosu náboje. Účinnost tohoto prvního kroku závisí na velikosti aktivního povrchu elektrody a na velikosti dosaženého negativního potenciálu na katodě.

2.7 Statistické vyhodnocení výsledků

2.7.1 Opakovatelnost

Vyjadřuje těsnost souhlasu mezi výsledky nezávislých měření stejného analytu provedených stejnou metodou, stejným experimentátorem, na stejném přístroji a za stejných podmínek v krátkém časovém intervalu.

Hodnota opakovatelnosti byla vypočítána ze vztahu

$$O(\%) = 100 \cdot \left(\frac{s}{x} \right) \quad (2.1)$$

Kde je opakovatelnost [%], s je směrodatná odchylka, x je aritmetický průměr získaných absorbancí.

Hodnota směrodatné odchylky byla vypočítána ze vztahu.

$$s = k_n \cdot R \quad (2.2)$$

kde s je směrodatná odchylka, k_n je tabelovaný koeficient [0,5908], R je rozpětí (rozdíl mezi x_{\max} a x_{\min})

2.7.2 Mez detekce a stanovitelnosti

Mez detekce analytického postupu je dána nejmenším množstvím analytu ve vzorku, které může být detekováno.

Mez stanovitelnosti analytického postupu je dána nejmenším množstvím analytu ve vzorku, které může být stanoveno jako exaktní hodnota s předem zadanou nejistotou.

Pro zjištění meze detekce a meze stanovitelnosti byl použit graf základní linie, který vznikl nasáváním čistého katolytu za určitých parametrů. Z tohoto grafu bylo odečteno deset hodnot, ze kterých byla vypočtena směrodatná odchylka podle vzorce (2.2) a ta byla poté použita k výpočtu absorbance a následně k výpočtu meze detekce a meze stanovitelnosti.

Hodnota absorbance pro mez detekce byla vypočítána ze vztahu

$$A = 3 \cdot s \quad (2.3)$$

kde A je absorbance, s je směrodatná odchylka

Hodnota absorbance pro mez stanovitelnosti byla vypočítána ze vztahu

$$A = 10 \cdot s \quad (2.4)$$

kde A je absorbance, s je směrodatná odchylka

Hodnota meze detekce a meze stanovitelnosti byla vypočítána ze vztahu

$$c = (A/b) \quad (2.5)$$

kde c je koncentrace [$\mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$], A je absorbance, b je směrnice kalibrační křivky

3. Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Roztoky modelového analytu selenu o požadovaných koncentracích byly připraveny ze zásobního roztoku Se^{IV} o koncentraci $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ (Analytika, Praha).

Jako katolyt byla používána kyselina HCl o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, která byla připravena ředěním zásobního roztoku HCl o koncentraci 37 %. Jako anolyt byla používána kyselina H_2SO_4 o koncentraci $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, která byla připravena ředěním zásobního roztoku H_2SO_4 o koncentraci 96 %. Obě kyseliny byly čistoty Suprapurre firmy Merck.

Pro ředění jednotlivých roztoků byla používána deionizovaná voda připravená zařízením Milli Q_{PLUS} firmy Millipore, USA.

Jako nosný plyn byl použit argon o čistotě 99,998 % (Linde Technoplyn, Praha).

3.1.1. Anodový a katodový materiál

Jako anodový materiál byla použita platina ve formě drátku o průměru 1 mm, čistotě 99,99 % (Goodfellow, UK)

Jako katodový materiál byly postupně použity: olověný drátek o průměru 1 mm a délce 32 mm (Sigma-Aldrich), drátek tvořený slitinou olova a cínu (75 % Pb a 25 % Sn) o průměru 1 mm a délce 32 mm (Goodfellow, UK) a granulované olovo o čistotě 99,95 % (Sigma-Aldrich), které byly nahuštěno do katodového prostoru.

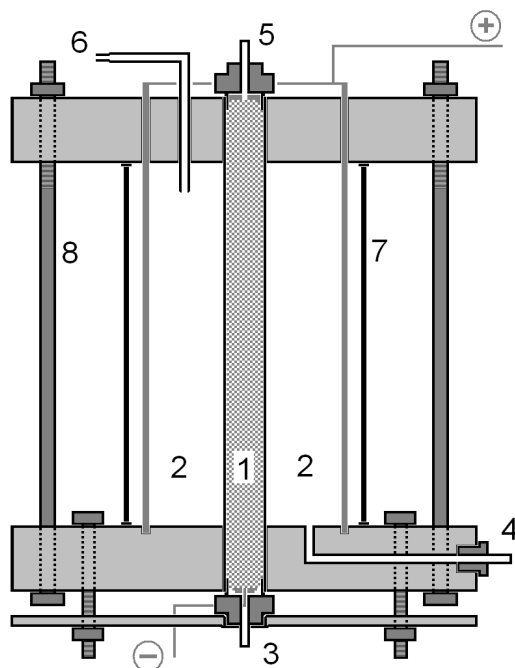
3.2 Použité přístroje

- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam 939 AA Spectrometer (Unicam, England)
- Se výbojka s dutou katodou (Photron, Australia), napájecí proud výbojky byl nastaven na 8 mA, vlnová délka pro stanovení selenu $\lambda_{\text{Se}} = 196,0 \text{ nm}$, spektrální interval 1,0 nm
- 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) k měření průtoku nosného plynu (Cole-Parmer, U.S.A)
- 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 vyhřívaný na teplotu 950 °C (firma RMI, ČR)
- hydrostatický separátor fází
- čerpací hadičky TYGON® o různých vnitřních průměrech
- spojovací hadičky TYGON® o vnitřním průměru 1,52 mm
- PTFE spojovací hadičky minimální délky
- spojovací materiál firmy SUPELCO
- nafionová trubička TT-110 o vnitřním průměru 2,18 mm (PERMA PURE, USA)

3.3 Tubulární elektrolytická průtoková cela

Tubulární elektrolytická průtoková cela (obr. 3.1) je tvořena dvěma plastovými bloky, které jsou navzájem spojeny mosaznými šrouby a slouží k fixaci ostatních částí elektrolytické cely. Katodový prostor je tvořen nafionovou trubičkou, která se nachází uvnitř anodového prostoru. Tato trubička slouží jako iontově výměnná membrána oddělující katodový a anodový prostor. Uvnitř anodového prostoru, paralelně s katodovým prostorem, procházejí dva platinové drátky sloužící jako anody. Ve spodním bloku cely se nacházejí kanálky pro přívod katolytu a anolytu a v horním bloku cely se nacházejí kanálky pro odvod kapalných i plyných produktů elektrodoých reakcí a nezreagovaných elektrolytů.

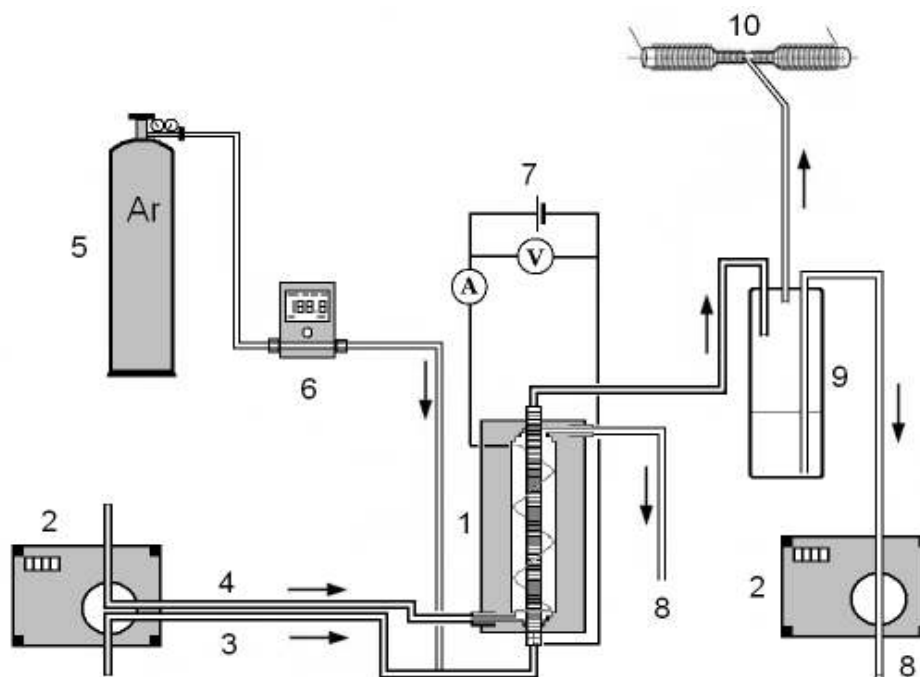


Obr.3.1 Schéma tabulární průtokové cely

1-katodový prostor, 2-anodový prostor, 3-místo pro přívodní hadičku katolytu, 4-místo pro přívodní hadičku anolytu, 5-místo pro odvod plyných produktů a elektrolytu z katodového prostoru, 6-místo pro odvod plyných produktů a elektrolytu z anodového prostoru, 7-plášť anodové části, 8-spojovací šrouby

3.4 Schéma aparatury

Analyt je transportován v proudu katolytu pomocí peristaltického čerpadla do katodového prostoru elektrolytické cely, kde dochází k jeho redukci a následné tvorbě příslušné těkavé sloučeniny (hydrid selenu). Tento hydrid je společně se vznikajícím vodíkem transportován proudem nosného plynu do separátoru fází, kde dochází k oddělení plynné fáze od kapalné. Nosný plyn je v tomto uspořádání zaváděn před vstup do elektrolytické cely. Plynná fáze je dále unášena do externě vyhřívaného křemenného atomizátoru, který se nachází v optické dráze atomového absorpčního spektrometru. V atomizátoru docházelo k rozkladu hydridu selenu na volné atomy selenu, které pohlcovaly procházející záření emitované selenovou výbojkou.



Obr.3.2 Schéma aparatury

1 - tubulární cela, 2 - peristaltická pumpa, 3 - přívodní hadička katolytu, 4 - přívodní hadička anolytu, 5 - nosný plyn, 6 - elektronický průtokoměr, 7 - zdroj konstantního proudu, 8 - odpad, 9 - separátor fází, 10 - atomizátor

3.5 Postup měření

Jak již bylo v úvodu řečeno, pro každý použitý katodový materiál byla nejprve provedena optimalizace pracovních parametrů, které významným způsobem ovlivňují hodnotu získaného signálu. Jedná se především o průtokovou rychlost nosného plynu, velikost procházejícího elektrického proudu, průtokovou rychlost a koncentraci elektrolytu.

Za použití zjištěných optimálních hodnot pracovních parametrů byly pro každý typ katodového materiálu proměřeny kalibrační závislosti stanovení selenu metodou elektrochemického generování hydridů. Z kalibrační závislosti a dalších měření byly určeny základní charakteristiky tohoto stanovení

Veškerá měření probíhala v režimu kontinuální průtokové analýzy. Každé měření bylo provedeno tak, že přívodní hadička katolytu byla přehozena z čistého katolytu do katolytu obsahující modelový analyt selen o dané koncentraci (v případě optimalizačních experimentů shodně pro všechny parametry $60 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$) a tento katolyt byl následně transportován do katodového prostoru.

Pro danou kombinaci experimentálních parametrů byly provedeny tři měření, u každého byla zjištěna hodnota absorbance. Mezi jednotlivými měřeními byl katodový prostor elektrolytické cely vždy propláchnut čistým katolytem. Výsledek měření byl vyjádřen ve formě mediánu s příslušnou směrodatnou odchylkou.

Před samotným měřením byla na začátku každého nového dne elektrolytická cela aktivována pomocí roztoku katolytu se selenem o koncentraci $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$.

3.5.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

Při této optimalizaci byla sledována závislost získaného signálu na zvyšující se hodnotě průtokové rychlosti nosného plynu elektrolytickou celou při elektrochemickém generování selenovodíku. Před měřením byla nastavena konstantní hodnota generačního proudu a rychlost průtoku obou elektrolytů. Průtoková rychlost nosného plynu byla měněna v rozmezí 0 až $100 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$. Jako optimální hodnota průtokové rychlosti nosného plynu byla zvolena hodnota, jíž náleží maximální hodnota absorbance na optimalizační křivce.

3.5.2 Optimalizace generačního proudu

Při této optimalizaci byla sledována závislost získaného signálu na zvyšující se hodnotě procházejícího elektrického proudu celou při elektrochemickém generování selenovodíku. Před měřením byla nastavena konstantní hodnota průtokové rychlosti elektrolytu a průtokové rychlosti nosného plynu. Hodnota procházejícího elektrického proudu byla měněna v rozmezí 0 až 1,5 A.

3.5.3 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytu

Při této optimalizaci byla sledována závislost získaného signálu na zvyšující se hodnotě průtokové rychlosti elektrolytu celou při elektrochemickém generování

selenovodíku. Před měřením byla nastavena konstantní hodnota průtokové rychlosti nosného plynu a hodnota procházejícího elektrického proudu. Hodnota průtokové rychlosti elektrolytu byla měněna v romezí 0,5 – 4 ml/min.

3.5.4 Optimalizace koncentrace elektrolytu (HCl)

Při této optimalizaci bylo použito sedm dvojic roztoků elektrolytů. Každou dvojici tvořily dva stejně koncentrované katolyty, jeden bez přídavku selenu a druhý s přídavkem selenu (výsledná koncentrace selenu byla $60 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$).

Při měření byly do katodového prostoru cely jednotlivě nasávány katolyty s přídavkem Se od nejnižší koncentrace po nejvyšší. Před nasáváním těchto jednotlivých katolytů byl vždy do katodového prostoru nasát čistý katolyt o příslušné koncentraci. U jednotlivých katolytů s přídavkem Se byly provedeny vždy tři měření signálu.

3.5.5 Kalibrace selenu

Kalibrace je soubor činností, kterými se za daných podmínek stanoví vztah mezi hodnotami veličiny naměřených měřicím přístrojem a odpovídajícími hodnotami.

Před provedením samotné kalibrace byl připraven pracovní roztok o koncentraci selenu $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ z roztoku zásobního o koncentraci selenu $1000 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ odměřením 0,1 ml zásobního roztoku do 100 ml odměrné baňky a doplněním po rysku 1M HCl. Tento pracovní roztok selenu byl použit pro přípravu kalibrační řady roztoků.

Měření kalibrační závislosti stanovení selenu metodou elektrochemického generování hydridů probíhalo za předem nalezených optimálních hodnotách pracovních parametrů.

Po měření byla vynesena závislost signálu na koncentraci kalibračních roztoků.

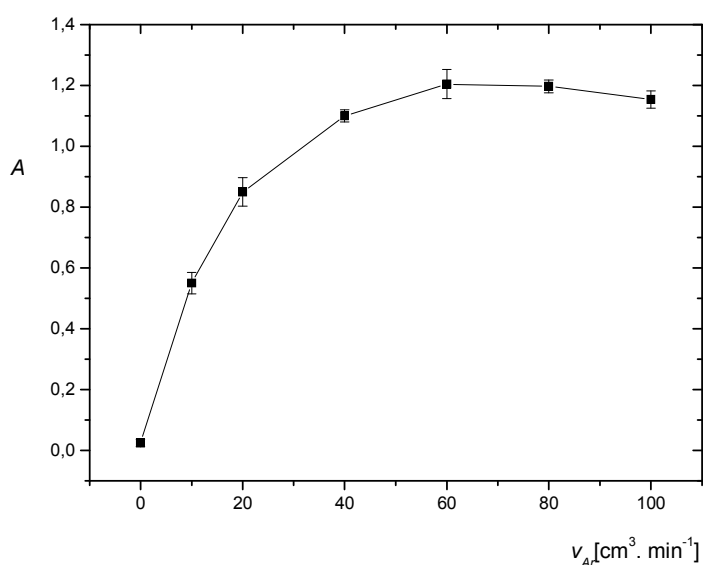
4. Výsledky a diskuse

4.1 Olověná drátková katoda

Olověná katoda ve formě drátku byla vložena do katodového prostoru ze spodní části elektrolytické cely, kde byla fixována k tělu cely, a byla umístěna tak, aby se nedotýkala stěn iontově výměnné membrány. Směs elektrolytu a nosného plynu proudila ze spodní části katodového prostoru směrem nahoru.

4.1.1 Závislost absorpance na průtokové rychlosti nosného plynu

Jako nosný plyn byl používán argon. Měření této závislosti bylo provedeno při generačním proudu 0,8 A, průtokové rychlosti elektrolytu $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, jako anolyt byl použit roztok H_2SO_4 o koncentraci $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a jako katolyt byl použit roztok HCl o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Byl zaznamenáván signál odpovídající roztoku selenu o koncentraci $60 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Získaná optimalizační závislost je znázorněna na obr. 4.1.



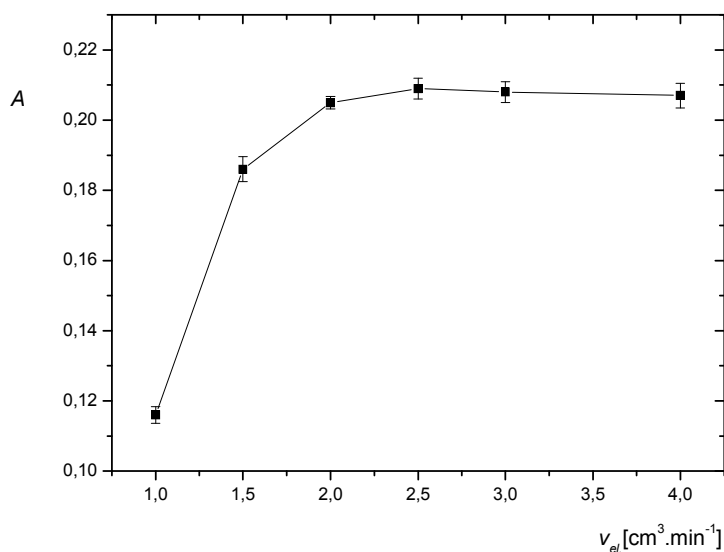
Obr. 4.1 Závislost absorpance na průtokové rychlosti nosného plynu

$I = 0,8 \text{ A}$, $v_{el} = 2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $c_a = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_k = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{Se} = 60 \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$.

Z obr. 4.1 je patrné, že při zvyšování hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu dochází ke vzrůstu signálu. Tento nárůst je zpočátku výrazný, ale postupně dochází k jeho zpomalování až při hodnotách průtokové rychlosti $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ dochází k dosažení maxima a signál dále se zvyšující se hodnotou průtokové rychlosti mírně klesá. Optimální průtoková rychlost nosného plynu byla proto za daných podmínek určena $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.1.2 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu

Jako nosný plyn byl použit argon. Měření této závislosti bylo provedeno při průtokové rychlosti nosného plynu $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, generačním proudem $0,8 \text{ A}$, jako anolyt byl použit roztok H_2SO_4 o koncentraci $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a jako katolyt byl použit roztok HCl o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Byl zaznamenáván signál odpovídající roztoku selenu o koncentraci $60 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Získaná optimalizační závislost je znázorněna na obr. 4.2



Obr. 4.2 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu

$$I = 0,8 \text{ A}, v_{Ar} = 70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, c_{Se} = 60 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$$

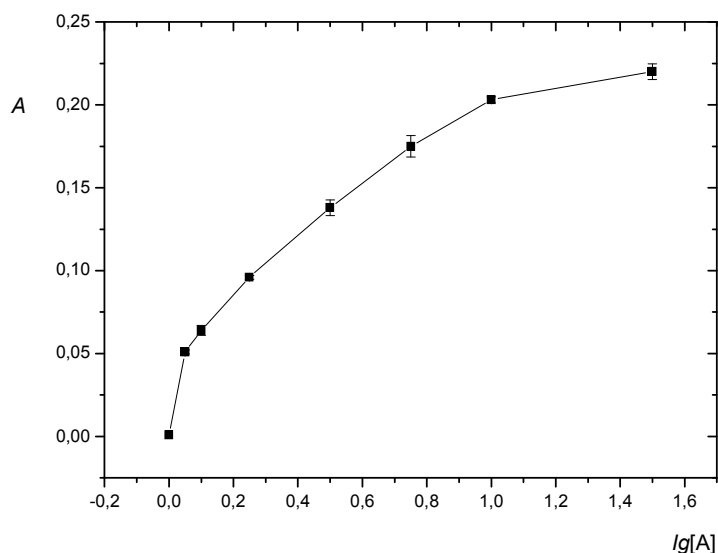
Při zvyšování průtokové rychlosti elektrolytu katodovým prostorem se ke katodě dostává větší látkové množství analytu a tudíž vzniká více hydridu, který se dostává do

atomizátoru a tím dochází ke zvyšování hodnoty absorpčního signálu. Optimální hodnotou průtokové rychlosti elektrolytu je 2 ml.min^{-1} .

4.1.3 Závislost absorbance na velikosti generačního proudu

Jako nosný plyn byl použit argon. Měření této závislosti bylo provedeno při průtokové rychlosti nosného plynu 70 ml.min^{-1} , průtokové rychlosti elektrolytu 2 ml.min^{-1} , jako anolyt byl použit roztok H_2SO_4 o koncentraci 2 mol.dm^{-3} a jako katolyt byl použit roztok HCl o koncentraci 1 mol.dm^{-3} . Byl zaznamenáván signál odpovídající roztoku selenu o koncentraci $60 \text{ } \mu\text{g.dm}^{-3}$.

Získaná optimalizační závislost je znázorněna na obr. 4.3



Obr. 4.3 Závislost absorbance na velikosti generačního proudu

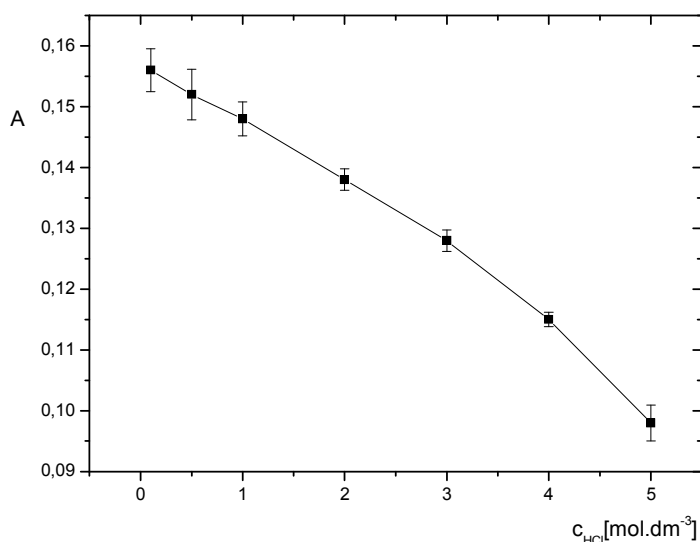
$$v_{el} = 2 \text{ ml.min}^{-1}, v_{Ar} = 70 \text{ ml.min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, c_{Se} = 60 \text{ } \mu\text{g.dm}^{-3}$$

Na obr. 4.3 lze pozorovat, že s rostoucím generačním proudem dochází ke zvyšování signálu a tím i ke zvyšování účinnosti generování. Čím větší generační proud je vkládám na elektrody, tím větší látkové množství selenu je redukováno za jednotku času. S rostoucí hodnotou procházejícího proudu tedy roste množství vznikajícího hydridu, což se projeví na velikosti signálu.

4.1.4 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu HCl

Jako nosný plyn byl použit argon. Měření této závislosti bylo provedeno při průtokové rychlosti nosného plynu $70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, průtokové rychlosti elektrolytu $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, proudu $0,8 \text{ A}$, jako anolyt byl použit roztok H_2SO_4 o koncentraci $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, bylo použito sedm dvojic roztoků elektrolytů. Každou dvojici tvořily dva stejně koncentrované katolyty, jeden bez přídavku selenu a druhý s přídavkem selenu (výsledná koncentrace selenu byla $60 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$).

Získaná závislost je znázorněna na obr. 4.4 .



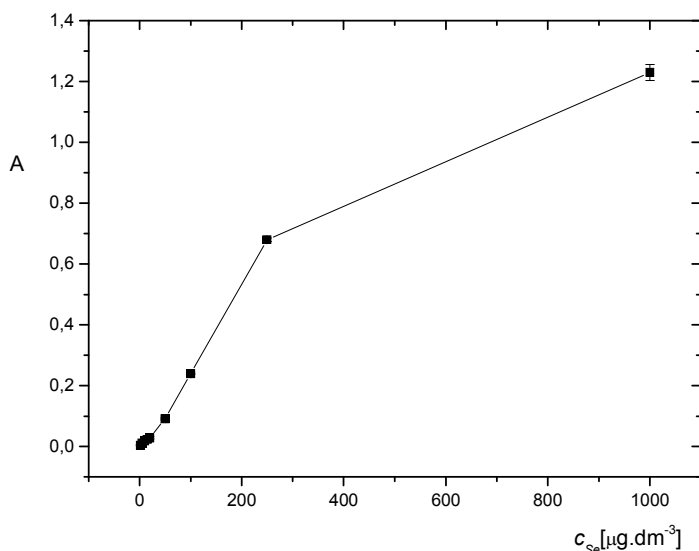
Obr. 4.4 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu HCl

$$I = 0,8 \text{ A}, v_{el} = 2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{Ar} = 70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Na obr. 4.4 je vidět, že s rostoucí koncentrací katolytu dochází k poklesu absorpčního signálu. V dalších experimentech byla používána hodnota koncentrace katolytu $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}$. Při této koncentraci, narozdíl od nižších, nedocházelo k výraznému zahřívání elektrolytu, čím by se snižovala životnost elektrolytické cely.

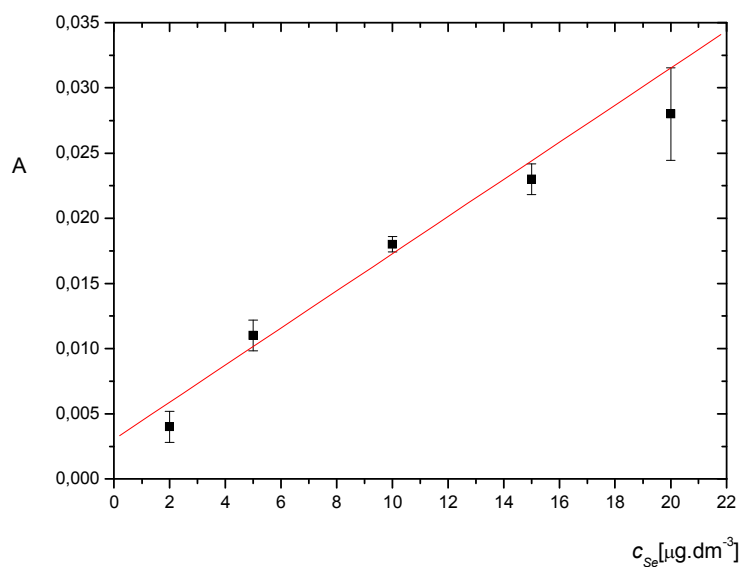
4.1.5 Kalibrační závislost

Při optimálních podmínkách byla proměřena kalibrační závislost pro stanovení Se v rozmezí koncentrací 2 – 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Tato závislost je znázorněna na obr. 4.5. Je z ní patrné, že kalibrační závislost je lineární pouze v oblasti nízkých koncentrací. Při vyšších koncentracích selenu dochází k zakřivení kalibrační závislosti.



Obr. 4.5 Kalibrační závislost Se v rozmezí koncentrace 2 – 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
 $I = 0,8 \text{ A}$, $v_{el} = 2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_k = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Na obr. 4.6 je znázorněna kalibrační závislost Se v rozmezí koncentrací 2 – 20 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, kdy je vidět, že tato závislost je lineární.



Obr. 4.6 Kalibrační závislost Se v rozmezí koncentrace 2 – 20 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)

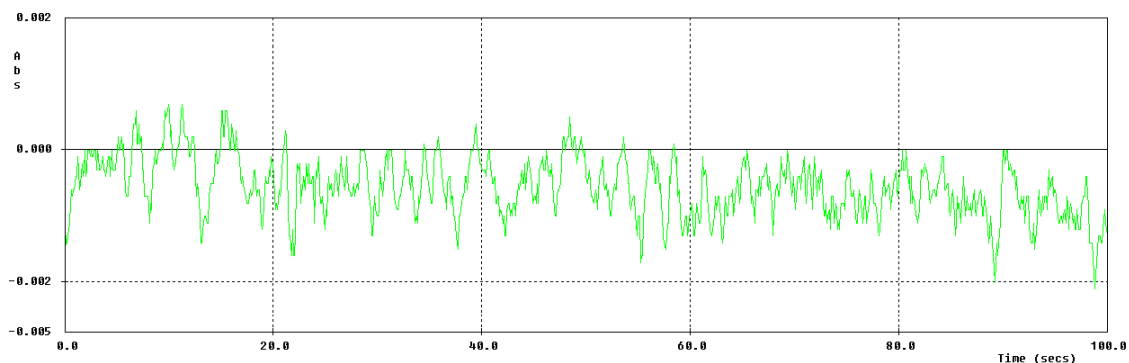
$$I = 0,8 \text{ A}, v_{el} = 2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{Ar} = 70 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Rovnice regrese: $y = 0,001529x, R = 0,9804$

4.1.6 Souhrn základních charakteristik

Na základě naměřených kalibračních závislostí pro stanovení Se a dalších měření byly určeny parametry charakterizující tubulární průtokovou celu, kdy jako katodový materiál byla použita olověná drátková katoda. Mezi tyto parametry patří: mez detekce, mez stanovitelnosti, citlivost stanovení, opakovatelnost, korelační koeficient a lineární dynamický rozsah.

Hodnoty pro určení meze detekce a stanovitelnosti byly odečteny z grafu základní linie pro čistý elektrolyt (HCl o koncentraci 1 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$), tedy bez přídavku selenu. Tento graf je na obr, 4.7. Z grafu základní linie bylo odečteno 10 hodnot a z těchto hodnot byla postupně vypočítána hodnota pro mez detekce a stanovitelnosti.



Obr.4.7 Základní linie čistého katolytu HCl o koncentraci 1 mol.dm^{-3} pro olověnou drátkovou katodu

$$I = 0,8 \text{ A}, v_{el} = 2 \text{ ml.min}^{-1}, v_{Ar} = 70 \text{ ml.min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Vypočítané meze detekce a stanovitelnosti včetně dalších charakteristik popisující stanovení selenu metodou elektrochemického generování hydridů s využitím tubulární elektrolytické průtokové cely jsou uvedeny v tab. 4.1.

Tab. 4.1 Charakteristika tubulární průtokové cely s olověnou drátkovou katodou

Veličina	Hodnota
Mez detekce ($\mu\text{g.dm}^{-3}$)	2,93
Mez stanovitelnosti ($\mu\text{g.dm}^{-3}$)	9,77
Citlivost $\cdot 10^3$ ($\text{dm}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$)	1,5
Opakovatelnost (%)	1,96
Korelační koeficient	0,9612
Lineární dy.rozsah ($\mu\text{g.dm}^{-3}$)	9,77 - 20

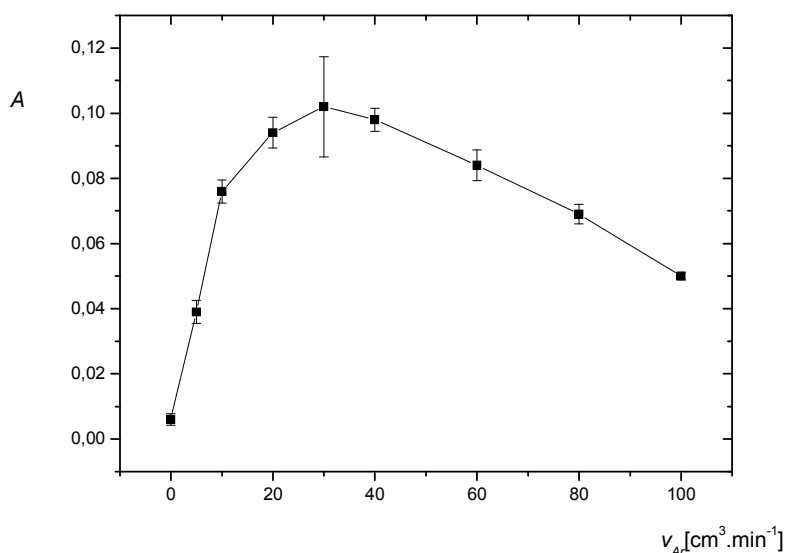
Opakovatelnost byla měřena pro koncentraci analytu $100 \mu\text{g.dm}^{-3}$.

4.2 Slitinová drátková katoda

Slitinová katoda tvořená ze 75 % Pb a 25 % Sn ve formě drátku byla podobně jako v případě olověné drátkové elektrody vložena do katodového prostoru ze spodní části elektrolytické cely, kde byla fixována k tělu cely, a byla umístěna tak, aby se nedotýkala stěn iontově výměnné membrány. Směs elektrolytu a nosného plynu proudila ze spodní části katodového prostoru směrem nahoru.

4.2.1 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

Jako nosný plyn byl používán argon. Měření této závislosti bylo provedeno při generačním proudu 0,8 A, průtokové rychlosti elektrolytu 2 ml.min⁻¹, jako analyt byl použit roztok H₂SO₄ o koncentraci 2 mol.dm⁻³ a jako katolyt byl použit roztok HCl o koncentraci 1 mol.dm⁻³. Byl zaznamenáván signál odpovídající roztoku selenu o koncentraci 60 µg.dm⁻³. Získaná optimalizační závislost je znázorněna na obr. 4.8.



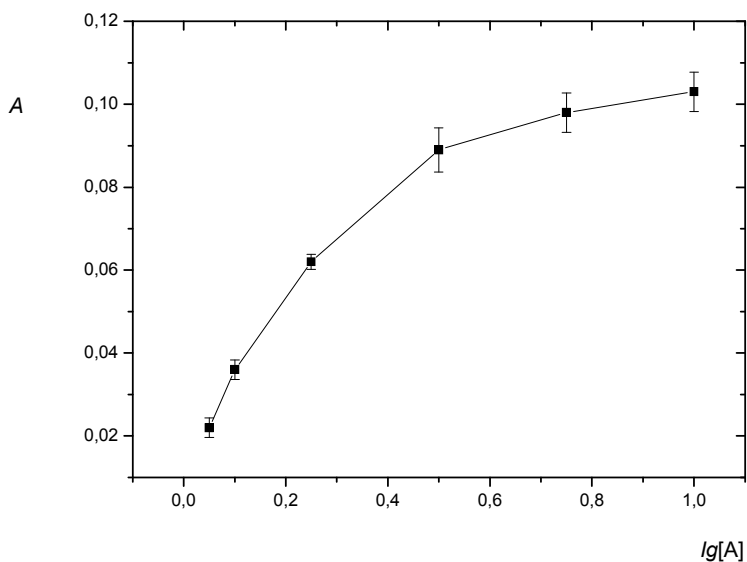
Obr. 4.8 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

$$I = 0,8 \text{ A}, v_{el} = 2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}, c_{Se} = 60 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$$

Při zvyšování průtokové rychlosti nosného plynu opět dochází ke vzrůstu signálu. Při určité průtokové rychlosti dosahuje absorpční signál maxima a dalším zvyšováním průtokové rychlosti dochází již k poklesu absorpčního signálu. Maximum absorpčního signálu odpovídá optimální průtokové rychlosti nosného plynu. Jeho hodnota je 30 ml.min^{-1} . Na rozdíl od předchozího katodového materiálu můžeme na této optimalizační závislosti pozorovat výrazné maximum, které leží při nižších hodnotách průtokových rychlostí.

4.2.2 Závislost absorbance na velikosti generačního proudu

Jako nosný plyn byl použit argon. Měření této závislosti bylo provedeno při průtokové rychlosti nosného plynu 30 ml.min^{-1} , průtokové rychlosti elektrolytu 2 ml.min^{-1} , jako anolyt byl použit roztok H_2SO_4 o koncentraci 2 mol.dm^{-3} a jako katolyt byl použit roztok HCl o koncentraci 1 mol.dm^{-3} . Byl zaznamenáván signál odpovídající roztoku selenu o koncentraci $60 \text{ } \mu\text{g.dm}^{-3}$. Získaná optimalizační závislost je znázorněna na obr. 4.9



Obr. 4.9 Závislost absorbance na velikosti generačního proudu

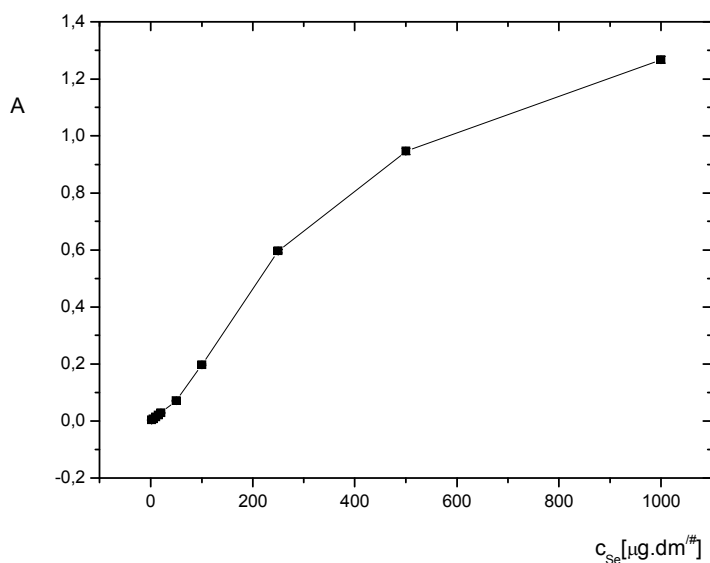
$$v_{el} = 2 \text{ ml.min}^{-1}, v_{Ar} = 30 \text{ ml.min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, c_{Se} = 60 \text{ } \mu\text{g.dm}^{-3}$$

Jako u olověné drátkové elektrody dochází i na této elektrodě s rostoucím proudem vkládaném na elektrodu ke zvyšování absorpčního signálu.

Další optimalizační experimenty (optimalizace průtokové rychlosti elektrolytu tubulární celou a koncentrace elektrolytu) byly pro tento typ katodového materiálu provedeny jen orientačně a nejsou zde uvedeny, protože obě dvě závislosti vykazovaly velmi podobný průběh. To je pochopitelné, protože se geometrie elektrody nezměnila. Změnilo se pouze její složení a to ještě jen částečně.

4.2.3 Kalibrační závislost

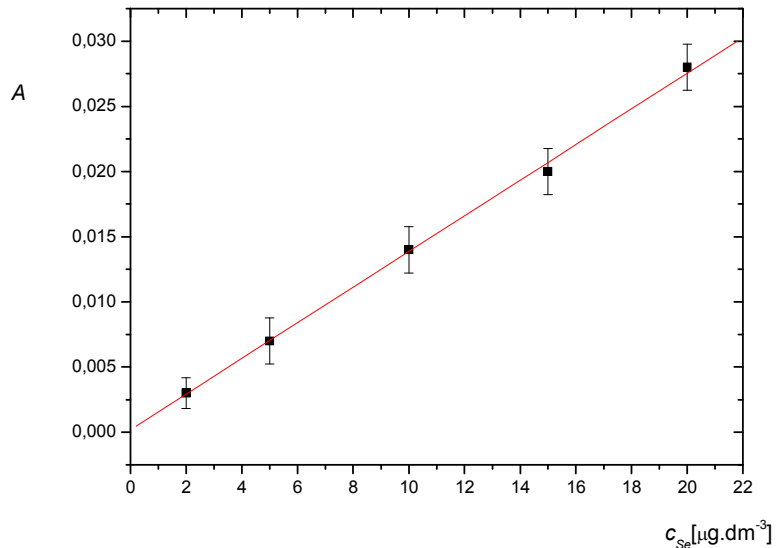
Při optimálních podmínkách byla proměřena kalibrační závislost pro stanovení Se v rozmezí koncentrací 2 – 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Na obr. 4.11 je vidět, že kalibrační závislost je opět lineární pouze v oblasti nízkých koncentrací. Při vyšších koncentracích selenu dochází k zakřivení závislosti.



Obr.4.11 Kalibrační závislost Se v rozmezí koncentrace 2 - 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$

$$I = 0,75 \text{ A}, v_{el} = 2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{Ar} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Na obr. 4.12 je znázorněna kalibrační závislost Se v nízkém rozmezí koncentrací $2 - 20 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, kdy je vidět, že tato závislost je lineární.



Obr. 4.12 Kalibrační závislost Se v rozmezí koncentrace $2 - 20 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$

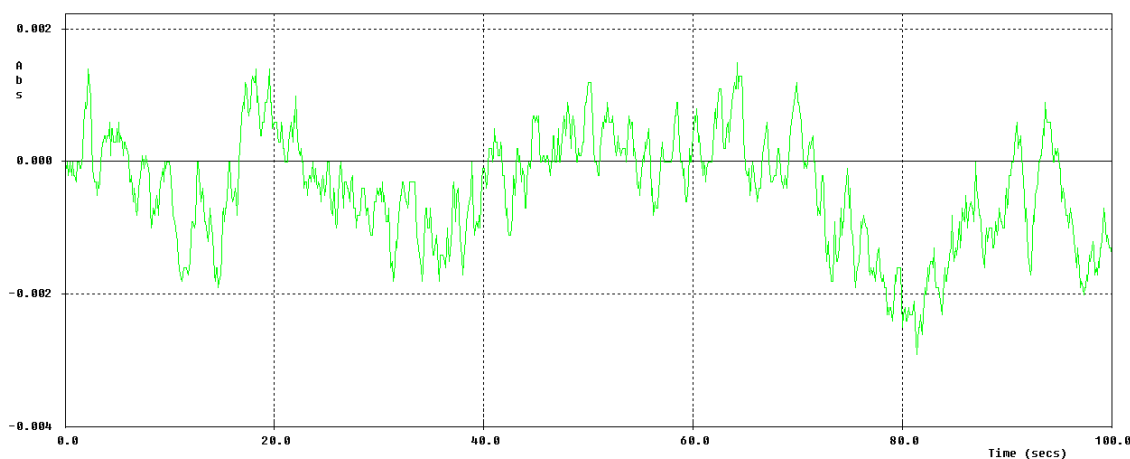
$I = 0,75 \text{ A}$, $v_{el} = 2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 30 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_k = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Rovnice regrese: $y = 0,001475x$, $R = 0,9993$

4.2.4 Souhrn základních charakteristik

Na základě naměřených kalibračních závislostí pro stanovení Se a dalších měření byly určeny parametry charakterizující tubulární průtokovou celu, kdy jako katodový materiál byla použita slitina olova a cínu (75 % Pb a 25 % Sn).

Hodnoty pro určení meze detekce a stanovitelnosti byly odečteny z grafu základní linie pro čistý elektrolyt (HCl o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$). Tento graf je na obr. 4.13. Z grafu základní linie bylo odečteno 10 hodnot a z těchto hodnot byla postupně vypočítána hodnota pro mez detekce a stanovitelnosti.



Obr. 4.13 Základní linie čistého katolytu HCl o koncentraci 1 mol.dm^{-3} pro slitinovou drátkovou katodu

$$I = 0,75 \text{ A}, v_{el} = 2 \text{ ml.min}^{-1}, v_{Ar} = 30 \text{ ml.min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Vypočítané meze detekce a stanovitelnosti včetně dalších charakteristik popisující stanovení selenu metodou elektrochemického generování hydridů s využitím tubulární elektrolytické průtokové cely jsou uvedeny v tab. 4.2.

Tab. 4.2 Charakteristika tubulární průtokové cely se slitinovou elektrodou

Veličina	Cela se slitinovou drátkovou katodou
Mez detekce ($\mu\text{g.dm}^{-3}$)	1,93
Mez stanovitelnosti ($\mu\text{g.dm}^{-3}$)	6,43
Citlivost $\cdot 10^3$ ($\text{dm}^3 \cdot \mu\text{g}^{-1}$)	1,5
Opakovatelnost (%)	0,96
Korelační koeficient (R^2)	0,9986
Lineární dy.rozsah ($\mu\text{g.dm}^{-3}$)	6,43 - 20

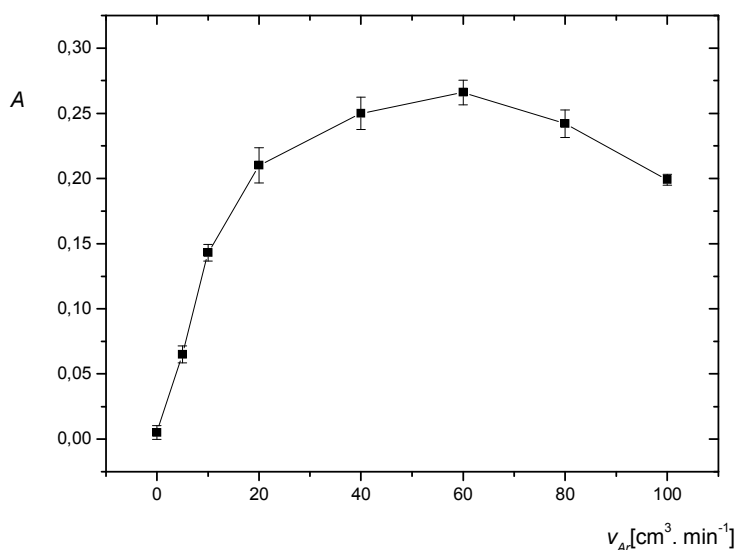
Opakovatelnost byla měřena pro koncentraci analytu $100 \mu\text{g.dm}^{-3}$.

4.3 Katoda z granulovaného olova

Katoda ve formě granulovaného olova byla nahuštěna do celého katodového prostoru elektrolytické cely z horní části. Olověné granule byly nahuštěny tak, aby byly ve spodní části v přímém kontaktu s kontaktním drátkem z čistého olova. Tento kontaktní drátek procházel plastovou spojkou ve spodní části katodového prostoru. Směs elektrolytu a nosného plynu proudila opět ze spodní části katodového prostoru směrem nahoru, aby mohly být výsledky porovnatelné s předchozími.

4.3.1 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

Jako nosný plyn byl používán argon. Měření této závislosti bylo provedeno při generačním proudu 0,5 A, průtokové rychlosti elektrolytu $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, jako anolyt byl použit roztok H_2SO_4 o koncentraci $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ a jako katolyt byl použit roztok HCl o koncentraci $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Byl zaznamenáván signál odpovídající roztoku selenu o koncentraci $60 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$. Získaná optimalizační závislost je znázorněna na obr. 4.14.

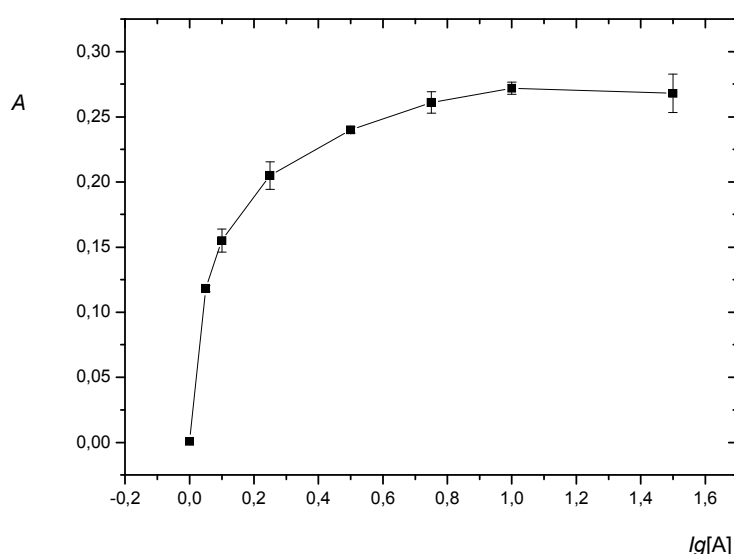


Obr. 4.14 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu
 $I = 0,5 \text{ A}$, $v_{el} = 2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $c_a = 2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_k = 1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_{Se} = 60 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$

Jako v předešlých případech dochází se zvyšující se rychlostí průtoku nosného plynu ke zvyšování absorpčního signálu. Optimální průtoková rychlost odpovídá maximální hodnotě a to je v tomto případě $60 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$.

4.3.2 Závislost absorbance na velikosti generačního proudu

Jako nosný plyn byl použit argon. Měření této závislosti bylo provedeno při průtokové rychlosti nosného plynu $60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, průtokové rychlosti elektrolytu $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, jako anolyt byl použit roztok H_2SO_4 o koncentraci $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a jako katolyt byl použit roztok HCl o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Byl zaznamenáván signál odpovídající roztoku selenu o koncentraci $60 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$. Získaná optimalizační závislost je znázorněna na obr. 4.15



Obr. 4.15 závislost absorbance na velikosti generačního proudu

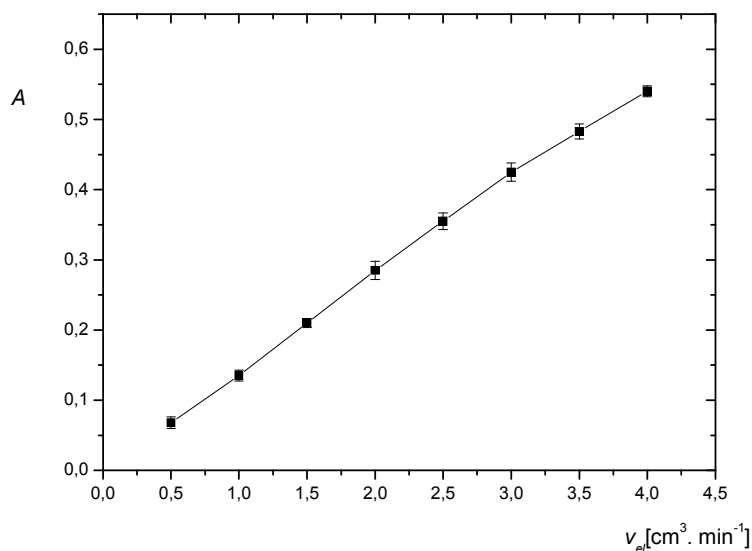
$$v_{el} = 2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{Ar} = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, c_{Se} = 60 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$$

Na obr. 4.15 lze opět pozorovat, že s rostoucím generačním proudem dochází ke zvyšování signálu. Optimální hodnota generačního proudu je 0,75 A.

4.3.3 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu

Jako nosný plyn byl použit argon. Měření této závislosti bylo provedeno při průtokové rychlosti nosného plynu $60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, generačním proudem 0,75 A, jako anolyt byl použit roztok H_2SO_4 o koncentraci $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a jako katolyt byl použit roztok HCl

o koncentraci 1 mol.dm^{-3} . Byl zaznamenáván signál odpovídající roztoku selenu o koncentraci $60 \text{ }\mu\text{g.dm}^{-3}$. Získaná optimalizační závislost je znázorněna na obr. 4.16.



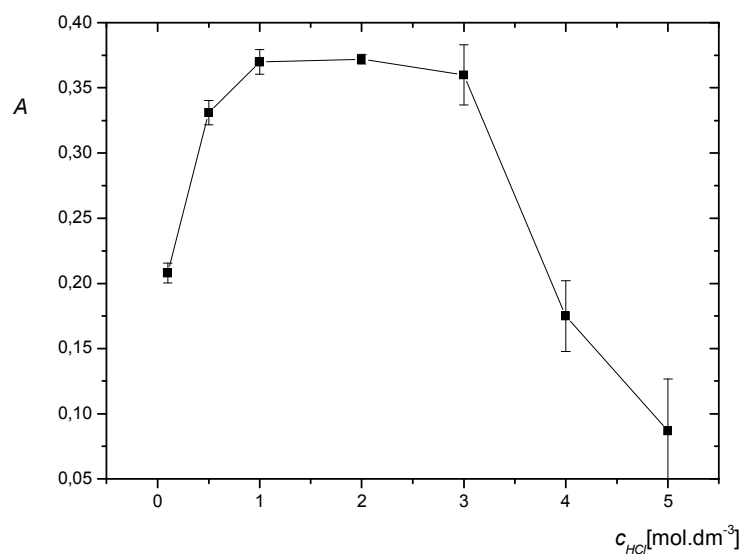
Obr. 4.16 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu

$$I = 0,75 \text{ A}, v_{Ar} = 60 \text{ ml.min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, c_{Se} = 60 \text{ }\mu\text{g.dm}^{-3}$$

Optimální hodnota průtokové rychlosti elektrolytu v případě použití granulovaného olova jako katody je $2,5 \text{ ml.min}^{-1}$. Podobně jako u předchozích elektrodoových materiálů i zde se jedná o závislost rostoucí.

4.3.4 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu HCl

Jako nosný plyn byl použit argon. Měření této závislosti bylo provedeno při průtokové rychlosti nosného plynu 60 ml.min^{-1} , průtokové rychlosti elektrolytu $2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, proudu $0,75 \text{ A}$, jako anolyt byl použit roztok H_2SO_4 o koncentraci 2 mol.dm^{-3} , bylo použito sedm dvojic roztoků elektrolytů. Každou dvojici tvořily dva stejně koncentrované katolyty, jeden bez přídavku selenu a druhý s přídavkem selenu (výsledná koncentrace selenu byla $60 \text{ }\mu\text{g.dm}^{-3}$). Získaná závislost je znázorněna na obr. 4.17.

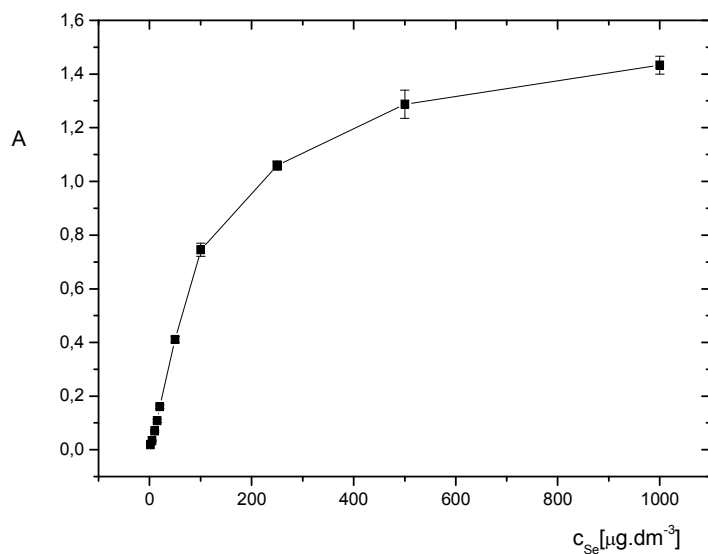


Obr. 4.17 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu HCl

$$I = 0,75 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, v_{Ar} = 60 \text{ ml.min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

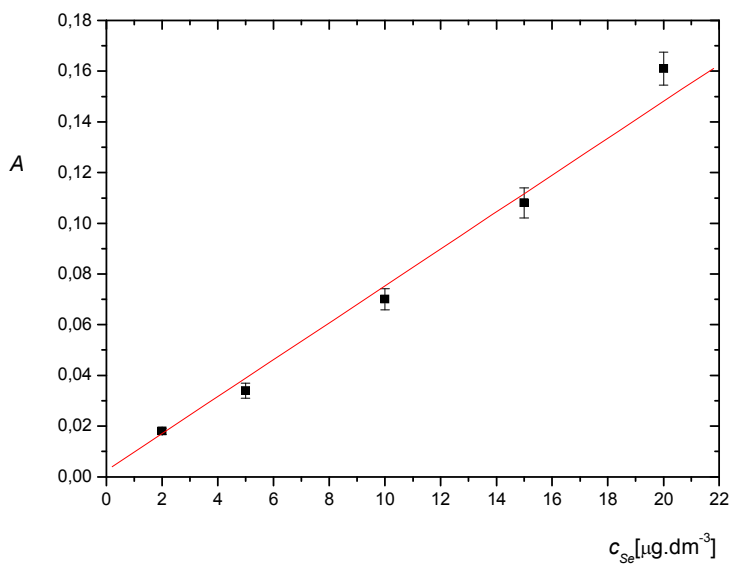
4.3.5 Kalibrační závislost

Při optimálních podmínkách byla opět proměřena kalibrační závislost pro stanovení Se v rozmezí koncentrací 2 – 1000 $\mu g.dm^{-3}$. Tato závislost je znázorněna na obr. 4.20 Je z ní patrné, že kalibrační závislost je lineární opět pouze v oblasti nízkých koncentrací. Při vyšších koncentracích selenu dochází k zakřivení kalibrační závislosti.



Obr. 4.20 Kalibrační závislost Se v rozmezí koncentrace 2 - 1000 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
 $I = 0,75 \text{ A}$, $v_{el} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_k = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Na obr. 4.12 je znázorněna kalibrační závislost Se v nízkém rozmezí koncentrací 2 – 20 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$, kdy je vidět, že tato závislost je lineární.

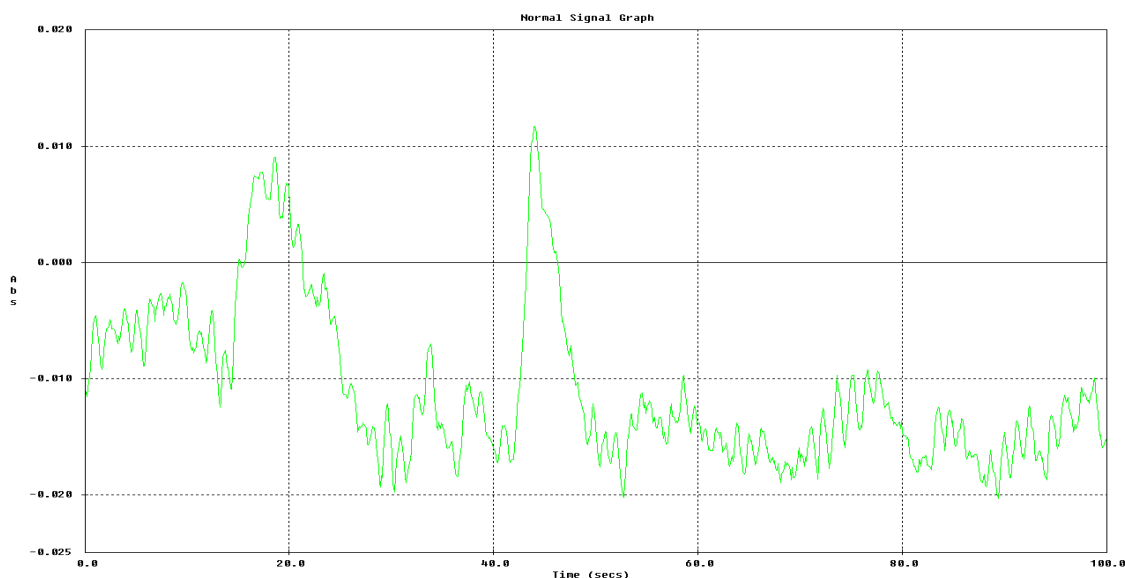


Obr. 4.21 Kalibrační závislost Se v rozmezí koncentrace 2 – 20 $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$
 $I = 0,75 \text{ A}$, $v_{el} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_k = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$

Rovnice regrese: $y = 0,007613x$ $R = 0,9955$

4.3.6 Souhrn základních charakteristik

Na základě naměřených kalibračních závislostí pro stanovení Se a dalších měření byly určeny parametry charakterizující tubulární průtokovou celu, kdy jako katodový materiál bylo použito granulované olovo. Hodnoty pro určení meze detekce a stanovitelnosti byly odečteny z grafu základní linie pro čistý elektrolyt (HCl o koncentraci 1 mol.dm^{-3}). Tento graf je na obr. 4.22. Z grafu základní linie bylo odečteno 10 hodnot a z těchto hodnot byla postupně vypočítána hodnota pro mez detekce a stanovitelnosti.



Obr.4.22 Základní linie čistého katolytu HCl o koncentraci 1 mol.dm^{-3} pro elektrodu tvořenou olověnými pilinami

$$I = 0,75 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, v_{Ar} = 60 \text{ ml.min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Vypočítané meze detekce a stanovitelnosti včetně dalších charakteristik popisující stanovení selenu metodou elektrochemického generování hydridů s využitím tubulární elektrolytické průtokové cely jsou uvedeny v tab. 4.3.

Tab. 4.3 Charakteristika tubulární průtokové cely s elektrodou z granulovaného olova

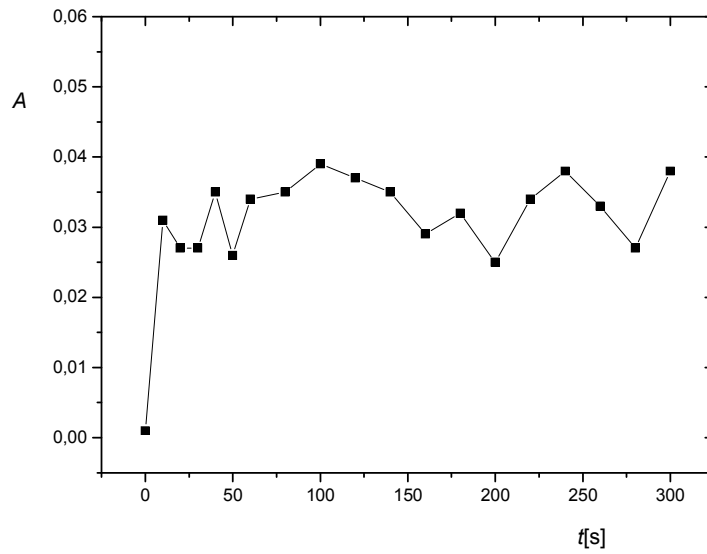
Veličina	Hodnota
Mez detekce ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	0,42
Mez stanovitelnosti ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	1,41
Citlivost $\cdot 10^3$ ($\text{dm}^3\cdot\mu\text{g}^{-1}$)	7,6
Opakovatelnost (%)	1,24
Korelační koeficient	0,9910
Lineární dy.rozsah ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	1,41 - 20

Opakovatelnost byla měřena pro koncentraci analytu $100 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

4.3.7 Stabilita signálu

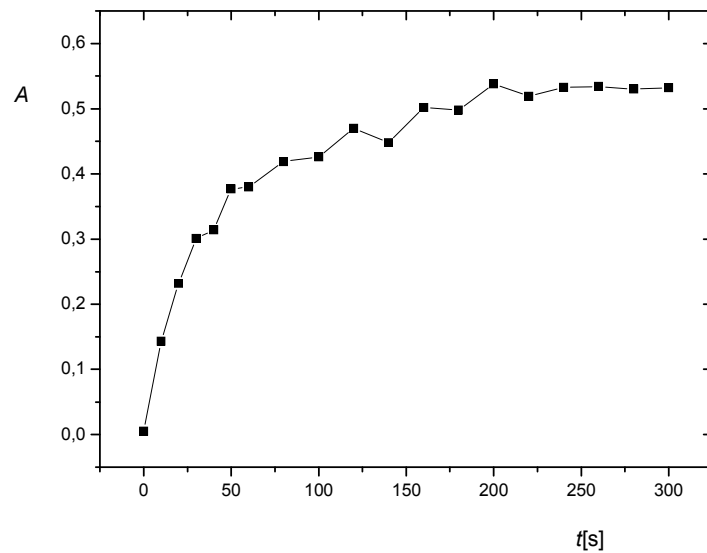
U tubulární elektrolytické cely s katodou ve formě olověných granulí byla ještě proměřena časová závislost absorpčního signálu pro dvě koncentrační úrovně analytu ($5 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ a $60 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$). Měření obou závislostí bylo provedeno při průtokové rychlosti nosného plynu $60 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, průtokové rychlosti elektrolytu $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a generačním proudem $0,75 \text{ A}$, jako anolyt byl použit roztok H_2SO_4 o koncentraci $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a jako katolyt byl použit roztok HCl o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. V časovém intervalu 300s byla opakovaně odečítána hodnota absorpčního signálu. Získané závislosti jsou znázorněny na obr. 4.23 a 4.24.

Jak je vidět na obr. 4.23, pro nízkou hodnotu koncentrace dochází k velmi rychlému ustálení signálu – přibližně za dobu 10s . V tomto případě je absorpční signál blízký signálu čistého katolytu a náhodné změny jsou způsobné náhodnými vlivy. Naopak na obr. 4.24. je vidět postupný nárůst hodnoty signálu. Signál lze považovat za stabilní až po téměř třech minutách. Tato závislost byla několikrát opakována a pro danou koncentrační hodnotu analytu měla vždy daný průběh. Je tedy nutné, zejména při měření kalibračních závislosti odečítat signál vždy ve stejném, předem zvoleném, časovém intervalu.



Obr. 4.23 Stabilita signálu Se o koncentraci $5 \mu\text{g.dm}^{-3}$

$I = 0,75 \text{ A}$, $v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$,
 $c_{Se} = 5 \mu\text{g.dm}^{-3}$



Obr. 4.24 Stabilita signálu pro Se o koncentraci $60 \mu\text{g.dm}^{-3}$

$I = 0,75 \text{ A}$, $v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$,
 $c_{Se} = 60 \mu\text{g.dm}^{-3}$

4.4 Porovnání charakteristik katodových materiálů

V tabulce 4.4 jsou porovnány optimální hodnoty experimentálních parametrů tubulární průtokové cely s různými typy katodového materiálu.

Tab. 4.4 Základní parametry charakterizující tubulární průtokovou celu s různými druhy katodového materiálu

Veličina	Pb drátek	Drátek Pb/Sn	Pb granule
Maximální generační proud (A)	0,80	0,75	0,75
Průtoková rychlost nosného plynu ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	70	30	60
Průtoková rychlost elektrolytu ($\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$)	2	2	2,5
Koncentrace katolytu ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	1	1	1

Porovnáním optimálních hodnot pracovních parametrů zjistíme, že optimální podmínky pro elektrochemické generování těžkých sloučenin u tubulární průtokové cely jsou pro všechny testované katodové materiály téměř totožné, až na hodnotu průtokové rychlosti nosného plynu u slitinové katody, která je podstatně nižší. Na základě provedených experimentů bylo zjištěno, že se stoupající průtokovou rychlostí nosného plynu klesá doba potřebná k vzestupu nebo poklesu signálu na požadovanou hodnotu. Vyšší průtoková rychlost nosného plynu je obzvláště výhodná v případě použití granulovaného olova jako katodového materiálu. Při nízkých hodnotách průtokové rychlosti nosného plynu docházelo k pozvolnému poklesu signálu, což lze vysvětlit tím, že elektrolyt s analytem vstupuje do velkého množství dutin tvořených v prostorách mezi jednotlivými granulami. Při použití vyšších hodnot průtokové rychlosti nosného plynu se vymývání analytu z těchto dutin urychlilo.

V tabulce 4.5 jsou porovnány základní charakteristiky tubulární průtokové cely s různými druhy katodového materiálu. Porovnávanými charakteristikami jsou: meze detekce, meze stanovitelnosti, citlivost stanovení (směrnice kalibračních závislostí pro lineární oblasti), opakovatelnost, korelační koeficient vztahující se k lineární závislosti a lineární dynamický rozsah.

Tab. 4.5 Základní parametry charakterizující tubulární průtokovou celu s různými druhy katodového materiálu

Veličina	Pb drátek	Drátek Pb/Sn	Pb granule
Mez detekce ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	2,93	1,93	0,42
Mez stanovitelnosti ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	9,77	6,43	1,41
Citlivost $\cdot 10^3$ ($\text{dm}^3\cdot\mu\text{g}^{-1}$)	1,5	1,5	7,6
Opakovatelnost (%)	1,96	0,96	1,24
Korelační koeficient	0,9612	0,9986	0,9910
Lineární dyn.rozsah ($\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$)	9,77 - 20	6,43 - 20	1,41 - 20

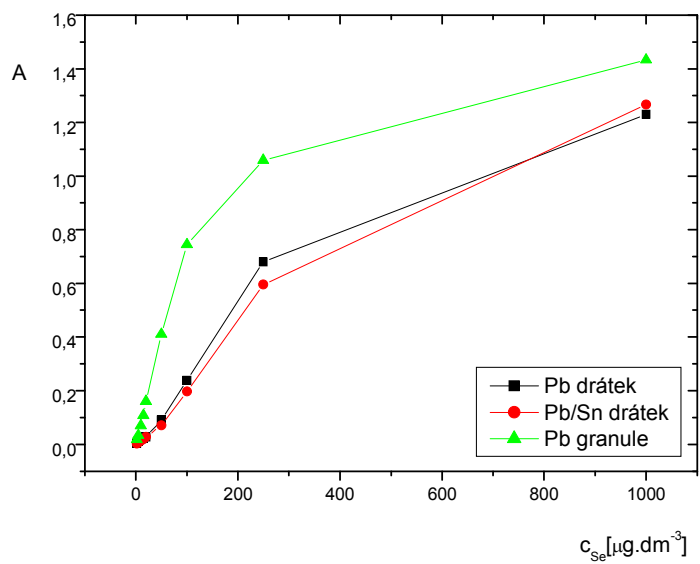
Porovnáním parametrů charakterizující danou tubulární průtokovou celu zjistíme, že tyto parametry jsou rozdílné u každého použitého katodového materiálu. Z provedených experimentů vyplývá, že z daných zkoumaných katodových materiálů je vhodné použít olovo ve formě granulí. S využitím tohoto katodového materiálu lze pomocí nově zkonstruované tubulární elektrolytické cely dosáhnout velmi nízkých mezí detekce a stanovitelnosti v metodě elektrochemického generování hydridů (konkrétně hydridu selenu). V porovnání s ostatními zkoumanými katodovými materiály jsou tyto meze detekce a stanovitelnosti výrazně nižší. Porovnáme-li citlivosti elektrochemického stanovení selenu s různými katodovými materiály, nejvyšší hodnotu nalezneme pro granulované olovo.

Z výše uvedených porovnání plyne významnost použití granulovaného olova jako katodového materiálu pro elektrochemické stanovení hydridotvorných prvků.

Na obrázku 4.25 je znázorněno porovnání kalibračních závislostí tubulární průtokové cely s různými typy katodového materiálu.

Na tomto obrázku vidíme, že kalibrační závislost tubulární průtokové cely, kdy katodovým materiálem je granulované olovo, má strmější průběh závislosti, a proto má vyšší citlivost stanovení v porovnání s jinými katodovými materiály.

Významnou předností katody tvořené granulovaným olovem je, že její povrch je podstatně větší v porovnání s drátkovými elektrodami. Důsledkem toho je výrazně větší plocha, kde může probíhat elektrodová reakce.



Obr. 4.24: Porovnání kalibračních závislostí pro různé katodové materiály

5. Závěr

Hlavním cílem této bakalářské práce bylo zjistit základních charakteristiky elektrochemického generování těžkých sloučenin pomocí tubulární elektrolytické cely při použití různých katodových materiálů.

Nejprve bylo jako katodový materiál použito olovo ve formě drátku. Byla provedena řada optimalizací pro zjištění optimálních hodnot pracovních parametrů pro elektrochemické generování těžkých sloučenin. Po zjištění optimálních podmínek byly proměřeny základní parametry, které charakterizují danou celu.

Dalším katodovým materiálem byla slitina olova a cínu (v procentuálním zastoupení 75 % Pb a 25 % Sn) opět ve formě drátku. Byly opět provedeny optimalizace stejných parametrů jako u olovené drátkové katody. Po zjištění všech charakteristik bylo zjištěno, že stanovení selenu pomocí této katody má nižší citlivost než v případě olovené drátkové katody.

Na závěr bylo jako katodový materiál použito olovo ve formě granulí. Po proměření všech optimalizačních závislostí a základních parametrů, bylo zjištěno, že stanovení selenu metodou elektrochemického generování hydridu s využitím tubulární elektrolytické cely s tímto katodovým materiálem má podstatně nižší hodnoty meze detekce a stanovitelnosti (v porovnání s jinými katodovými materiály) a je tak možné analyzovat látky o nižších koncentracích než pomocí olovené drátkové katody nebo slitinové katody. Díky tomu, že granulované olovo bylo nahuštěno v katodovém prostoru a vyplňovalo téměř celý tento prostor, měla tato katoda výrazně větší plochu, kde mohla probíhat elektrodová reakce. Díky tomu se na této katodě generovalo velké množství hydridu selenu, který poté poskytl vysoký absorpční signál.

Po dokončení této práce byla účinnost elektrochemického generování selenovodíku u této tubulární elektrolytické cely zjištěna pomocí experimentů s radioaktivním selenem (^{75}Se). U této nově zkonstruované cely, kdy bylo jako katodový materiál použito granulované olovo, byla zjištěna účinnost elektrochemického generování 93,11%. Vzhledem k tomu, že toto měření selenu pomocí radioaktivního ^{75}Se bylo poměrně rozsáhlé, není tato metoda zanesena do této bakalářské práce.

Literatura

- 1 Marsh J.: *New Edinburgh Phil. J.* 21, 229 (1836).
- 2 Welz B., Sperling M.: *Atomic Absorption Spectrometry*, Third Edition, Wiley, Weinheim 1999.
- 3 Brindle I. D.: *Anal Bioanal Chem* 388, 735 (2007).
- 4 Dědina J., Tsalev D.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley and Sons, Chichester 1995
- 5 Thompson K. C., Reynolds G. D.: *Analyst* 96, 771 (1971).
- 6 D'Ulivo A., Chen Y. W.: *J. Anal. At. Spectrom.* 4, 319 (1989).
- 7 Pohl P., Prusisz B.: *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 753 (2007).
- 8 Matoušek T.: *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 763 (2007).
- 9 Ma H., Fan X., Zhou H., Xu S.: *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 33 (2003).
- 10 Tsalev D. L.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 147 (1999).
- 11 Wang X. O., Zhuang Z. X., Yang P. Y., Huang B. L.: *Microchem. J.* 51, 88 (1995).
- 12 Brockmann L., Nonn C., Golloch A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 397 (1993).
- 13 Lin Y. H., Wang X. R., Yuan D. X., Yang P. Y., Huang B. L., Zhuang Z. X.: *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 287 (1992).
- 14 Schaumlöffel D., Neidhart B.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 866 (1996).
- 15 Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 103 (2000).
- 16 Ding W. W., Sturgeon R. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 225 (1996).
- 17 Ding W. W., Sturgeon R. E.: *Spectrochim. Acta, Part B* 51, 1325 (1996).
- 18 Denkhaus E., Golloch A., Kampen T. U., Nierfeld M., Telgheder U.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 361, 733 (1998).
- 19 Rigin V. I.: *Zh. Anal. Khim.* 33, 1966 (1978).

- 20 Liang J., Wang Q., Huang B.: *Anal. Bioanal. Chem.* *381*, 366 (2005).
- 21 Zhang W., Yang X.: *Anal. Chim. Acta* *611*, 127 (2008).
- 22 Hueber D. M., Winefordner J. D.: *Anal. Chim. Acta* *316*, 129 (1995).
- 23 Schickling C., Yang J. F., Broekaert J. A. C.: *J. Anal. At. Spectrom.* *11*, 739 (1996).
- 24 Beinrohr E., Jurica L., Manová A., Schermer: *XIV. Seminar atomové spektrochemie, Vysoké Tatry, Podbanské, 1988*, Proceedings of XIVth Seminar on Atomic Spectrochemistry, High Tatras, Podbanské, 1988, (p. 264.)
- 25 Machado L. F., Jacintho A. O., Menegario A. A., Zagatto E. A., Gine M. F.: *J. Anal. At. Spectrom.* *13*, 1343 (1998).
- 26 Bings N. H., Stefánka Z., Mallada S. R.: *Anal. Chim. Acta* *479*, 203 (2003).
- 27 Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* *17*, 727 (2002).
- 28 Rigin V. I., Verkhoturov G. N.: *Zh. Anal. Khim.* *10*, 1965 (1977).
- 29 Rigin V. I.: *Zh. Anal. Khim.* *34*, 1569 (1979).
- 30 Arbab-Zavar M.H., Hashemi M.: *Talanta* *52*, 1007 (2000).
- 31 Arbab-Zavar M. H., Rounaghu H. H., Chamsaz M., Masrournia M.: *Anal. Sci.* *19*, 743 (2003).
- 32 Arbab-Zavar M. H., Rounaghi G. H., Chamsaz M., Masrournia M.: *Chem. Anal. (Warsaw)* *50*, 517 (2005).
- 33 Pyell U., Dworschak A., Nitschke F., Neidhart B.: *Fresenius J. Anal. Chem.* *363*, 495 (1999).
- 34 Šíma J., Rychlovský P.: *Chem. Listy* *92*, 676 (1998).
- 35 Šíma J., Rychlovský P., Dědina J.: *Spectrochim. Acta, Part B* *59*, 125 (2004).
- 36 Šíma J., Rychlovský P.: *Spectrochim. Acta, Part B* *58*, 919 (2003).
- 37 Junková G., Šíma J., Rychlovský P.: *Chem. Papers* *57*, 192 (2003).

- 38 Červený V., Rychlovský P., Netolická J., Šíma J.: *Spectrochim. Acta, Part B* 62, 317 (2007).
- 39 Zhang W., Gan W., Lin X.: *Anal. Chim. Acta* 539, 335 (2005).
- 40 Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Chem. Listy* 102, 200 (2008).
- 41 Bolea E., Laborda F., Castillo J. R., Sturgeon R. E.: *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 505 (2004).
- 42 Schermer S., Jurica L., Paumard J., Beinrohr E., Matysik F.-M., Broekaert J. A. C.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 371, 740 (2001).
- 43 Ozmena B., Matysika F.-M., Bings N. H., Broekaert J. A. C.: *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 941 (2004).
- 44 Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: 10th Rio Symposium on atomic spectrometry, Salvador, Bahia, Brazil 7.-12. Sept. 2008, in Book of Abstracts New designs of high efficiency flow-through electrolytic cells for electrochemical HG – AAS, (poster č.).
- 45 Ding W. W., Sturgeon R. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 421 (1996).
- 46 Guo X., Li S., Huang B.: *Can. J. Anal. Sci. Spectros.* 49, 327 (2004).
- 47 Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Electrochemical stripping analysis*, Ellis Horwood, Chichester, 1977.
- 48 Arbab-Zavar M. H., Chamsaz M., Youssefi A., Aliakbari M.: *Anal. Chim. Acta* 546, 126 (2005).
- 49 Arbab-Zavar M. H., Chamsaz M., Youssefi A., Aliakbari M.: *Anal. Chim. Acta* 576, 215 (2006).
- 50 Denkhaus E., Beck F., Bueschler P., Gerhard R., Golloch A.: *Fresenius J. Anal. Chem.* 370, 735 (2001).