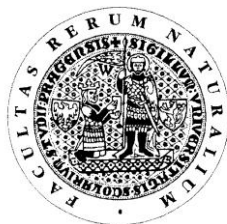


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

---

Studijní program: Chemie  
Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Andrea Kobrlová

MOŽNOSTI ELEKTROCHEMICKÉHO GENEROVÁNÍ TĚKAVÉ FORMY  
ZINKU

Possibilities of electrochemical generation of volatile compound  
of zinc

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jakub Hraníček

Praha 2011

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

## Prohlášení

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

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

V Praze dne 17. srpna 2011.

## Poděkování

Ráda bych poděkovala vedoucímu této práce RNDr. Jakobovi Hraníčkoví za odbornou pomoc, vstřícnost, rady, připomínky a trpělivost. Také chci poděkovat své rodině za psychickou podporu při psaní této práce a za celkovou podporu během studia.

## Abstrakt

Tato práce je zaměřena na možnosti elektrochemického generování těkavé formy zinku. Pro experimenty byla použita tenkovrstvá průtoková cela. Systém byl zapojen v kontinuálním průtokovém režimu. V rámci této práce byla provedena optimalizace podmínek pro stanovení zinku. Optimalizovanými parametry byly velikost generačního proudu, průtoková rychlost elektrolytů a průtoková rychlost nosného plynu. Za zjištěných optimálních podmínek bylo provedeno kalibrační stanovení zinku metodou elektrochemického generování těkavých sloučenin a zjištěné charakteristiky tohoto stanovení byly porovnány s chemickým generováním. Získaná mez detekce pro elektrochemické stanovení činila  $2,65 \text{ mg dm}^{-3}$ .

## Klíčová slova

Atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování těkavých sloučenin, elektrolytická průtoková cela, křemenný atomizátor, zinek

## Abstract

The aim of this work is to investigate the possibilities of electrochemical generation of volatile form of zinc. For the experiments a flow-through electrolytic cell was used. The system worked in continuous flow mode. At the first part of this work relevant working parameters, such as the generation current, the flow rate of the electrolytes and the carrier gas flow rate, were optimized. Under the optimal working parameters, the calibration and other characteristics of zinc determination by electrochemical generation were performed. Basic characteristics obtained for electrochemical generation were compared with chemical generation. The limit of detection for zinc determination by electrochemical generation was  $2.65 \text{ mg dm}^{-3}$ .

## Keywords

Atomic absorption spectrometry, electrochemical generation of volatile compounds, electrolytic flow-through cell, quartz tube atomizer, zinc

# Obsah

<b>Seznam zkratk</b> .....	<b>- 7 -</b>
<b>1 Úvod</b> .....	<b>- 9 -</b>
1.1 Cíle bakalářské práce.....	- 9 -
<b>2 Teoretická část</b> .....	<b>- 10 -</b>
2.1 Generování těkavých sloučenin.....	- 10 -
2.2 Reakční mechanismus elektrochemického generování.....	- 11 -
2.3 Experimentální uspořádání.....	- 12 -
2.4 Elektrolytická cela.....	- 13 -
2.4.1 Tenkovrstvá elektrolytická cela.....	- 14 -
2.4.2 Tubulární elektrolytická cela.....	- 14 -
2.4.3 Elektrolytická cela bez iontově výměnné membrány.....	- 14 -
2.5 Generační elektrody.....	- 15 -
2.6 Zinek.....	- 16 -
2.6.1 Současné možnosti stanovení zinku.....	- 16 -
2.7 Statistické zpracování.....	- 17 -
2.7.1 Kalibrace.....	- 17 -
2.7.2 Mez detekce, mez stanovitelnosti.....	- 18 -
2.7.3 Opakovatelnost.....	- 19 -
2.7.4 Citlivost.....	- 20 -
<b>3 Experimentální část</b> .....	<b>- 21 -</b>
3.1 Použité přístroje a zařízení.....	- 21 -
3.2 Použité chemikálie.....	- 22 -
3.3 Elektrolytická cela.....	- 22 -
3.4 Elektrody elektrolytické cely.....	- 23 -
3.5 Schéma aparatury.....	- 23 -
3.6 Postup prací.....	- 24 -
<b>4 Výsledky a diskuze</b> .....	<b>- 26 -</b>
4.1 Elektrochemické generování zinku.....	- 26 -
4.1.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu.....	- 26 -
4.1.2 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytů.....	- 27 -
4.1.3 Optimalizace generačního proudu.....	- 28 -
4.1.4 Zapojení nosného plynu za elektrolytickou celu.....	- 30 -
4.1.5 Zavádění nosného plynu na dvou místech.....	- 31 -
4.1.6 Souhrn optimálních pracovních podmínek.....	- 31 -
4.1.7 Kalibrace elektrochemického generování zinku.....	- 32 -
4.1.8 Shrnutí základních charakteristik.....	- 33 -
4.2 Chemické generování.....	- 34 -
4.2.1 Optimalizace průtoku nosného plynu.....	- 34 -
4.2.2 Kalibrace chemického generování zinku.....	- 35 -

4.2.3 Shrnutí základních charakteristik .....	- 37 -
4.3 Ostatní experimenty.....	- 38 -
<b>5 Závěr .....</b>	<b>- 39 -</b>
<b>Použitá literatura .....</b>	<b>- 41 -</b>

## Seznam zkratek

A	absorbance
$A_p$	průměrná absorbance
c	molární koncentrace [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
$c_a$	koncentrace analytu [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
$c_k$	koncentrace katolytu [ $\text{mol dm}^{-3}$ ]
$c_{\text{Zn}}$	koncentrace roztoku zinku [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]
CFA	kontinuální průtoková analýza
DPASV	diferenční pulzní anodická rozpouštěcí voltametrie
ET-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
F-AAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie
I	proud [A]
ICP-AES	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou
$k_n$	tabelovaný koeficient
l	délka kyvety [cm]
LOD	mez detekce [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]
LOQ	mez stanovitelnosti [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]
O	opakovatelnost [%]
s	směrodatná odchylka

R	rozpětí
$v_{an}$	průtoková rychlost analytu [ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ]
$v_{Ar}$	průtoková rychlost nosného plynu [ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ]
$v_{el}$	průtoková rychlost elektrolytů [ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ]
$v_r$	průtoková rychlost redukčního činidla [ $\text{cm}^3 \text{min}^{-1}$ ]



## 1 Úvod

Předkládaná bakalářská práce je věnována možnostem elektrochemického generování těkavé formy zinku. Elektrochemické generování těkavých sloučenin je alternativní metodou k chemickému generování těkavých sloučenin, kdy redukce analytu není způsobena redukčním činidlem, ale průchodem elektrického proudu v prostředí pouze vysoce čistých minerálních kyselin. Elektrochemické generování je jedním ze způsobů zavádění vzorku v metodě atomové absorpční spektrometrie. Jako detekční technika byla použita atomová absorpční spektrometrie s odporově vyhřívaným křemenným atomizátorem. Pro redukci analytu a následnou tvorbu těkavé sloučeniny zinku byla využita tenkovrstvá průtoková elektrolytická cela s miniaturním objemem katodového prostoru.

### 1.1 Cíle bakalářské práce

Cílem této práce bylo zjistit, zda lze pomocí metody elektrochemického generování těkavých sloučenin generovat těkavou sloučeninu zinku. Jedním z hlavních cílů bakalářské práce bylo nalézt optimální hodnoty pracovních parametrů generování těkavé formy zinku. Mezi tyto parametry patří velikost generačního proudu, průtoková rychlost obou elektrolytů a nosného plynu. Následně byla proměřena kalibrační závislost stanovení zinku a byly zjištěny základní charakteristiky tohoto stanovení. Posledním cílem bakalářské práce bylo provést stanovení zinku metodou chemického generování těkavých sloučenin a získané charakteristiky porovnat s elektrochemickým generováním.

## 2 Teoretická část

### 2.1 Generování těkavých sloučenin

Metoda generování těkavých sloučenin je v současnosti jednou z nejčastějších technik zavádění vzorku v atomových spektrálních metodách. Příprava těkavých kovalentních hydridů je známá již téměř dvě století<sup>1</sup>. V současné době patří mezi nejčastěji generované těkavé sloučeniny hydridy arsenu, antimonu, selenu, cínu a olova<sup>2</sup>.

Existují dva hlavní přístupy pro generování těkavých sloučenin. Chemické generování (CG) a elektrochemické generování (EcG).

Chemické generování těkavých sloučenin je spojováno s různými detekčními technikami, kterými může být, například jako v této práci, atomová absorpční spektrometrie. Podstatou chemického generování těkavých sloučenin je reakce redukčního činidla  $\text{NaBH}_4$  s analytem v prostředí minerální kyseliny<sup>2</sup>. V kyselém prostředí dochází k rozkladu  $\text{NaBH}_4$ , který je zdrojem atomárního vodíku, který následně reaguje se stanovovaným kovem za vzniku příslušné těkavé sloučeniny, nejčastěji hydridu<sup>3</sup>. I přes rozsáhlá použití má  $\text{NaBH}_4$  řadu nevýhod. Činidlo je drahé a musí být díky své nestálosti připravováno každý den čerstvé, nebo uchováváno zmrazené a stabilizované v prostředí alkalického hydroxidu. Další významnou nevýhodou je vysoká pravděpodobnost kontaminace analytu na úrovni ultrastopových množství nečistotami pocházejícím z tohoto redukčního činidla<sup>2</sup> nebo z alkalického hydroxidu.

Proto bylo navrženo elektrochemické generování těkavých sloučenin jako alternativní metoda k chemickému generování. U elektrochemického generování je redukce způsobena průchodem elektrického proudu v prostředí pouze velmi čistých minerálních kyselin, díky čemuž se výrazně sníží možná kontaminace roztoku analytu. Díky tomu může být při elektrochemickém generování dosaženo nižších limitů detekce a stanovitelnosti oproti chemickému generování. Další nespornou výhodou elektrochemického generování je, že nemusí být před vlastním stanovením zařazen

předredukční krok, který je u chemického generování nutný, a je tak možné elektrochemicky generovat těkavé sloučeniny i z vyšších oxidačních stavů analytů<sup>4</sup>.

Metoda elektrochemického generování těkavých sloučenin je též využívána jako derivatizační technika v separačních metodách (např. při spojení kapalinové chromatografie s některou prvkově detekční technikou pro účely speciální analýzy<sup>5</sup>).

U elektrochemického generování, stejně jako u chemického generování, mohou být analyty detekovány různými detekčními technikami, jako je atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem (QF-AAS)<sup>6,7</sup>, atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickým atomizátorem (ET-AAS)<sup>8</sup>, atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)<sup>9,10</sup>, atomová emisní spektrometrie s mikrovlně vázaným plazmatem (MIP-AES)<sup>11,12</sup>, atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)<sup>13</sup> a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)<sup>14</sup>.

## **2.2 Reakční mechanismus elektrochemického generování**

U elektrochemického generování těkavých sloučenin se reakční mechanismus skládá ze čtyř po sobě jdoucích kroků, které probíhají na povrchu generační elektrody – katody<sup>15</sup>:

- transport analytu z roztoku k povrchu katody a následná depozice analytu na povrch katody
- elektrolytická redukce analytu na elementární stav
- reakce redukováného analytu s nascentním vodíkem, který se vytvořil na povrchu katody, za vzniku příslušné těkavé sloučeniny
- uvolnění vzniklé těkavé sloučeniny z povrchu katody do roztoku

První krok je zajištěn prostřednictvím roztoku katolytu a je spojen s formováním slabé vazby mezi analytem a povrchem katody. Proces probíhá v silně kyselém prostředí.

Druhý krok lze nazvat reakcí přenosu náboje. Účinnost tohoto kroku je závislá na konstrukci elektrolytické cely a tím i na velikosti povrchu a tvaru pracovní elektrody. Dalším limitujícím faktorem je chemická forma analytu.

Třetí krok reakčního mechanismu může proběhnout dvěma různými způsoby, elektrokatalyckým nebo elektrochemickým. To, jakým mechanismem proběhne tvorba příslušné těkavé sloučeniny, závisí na hodnotě přepětí vodíku na zvolené katodě.

Elektrokatalycký reakční mechanismus popisuje vznik vodíkových atomů, které jsou naadsorbované na povrch katody s nízkým přepětím vodíku a jejich reakci s redukováným naadsorbovaným hydridotvorným prvkem.

Elektrochemický reakční mechanismus předpokládá deprotonizaci  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů z roztoku katolytu, která je způsobena reakcí  $\text{H}_3\text{O}^+$  iontů s atomárními vodíky naadsorbovanými na povrchu katody s vysokým přepětím vodíku. Vznik těkavé sloučeniny probíhá reakcí redukováného hydridotvorného prvku, který je naadsorbován na povrchu katody, s  $\text{H}_3\text{O}^+$  ionty. Tento proces probíhá přes řadu meziproductů, které jsou deponované na povrchu katody<sup>16</sup>.

Čtvrtý krok reakčního mechanismu, desorpce vzniklé těkavé sloučeniny, bývá usnadněn prouděním inertního nosného plynu elektrolytickou celou.

### **2.3 Experimentální uspořádání**

Elektrochemické generování těkavých sloučenin se používá buď jako technika přímého přenosu těkavé sloučeniny nebo ve spojení s kolekční technikou. V technice přímého přenosu těkavých sloučenin se používá dávkové uspořádání tzv. batch systém nebo praktičtější uspořádání jako je kontinuální průtoková analýza (CFA) a průtoková injekční analýza (FIA). Ve spojení s kolekční technikou bývá využíváno dávkového uspořádání a kontinuální průtoková analýza<sup>17</sup>.

Aparatura pro elektrochemické generování u techniky přímého přenosu při dávkovém uspořádání se skládá:

- z generátoru těkavých sloučenin (viz dále elektrolytická cela)

- ze zdroje konstantního proudu
- ze zásobníku nosného plynu s průtokoměrem (jako nosný plyn se používá argon nebo dusík, nejčastěji je připojen před vstup do generátoru - elektrolytické cely)
- ze spojovacího materiálu (např. teflonového)
  - podmínkou je, aby hadičky byly co nejkratší a zamezilo se tak transportním ztrátám v důsledku adsorpce těkavé formy analytu na povrchu

V kontinuálním uspořádání je navíc připojena peristaltická pumpa, která zajišťuje průtokový systém, a separátor plynné a kapalné fáze, jakým je např. membránový separátor nebo hydrostatický separátor. V tomto uspořádání je možné zavádět nosný plyn i do separátoru<sup>17</sup>.

## **2.4 Elektrolytická cela**

Elektrolytické cely využívané pro tvorbu těkavé sloučeniny byly navrženy jako průtoková zařízení. Skládají se převážně ze dvou částí, katodového a anodového prostoru. Části jsou od sebe odděleny polopropustným médiem, které umožňuje průchod elektrického proudu mezi elektrodami, ale zabraňuje promíchání elektrolytů a transportu reakčních produktů (kapalných i plyných) mezi elektrodovými prostory<sup>15</sup>. Jako polopropustné médium bývá používána iontově výměnná membrána (Nafion)<sup>6-12,14</sup>, skleněná fritá<sup>13,18</sup> nebo keramická porézní trubice<sup>19</sup>. Byly vyvinuty i elektrolytické cely bez iontově výměnné membrány<sup>20</sup>.

Velmi důležité jsou vlastní rozměry elektrodových prostor. Vhodnou konstrukcí elektrolytické cely mohou být elektrodové prostory zmenšovány. Zmenšením elektrodových prostorů se minimalizuje mrtvý objem cely, což je objem elektrodového prostoru zmenšený o objem vložené elektrody. Elektrolytické cely s miniaturním vnitřním objemem lze použít například při postkolonové derivatizaci ve speciální analýze. Dále se sníží spotřeba chemikálií<sup>21</sup>.

Elektrolytické cely jsou známé v různém provedení, přičemž je nejčastěji používána tenkovrstvá elektrolytická cela. Dalším běžně používaným uspořádáním elektrolytické cely je tubulární.

### **2.4.1 Tenkovrstvá elektrolytická cela**

Typická tenkovrstvá elektrolytická cela obsahuje planární elektrody. Spolu s anodovým prostorem, katodovým prostorem a polopropustnou membránou jsou uspořádány do sendvičové konstrukce, která je uchycena pomocí šroubů nebo svorek<sup>15</sup>. U tohoto typu cely je katodový a anodový prostor vyroben z materiálu jako je například plexisklo, teflon nebo polypropylen. I u elektrod jsou využívány různé materiály (viz dále).

Speciálním typem této cely je kombinovaná elektrolytická cela pro elektrochemické generování těžkých sloučenin, která má kromě katodového a anodového prostoru zabudovaný ještě třetí prostor – separátorový. Pro oddělení plynné fáze se používá teflonová membrána. Výhodou tohoto uspořádání je snížení transportních ztrát<sup>21</sup>.

### **2.4.2 Tubulární elektrolytická cela**

Hlavní část tubulární elektrolytické cely tvoří keramická porézní trubice, která slouží jako iontově výměnná membrána. Vnitřní prostor keramické trubice je vyplněn katodou ve formě např. porézního skelného uhlíku. Anodou je platinový drát, který je obtočen kolem trubice. Toto uspořádání je upevněno v teflonové trubici tvořící obal cely<sup>17</sup>. Je zřejmé, že roztok katolytu proudí keramickou porézní trubicí a roztok anolytu proudí mezi keramickou a teflonovou trubicí.

Výhodou tubulární uspořádání oproti tenkovrstvé elektrolytické cele je zajištění velkého povrchu katody a umožnění rovnoměrného průběhu elektrodové reakce ze všech stran katody.

### **2.4.3 Elektrolytická cela bez iontově výměnné membrány**

Tato elektrolytická cela je zhotovena z jediného bloku plexiskla. V tomto bloku jsou vytvořeny otvory pro katodový a anodový prostor, dále také kanálky pro přívod a odvod elektrolytů a otvory pro elektrody. Tvar elektrodových prostor a jejich vzájemná poloha záleží na konkrétním typu elektrolytické cely<sup>6</sup>.

U elektrolytických cel, které mají katodový a anodový prostor propojen do písmene V, je elektrolyt pro oba elektrodové prostory společný a přiváděn pouze jedním kanálkem do katodového prostoru a proudí i do anodového. Výhodou této cely je, že lze k sobě přibližovat elektrodové konce a tím tak zmenšit vkládané napětí<sup>20</sup>.

Další možné konstrukční uspořádání elektrodových prostor cely je do písmene U. Rovnoběžné elektrodové prostory jsou navzájem propojeny kanálkem, který je na ně kolmý. Každý z prostorů má vlastní přívod a odvod elektrolytu a produktů. Katodovým prostorem proudí katolyt s analytem, anodovým prostorem pouze anolyt. Výhodou této generační cely je rychlejší vymývání analytu po předchozím měření<sup>20</sup>.

## **2.5 Generační elektrody**

V elektrochemickém generování je velmi důležitá volba materiálu, ze kterého jsou elektrody vyrobeny. Nejvyšší účinnost elektrochemického generování těkavých sloučenin mají materiály s vysokým přepětím vodíku, přičemž účinnost generování roste v pořadí Pt < Au < Ag < skelný uhlík < Cd < Hg–Ag < Pb<sup>15</sup>.

Výběr katodového materiálu závisí na daném analytickém problému, protože žádný z materiálů není univerzální. Pro všechny katodové materiály musí ale platit netečnost vůči elektrochemickým reakcím, musí u nich být zajištěn velký povrch a měly by poskytnout co nejvyšší účinnost generování. Příkladem používaných katodových materiálů může být platina (používá se pouze pro generování hydridů z nižšího oxidačního stavu – As, Se, Sb)<sup>8,11</sup>, olovo<sup>6,8,13,22</sup>, směs olova s cínem<sup>7</sup>, skelný uhlík<sup>12</sup> nebo pyrolytický grafit<sup>8</sup>.

Zatímco výběr katodového materiálu je poměrně složitý, anodový materiál byl zvolen univerzální, a to platina. Byla vybrána díky její inertnosti v silně oxidačním prostředí, které vzniká při elektrolýze anolytu<sup>17</sup>.

Samotný tvar elektrod závisí na konstrukci elektrolytické cely. U tenkovrstvé elektrolytické cely se používají katody ve formě folií či desek<sup>11</sup>, kde katolyt protéká pouze vyfrézovanou drážkou, drátu<sup>13,22</sup>, vlákna<sup>10,14</sup> nebo granulí<sup>22</sup>. U tubulární

elektrolytické cely proudí katolyt skrz porézni elektrodu nebo skrz trubičku provrtanou na mnoho místech<sup>9</sup>. Anoda bývá ve formě drátu<sup>17</sup>.

## **2.6 Zinek**

Zinek je přechodný kov s atomovým číslem 30. V zemské kůře je zastoupen asi 0,02 %. V přírodě se vyskytuje ve formě sulfidu zinečnatého v rudách, které jsou znečištěny i jinými prvky, např. kadmiiem.

Zinek je esenciálním prvkem a má vliv na správný vývoj organismu. Jeho nedostatek se projevuje špatným hojením ran, malým vzrůstem a opožděnou pubertou.

### **2.6.1 Současné možnosti stanovení zinku**

Zinek lze stanovit mnoha způsoby. Jedny z nejlevnějších metod stanovení zinku o vyšších koncentracích jsou gravimetrie a chelatometrie. V moderních laboratořích se stanovuje obsah zinku v různých maticích pomocí spektrálních metod jako je plamenová atomová absorpční spektrometrie (FAAS)<sup>23,24</sup>, atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ET-AAS)<sup>25</sup> nebo atomová emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou (ICP-AES)<sup>26,27</sup>.

ICP-AES detekuje záření emitované volnými atomy prvku v plynném stavu. Tyto atomy se musí nacházet před emisí záření v excitovaném stavu. Atomy se do excitovaného stavu dostanou dodáním energie z budícího zdroje. V této metodě je budícím zdrojem indukčně vázaná plazma, což je vysoce ionizovaný elektricky vodivý plyn (nejčastěji argon).

Levnější alternativní metodou k atomovým spektrálním metodám je diferenční pulzní anodická rozpouštěcí voltametrie (DPASV)<sup>28,29</sup>. Používá se na stanovení stopových koncentrací iontů. Stanovení probíhá ve dvou krocích. Prvním krokem je nakoncentrování stanovované látky na elektrodě za konstantního potenciálu. Ionty analytu jsou nakoncentrovány na povrchu elektrody redukcí na kov. Druhým krokem je elektrolytické rozpouštění nakoncentrovaného prvku oxidací<sup>30</sup>. U této metody se sleduje



závislost elektrického proudu, který prochází elektrochemickým článkem, na časově proměnném potenciálu pracovní elektrody.

U každé z těchto metod uvádí autoři jiný detekční limit pro stanovení zinku. Při použití FAAS uvádí Shaltout ve své práci<sup>23</sup> hodnotu dosaženého detekčního limitu pro stanovení zinku  $3 \mu\text{g dm}^{-3}$ . V jiné práci<sup>25</sup>, která je věnována studiu vlivu různých modifikátorů matrice zvyšujících tepelnou stabilitu analytu na hodnotu získaného detekčního limitu, uvádí Acar při použití ET-AAS detekční limit  $0,383 \mu\text{g dm}^{-3}$  bez přídavku modifikátoru a s modifikátorem (Sc + Ru) detekční limit  $0,063 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Ioannidou a kol.<sup>26</sup> použili ke stanovení zinku ICP-AES a dosáhli detekčního limitu  $48 \mu\text{g dm}^{-3}$ . Ghoneimu a kol.<sup>28</sup> se podařilo při použití DPASV získat detekční limit  $0,013 \mu\text{g dm}^{-3}$ .

## 2.7 Statistické zpracování

Po každé změně pracovních parametrů (např. při hledání optimálních pracovních podmínek, při změně separátoru,...) nebo při kalibraci bylo postupováno takto: každé měření bylo provedeno třikrát. Ze zjištěných hodnot absorbancí byl výsledek vyjádřen pomocí mediánu a směrodatná odchylka pomocí rozpětí. Velikost směrodatné odchylky byla vypočítána podle vztahu:

$$s = k_n \times R \quad (2.1)$$

kde tabelovaný koeficient  $k_n$  pro tři hodnoty je 0,5908,  $R$  je rozpětí (rozdíl mezi maximální absorbancí a minimální absorbancí). Velikost relativní směrodatné odchylky je v grafech znázorněna formou chybových úseček.

### 2.7.1 Kalibrace

V laboratořích je nejvíce využívána *metoda kalibrační křivky*. Při této metodě se hledá vztah mezi měřitelnou veličinou tzv. signálem (= absorbancí), který je závisle proměnný a veličinou určující stav nebo vlastnosti systému (= koncentraci), která je nezávisle proměnnou. Při kalibračních experimentech se u  $n$  vzorků se známými rostoucími koncentracemi, tzv. standardních roztoků, proměří absorbance odpovídající

těmto roztokům. Získaná data se následně vynesou do grafu, kdy na ose  $x$  bude vynesena koncentrace a na ose  $y$  absorbance. Vzniklý graf charakterizuje závislost absorbance na koncentraci. Lineární závislost mezi těmito veličinami popisuje regresní přímka daná vztahem

$$y = kx + q \quad (2.2)$$

kde za  $y$  je dosazena absorbance, za  $x$  koncentrace. Koeficienty rovnice  $k$  a  $q$  jsou konstantami a zjišťují se metodou nejmenších čtverců.

Všeobecně se předpokládá, že metoda kalibrační křivky vyhovuje v celém rozsahu sledovaných proměnných  $x$  a  $y$ . Příkladem může být Lambertův-Beerův zákon

$$A = \varepsilon \times c \times l \quad (2.3)$$

vyjadřující lineární vztah mezi absorbancí  $A$  a koncentrací  $c$ , kde molární absorpční koeficient  $\varepsilon$  a délka kyvety  $l$  jsou konstantami.

Pro vyjádření přesnosti kalibračních metod se definují limitní hodnoty např. mez detekce a stanovitelnosti. Tyto limitní hodnoty souvisí s úrovní koncentrace, jejíž hodnota je ještě statisticky významně odlišná od šumu<sup>31</sup>.

### 2.7.2 Mez detekce, mez stanovitelnosti

Mez detekce (LOD – limit of detection) udává skutečnou úroveň signálu, která umožňuje ještě detekci koncentrace<sup>31</sup>. Koncentraci  $c$  (LOD), kterou je ještě možné odlišit od šumu, lze vypočítat ze vztahu

$$c(\text{LOD}) = \frac{3 \times s}{k} \quad (2.4)$$

kde  $s$  je směrodatná odchylka,  $k$  je směrnice kalibrační křivky. Koncentrace je vyjádřena v  $[\text{mg dm}^{-3}]$ .

Mez stanovitelnosti (LOQ – limit of quantification) je klasifikována jako nejmenší množství analytu, které lze stanovit s přijatelnou mírou správnosti a přesnosti<sup>31</sup>. Koncentrace  $c(LOQ)$  bude vypočítána ze vztahu

$$c(LOQ) = \frac{10 \times s}{k} \quad (2.5)$$

kde  $s$  je směrodatná odchylka,  $k$  je směrnice kalibrační křivky. Koncentrace je vyjádřena v  $[\text{mg dm}^{-3}]$ .

Pro zjištění velikosti směrodatné odchylky bylo provedeno desetkrát po sobě měření signálu vzorku bez přítomnosti analytu tzv. slepý pokus, blank. Z těchto hodnot byla vypočítána směrodatná odchylka  $s$  pomocí vztahu (2.1), přičemž velikost tabelovaného koeficientu  $k_n$  pro deset hodnot je 0,3249.

### 2.7.3 Opakovatelnost

Je vlastností metody a vyjadřuje těsnost souhlasu mezi výsledky nezávislých měření stejného analytu provedených stejnou metodou, stejnou osobou, na téže přístroji, za stejných podmínek, na stejném místě v krátkém časovém úseku<sup>32</sup>. Opakovatelnost  $O$  lze vyjádřit vztahem

$$O = \frac{s}{A_p} \times 100 \quad (2.6)$$

kde  $s$  je směrodatná odchylka a  $A_p$  je průměrná hodnota absorbance. Opakovatelnost je vyjádřena v [%]. Směrodatná odchylka byla vypočítána podle (2.1) pro  $k_n = 0,3249$ .

Při zjišťování opakovatelnosti bylo postupováno následujícím způsobem. Na zvolené koncentrační úrovni analytu bylo provedeno deset měření signálu analytu za stanovených optimálních podmínek. Bylo tak získáno deset hodnot absorbancí, ze kterých byla spočítána směrodatná odchylka a jejich aritmetický průměr. Získané hodnoty byly dosazeny do vztahu (2.6).

#### **2.7.4 Citlivost**

Citlivost analytické metody je rovna směrnici kalibrační závislosti. Pokud kalibrační závislost není lineární, bude se citlivost měnit s koncentrací analytu. Je-li citlivost také závislá na matrici vzorku, kalibrace pouze na čisté látky není dostatečná<sup>32</sup>. V této práci byla citlivost vyjadřována jako směrnice lineární části kalibrační závislosti stanovení zinku.

## 3 Experimentální část

### 3.1 Použité přístroje a zařízení

- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam 939 (Unicam, UK)
- Zn výbojka s dutou katodou (Varian Techtron, Austria), vlnová délka pro stanovení zinku  $\lambda_{\text{Zn}} = 214,0 \text{ nm}$ , napájecí proud výbojky byl nastaven na 10 mA
- programovatelná osmikanálová peristaltická pumpa MasterFlex<sup>®</sup> L/S (Cole-Parmer USA)
- průtokoměr (mass flow controller) pro nastavení průtoku nosného plynu (Cole-Parmer USA), rozsah 0 – 100 a 0 – 50 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>
- laboratorní lineární zdroj LPS 303, maximální nastavitelný proud 3,0 A, maximální napětí 30,0 V (American Reliance, USA)
- hydrostatický separátor fází, vlastní výroba
- hydrostatický separátor fází se zabudovanou fritou, vlastní výroba
- křemenný atomizátor zkonstruovaný do tvaru „T“ (délka atomizačního ramene 170 mm, vnitřní průměr trubice 12 mm, uprostřed zúžená část délky 60 mm o vnitřním průměru 2 mm) vyhříváný na teplotu 950 °C pomocí elektrického ohřevu pro atomizaci hydridů (RMI, ČR)
- 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> 117 tloušťka 0,18 mm, katalogové číslo 274674-1 (Aldrich)

### 3.2 Použité chemikálie

Ze standardního roztoku zinku o koncentraci  $1,000 \text{ g dm}^{-3}$  (Analytika, Praha) byly připravovány pracovní roztoky zinku ředěním vhodným katolytem.

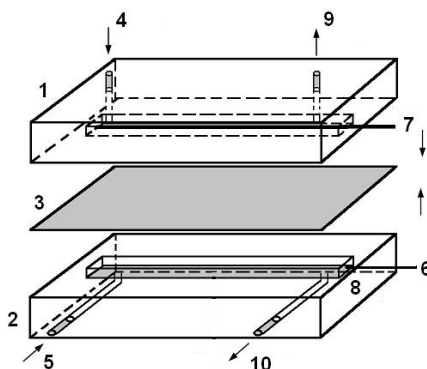
Roztok katolytu o vhodné koncentraci byl připraven naředěním koncentrovaného roztoku HCl (Merck, BRD) čistoty Suprapure deionizovanou vodou. Roztok anolytu o vhodné koncentraci byl připraven naředěním koncentrovaného roztoku  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (Merck, BRD) čistoty Suprapure deionizovanou vodou.

Deionizovaná voda, která byla používána k ředění roztoků a přípravě elektrolytů, byla připravena zařízením Milli Q<sub>plus</sub> (Millipore, USA).

Při chemickém generování těkavých hydridů byl použit čerstvě připravený 1,0% roztok  $\text{NaBH}_4$  stabilizovaný 0,4% roztokem NaOH. Příprava vycházela z pevného  $\text{NaBH}_4$  čistoty p.a. (Merck, BRD) a pevného NaOH čistoty p.a. (Lachema, ČR).

### 3.3 Elektrolytická cela

V této práci byla použita tenkovrstvá elektrolytická cela, zobrazená na Obr. 3.1. Katodový a anodový prostor je oddělen iontově výměnnou membránou Nafion<sup>®</sup> 117.



Obr. 3.1 Tenkovrstvá elektrolytická cela (upraveno podle<sup>22</sup>)

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

Tabulka 3.1 Parametry elektrolytické cely

Parametr	Velikost
Délka katody (mm)	50
Délka anody (mm)	50
Průměr katody (mm)	1
Průměr anody (mm)	0,5
Objem katody (mm <sup>3</sup> )	39
Objem anodového prostoru (mm <sup>3</sup> )	100
Objem katodového prostoru (mm <sup>3</sup> )	100
Mrtvý objem katodového prostoru (mm <sup>3</sup> )	61

### 3.4 Elektrody elektrolytické cely

Katodu tvořil drátek o průměru 1 mm ze slitiny Pb-Sn (Pb 75%, Sn 25%) (GoodFellow, UK)

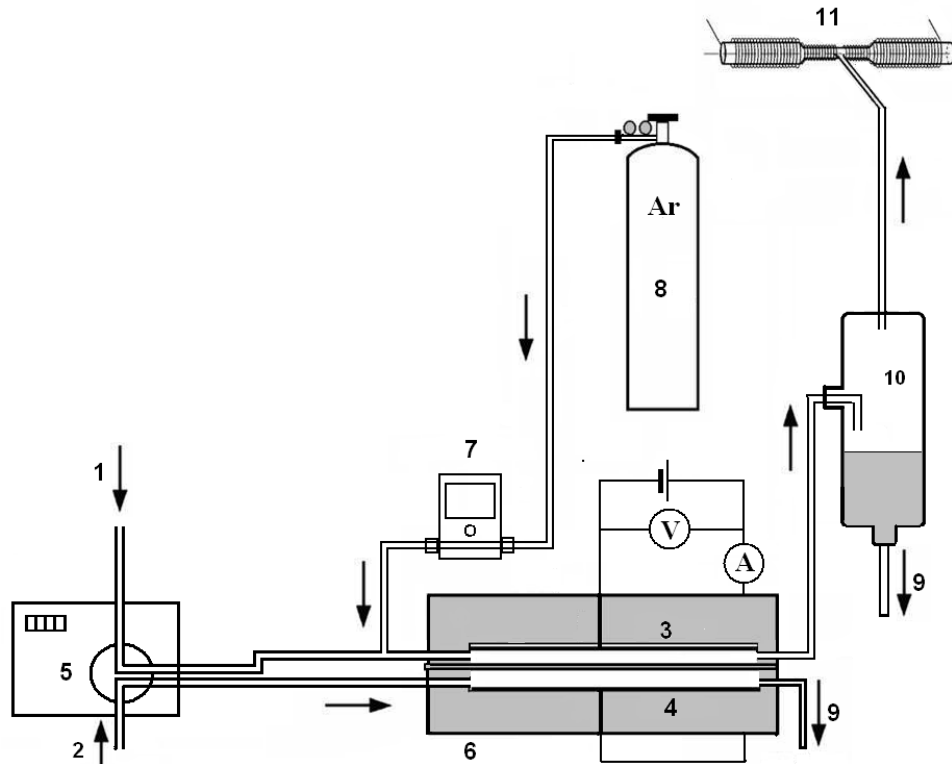
Anodu tvořil platinový drátek o průměru 0,5 mm a čistotě 99,99 % (Safina, Vestec u Prahy)

### 3.5 Schéma aparatury

Schéma aparatury, která byla využita v této práci, je znázorněno na Obr. 3.2. Systém je zapojen v režimu CFA.

Roztok analytu (zinku) je spolu s roztokem katolytu nasáván pomocí peristaltického čerpadla do elektrolytické cely, kde na povrchu elektrody dochází nejprve k jeho redukci a následně k tvorbě těkavé sloučeniny zinku. Nosný plyn (argon) je přiváděn do proudu katolytu před generační celou a urychluje transport vzniklé těkavé sloučeniny zinku do hydrostatického separátoru fází, kde dochází k oddělení plynné fáze od kapalně matrice. Plynná fáze je dále transportována do křemenného atomizátoru odporově vyhřívaného na teplotu 950 °C. Atomizátor je umístěn v optické

dráze atomového absorpčního spektrometru. V atomizátoru dochází k rozpadu těkavé sloučeniny zinku na volné atomy, které absorbují záření emitované výbojkou s dutou katodou.



Obr. 3.2 Schéma aparatury (upraveno podle <sup>17)</sup>)

1 – přívod katolytu, 2 – přívod anolytu, 3 – katoda, 4 – anoda, 5 – peristaltická pumpa,  
6 – generační cela, 7 – elektronický průtokoměr, 8 – nosný plyn, 9 – odpad,  
10 – separátor fází, 11 – křemenný atomizátor

### 3.6 Postup prací

Při elektrochemickém generování těkavé sloučeniny zinku byla nejprve pozornost věnována optimalizaci pracovních parametrů generování těkavé formy zinku. Optimalizace byla provedena pro průtok nosného plynu, který byl přiváděn do proudu katolytu před elektrolytickou celou, pro průtokovou rychlost elektrolytů a pro velikost generačního proudu. Při všech optimalizačních experimentech byl použit roztok zinku o koncentraci  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ .



Následně byl nosný plyn připojen k výstupu za elektrolytickou celu. U tohoto zapojení byl proměřován vliv velikosti průtokové rychlosti nosného plynu na získaný signál.

Po výměně původního hydrostatického separátoru za separátor s fritou byl opět zkoumán vliv průtokové rychlosti nosného plynu na získaný absorpční signál. Nosný plyn byl zaváděn ve dvou různých místech do průtokového systému – před vstup do elektrolytické cely a skrz fritu, která byla součástí nového separátoru.

Za optimálních podmínek pracovních parametrů, které jsou souhrnně zapsány v tabulce 4.1 (str. 31), byla proměřena kalibrační závislost a opakovatelnost měření.

Výměnou elektrolytické cely za reakční cívku bylo provedeno i chemické generování těžké sloučeniny zinku. U tohoto generování byla optimalizována rychlost nosného plynu, který byl zapojen za reakční cívku. Následně byla proměřena kalibrace a opakovatelnost stanovení zinku při chemickém generování. Podmínky, za kterých byla tato měření provedena, jsou shrnuty v tabulce 4.3 (str. 36).

Dále bylo zjišťováno množství  $H_2$ , které se vytvoří při elektrochemickém a chemickém generování.

Nakonec byly provedeny experimenty s kyslíkem za nastavených optimálních podmínek.

## 4 Výsledky a diskuze

### 4.1 Elektrochemické generování zinku

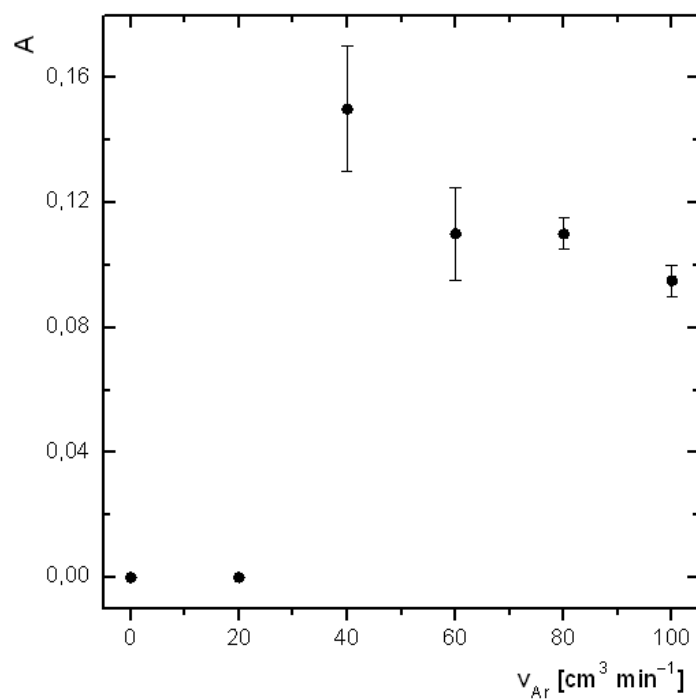
Při elektrochemickém generování těkavé formy zinku byl jako katolyt používán roztok kyseliny HCl o koncentraci  $1 \text{ mol dm}^{-3}$  a jako anolyt byl používán roztok kyseliny  $\text{H}_2\text{SO}_4$  o koncentraci  $2 \text{ mol dm}^{-3}$ . Při hledání optimálních hodnot pracovních parametrů pro stanovení těkavé formy zinku byl použit ve všech optimalizačních experimentech roztok zinku o koncentraci  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ .

#### 4.1.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

Optimalizační experimenty byly zahájeny sledováním závislosti velikosti absorbance na zvyšující se rychlosti průtoku nosného plynu, který byl při tomto experimentu zaváděn do proudu katolytu před vstupem do elektrolytické cely. Průtoková rychlost nosného plynu má obvykle výrazný vliv na získaný absorpční signál, proto byl tento parametr optimalizován jako první. Pro zjištění optimální hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu byly pracovní podmínky nastaveny na následující hodnoty: velikost generačního proudu byla  $0,5 \text{ A}$  a průtoková rychlost elektrolytů  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu byly měřeny z rozmezí  $0 - 100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Závislost absorbance na zvyšující se průtokové rychlosti nosného plynu je zobrazena na Obr. 4.1.

Z Obr. 4.1 je patrné, že při nízkých průtokových rychlostech nosného plynu je signál nulový. To je v souladu s předpokladem, že nosný plyn napomáhá uvolnění vzniklé těkavé sloučeniny z povrchu katody a urychluje její transport do atomizátoru. Při nízké nebo nulové průtokové rychlosti je účinnost uvolnění a transportu těkavé sloučeniny velmi nízká, což se projeví na nízké či nulové hodnotě absorbance. Na závislosti je patrné výrazné maximum při průtokové rychlosti  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , avšak v tomto případě je signál málo stabilní a i po dostatečně dlouhé době byly pozorovány při této průtokové rychlosti neustávající výrazné výkyvy signálu v rozpětí cca  $0,040$  absorbančních jednotek. Zároveň je patrná i velká směrodatná odchylka získaná z třech po sobě jdoucích měření. Protože u hodnoty  $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  je výrazně

lepší směrodatná odchylka, byla tato průtoková rychlost zvolena jako optimální. Při této průtokové rychlosti byl signál výrazně stabilnější. Použití vysoké hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu zároveň zkracuje nárůst a pokles signálu v důsledku jeho zavádění do elektrolytické cely.



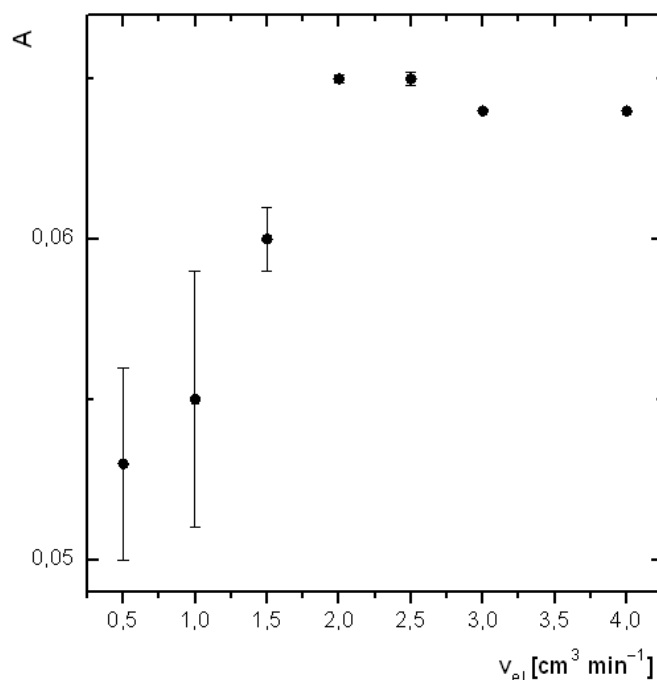
Obr. 4.1 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

$$I = 0,5 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{Zn} = 100 \text{ mg dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol dm}^{-3}, c_a = 2 \text{ mol dm}^{-3}$$

#### 4.1.2 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytů

U této optimalizace byla pozorována velikost signálu na zvyšující se průtokové rychlosti obou elektrolytů protékajících elektrolytickou celou. Stejná průtoková rychlost obou elektrolytů je dána použitím stejného peristaltického čerpadla pro obě čerpací hadičky. Předpokládá se, že vliv průtokové rychlosti anolytu anodovým prostorem elektrolytické cely na absorpční signál je minimální. Tento předpoklad byl následně potvrzen. Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytů byla provedena za těchto podmínek: generační proud byl nastaven na hodnotu 0,5 A a průtoková rychlost nosného plynu byla nastavena na optimální hodnotu  $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Hodnoty průtokové

rychlosti elektrolytů byly studovány v intervalu  $0,5 - 4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Závislost absorpce na rostoucí průtokové rychlosti elektrolytů je znázorněna na Obr. 4.2.



Obr. 4.2 Závislost absorpce na průtokové rychlosti elektrolytů

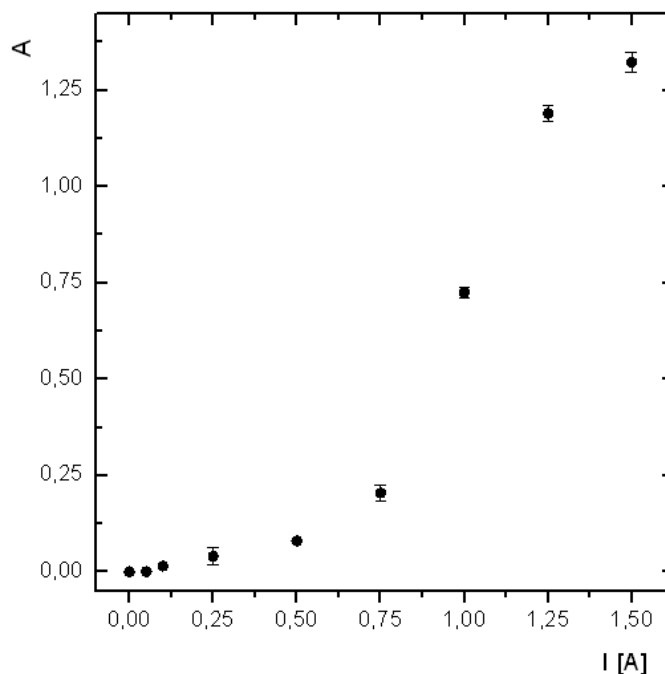
$$I = 0,5 \text{ A}, v_{Ar} = 80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{Zn} = 100 \text{ mg dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol dm}^{-3}, c_a = 2 \text{ mol dm}^{-3}$$

Z Obr. 4.2 je zřejmé, že se vzrůstající průtokovou rychlostí elektrolytů hodnota absorpčního signálu nejdříve strmě narůstá. To může být způsobeno tím, že se vzrůstající průtokovou rychlostí elektrolytu se zvyšuje přísun látkového množství analytu (zinku) za stejný časový interval. Po dosažení maxima v rozmezí hodnot  $2 - 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  dochází k mírnému poklesu absorpčního signálu. Příčinou poklesu absorpčního signálu může být doba setrvání analytu v elektrolytické cele, která byla nedostačující k tomu, aby se všechny analyt dostal do kontaktu s povrchem katodového materiálu. Jako optimální byla vybrána hodnota  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

#### 4.1.3 Optimalizace generačního proudu

Zde byla zkoumána závislost absorpce na velikosti generačního proudu. Pracovní podmínky v této optimalizaci byly nastaveny na tyto hodnoty: průtoková rychlost nosného plynu  $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  a průtoková rychlost elektrolytů  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .

Velikost proudu byla studována v intervalu 0 – 1,5 A. Vliv generačního proudu na absorbanci je zobrazen na Obr. 4.3.



Obr. 4.3 Závislost absorbance na generačním proudem

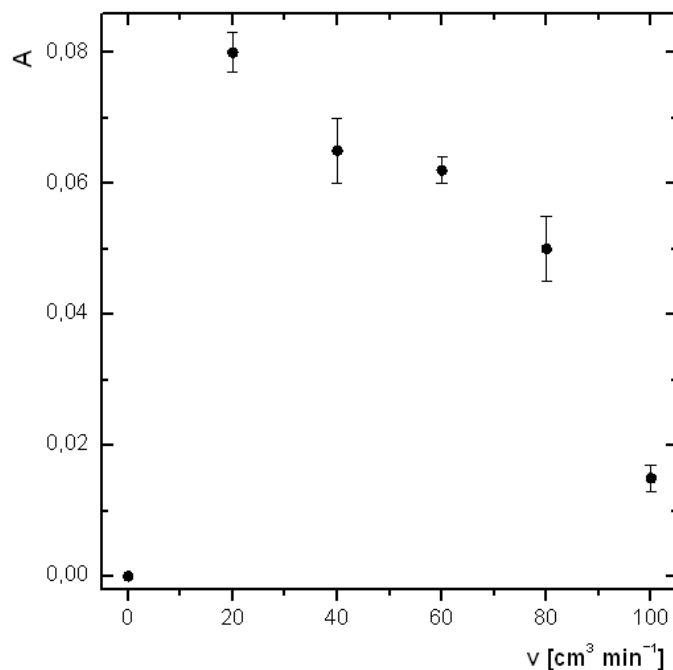
$$v_{Ar} = 80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{Zn} = 100 \text{ mg dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol dm}^{-3},$$

$$c_a = 2 \text{ mol dm}^{-3}$$

Z grafu na Obr. 4.3 je patrné, že se zvyšující se hodnotou generačního proudu absorpční signál roste. Ve shodě s předpokladem docházelo při zvyšování hodnoty procházejícího elektrického proudu k nárůstu absorpčního signálu. To pravděpodobně souvisí s vývinem většího množství těkavé sloučeniny. Při vyšších hodnotách procházejícího elektrického proudu se napětí vkládané na elektrody pohybovalo v rozmezí 9 – 12 V a docházelo k výraznému zahřívání obou elektrolytů, což má negativní vliv na životnost iontově výměnné membrány. Jako optimální velikost generačního proudu byla zvolena hodnota 1,0 A, které odpovídalo vložené napětí 7,5 V.

#### 4.1.4 Zapojení nosného plynu za elektrolytickou celu

Při tomto zapojení byla sledována závislost absorbance na vzrůstající průtokové rychlosti nosného plynu. Podmínky měření představovaly tyto hodnoty: generační proud 1,0 A, průtoková rychlost elektrolytů  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Vliv rostoucí průtokové rychlosti nosného plynu na absorbanci je zobrazen na Obr. 4.9.



Obr. 4.9 Závislost absorbance na zvyšující se rychlosti nosného plynu zapojeného za elektrolytickou celu

$$I = 1,0 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_{Zn} = 100 \text{ mg dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol dm}^{-3}, c_a = 2 \text{ mol dm}^{-3}$$

Z Obr. 4.9 je vidět, že se vzrůstající rychlostí nosného plynu absorbance klesá. Při porovnání této závislosti a závislosti na Obr. 4.1 je patrné, že při zapojení nosného plynu před elektrolytickou celu jsou získány výrazně vyšší hodnoty absorpčního signálu. Pro další experimenty, zejména pro měření kalibrační závislosti, bylo proto zvoleno zapojení přívodu nosného plynu do proudu katolytu před vstupem do elektrolytické cely.

#### 4.1.5 Zavádění nosného plynu na dvou místech

Na závěr optimalizačních experimentů byl zkoumán vliv nosného plynu zaváděného oproti předchozímu uspořádání navíc do separátoru fází přes fritu. Hodnota průtokové rychlosti nosného plynu zaváděného před elektrolytickou celou do proudu katolytu byla ponechána na  $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu přiváděného skrz fritu byly studovány v rozmezí  $0 - 50 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Při vzrůstající rychlosti nosného plynu absorpční signál klesal a byl velmi kolísavý. Z důvodů neschopnosti reprodukovat jakoukoliv hodnotu bylo od tohoto uspořádání upuštěno.

#### 4.1.6 Souhrn optimálních pracovních podmínek

Optimalizací pracovních parametrů elektrochemického generování těkavé formy zinku bylo zjištěno, že stabilního absorpčního signálu je dosaženo při zavádění nosného plynu před elektrolytickou celou do proudu katolytu rychlostí  $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , při generačním proudu  $1,0 \text{ A}$  a při průtokové rychlosti elektrolytů  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Pro přehlednost jsou tyto hodnoty uvedeny v tabulce 4.1. Za těchto podmínek byla následně proměřena kalibrační závislost stanovení zinku a další charakteristiky tohoto stanovení.

Tab. 4.1 Optimální hodnoty pracovních parametrů

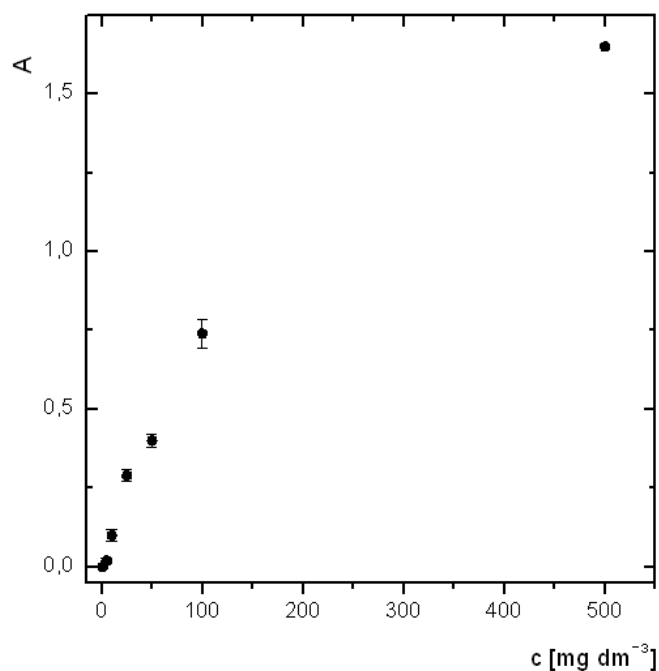
Parametr	Hodnota
Průtoková rychlost nosného plynu* [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	80
Průtoková rychlost elektrolytů [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	2,5
Generační proud [A]	1,0

\* nosný plyn zaváděn před elektrolytickou celou

#### 4.1.7 Kalibrace elektrochemického generování zinku

Po zjištění optimálních pracovních podmínek elektrochemického generování, které jsou uvedeny v tabulce 4.1, byla proměřena kalibrační závislost pro roztoky zinku o koncentraci 1, 5, 10, 25, 50, 100 a 500  $\text{mg dm}^{-3}$ .

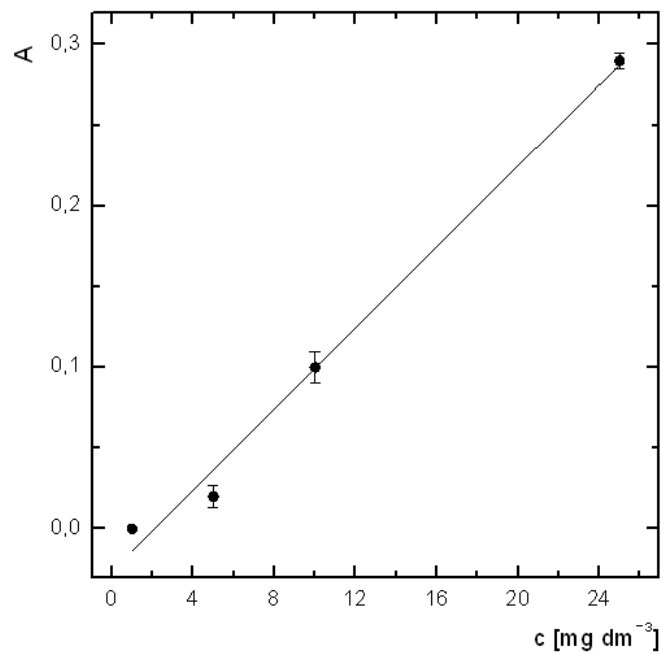
Závislost absorbance na koncentraci zinku je zobrazena na Obr. 4.4. Z tohoto obrázku je patrné, že lineární částí je přibližně do hodnoty koncentrace 25  $\text{mg dm}^{-3}$  a dále dochází k zakřivení kalibrační závislosti. Lineární úsek závislosti je zvlášť znázorněn na Obr. 4.5.



Obr. 4.4 Kalibrační závislost pro elektrochemické generování zinku

$$I = 1,0 \text{ A}, v_{Ar} = 80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_k = 1 \text{ mol dm}^{-3}, c_a = 2 \text{ mol dm}^{-3}$$





Obr. 4.5 Lineární úsek kalibrační závislosti u elektrochemického generování  
 $I = 1,0 \text{ A}$ ,  $v_{Ar} = 80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $v_{el} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $c_k = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_a = 2 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  
 $c_{Zn} = 1 - 25 \text{ mg dm}^{-3}$

#### 4.1.8 Shrnutí základních charakteristik

V tomto oddíle jsou shrnuty parametry charakteristické pro elektrochemické generování těžké formy zinku. Ze základní linie bylo odečteno 10 hodnot, z nich byla vypočtena směrodatná odchylka a poté mez detekce a mez stanovitelnosti (viz Oddíl 2.8.2). Spolu s lineárním dynamickým rozsahem, opakovatelností a dalšími hodnotami jsou tyto meze uvedeny v tabulce 4.2.

Tab. 4.2 Souhrn parametrů elektrochemického generování

Parametr	Hodnota
Mez detekce [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	2,65
Mez stanovitelnosti [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	8,84
Opakovatelnost [%]	7,12
Citlivost [ $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$ ]	$12,5 \cdot 10^{-3}$
Lineární dynamický rozsah [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	8,84 – 25
Korelační koeficient	0,991

## 4.2 Chemické generování

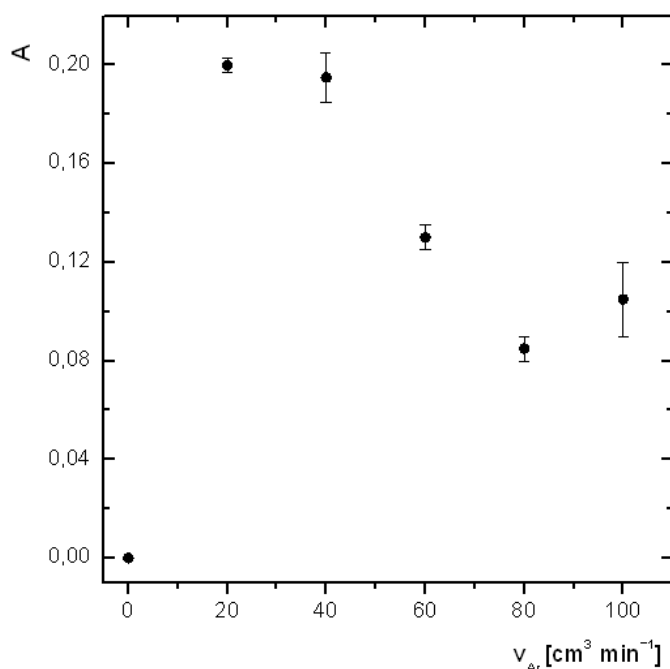
Při chemickém generování těkavé formy zinku byl jako redukční činidlo použit 1% roztok  $\text{NaBH}_4$  stabilizovaný v 0,4%  $\text{NaOH}$ . Vzorky obsahující zinek byly připraveny v 1M  $\text{HCl}$ . Vzhledem k porovnatelnosti hodnot získaných při chemickém generování s hodnotami získanými při elektrochemickém generování byla průtoková rychlost roztoku zinku stejná jako průtoková rychlost katolytu obsahující zinek při elektrochemickém generování. Optimalizována byla pouze průtoková rychlost nosného plynu, která má, jak již bylo uvedeno výše, významný vliv na hodnotu získaného absorpčního signálu.

### 4.2.1 Optimalizace průtoku nosného plynu

Pro zjištění optimální průtokové rychlosti nosného plynu byly pracovní podmínky nastaveny na následující hodnoty: průtoková rychlost analytu  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , průtoková rychlost redukčního činidla  $0,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . K experimentu byl použit roztok zinku o koncentraci  $100 \text{ mg dm}^{-3}$ . Závislost absorbance na zvyšující se průtokové rychlosti nosného plynu je zobrazena na Obr. 4.6.

Z Obr. 4.6 je vidět, že při zvyšování průtokové rychlosti plynu se absorbance zinku snižuje. Při nulové hodnotě průtokové rychlosti nosného plynu je transport

vzniklé těkavé sloučeniny pomalý, protože je uskutečněn pouze současně vznikajícím plynným vodíkem během redukce a pravděpodobně dochází k jejímu rozkladu. Proto je absorpční signál při nulové hodnotě průtokové rychlosti nosného plynu velmi nízký. Maximum absorpčního signálu je patrné při nižších hodnotách průtokové rychlosti, poté dochází k poklesu absorpčního signálu. Dále je vidět mírný nárůst signálu při průtokové rychlosti  $100 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ , ale zde již byla zaznamenána výrazně vyšší směrodatná odchylka měření. Jako optimální rychlost průtoku nosného plynu byla zvolena hodnota  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ .



Obr. 4.6 Optimalizace průtoku nosného plynu

$$v_{an.} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_k = 1 \text{ mol dm}^{-3}, v_r = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}, c_{Zn} = 100 \text{ mg dm}^{-3}$$

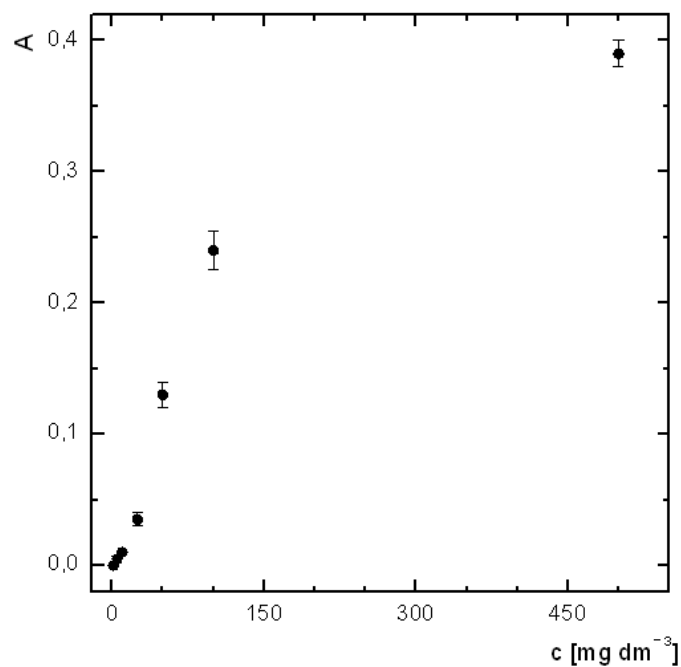
#### 4.2.2 Kalibrace chemického generování zinku

Proměření kalibrační závislosti u chemického generování těkavé formy zinku bylo provedeno za podmínek uvedených v tabulce 4.3. Kalibrační závislost byla proměřena pro roztoky zinku o koncentraci 1, 5, 10, 25, 50, 100 a  $500 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Závislost absorbance na koncentraci analytu je zobrazena na Obr. 4.7. Lineární nárůst, který je patrný do  $25 \text{ mg dm}^{-3}$ , je znázorněn na Obr. 4.8.

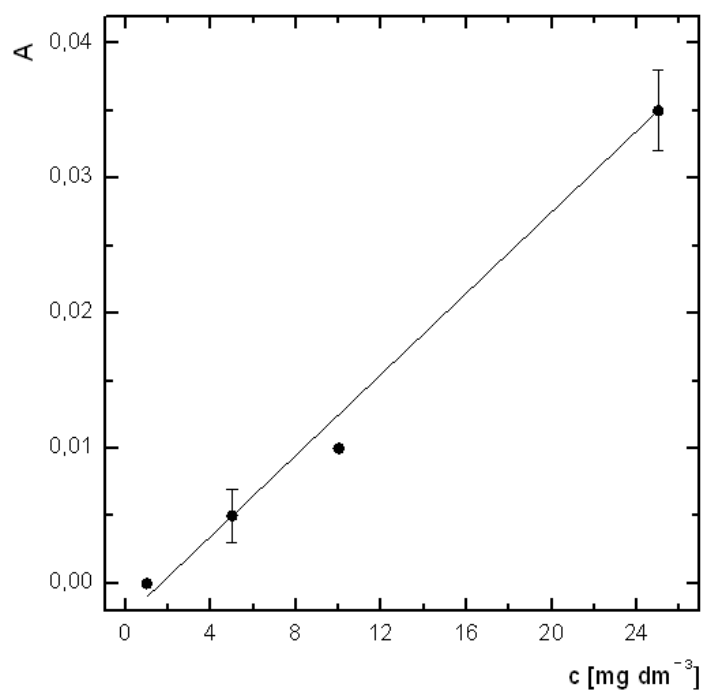
Tab. 4.3 Podmínky chemického generování

Parametr	Hodnota
Průtoková rychlost nosného plynu [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	40
Průtoková rychlost analytu [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	2,5
Průtoková rychlost redukčního činidla [ $\text{cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ]	0,4



Obr. 4.7 Kalibrační závislost u chemického generování

$$v_{an.} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}, c_k = 1 \text{ mol dm}^{-3}, v_r = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}, v_{Ar} = 60 \text{ mol dm}^{-3}$$



Obr. 4.8 Lineární úsek kalibrační závislosti u chemického generování  
 $v_{an.} = 2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ ,  $c_k = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $v_r = 0,4 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $v_{Ar} = 60 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  
 $c_{Zn} = 1 - 25 \text{ mg dm}^{-3}$

### 4.2.3 Shrnutí základních charakteristik

V tomto oddíle jsou shrnuty parametry charakteristické pro chemické generování těkavé formy zinku.

Ze základní linie bylo odečteno 10 hodnot, z nich byla vypočtena směrodatná odchylka a poté mez detekce a mez stanovitelnosti (viz Oddíl 2.8.2). Spolu s lineárním dynamickým rozsahem, opakovatelností a dalšími hodnotami jsou uvedeny v tabulce 4.4.

Tab. 4.4 Souhrn parametrů chemického generování

Parametr	Hodnota
Mez detekce [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	3,9
Mez stanovitelnosti [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	13
Opakovatelnost [%]	30,0
Citlivost [ $\text{dm}^3 \text{g}^{-1}$ ]	$1,5 \cdot 10^{-3}$
Lineární dynamický rozsah [ $\text{mg dm}^{-3}$ ]	13 – 25
Korelační koeficient	0,991

Při porovnání základních charakteristik chemického a elektrochemického generování jsou patrné nižší hodnoty mezí detekce a stanovitelnosti u elektrochemického generování těkavé sloučeniny zinku.

### 4.3 Ostatní experimenty

Dále byl studován vliv přídavku kyslíku na hodnotu získaného signálu. V případě stanovení hydridotvorných prvků (As, Sb a Se) způsobil tento přídavek vždy výrazné krátkodobé zvýšení signálu tvaru píku. V následujících experimentech byl kyslík zaváděn do třech různých míst experimentální aparatury. Před vstup do elektrolytické cely, mezi elektrolytickou celu a separátor fázi a nakonec i mezi separátor fázi a atomizátor. Vždy byl kyslík zaváděn po dobu 10 s průtokovou rychlostí  $5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Ani v jednom uspořádání nedošlo k viditelnému projevu zaváděného kyslíku, zvýšení absorpčního signálu nebylo pozorováno.

Nakonec bylo zjišťováno množství vodíku, který vznikne při elektrochemickém a chemickém generování. Při chemickém generování reakční cívku proudil pouze katolyt a redukční činidlo, při elektrochemickém generování celou protékal anolyt s katolytem a procházel proud 1 A. Při elektrochemickém generování se vodík vytvářel rychlostí  $8,2 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  a při chemickém generování rychlostí  $19,4 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$  vodíku.

## 5 Závěr

Tato bakalářská práce byla zaměřena na možnosti elektrochemického generování těkavé formy zinku ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií. K redukci analytu a následnému vzniku těkavých sloučenin byla použita tenkovrstvá elektrolytická cela s miniaturním katodovým prostorem.

Jedním z hlavních cílů bakalářské práce bylo zjistit optimální hodnoty pracovních parametrů elektrochemického generování. Bylo zjištěno, jaký vliv na absorpční signál má různé zapojení přívodu nosného plynu k elektrolytické cele. Z důvodu vyšších dosažených hodnot absorpčního signálu bylo zvoleno zapojení přívodu nosného plynu před elektrolytickou celu a jako optimální byla stanovena hodnota průtokové rychlosti plynu  $80 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Dále byla zjištěna optimální průtoková rychlost elektrolytů, jejíž hodnota činila  $2,5 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Jako poslední byla provedena optimalizace generačního proudu. Zvolená optimální hodnota byla 1 A. Za získaných optimálních pracovních podmínek byla proměřena kalibrační závislost stanovení zinku a byly zjištěny parametry, které jsou charakteristické pro elektrochemické generování těkavé formy zinku. Získaná mez detekce činila  $2,65 \text{ mg dm}^{-3}$  a citlivost  $12,5 \cdot 10^{-3} \text{ dm}^3 \text{ g}^{-1}$ .

Dále bylo vyzkoušeno chemické generování těkavé formy zinku. U této metody byla zjišťována pouze optimální hodnota průtokové rychlosti nosného plynu. Jako optimální průtoková rychlost byla stanovena hodnota  $40 \text{ cm}^3 \text{ min}^{-1}$ . Následně byla proměřena kalibrační závislost a byly zjištěny parametry charakterizující chemické generování těkavé formy zinku. Mez detekce získaná pro toto stanovení byla  $3,9 \text{ mg dm}^{-3}$ .

Při porovnání zjištěných mezí detekce a stanovitelnosti získaných pro elektrochemické a chemické generování jsou patrné nižší hodnoty u elektrochemického generování. Touto metodou je tak možné stanovovat látky o nižších koncentracích zinku.

Také byl zkoumán vliv přídavku kyslíku do elektrolytické cely na absorpční signál. To však nemělo žádný vliv na získanou hodnotu absorbance. Nakonec bylo zjištěno, jaké množství vodíku se vytvoří při elektrochemickém a chemickém

generování pro účely dalších studií souvisejících s porovnáváním účinnosti generování  
těkavé formy zinku.



## Použitá literatura

- 1 Brindle I. D.: *Anal. Bioanal. Chem.* **388** (2007), 735
- 2 Dědina J., Tsalev D. L.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Chichester, J.Wiley 1995
- 3 Saéñz M., Fernández L., Domínguez J. Alvarado J.: *Electroanalysis* **22** (2010), 2842
- 4 Denkhaus E., Golloch A., Guo X. M., Huang B.: *J. Anal. At. Spectrom.* **16** (2001), 870
- 5 Tsalev D. L.: *J. Anal. At. Spectrom.* **14** (1999), 147
- 6 Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Chem. Listy* **104** (2010), 1196
- 7 Arbab-Zavar M. H., Chamsaz M., Youssefi A., Aliakbari M.: *Anal. Chim. Acta* **546** (2005), 126
- 8 Ding W. W., Sturgeon R. E.: *Spectrochim. Acta Part B* **51** (1996), 1325
- 9 Zhang W., Gan W., Lin X.: *Anal. Chim. Acta* **539** (2005), 335
- 10 Liang J., Wang Q., Huang B.: *Anal. Bioanal. Chem.* **381** (2005), 366
- 11 Schickling C, Yang J. F., Broekaert J. A. C.: *J. Anal. At. Spectrom.* **11** (1996), 739
- 12 Schermer S., Jurica L., Paumard J., Beinrohr E., Matysik F. -M., Broekaert J. A. C.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **371** (2001), 740
- 13 Huebert D. M., Winefordner J. D.: *Anal. Chim. Acta* **316** (1995), 129
- 14 Bings N. H., Stefánka Z., Mallada S. R.: *Anal. Chim. Acta* **479** (2003), 203
- 15 Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: *Anal. Bioanal. Chem.* **388** (2007), 743

- 16 Denkhaus E., Beck F., Bueschler P., Gerhard R., Golloch A.: *Fresenius J. Anal. Chem* **370** (2001), 735
- 17 Červený V., Rychlovský P., Hraníček J., Šíma J.: *Chem. Listy* **103** (2009), 652
- 18 Arbab-Zavar M. H., Hashemi M.: *Talanta* **52** (2000), 1007
- 19 Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* **15** (2000), 103
- 20 Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Chem. Listy* **102** (2008), 200
- 21 Šíma J., Rychlovský P.: *Chem. Listy* **92** (1998), 676
- 22 Šíma J., Rychlovský P.: *Spectrochim. Acta Part B* **58** (2003), 919
- 23 Shaltout A. A., Ibrahim M. A.: *Canadian Journal of Analytical Sciences and Spectroscopy* **52** (2007), 276
- 24 Chen J., Teo K. Ch.: *Anal. Chim. Acta* **450** (2001), 215
- 25 Acar O.: *Anal. Chim. Acta* **526** (2004), 103
- 26 Ioannidou M. D., Zachariadis G. A., Anthemidis A. N., Stratis J. A.: *Talanta* **65** (2005), 92
- 27 He Q., Chang X., Huang X., Hu Z.: *Microchim. Acta* **160** (2008), 147
- 28 Ghoneim M. M., Hassanein A. M., Hammam E., Beltagi A. M.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **367** (2000), 378
- 29 Tian Y. Q., Li N. B., Luo H. Q.: *Electroanalysis* **21** (2009), 2584
- 30 Opekar F., Jelínek I., Rychlovský P., Plzák Z.: *Základní analytická chemie*, Praha, Karolinum 2003
- 31 Meloun M., Militký J.: *Statistická analýza experimentálních dat*, Praha, Academia 2004
- 32 Terminologická komise: *Chem. Listy* **94** (2000), 439