

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Chemie

Studijní obor: Chemie v přírodních vědách



Tomáš Mlejnek

STANOVENÍ VYBRANÝCH PŘECHODNÝCH KOVŮ METODOU
ELEKTROCHEMICKÉHO GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN
S DETEKČÍ AAS

Determination of selective transition metals using electrochemical
generation of volatile species with AAS detection

Bakalářská práce

Vedoucí bakalářské práce: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha 2013

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

Prohlášení

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

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

V Praze dne 31. května 2013.

Poděkování

V úvodu této práce bych rád poděkoval RNDr. Jakobovi Hraníčkoví, Ph.D za odborné rady, vedení, připomínky a vstřícnost při mé bakalářské práci. Také děkuji konzultaci Bc. Andree Koblrové za trpělivost a doporučení nejen v oblasti českého jazyka. Nakonec děkuji své rodině a blízkým za oporu, kterou mi byli při psaní této práce a v průběhu celého studia.

Abstrakt

Tato bakalářská práce se zabývá problematikou elektrochemického generování těžké formy mědi, niklu a zinku s detekcí atomovou absorpční spektrometrií. Studium elektrochemického generování probíhalo v průtokovém kontinuálním uspořádání. Po celou dobu práce byla využívána bezmembránová průtoková elektrolytická cela s platinovými elektrodami. Experimentálně byly nalezeny optimální podmínky elektrochemického generování pro uvedené analyty. Optimalizovanými parametry byly průtoková rychlost nosného plynu a elektrolytu, velikost generačního proudu. U mědi a zinku byly změřeny kalibrační závislosti. U zinku byla doměřena optimalizace koncentrace elektrolytu. Dále byl u zinku zkoumán vliv atomizační teploty, obrácení polarit u elektrod, poloviční průtoková rychlost elektrolytu, vliv použití solí jako elektrolytu, vliv DDTC a Antifoamu B a vliv kyslíku. Na závěr byly zkoumány možnosti stanovení zinečnatých solí metodou elektrochemického generování.

Klíčová slova

Elektrochemické generování, těžké sloučeniny, atomová absorpční spektrometrie, bezmembránová elektrolytická cela, křemenný atomizátor, měď, nikl, zinek

Abstract

The aim of this bachelor's thesis is to study the possibilities of electrochemical generation of volatile forms of copper, nickel and zinc with atomic absorption spectrometry detection. The electrochemical generation of volatile compounds were set in continuous flow analysis. A laboratory made on-membrane electrolytic cell with platinum electrodes was used for all experiments. Optimization of different conditions for electrochemical generation for specified analytes was determined via empiric methods. Optimized parameters were as follows: flow rate of carrier gas and electrolyte and generation current. The calibrations under the optimal values for both copper and zinc were measured. Other extended measurements were performed with zinc. For example, the optimization of electrolyte concentration, the influence of the atomization temperature, reversing polarity of the electrodes, the flow rate of electrolyte, the influence of salts as electrolytes, influence of DDTC, Antifoam B and oxygen addition. Possibilities of determination of zinc compounds by electrochemical generation were investigated at the end.

Key words

Electrochemical generation, volatile compounds, atomic absorption spectrometry, non-membrane flow-through electrolytic cell, quartz tube atomizer, copper, nickel, zinc

Obsah

1	Úvod	11
1.1	Cíle bakalářské práce	11
2	Teoretická část	12
2.1	Historie elektrochemického generování těžkých sloučenin	12
2.2	Metody generování	12
2.2.1	Chemické generování	13
2.2.2	Elektrochemické generování	14
2.2.3	Fotochemické generování	14
2.3	Možnosti experimentálního uspořádání	14
2.3.1	Dávkový generátor	15
2.3.2	Průtokové kontinuální uspořádání	15
2.3.3	Průtokové injekční uspořádání	15
2.4	Reakční mechanismus u elektrochemického generování	16
2.5	Generační elektrody	17
2.6	Elektrolytická průtoková cela	17
2.6.1	Elektrolytická cela bez iontové výměnné membrány	18
2.6.2	Tubulární elektrochemická cela	19
2.6.3	Tenkovrstvá průtoková elektrolytická cela	19
2.7	Separátory fází	20
2.7.1	Hydrostatický separátor	20
2.7.2	Separátor s nuceným odtažením	20
2.8	Studované analyty	21
2.8.1	Měď	21
2.8.2	Nikl	21
2.8.3	Zinek	22

2.9	Statistické zpracování dat.....	22
2.9.1	Kalibrace	22
2.9.2	Mez stanovitelnosti a mez detekce	23
2.9.3	Opakovatelnost	24
3	Experimentální část.....	25
3.1	Použité přístroje a zařízení.....	25
3.2	Použité chemikálie	25
3.3	Bezmembránová elektrolytická cela	26
3.4	Použité elektrody.....	28
3.5	Experimentální aparatura	28
3.6	Postup prací.....	29
4	Výsledky a diskuze	31
4.1	Elektrochemické generování mědi.....	31
4.1.1	Výběr vhodného elektrolytu	31
4.1.2	Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu	31
4.1.3	Optimalizace generačního proudu	33
4.1.4	Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytu	34
4.1.5	Souhrn optimalizovaných parametrů.....	35
4.1.6	Kalibrační závislost elektrochemického generování mědi	35
4.1.7	Shrnutí základních charakteristik mědi	36
4.2	Elektrochemické generování niklu.....	37
4.3	Elektrochemické generování zinku.....	37
4.3.1	Výběr vhodného elektrolytu	38
4.3.2	Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu	39
4.3.3	Optimalizace generačního proudu	40
4.3.4	Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytu	41

4.3.5	Optimalizace koncentrace elektrolytu	42
4.3.6	Souhrn optimalizovaných parametrů	43
4.3.7	Kalibrační závislost elektrochemického generování zinku	44
4.3.8	Shrnutí základních charakteristik zinku	45
4.3.9	Rozšiřující experimenty	46
5	Závěr	53
6	Literatura	55

Seznam zkratek

A – absorbance

AAS – atomová absorpční spektrometrie

AES – atomová emisní spektrometrie

AFS – atomová fluorescenční spektrometrie

A_p – průměrná hodnota absorbance

c – koncentrace

c_{Cu} – koncentrace mědi v roztok

c_{HCl} – koncentrace elektrolytu HCl

c_{Zn} – koncentrace zinku v roztoku

CFA – průtokové kontinuální uspořádání

CG – chemické generování

EcG – elektrochemické uspořádání

ETAAS – elektrotermická atomová absorpční spektrometrie

FAAS – plamenová atomová absorpční spektrometrie

FIA – průtokové injekční uspořádání

I – proud

ICP-MS – hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

k – směrnice kalibrační křivky

k_n – tabelovaný koeficient

LOD – mez detekce

LOQ – mez stanovitelnosti

MIP-AES – atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem

O – opakovatelnost

R – rozpětí

s – směrodatná odchylka

t – čas

v_{el} – rychlost průtoku elektrolytu

$v_{Ar,p}$ – průtoková rychlost nosného plynu (Ar), vstup před celou

$v_{Ar,z}$ – průtoková rychlost nosného plynu (Ar), vstup za celou

1 Úvod

Předkládaná práce je orientována na problematiku elektrochemického generování těkavé formy mědi, niklu a zinku. Ačkoli je metoda elektrochemického generování známá několik desítek let, jedná se o metodu alternativní. Původní metodou generování je tzv. chemické generování, kde dochází k redukci vzorku obsahující analyt chemickým redukčním činidlem. U elektrochemického generování dochází k redukci analytu průchodem elektrického proudu v prostředí velmi čistých minerálních kyselin. Generování těkavých sloučenin je jednou z možností pro zavádění vzorků v atomové spektrometrii. Detekční technikou v této práci byla atomová absorpční spektrometrie. Redukce analytu probíhala v bezmembránové průtokové elektrolytické cele.

1.1 Cíle bakalářské práce

Cílem předkládané bakalářské práce bylo experimentálně zjistit, jestli lze pomocí elektrochemického generování vygenerovat těkavou sloučeninu mědi, niklu a zinku. Poté jednotlivě pro každý měřený prvek experimentálně optimalizovat hodnoty pracovních parametrů. Byly optimalizovány tyto pracovní parametry: průtoková rychlost nosného plynu, velikost generačního proudu, průtoková rychlost elektrolytu a u zinku i koncentrace elektrolytu. Za optimálních podmínek byly zjišťovány základní parametry pro elektrochemické generování daných prvků. Na závěr této práce bylo provedeno několik experimentů, u kterých byl zkoumán jejich vliv na absorpční signál elektrochemického generování těkavé formy zinku.

2 Teoretická část

2.1 Historie elektrochemického generování těkavých sloučenin

První záznamy o této metodě byly registrovány v roce 1861, kdy byly publikovány dva články o elektrochemickém generování arsenu a antimonu. Další články pojednávající o této metodě se objevily až na přelomu 70. a 80. let devatenáctého století, kdy bylo zveřejněno několik metod pro stanovení cínu a arsenu, za použití dávkového hydridového generátoru v kombinaci s atomovým absorpčním a atomovým fluorescenčním spektrometrem. Zásadní návrat u metody elektrochemického generování nastal kolem roku 1990, kdy byl vyvinut průtokový elektrochemický generátor pro kontinuální a flow-injection (dávkování analytu do proudu nosného toku) generování hydridů^{1,2}.

V průběhu generování dochází k přeměně analytu na těkavý hydrid (nebo obecněji na těkavou sloučeninu, který je nejdříve v separátoru fází oddělen od kapalné fáze a následně pomocí nosného plynu transportován do atomizátoru.

V současné době se metoda elektrochemického generování těkavých sloučenin používá především pro tvorbu těkavých hydridů prvků čtvrté, páté a šesté hlavní skupiny periodické tabulky. Nejčastěji jsou generovány hydridy arsenu, bismutu, germánia, teluru, selenu, cínu, olova a antimonu. Tuto metodu lze však více méně použít i pro generování různých forem prvků, substituované hydridy a jiné sloučeniny, jako např.: karbonyly a cheláty. Za povšimnutí také stojí generování studených těkavých par rtuti a kadmia¹.

2.2 Metody generování

V současnosti jsou používány zejména dva druhy metod pro generování těkavých sloučenin, které se navzájem liší především ve způsobu provedení redukce a tvorby těkavé sloučeniny analytu. Jedná se o chemické generování (CG), při kterém dochází k redukci analytu chemickým redukčním činidlem (nejčastěji tetrahydridoboritanem sodným), a elektrochemické generování (EcG), při kterém se analyt redukuje pomocí elektrického proudu v prostředí velmi čisté minerální kyseliny.

Uvedeným způsobem vzniklá těkavá sloučenina je pak proudem nosného plynu (obvykle dusík nebo argon) přenesena do separátoru fází, kde je oddělena od kapalné fáze (tím se omezí do značné míry možné interferenční vlivy matrice během kroku atomizace) a dále do atomizátoru, kde je rozložena a volné atomy jsou detekovány. Aby se zredukovaly transportní ztráty, je vhodné, aby hadičky sloužící k přenosu těkavé sloučeniny byly co nejkratší a nejužší (ideálně o vnitřním průměru 1 mm) a aby průtoková rychlost nosného plynu byla dostatečně vysoká. Společně s těkavou složkou může docházet k unášení určitého množství vodního spreje z reakční směsi nosným plynem. Tento sprej může ulpívat na stěnách hadiček, což zapříčiňuje ztrátu přenášené těkavé sloučeniny. Ideálním řešením tohoto problému je využití membránového separátoru fází³.

V nejnovějších publikacích je uvedeno fotochemické generování (někdy nazývané též UV generování), které je považováno za alternativní metodu k chemickému a elektrochemickému generování. Při této metodě je analyt redukován v prostředí nízkomolekulárních karboxylových kyselin působení UV záření⁴.

Metody generování těkavých látek mohou být kombinovány s různými analytickými detekčními technikami, jakou je atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová fluorescenční spektrometrie (AFS), atomová emisní spektrometrie (AES), atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem (MIP-AES) a hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)⁵.

2.2.1 Chemické generování

U chemického generování dochází k tvorbě těkavé sloučeniny pomocí chemické reakce redukčního činidla s analytem v prostředí minerální kyseliny (obvykle HCl). Nejčastěji používané redukční činidlo je tetrahydridoboritan sodný (NaBH₄). Podle posledních zjištění dochází k postupné redukci analytu pomocí meziproductů hydrolyzy tetrahydridoboritanu na danou těkavou sloučeninu. Tetrahydridoboritan se přidává v několika násobném přebytku oproti analytu³.

2.2.2 Elektrochemické generování

Elektrochemické generování je v mnoha ohledech výhodnější než chemické generování. K tvorbě těkavé sloučeniny nedochází redukční reakcí s poměrně drahým tetrahydridoboritanem, který se musí každý den připravovat čerstvý, kvůli jeho nestabilitě. Navíc dochází ke kontaminaci vzorku nečistotami pocházejícími z chemického redukčního činidla, které nelze získat v dostatečné čistotě pro stopovou a ultrastopovou analýzu. Na místo toho se používá při redukci analytu na těkavou sloučeninu (hydrid) elektrický proud v prostředí minerálních kyselin. S takto probíhající redukční reakcí, při které nedochází ke kontaminaci vzorku, je nyní možné dosáhnout nižších mezí detekce. Elektrochemickým generováním lze redukovat i prvky s vyšším oxidačním číslem přímo, naopak u chemického generování např: při stanovení As^{5+} je potřeba nejprve předredukovat na As^{3+} a pak teprve může docházet k redukční reakci s tetrahydridoboritanem^{1,2,6}.

Samotné generování se odehrává v průtokové elektrolytické cele, ve které dochází k elektrolyze vzorku.

2.2.3 Fotochemické generování

Poměrně novou metodou generování těkavých sloučenin je fotochemické generování, které je alternativou k chemickému generování. Tato metoda je jednodušší a cenově přijatelnější než CG. Při této metodě dochází k načerpání vzorku společně s nízkomolekulární kyselinou (např.: kys. octová nebo mravenčí) do UV generátoru, který zastává funkci elektrolytické cely nebo cívky, kde vlivem paprsků UV záření a přítomností kyseliny dochází k redukci analytu a tvorbě hydridu (u Se, As^7) nebo ke vzniku elementárních částic (Hg^7). Z UV generátoru už směs kapalné a plynné fáze putuje klasicky do separátoru fází a do atomizátoru detekční techniky⁴.

2.3 Možnosti experimentálního uspořádání

Generování těkavých sloučenin je prováděno buď v průtokovém, nebo dávkovém uspořádání. Průtokové lze dále rozdělit na kontinuální (CFA) nebo flow injection (FIA). Vzniklé těkavé sloučeniny mohou být vedeny rovnou do atomizátoru, tzv. přímý přenos

nebo mohou být vedeny do kryogenní pasti, kde dochází k jejich akumulaci a posléze k jejich hromadnému uvolnění, ať už po skončení elektrolyzy (EcG) nebo po skončení reakce vzorku s tetrahydridoboritanem (CG)³.

2.3.1 Dávkový generátor

Tento generátor slouží jako reaktor i jako separátor kapalně a plynné fáze. Jedná se o nádobu, ve které je již umístěna dávka vzorku. Nosný plyn je přiváděn do mrtvého objemu generátoru a unáší vzniklou těkavou směs (hydrid) do atomizátoru. Po skončení reakce je zreagovaná reakční směs odčerpána z generátoru. Ten se vypláchne a pak je připraven na další dávku vzorku³.

2.3.2 Průtokové kontinuální uspořádání

V tomto zapojení je kontinuální průtok katolytu, který obsahuje vzorek/standard, společně s kontinuálním průtokem anolytu přiváděn do elektrolytické cely. Proud nosného plynu je obvykle přiváděn před tuto celu. Jelikož citlivost stanovení obecně klesá se stoupající celkovou průtokovou rychlostí plynů atomizátorem, je třeba optimalizovat průtokovou rychlost nosného plynu (nejčastěji v rozmezí 50 – 500 ml min⁻¹). Reakční směs přechází z elektrolytické cely do separátoru fází, kde je plynná směs tvořená těkavou sloučeninou analytu, vodíkem a nosným plynem, oddělena od kapalně fáze a odváděna do atomizátoru. Kapalná fáze je současně vedena do odpadu. Téměř u všech průtokových kontinuálních generátorů je používán průtok katolytu mezi hodnotami 1,0 – 10 ml min⁻¹.³

Citlivost měření u kontinuálního generování obecně stoupá s rostoucím přísunem analytu a s klesající celkovou průtokovou rychlostí plynů do atomizátoru³.

2.3.3 Průtokové injekční uspořádání

Průtokové injekční uspořádání (FIA) je velice podobné kontinuálnímu uspořádání až na to, že do konstantního toku katolytu je speciálním dávkovacím ventilem vstříkován malý objem vzorku, který v proudu katolytu podléhá disperzi³.

Tvar signálu je dán disperzí vzorku v kapalně fázi před elektrolytickou celou a disperzí těkavé sloučeniny v plynné fázi mezi separátorem a atomizátorem. Zaznamenaný signál má tvar nesymetrického píku. Jeho náběžná hrana je strmá a jeho sestupná hrana je obvykle méně strmá. Kontinuální generování vykazuje vždy vyšší výšku signálu, než je tomu u FIA uspořádání. Navýšením vstřikovaného objemu se docílí většího píku a zároveň vyšší citlivosti. Při poskytnutí dostatečně velkého objemu, je možné dosáhnout ustáleného signálu, čímž se stává FIA generování kontinuálním generováním. Tento mezní příklad dokazuje, že tyto dvě metody nejsou příliš odlišné³.

2.4 Reakční mechanismus u elektrochemického generování

Mechanismus elektrochemického generování těkavých hydridů vychází z představy o třech po sobě jdoucích dějích, odehrávajících se na povrchu elektrody¹.

- Transport analytu z roztoku k povrchu katody, kde dochází ke vzniku slabých vazeb mezi analytem a povrchem katody: Efektivita prvního kroku závisí na velikosti aktivního povrchu elektrody a na množství dosaženého negativního potenciálu na katodě. Reakce probíhá v silně kyselém prostředí čisté minerální kyseliny, při této reakci dochází k přenosu náboje^{1,8}.
- V následujícím kroku probíhá reakce mezi analytem obsaženým ve vzorku a atomárním vodíkem generovaným na katodě za vzniku daného hydridu: Tento druhý krok může probíhat dvěma různými mechanismy – elektrochemický a elektrokatalytický. Při elektrochemickém mechanismu dochází k deprotonizaci H_3O^+ iontů na povrchu katody s vysokým přepětím vodíku. Hydridy vznikají redukční reakcí hydridotvorného prvku zachyceného na povrchu elektrody a následnou reakcí s oxoniovými ionty z katolytu přes řadu meziproductů. U elektrokatalytického mechanismu reagují vytvořené vodíkové atomy, které jsou naadsorbované na povrchu katody s nízkým přepětím vodíku, s naadsorbovaným redukováným hydridotvorným prvkem s oxidačním stavem 0^{1,8}.
- Závěrečným krokem elektrolytického generování je desorpce vzniklého těkavého hydridu z povrchu elektrody, tomuto kroku napomáhá průtok nosného plynu generátorem¹.

2.5 Generační elektrody

V průtokových elektrochemických celách se používají elektrody z nejrůznějších materiálů a odlišných forem, tvarů a rozměrů. Velice podstatnou záležitostí je volba materiálu, ze kterého jsou elektrody vytvořeny. Nejvyšší účinnost elektrochemického generování těkavých sloučenin vykazují elektrody z materiálu s vysokým přepětím vodíku. Mezi tyto materiály se řadí Cd, Hg-Ag, Pb a Pb-Sn¹.

Ideální volbou pro katodový materiál je, aby poskytoval vysokou účinnost generování těkavé sloučeniny, ideálně by měl mít velký povrch. Dále by měl splňovat podmínku, že je inertní, tudíž by se neměl účastnit elektrochemických nebo chemických reakcí probíhajících na povrchu elektrody. Výběr vhodného katodového materiálu závisí na určitém analytickém problému. Nejčastěji se jako katodový materiál volí platina, pak olovo, v posledních publikacích se uvádí i slitina olova s cínem. Dále se používá skelný uhlík, retikulární skelný uhlík a pyrolytický grafit. Žádný z uvedených materiálů není univerzální. Např.: platina vykazuje nejnižší účinnost generování hydridů, protože je značně ovlivněna kondicionováním povrchu. Proto se používá jen u generování hydridů z nižších oxidačních stavů (např.: +III u As). U prvků s vyšším oxidačním číslem (např.: +V) je nutné použít drahou předredukci jako u chemického generování, aby bylo dosaženo kvantitativního zisku daného hydridu. Při použití platiny bylo zjištěno nejméně interferenčních efektů, které jsou způsobeny přítomností různých prvků v matrici vzorku¹.

I když volba katodového materiálu je složitá, u anodového materiálu tomu tak není. Používá se převážně platina, protože je netečná vůči silnému oxidačnímu prostředí vznikajícího kyslíku nebo chloru při elektrolyze anolytu¹.

Elektrody mohou být použity ve tvaru granulí, vláken, drátů, desek nebo folií v závislosti na konstrukci průtokového elektrolytického generátoru. Např.: u tubulární elektrolytické cely protéká katolyt skrz porézní elektrodu nebo na mnoha místech provrtanou trubičkou¹.

2.6 Elektrolytická průtoková cela

Elektrolytická cela byla sestrojena jako průtokové zařízení, které slouží k tvorbě těkavých látek. Elektrolytická cela bývá převážně tvořena dvěma díly, které se označují

jako anodová a katodová část. Obvykle tyto dvě části odděluje iontově výměnná membrána (převážně Nafion) či jiný separující prvek, např. porézní skleněná frit. Tento separující prvek udržuje anolyt i katolyt v příslušných částech elektrolytické cely a zabraňuje pronikání reakčních produktů mezi jednotlivými prostory cely. Navíc umožňuje průchod elektrického proudu mezi elektrodami. Výhodou je konstrukce menších generačních cel, což má za následek minimalizaci mrtvého objemu cely a menší spotřebu chemikálií^{1,9}.

2.6.1 Elektrolytická cela bez iontově výměnné membrány

Tato cela je tvořena jediným kusem plexiskla, ve kterém jsou zhotoveny otvory pro anodový a katodový prostor, otvory pro elektrody a drážky pro přívod a odvod elektrolytu, nebo je tvořena ze dvou kusů např. teflonu a plexiskla. Výhoda této konstrukce elektrolytické cely vyplývá již z názvu, tedy že neobsahuje iontově výměnnou membránu. Při práci s elektrolytickou celou obsahující membránu jsou experimenty značně limitovány. Není možné pracovat s vysokými generačními proudy nebo s velmi koncentrovanými roztoky kyselin, neboť se tím výrazně snižuje životnost membrány. Ionově výměnná membrána je relativně drahá a při práci za výše uvedených podmínek by bylo nutné ji často měnit, a tím by se zvýšily náklady analýzy. Pokud je v experimentech využita bezmembránová cela, mohou být využity vysoké proudy a jiné výše uvedené pracovní podmínky.

První možností konstrukce je, že anodový a katodový prostor svírají pravý úhel ve tvaru písmena V. Elektrolyt je přiváděn pomocí kanálku pouze do katodového prostoru, ze kterého může libovolně proudit do anodového prostoru přes vzájemné propojení. Výhodou této konstrukce je, že elektrodové konce lze vzájemně k sobě přibližovat, aniž by došlo k přerušení elektrolyzy a navíc se takto lze redukovat míru vkládaného napětí. Výstup z anodového prostoru je odváděn do odpadu⁹.

Druhou možností konstrukce je, že anodový a katodový prostor jsou konstruovány do tvaru písmene U. Každý prostor má vlastní přívod a odvod elektrolytu. Oba elektrodové prostory jsou umístěny kolmo na kanálek, který je navzájem propojuje. Anodovou částí proudí pouze anolyt, katodovou částí proudí pouze katolyt. Výhodou této konstrukce je rychlejší vymývání analytu⁹.

Poslední možností je bezmembránová elektrolytická cela složená ze dvou částí. První část je zhotovena z teflonového bloku, ve kterém je vytvořen pracovní kanálek, druhá část je vytvořena z bloku plexiskla a slouží jako kryt. Do pracovního kanálku vedou dva přívody elektrolytu, čímž je zajištěna vyšší vodivost mezi elektrodami, a jeden odvod, kterým jsou plynná a kapalná fáze společně odváděny do separátoru fází. Elektrody jsou umístěny v pracovním kanálku paralelně. Tato cela byla použita v této bakalářské práci a její schéma je zobrazeno za Obr. 3.1.

2.6.2 Tubulární elektrochemická cela

Tubulární elektrolytická cela může být tvořena keramickou porézní trubicí, uvnitř které se nalézá katoda z porézního skelného uhlíku. Kolem této trubice je ovinut platinový drátek sloužící jako anoda. Tato keramická porézní trubice zároveň slouží jako separující prvek. Celá tato konstrukce se nachází uvnitř teflonové trubice, která slouží také jako obal cely. U této cely katolyt proudí porézní katodou a anolyt prostorem mezi keramickou a teflonovou trubicí. Výhodou této konstrukce je dostatečně velký povrch katody, a že elektrodové reakce probíhají rovnoměrně ze všech stran katody¹.

2.6.3 Tenkovrstvá průtoková elektrolytická cela

Tato cela je tvořena katodovou a anodovou částí z plexiskla, teflonu nebo polypropylenu. V cele jsou zabudovány vstupní a výstupní konektory. Obě části cely mohou nabývat různých tvarů, jsou odděleny iontově výměnnou membránou a jsou spojeny pomocí šroubků nebo svěrek. Elektrody mohou být z různých materiálů v závislosti na stanovovaném prvku. Ty jsou pak umístěny společně s elektrickými kontakty v anodové a katodové části¹.

Možným vylepšením této elektrolytické cely je zavedení membránového separátoru fází, který je umístěn na katodovou část a od ní oddělen teflonovou membránou. Takové uspořádání se označuje jako kombinovaná elektrolytická cela. Její výhodou je snížení transportních ztrát¹.

2.7 Separátory fází

Separátor fází je v aparatuře umístěn za průtokovou elektrolytickou celou. V separátoru se odděluje kapalná fáze, která je tvořena nezreagovaným elektrolytem a zkondenzovanou vodní párou, od plynné fáze, která je dál vedena do atomizátoru. Separátory fází lze dělit podle principu jejich fungování na hydrostatické a s nuceným odtahem³.

2.7.1 Hydrostatický separátor

Tento druh separátoru je v podstatě sifon, který má konstruovanou trubici do tvaru písmene U. Sloupec kapaliny v trubici vyrovnává tlakové nepravidelné pohyby v aparatuře. Z levého ramena je odváděna plynná fáze do atomizátoru, zatímco pravým ramenem proudí zreagovaná kapalina, která překapává do odpadu. Bylo zaznamenáno mnoho hydrostatických separátorů, které se odlišovaly konstrukcí nebo vzhledem, ale jejich princip je u všech těchto variant stejný. Nevýhodou tohoto separátoru je, že neumožňuje vykompenzovat velké přetlaky v aparatuře. Není příliš vhodný pro FIA uspořádání, jelikož velký vnitřní objem způsobuje značnou disperzi³.

2.7.2 Separátor s nuceným odtahem

Separátor s nuceným odtahem je uzavřená nádoba s malým vnitřním objemem a odolný vůči přetlakům. Kapalná fáze je odčerpávána peristaltickou pumpou do odpadu. Díky odolnosti vůči přetlaku je separátor s nuceným odtahem vhodný pro zařazení do aparatury s kryogenní pastí nebo se může na výstup plynné fáze umístit membrána propouštějící pouze plyny, ale nikoli kapalinu, tudíž se zabrání transportu spreje do atomizátoru. Navíc odolnost vůči přetlaku činí tento separátor vhodným pro FIA generování. Avšak odtah ze separátoru musí být vyšší než přívod elektrolytu z cely a tím dochází ke ztrátám hydridu. Z tohoto hlediska je nutné odtahovou rychlost odpadního elektrolytu optimalizovat. Této nevýhodě lze předejít pouze diskontinuálním módem operace separátoru³.

2.8 Studované analyty

Pro účely této práce byly studovány následující prvky: měď, nikl, zinek. Detekční limity těchto prvků pro FAAS jsou přibližně následující: 0,008; 0,058 a 0,003 mg l⁻¹ pro měď, nikl a zinek. U metody ETAAS jsou detekční limity 0,002 mg l⁻¹ pro měď a 0,001 mg l⁻¹ pro zinek.

2.8.1 Měď

Měď se dá stanovovat několika způsoby. Lze ji stanovit pomocí CG. Zhang a spol.¹⁰ sledoval vliv iontové kapaliny (N-butylpyridinium tetrafluoroboritan) na CG. Použitým redukčním činidlem byl KBH₄. V této práci byla využita aparatura pracující v FIA uspořádání s detekční technikou AFS. Dosažený LOD byl 19 μg l⁻¹ s opakovatelností 4,4 %.

Další možností stanovení je dle Liang a spol.¹¹ metodou CG za použití redukčního činidla NaBH₄ za přítomnosti stopového množství 1, 10-fenantrolinu v prostředí kyseliny dusičné. Naměřené LOD činilo 4 μg l⁻¹.

Následující možností je stanovení metodou FAAS. V práci da Silva a spol.¹² je měď stanovována pomocí této detekční techniky s využitím prekoncentrace analytu. Aparatura zde pracuje v průtokovém injekčním uspořádání. Dosažený LOD byl 0,2 μg l⁻¹ s opakovatelností 1,4 %.

2.8.2 Nikl

Ke stanovení niklu se využívají následující metody. Khorrami a spol.¹³ stanovil nikl metodou FAAS, kdy je analyt nejprve prekoncentrován a následně detekční technikou stanoven. Získaný LOD je 30 ng l⁻¹.

Baysal a spol.¹⁴ ve své práci stanovují nikl ze vzorků vlasů metodou ETAAS, kdy byl zkoumán vliv teploty pyrolýzy, atomizační teploty, použití modifikátorů či přídavku povrchově aktivní látky. Dosažený LOD byl 35 ng g⁻¹.

Další možností je stanovení dle Zhang a spol.¹⁵ metodou CG s použitím redukčního činidla KBH₄ za přítomnosti stopového množství DDTC. Při tomto experimentu byla

použita aparatura pracující v FIA uspořádání s detekční technikou AFS. Naměřený LOD byl $0,65 \mu\text{g l}^{-1}$ s opakovatelností 3,4 %.

2.8.3 Zinek

Obdobně jako měď i zinek se dá stanovit různými metodami. Chujie a spol.¹⁶ stanovili zinek metodou CG, kdy redukovali pomocí KBH_4 v prostředí APDC a ($[\text{C}_4\text{MIM}]\text{BF}_4$), což mělo za následek zvýšení citlivosti. Detekce zde byla provedena pomocí FAAS, kdy dosažený LOD činil $9 \mu\text{g l}^{-1}$ s opakovatelností 5,7 %.

Acar¹⁷ ve svém experimentu s metodou ETAAS, při kterém zkoumá vliv modifikátorů, dosáhl LOD $0,03 \mu\text{g l}^{-1}$ s modifikátory $\text{Sc} + \text{Ru} + (\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$.

Experiment se stanovením zinku ve vodě z vodovodu provedl Bai a spol.¹⁸ pomocí generování hydridů s detekcí atomovou fluorescenční spektrometrií. Získaný LOD byl $0,55 \mu\text{g l}^{-1}$ s opakovatelností 3,2 – 7 %.

2.9 Statistické zpracování dat

V průběhu optimalizací a při měření kalibračních závislostí nebo jiných experimentů souvisejících s touto prací bylo veškeré měření prováděno třikrát. Z třech naměřených hodnot signálů absorbance byl výsledek uvedený jako medián. Směrodatná odchylka, která je v grafech vyznačena pomocí chybových úseček, znázorňuje rozmezí výskytu výsledků. Hodnota směrodatné odchylky byla vyjádřena dle vztahu:

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

kde tabelovaný koeficient k_n pro tři hodnoty je roven 0,5908 a R je rozpětí a vypočítá se dle vztahu:

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (2.2)$$

kde x_{\max} a x_{\min} jsou maximální a minimální hodnoty signálu absorbance

2.9.1 Kalibrace

Metoda kalibrační křivky slouží ke zjištění vztahu mezi měřitelnou hodnotou (v tomto případě absorpčním signálem), která je závisle proměnnou, a hodnotou určující

stav nebo vlastnosti systému (např. koncentrace elektrolytu, velikost generačního proudu, atd.), která je nezávisle proměnnou.¹⁹ Při kalibračním měření se připraví n standardních roztoků se zvyšující se hodnotou koncentrace analytu a proměří se absorbance každého z těchto vzorků. Z naměřených hodnot je zhotoven graf, kdy na ose x jsou vyneseny jednotlivé hodnoty koncentrací standardních roztoků a na ose y naměřené absorbance. Pokud je závislost mezi těmito hodnotami lineární, je možné závislost popsat vztahem:

$$y = kx + q \quad (2.3)$$

kde y značí absorbanci, x koncentraci. Koeficienty k a q jsou konstantní hodnoty, které se určují metodou nejmenších čtverců. Hodnota k pak odpovídá citlivosti stanovení

2.9.2 Mez stanovitelnosti a mez detekce

Mez stanovitelnosti (LOQ – limit of quantification) je nejnižší možná stanovitelná koncentrace analytu¹⁹. Stanovit ji lze pomocí dané přesnosti a za daných podmínek správnosti. Koncentrace LOQ je definována vztahem:

$$c(LOQ) = \frac{10 \times s}{k} \quad (2.4)$$

kde s je směrodatná odchylka šumu základní linie a k je směrnice kalibrační křivky.

Mez detekce (LOD – limit of detection) udává nejnižší možný získaný signál, který ještě lze rozlišit od šumu s dokazatelným množstvím analytu ve vzorku. Koncentraci LOD lze vypočítat obdobně jako LOQ:

$$c(LOD) = \frac{3 \times s}{k} \quad (2.5)$$

kde s je směrodatná odchylka a k je směrnice kalibrační křivky.

2.9.3 Opakovatelnost

Opakovatelnost neboli přesnost (preciznost) práce vyjadřuje těsnost souhlasu mezi výsledky nezávislých měření uskutečněných stejnou metodou, stejným člověkem na stejném přístroji, na stejném místě, za stejných podmínek v krátkém časovém období.²⁰ Definice opakovatelnosti O :

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

kde s je směrodatná odchylka a A_p je průměrná hodnota absorbance. Směrodatná odchylka byla vyjádřena ze vztahu (2.2).

3 Experimentální část

3.1 Použité přístroje a zařízení

- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam 939 (Unicam, Velká Británie)
- 2x programovatelná osmikanálková peristaltická pumpa MasterFlex® L/S (Cole-Parmer USA)
- dva průtokoměry (mass flow controller) pro nastavení průtoku nosného plynu (Cole-Parmer USA), rozsah 0 – 1000 a 0 – 500 cm³ min⁻¹
- laboratorní lineární zdroj LPS 303, maximální nastavitelný proud 3,0 A, maximální napětí 30,0 V (American Reliance, USA)
- separátor fází s nuceným odtahem vlastní výroby
- 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, Česká republika)
- Cu výbojka s dutou katodou (Varian Techtron, Rakousko), vlnová délka pro stanovení mědi $\lambda_{\text{Cu}} = 324,8$ nm, napájecí proud výbojky byl nastaven na 10 mA
- Ni výbojka s dutou katodou (Varian Techtron, Rakousko), vlnová délka pro stanovení niklu $\lambda_{\text{Ni}} = 232,0$ nm, napájecí proud výbojky byl nastaven na 13 mA
- Zn výbojka s dutou katodou (Varian Techtron, Rakousko), vlnová délka pro stanovení zinku $\lambda_{\text{Zn}} = 214,0$ nm, napájecí proud výbojky byl nastaven na 10 mA
- 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

3.2 Použité chemikálie

Ze standardních roztoků mědi, niklu a zinku byly ředěním s různými elektrolyty připravovány vzorky pro elektrochemické generování těkavých specií uvedených prvků.

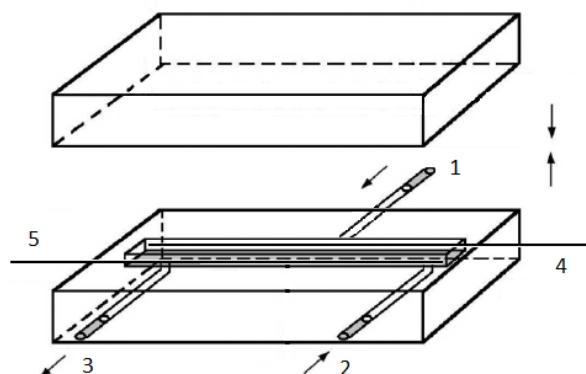
- Roztok mědi o koncentraci $1000 \pm 4 \text{ mg l}^{-1}$ (Sigma – Aldrich, Švýcarsko), rozpuštěno v 2% HNO_3
- Roztok niklu o koncentraci $1000 \text{ mg l}^{-1} \pm 2$ (Merck, Německo), rozpuštěno v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$
- Roztok zinku o koncentraci $1001 \pm 2 \text{ mg l}^{-1}$ (Merck, Německo), rozpuštěno v $0,5 \text{ mol l}^{-1} \text{ HNO}_3$
- HCl 37% čistoty suprapure (Sigma – Aldrich)
- HNO_3 65% čistoty extrapure (Merck, Německo), tato kyselina byla použita i na čištění atomizátoru před zahájením experimentů
- H_2SO_4 95 – 97% čistoty suprapure (Merck, Německo)
- NaNO_3 p.a. (Lachema, Česká republika)
- NaCl p.a. (Lachema, Česká republika)
- Na_2SO_4 p.a. (Lachema, Česká republika)
- NaHCO_3 p.a. (Lachema, Česká republika)
- $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ p.a. (Lachema, Česká republika)
- ZnO p.a. (Lachema, Česká republika)
- $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Lachema, Česká republika)
- Ethanol pro spektroskopii 98% (Merck, Německo)
- Antifoam B (Sigma – Aldrich, USA)
- Diethyldithiokarbamát sodný (DDTC) čistoty ACS (Sigma – Aldrich, USA)

Deionizovaná voda, která byla používána k ředění roztoků a přípravě elektrolytů, byla připravena zařízením Milli Qplus (Millipore, USA).

3.3 Bezmembránová elektrolytická cela

V této práci byl použit nový typ průtokové elektrolytické cely (obr. 3.1), která neobsahovala separující prvek, který by zabraňoval promíchání produktů elektrolýzy vznikajících v anodové a katodové části. Cela je tvořena z bloku teflonu, ve kterém je vytvořen žlábek obsahující anodu, katodu, dva přívody elektrolytu a odvod zreagované směsi. Teflonový blok se žlábkem je přikryt tenkou vrstvou plexiskla. Tyto dva bloky jsou odděleny těsněním a spojeny pomocí šesti mosazných šroubů. Elektrolyt byl do bezmembránové elektrolytické cely přiváděn ze dvou míst, aby se zvýšilo vodivé spojení mezi elektrodami. Jedním přívodem byl do elektrolytické cely čerpán pouze

čistý elektrolyt (přívod blíže k prostředku cely), druhým přívodem (na okraji elektrodového žlábků) byl do elektrolytické cely čerpán střídavě čistý elektrolyt a roztok elektrolytu obsahující analyt. Parametry cely jsou uvedeny v Tab. 3.1.



Obr. 3.1 Schéma bezmembránové elektrolytické cely (upraveno podle²¹)
 1 – přívod čistého elektrolytu, 2 – přívod elektrolytu obsahující analyt, 3 – odvod do separátoru fází, 4 – Pt anoda, 5 – Pt katoda

Tab. 3.1 Parametry bezmembránové elektrolytické cely

Parametr	Hodnoty
Délka x šířka bloku (mm)	70 x 30
Délka x šířka x hloubka kanálku (mm)	50 x 5,0 x 3,0
Vzdálenost přívodů elektrolytu (mm)	10
Objem katody (mm ³)	39,3
Délka katody x anody (mm)	50 x 50
Průměr katody x anody (mm)	0,5 x 0,5
Objem elektrodového prostoru (mm ³)	750
Mrtvý objem elektrodového prostoru (mm ³)	671,4

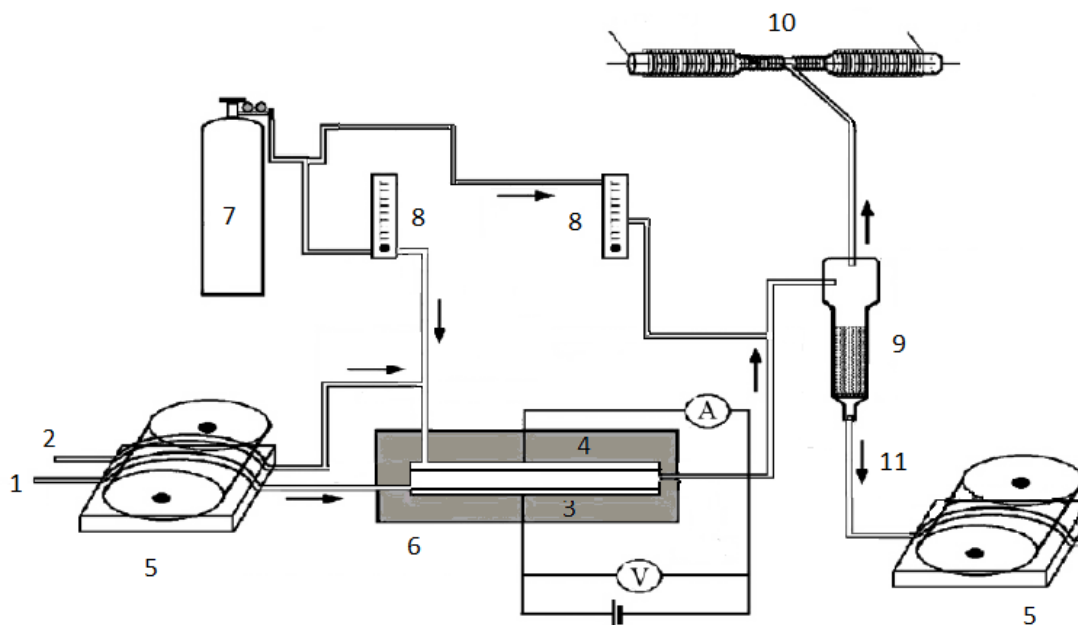
3.4 Použité elektrody

Katoda i anoda byly tvořeny Pt drátky o průměru 0,5 mm, délce 50 mm a čistotě 99,99% (Safina, Česká republika)

3.5 Experimentální aparatura

Schéma použité aparatury, pomocí níž byly realizovány jednotlivé experimenty, je znázorněna na Obr. 3.2. Všechny experimenty probíhaly v režimu kontinuálního průtokového uspořádání (CFA).

Roztok obsahující analyt byl společně s roztokem elektrolytu čerpán do aparatury peristaltickou pumpou. Nejprve byl elektrolyt obsahující analyt společně s čistým elektrolytem z druhého přívodu nasán do bezmembránové elektrolytické cely. V cele docházelo k elektrolyze vzorku a elektrolytu na povrchu elektrody, což mělo za následek jejich přeměnu z kapalného na plynné skupenství. Pomocí nosného plynu zavedeného při vstupu do cely byla takto vzniklá plynná fáze, společně se zbytky kapalně fáze, unášena do separátoru fází s nuceným odtahem, kde docházelo k jejich oddělení. Kapalná fáze byla odčerpávána do odpadu druhou peristaltickou pumpou, zatímco plynná fáze byla vedena ze separátoru fází do atomizátoru odporově vyhřátého na 950 °C. Atomizátorem procházelo polychromatické čárové spektrum emitované výbojkou s dutou katodou určené pro daný analyt. Za těchto podmínek docházelo v atomizátoru k rozpadu těkavé formy vzorku na voné atomy, které absorbovaly procházející záření.



Obr. 3.2 Schéma experimentální aparatury (upraveno podle²²)

1 – přívod analytu, 2 – přívod elektrolytu, 3 – katoda, 4 – anoda, 5 – peristaltická pumpa, 6 – bezmembránová elektrolytická cela, 7 – nosný plyn (Ar), 8 – průtokoměr, 9 – separátor fází, 10 – atomizátor, 11 – odpad

3.6 Postup prací

Při elektrochemickém generování těkavé formy prvků (Cu, Ni, Zn) bylo nejdříve zkoumáno, zda je možné vygenerovat těkavou sloučeninu sledovaných prvků. Pokud bylo možné pomocí bezmembránové elektrolytické cely generovat těkavou sloučeninu příslušného prvku, byla zahájena optimalizační měření. Počáteční optimalizací bylo stanovení vhodného roztoku elektrolytu, se kterým probíhala další měření. Poté byly optimalizovány jednotlivé pracovní parametry. Prvním krokem byla optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu, který byl přiváděn do dvou míst průtokového systému: do proudu elektrolytu před bezmembránovou elektrolytickou celou a mezi bezmembránovou elektrolytickou celou a separátor s nuceným odtahem. Dále byla optimalizována velikost generačního proudu a průtoková rychlost elektrolytu. Pro všechna optimalizační měření byly použity následující roztoky: roztok mědi a roztok niklu o koncentraci 100 mg l^{-1} a roztok zinku o koncentraci 10 mg l^{-1} . Výsledky optimalizačních podmínek jsou shrnuty v tabulce 4.1 a 4.3. Při těchto podmínkách byly

proměřeny kalibrační závislosti a byly zjištěny základní charakteristiky měření (mez detekce, mez stanovitelnosti, opakovatelnost).

Za optimálních podmínek pro zinek pak proběhly další studie: vliv teploty atomizátoru, vliv změny polarity elektrod, poloviční průtoková rychlost elektrolytu, vliv jiných elektrolytů, vliv přísadů reakčních činidel, vliv přísady kyslíku a možnosti generování zinku ze zinečnatých solí.

4 Výsledky a diskuze

4.1 Elektrochemické generování mědi

Experimentální činnost byla započata experimenty studujícími možnosti využití metody elektrochemického generování těkavých sloučenin s detekcí AAS pro stanovení mědi. Není-li uvedeno jinak, pro zjišťování hodnot dílčích pracovních parametrů byl vždy použit roztok mědi o koncentraci 100 mg l^{-1} .

4.1.1 Výběr vhodného elektrolytu

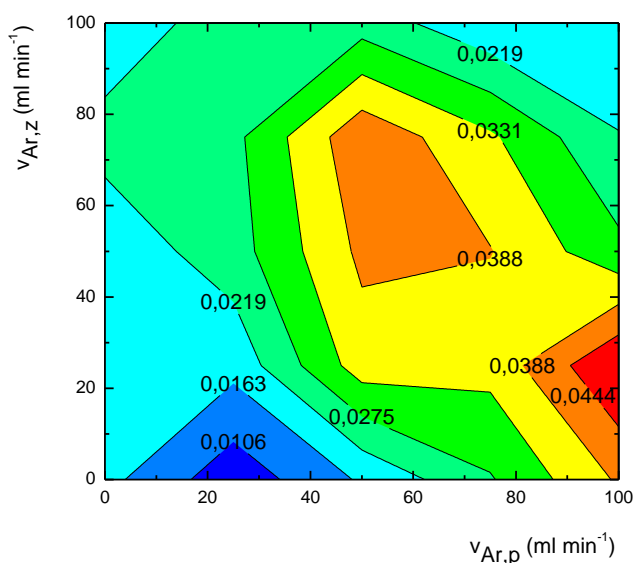
Jelikož elektrolyt zajišťuje vodivé spojení mezi anodou a katodou, byl nejprve studován vliv použitého druhu elektrolytu na absorpční signál při stanovení mědi. Pro měření byly vybrány následující elektrolyty: HCl, HNO₃ a H₂SO₄ všechny o koncentraci $1,0 \text{ mol l}^{-1}$. Tato měření proběhla za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu při vstupu do cely 20 ml min^{-1} , u výstupu z cely $0,0 \text{ ml min}^{-1}$, velikost generačního proudu $1,0 \text{ A}$ a rychlost průtoku elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Při těchto měřeních byl pozorován významný signál pouze v případě roztoku HCl. Velikost signálu činila $0,014 \pm 0,002$. Elektrolyt H₂SO₄ obsahující vzorek mědi měl nulový signál a u roztoku HNO₃ byla získaná odezva velmi nízká a mohla být zaměněna se signálem šumem přístroje. Následující experimenty byly dále prováděny pouze s elektrolytem HCl.

4.1.2 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

Prvním optimalizačním experimentem bylo měření závislosti absorpčního signálu na velikosti průtokové rychlosti nosného plynu. Jako nosný plyn byl použit argon. Tato optimalizace byla provedena hned v úvodu práce, jelikož má průtoková rychlost značný vliv na absorpční signál, neboť nosný plyn významně napomáhá uvolnění těkavé sloučeniny z povrchu elektrody a jejímu převedení z kapalně do plynné fáze a snižuje možnost transportních ztrát. Nosný plyn byl přiváděn do aparatury ve dvou místech: do proudu elektrolytu před vstupem do elektrolytické cely a mezi výstupem z této cely a separátorem s nuceným odtahem. Ostatní parametry byly prozatím nastaveny na následující hodnoty: průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ a velikost

generačního proudu 1,0 A. Hodnoty obou průtokových rychlostí nosných plynů byly zaznamenávány v rozmezí od 0,0 do 100 ml min⁻¹ v intervalu 25 ml min⁻¹. U obou průtokoměrů byly testovány různé kombinace průtokových rychlostí plynů. Hodnoty byly měněny jak při vstupu do cely, tak i u výstupu z ní. Získaná závislost je uvedena na obr. 4.1.

Z grafu je patrné, že nejvyšší odezva byla naměřena při průtokových rychlostech 100 ml min⁻¹ u předního průtokoměru a 25 ml min⁻¹ u zadního průtokoměru. Proto se další optimalizace a měření provádělo při těchto průtokových rychlostech. Z výsledků měření je patrné, že významný je přívod nosného plynu již před elektrolytickou celou, do proudu elektrolytu. Poměrně vysoká hodnota průtokové rychlosti nosného plynu zaváděného před celou (a následně protékajícího celou) významným způsobem napomáhá zvýšit citlivost stanovení. Nosný plyn zaváděný do proudu výstupní směsi látek z elektrolytické cely pouze částečně zlepšuje citlivost. Jeho úloha spočívá pouze v urychlení transportu plynných látek do separátoru fází a následně do atomizátoru.



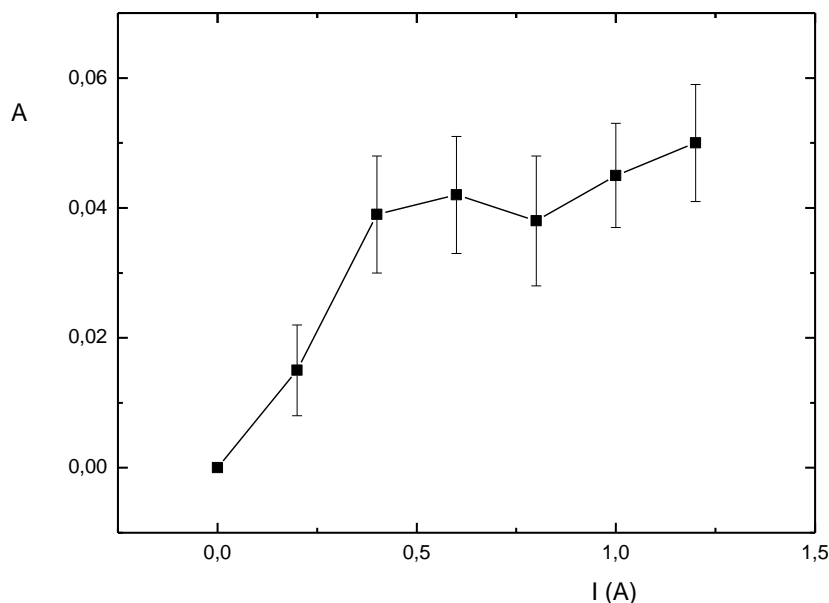
Obr. 4.1 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

$$I = 1,0 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, c_{HCl} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}, c_{Cu} = 100 \text{ mg l}^{-1}$$

4.1.3 Optimalizace generačního proudu

U této optimalizace byla zjišťována závislost absorbance na velikosti generačního proudu. Signál byl proměřován v rozmezí 0,0 – 1,2 A s intervalem 0,2 A. Ostatní hodnoty byly nastaveny následovně: průtoková rychlost nosného plynu při vstupu do cely 100 ml min^{-1} , u výstupu z cely 25 ml min^{-1} a průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Získaná závislost je uvedena na obr. 4.2.

Přestože absorpční signál byl při hodnotě generačního proudu 1,2 A nejvyšší, nebyla tato hodnota shledána jako optimální, protože při této hodnotě docházelo k přerušování elektrolyzy pravděpodobně vlivem nadbytku plynných produktů v elektrodovém prostoru, které mohly vznikat i varem elektrolytu vzhledem k tomu, že pro udržení uvedené hodnoty elektrického proudu bylo nutné na elektrody vkládat vysoké napětí přesahující 10 V. Jako optimální hodnota byla zvolena 1,0 A, neboť při nastavení této hodnoty byl signál dostatečně stabilní a nedocházelo k tak výraznému šumu ani k přerušování elektrolyzy.

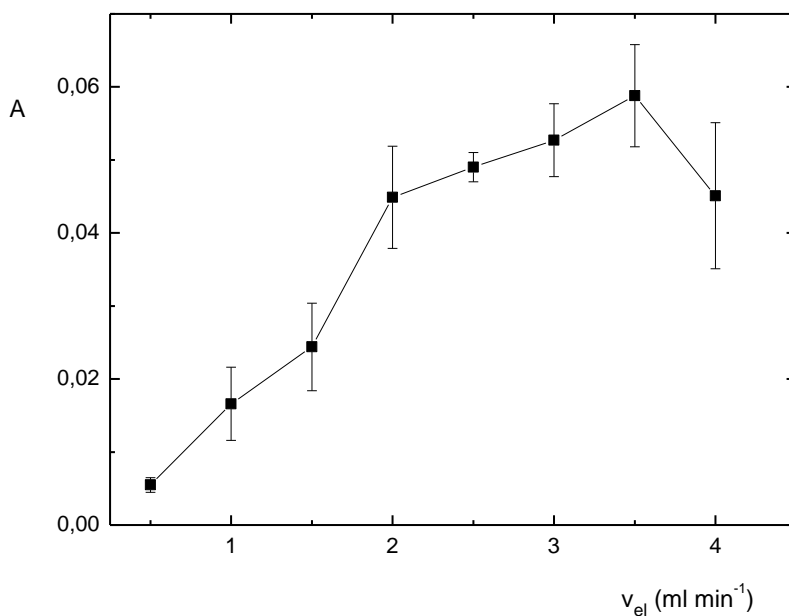


Obr. 4.2 Závislost absorbance na velikosti generačního proudu

$$V_{Ar,p} = 100 \text{ ml min}^{-1}, v_{Ar,z} = 25 \text{ ml min}^{-1}, v_{el} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, c_{HCl} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}, \\ c_{Cu} = 100 \text{ mg l}^{-1}$$

4.1.4 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytu

Při tomto experimentu byla měřena závislost velikosti absorpčního signálu na průtokové rychlosti elektrolytu, který byl přiváděn do bezmembránové elektrolytické cely. Jak již bylo výše zmíněno elektrolytem byl roztok HCl o koncentraci $1,0 \text{ mol l}^{-1}$. Tato optimalizace byla provedena za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu při vstupu do cely 100 ml min^{-1} , u výstupu z cely 25 ml min^{-1} a velikost generačního proudu $1,0 \text{ A}$. Pro zajištění stejné průtokové rychlosti obou elektrolytů, byly obě čerpací hadičky vedeny přes stejnou peristaltickou pumpu. Získaná závislost je uvedena na obr. 4.3. Celková průtoková rychlost elektrolytu elektrolytickou celou byla dvojnásobná.



Obr 4.3 Závislost absorpance na průtokové rychlosti elektrolytu

$$V_{Ar,p} = 100 \text{ ml min}^{-1}, v_{Ar,z} = 25 \text{ ml min}^{-1}, I = 1 \text{ A}, c_{HCl} = 1 \text{ mol l}^{-1}, c_{Cu} = 100 \text{ mg l}^{-1}$$

Z grafu je patrné, že s rostoucí průtokovou rychlostí elektrolytu roste signál absorpance až do hodnoty $3,5 \text{ ml min}^{-1}$. Nárůst absorpčního signálu je v souladu s předpokladem, že s rostoucí průtokovou rychlostí elektrolytu se zvyšuje množství analytu transportované do elektrolytické cely a které může podlehnout

elektrochemickému ději. Pokles signálu při vyšších průtokových rychlostech může být pak způsoben tím, že čas, který analyt stráví na povrchu katody, není dostačující ke kvantitativní přeměně analytu na těkavou sloučeninu. Ačkoli maximální absorbance byla naměřena pro hodnotu $3,5 \text{ ml min}^{-1}$, jako optimální byla vybrána hodnota $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ z důvodu úspory elektrolytu a výrazně nižšímu šumu signálu.

4.1.5 Souhrn optimalizovaných parametrů

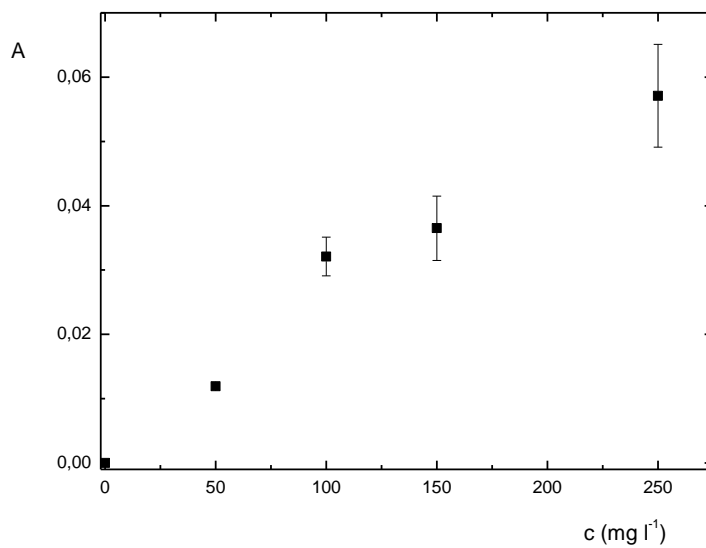
Optimální pracovní hodnoty pro elektrochemické generování těkavé formy mědi, při kterých je dosaženo stabilního signálu, jsou: průtoková rychlost nosného plynu přiváděného před bezmembránovou elektrolytickou celu do průtoku elektrolytu 100 ml min^{-1} , průtoková rychlost nosného plynu přiváděného do průtokového systému mezi celu a separátor s nuceným odtahem 25 ml min^{-1} , velikost generačního proudu $1,0 \text{ A}$ a průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Optimálním elektrolytem byl zvolen roztok HCl o koncentraci $1,0 \text{ mol l}^{-1}$. Veškeré optimalizace jsou souhrnně zaznamenány v Tab. 4.1. Při tomto optimálním nastavení byla proměřena kalibrační řada a opakovatelnost měření.

Tab. 4.1 Optimalizace pro elektrochemické generování těkavé formy mědi

Parametr	Hodnota
Průtoková rychlost nosného plynu přiváděného před celou [ml min^{-1}]	100
Průtoková rychlost nosného plynu přiváděného za celu [ml min^{-1}]	25
Velikost generačního proudu [A]	1,0
Průtoková rychlost elektrolytu [ml min^{-1}]	2,5

4.1.6 Kalibrační závislost elektrochemického generování mědi

Po zjištění a nastavení podmínek, které jsou optimální pro elektrochemické generování těkavé formy mědi a jsou znázorněny v Tab. 4.1, byla změřena kalibrační závislost pro roztoky mědi o následujících koncentracích: 0, 25, 100, 150 a 250 mg l^{-1} . Získaná závislost je uvedena na obr. 4.4.



Obr. 4.4 Kalibrační řada pro elektrochemické generování těkavé formy mědi

$$V_{Ar,p} = 100 \text{ ml min}^{-1}, v_{Ar,z} = 25 \text{ ml min}^{-1}, I = 1,0 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ ml min}^{-1},$$

$$c_{HCl} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$$

4.1.7 Shrnutí základních charakteristik mědi

V této části jsou shrnuty vypočtené a naměřené hodnoty týkající se elektrochemického generování těkavé formy mědi. Ze základní linie bylo odečteno 10 hodnot, ze kterých byla vypočtena směrodatná odchylka a pomocí jí i mez detekce a stanovitelnosti. Dále pak byla vypočtena opakovatelnost. Výsledky výpočtů a získané hodnoty jsou uvedeny v Tab. 4.2.

Tab. 4.2 Souhrn charakteristik elektrochemického generování mědi

Parametr	Hodnoty
Mez detekce [mg l^{-1}]	2,95
Mez stanovitelnosti [mg l^{-1}]	9,83
Opakovatelnost [%]	11,4
Citlivost [l mg^{-1}]	$2,4 \cdot 10^{-4}$
Korelační faktor	0,928

4.2 Elektrochemické generování niklu

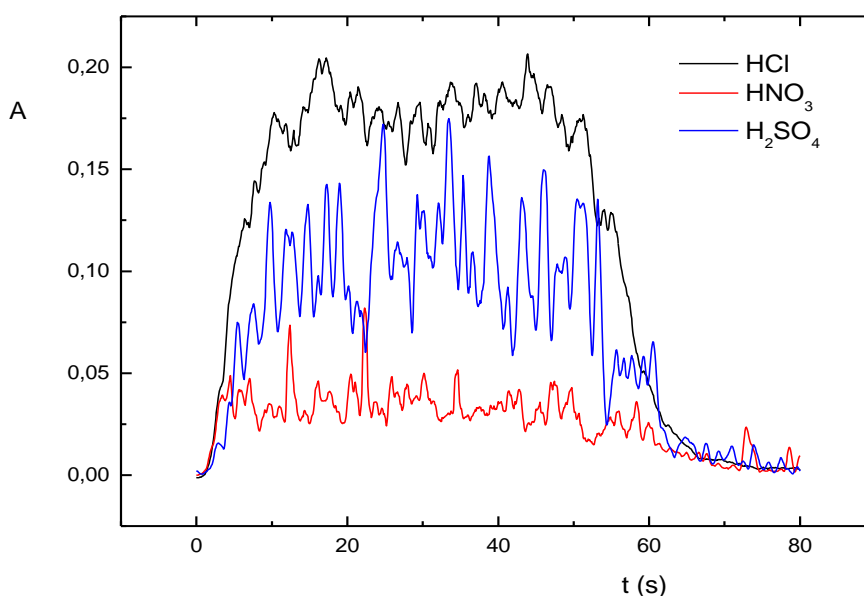
Při experimentech s elektrochemickým generováním těkavé formy niklu byly pro orientační měření převzaty hodnoty pracovních parametrů, které byly pro elektrochemické generování těkavé formy mědi zvoleny jako optimální. Hodnoty tedy byly následující: průtoková rychlost nosného plynu při vstupu do cely 100 ml min^{-1} , u výstupu z cely 25 ml min^{-1} , velikost generačního proudu $1,0 \text{ A}$ a průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Dále byl roztok obsahující analyt nikl připraven o koncentraci 100 mg dm^{-3} se třemi různými elektrolyty: kyselinou dusičnou, kyselinou sírovou a kyselinou chlorovodíkovou. Při všech třech experimentech byl získán nulový signál nebo minimální odezva. Proto nebyla tomuto analytu věnována dále pozornost a tudíž ani neproběhlo žádné další měření.

4.3 Elektrochemické generování zinku

Posledním zkoumaným analytem byl zinek. Vzhledem k tomu, že při prvotních experimentech byl pro roztok zinku o koncentraci 100 mg l^{-1} získán relativně vysoký signál ($1,120 \pm 0,015$), byl následně při všech optimalizacích použit výchozí roztok zinku o koncentraci 10 mg l^{-1} připravený ve vhodném elektrolytu.

4.3.1 Výběr vhodného elektrolytu

Prvním krokem optimalizace byl stejně jako u stanovení mědi výběr vhodného elektrolytu. Roztok s analytem zinkem byl připraven o koncentraci 10 mg l^{-1} s elektrolyty HCl, HNO_3 a H_2SO_4 , každý o koncentraci $1,0 \text{ mol l}^{-1}$. Měření probíhalo za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu při vstupu do cely 100 ml min^{-1} , u výstupu z cely 25 ml min^{-1} , velikost generačního proudu $1,0 \text{ A}$, a průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Získané závislosti jsou uvedeny na obr. 4.5.



Obr. 4.5 Závislost absorbance na zvoleném elektrolytu

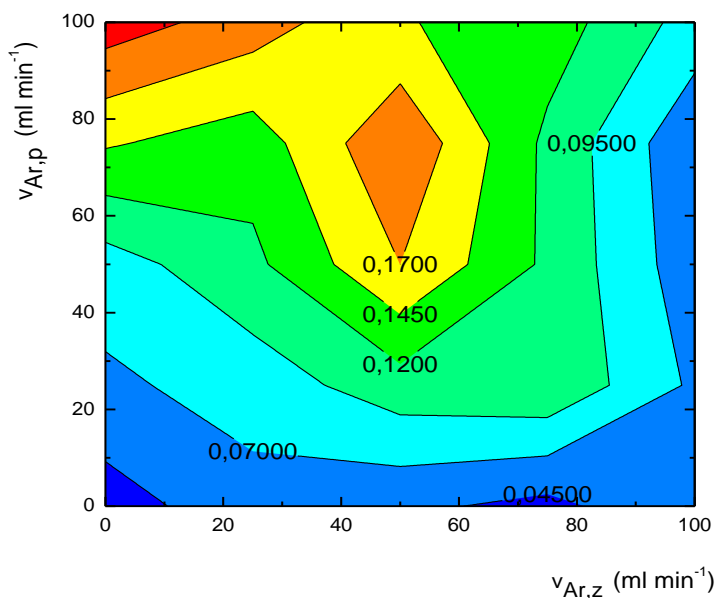
$$V_{Ar,p} = 100 \text{ ml min}^{-1}, v_{Ar,z} = 25 \text{ ml min}^{-1}, I = 1,0 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, \\ c_{HCl} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}, c_{Zn} = 10 \text{ mg l}^{-1}$$

Z grafu je patrné, že nejnižší signál byl získán při měření s elektrolytem HNO_3 , hodnota absorbance se pohybovala ($0,036 \pm 0,004$). Roztoky elektrolytů H_2SO_4 a HCl poskytovaly odezvy vyšší (pro H_2SO_4 byl získán signál $0,100 \pm 0,030$, pro HCl $0,180 \pm 0,015$). Jek je vidět z grafu, v případě H_2SO_4 jako elektrolytu byl zaznamenán signál, který vykazoval výrazně větší šum než v případě obou dalších elektrolytů. Proto

další optimalizace byly prováděny s roztokem HCl jako elektrolytem. Tento roztok byl ze všech třech testovaných zvolen jako optimální.

4.3.2 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

V další optimalizační části bylo provedeno zjištění optimální průtokové rychlosti nosného plynu. Jak již bylo zmíněno, průtoková rychlost nosného plynu má značný vliv na absorpční signál, proto byla tato optimalizace provedena jako jedna z prvních. Nosný plyn byl přiváděn do aparatury opět ze dvou míst: do proudu elektrolytu před vstupem do elektrolytické cely a mezi výstupem z této cely a separátorem s nuceným odtahem. Ostatní parametry byly nastaveny na následující hodnoty: průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ a velikost generačního proudu $1,0 \text{ A}$. Hodnoty průtokových rychlostí nosného plynu byly zaznamenávány v rozmezí od $0,0 \text{ ml min}^{-1}$ do 100 ml min^{-1} v intervalu 25 ml min^{-1} u obou přívodů. Byly proměřovány různé kombinace průtokových rychlostí plynů, jak při vstupu do cely, tak při jejím výstupu. Získaná závislost je uvedena na obr. 4.6.



Obr. 4.6 Závislost absorpance na velikosti průtokové rychlosti nosného plynu před / za celou

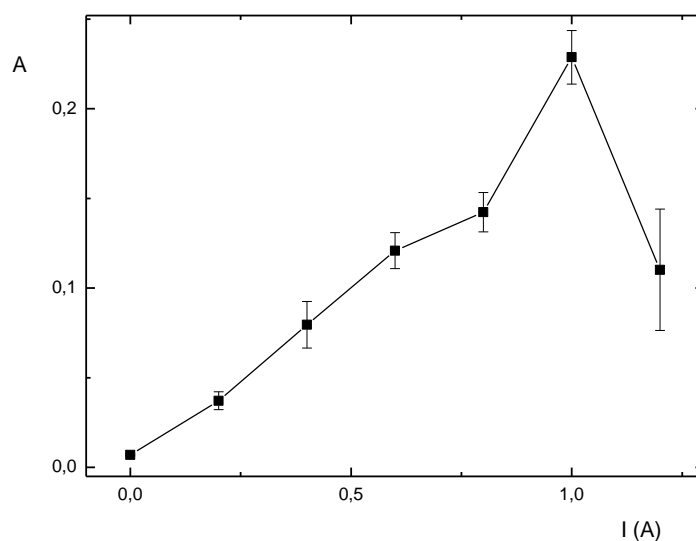
$$I = 1,0 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, c_{HCl} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}, c_{Zn} = 10 \text{ mg l}^{-1}$$

Z grafu vyplývá, že nejvyšší signál byl naměřen při průtokové rychlosti 100 ml min^{-1} u předního průtokoměru a $0,0 \text{ ml min}^{-1}$ u zadního průtokoměru ($0,210 \pm 0,020$). Jelikož byla nejvyšší hodnota krajní v rámci proměřovaných hodnot nosných plynů, byla samostatně vyzkoušena i kombinace 125 ml min^{-1} u předního průtokoměru a $0,0 \text{ ml min}^{-1}$ u zadního průtokoměru. Získaná absorbance byla $0,100 \pm 0,014$. Tudíž zapojení 100 ml min^{-1} u předního průtokoměru a $0,0 \text{ ml min}^{-1}$ u zadního průtokoměru bylo zvoleno jako vhodné pro další měření (další měření byla realizována pouze s jedním přívodem nosného plynu, a to před elektrolytickou celou).

4.3.3 Optimalizace generačního proudu

V tomto kroku byla zjišťována závislost absorbance na velikosti generačního proudu. Signál byl proměřován v rozmezí $0,0 - 1,2 \text{ A}$ s intervalem $0,2 \text{ A}$. Ostatní hodnoty byly nastaveny: průtoková rychlost nosného plynu při vstupu do cely 100 ml min^{-1} a průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Získaná závislost je uvedena na obr. 4.7.

Z grafu vyplývá, že s rostoucí hodnotou generačního proudu roste absorpční signál až do hodnoty generačního proudu $1,0 \text{ A}$, zde křivka dosahuje svého maxima. Poté následuje prudký pokles. Hodnota $1,0 \text{ A}$ byla vyhodnocena jako optimální. Problémy související s používáním vysokých hodnot generačního proudu byly již zmíněny dříve. Nárůst absorpčního signálu s rostoucím generačním proudem odpovídá nárůstu množství uskutečněných reakcí na povrchu elektrody. Signál měřený při hodnotě proudu $1,2 \text{ A}$ byl již velmi nestabilní a často docházelo k přerušení elektrolýzy v důsledku přerušení vodivého spojení mezi elektrodami.

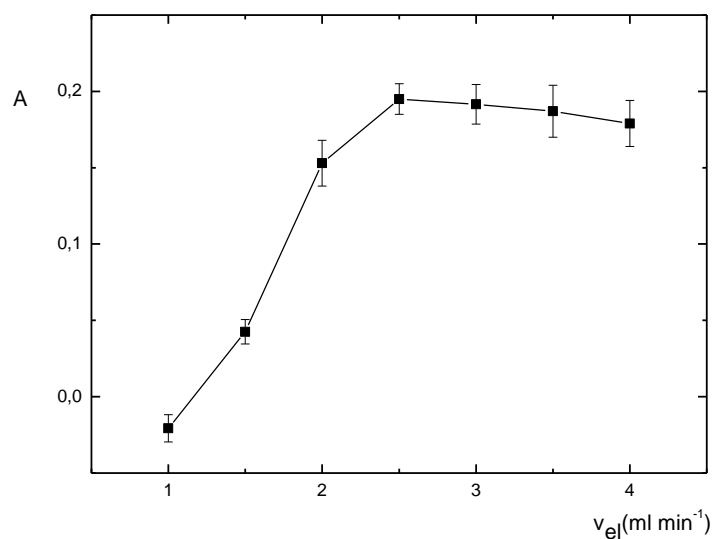


Obr. 4.7 Závislost absorbance na velikosti generačního proudu

$$V_{Ar,p} = 100 \text{ ml min}^{-1}, v_{el} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, c_{HCl} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}, c_{Zn} = 10 \text{ mg l}^{-1}$$

4.3.4 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytu

Při tomto experimentu byla měřena závislost velikosti absorpčního signálu na rychlosti průtoku elektrolytu (HCl o koncentraci $1,0 \text{ mol l}^{-1}$), který byl přiváděn do bezmembránové elektrolytické cely dvěma přívody. Tato optimalizace byla provedena za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu při vstupu do cely 100 ml min^{-1} a velikost generačního proudu $1,0 \text{ A}$. Jedním přívodem byl zaváděn pouze čistý elektrolytu, druhým přívodem byl zaváděn i elektrolytu obsahující analyt (zinek). Pro zajištění stejné průtokové rychlosti obou elektrolytů, byly obě čerpací hadičky vedeny přes stejnou peristaltickou pumpu. Získaná závislost je uvedena na obr. 4.8. Hodnoty průtokové rychlosti uvedené na ose x jsou průtokové rychlosti, které protékaly každou z obou čerpacích hadiček. Výsledná průtoková rychlost elektrolytu elektrolytickou celou pak činila dvojnásobek této hodnoty.



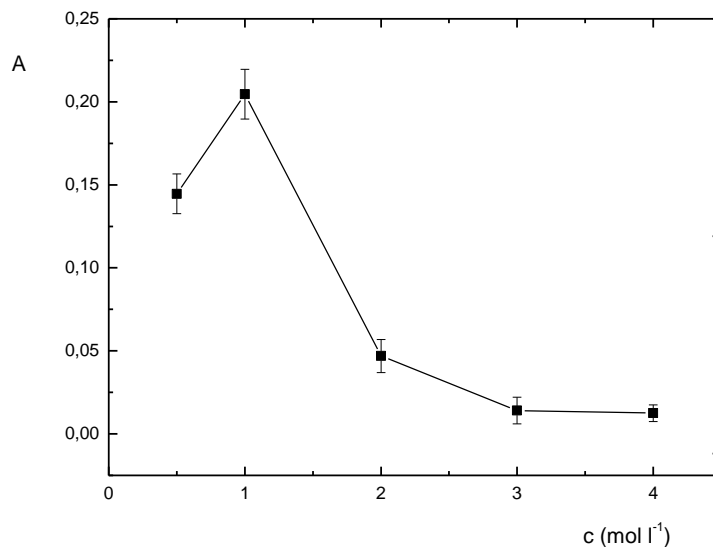
Obr. 4.8 Závislost absorbance na rychlosti průtoku elektrolytu

$$V_{Ar,p} = 100 \text{ ml min}^{-1}, I = 1,0 \text{ A}, c_{HCl} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}, c_{Zn} = 10 \text{ mg l}^{-1}$$

Z grafu je patrné, že s rostoucí průtokovou rychlostí elektrolytu roste absorbance až do hodnoty $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Nárůst signálu je opět způsoben zvýšením přísunu látkového množství analytu k povrchu katody, jak bylo zmíněno dříve. Po této hodnotě začala absorbance mírně klesat. Klesání závislosti je pravděpodobně způsobeno tím, že čas, který analyt stráví na povrchu elektrody, není dostačující ke kvantitativnímu převedení na těkavou sloučeninu. Hodnota průtokové rychlosti elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, byla vyhodnocena jako optimální, jelikož při ní byl získán nejvyšší a dostatečně stabilní signál.

4.3.5 Optimalizace koncentrace elektrolytu

Při této optimalizaci byla zkoumána závislost absorbance na koncentraci elektrolytu. Bylo připraveno pět roztoků kyseliny chlorovodíkové o koncentracích 0,5; 1,0; 2,0; 3,0 a 4,0 mol l^{-1} . Měření probíhalo za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu při vstupu do cely 100 ml min^{-1} , velikost generačního proudu 1,0 A a průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Získaná závislost je uvedena na obr. 4.9.



Obr. 4.9 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu

$$V_{Ar,p} = 100 \text{ ml min}^{-1}, I = 1,0 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, c_{HCl} = 1,0 \text{ mol } \Gamma^{-1}, c_{Zn} = 10 \text{ mg } \Gamma^{-1}$$

Z grafu je jasně patrné, že od koncentrace elektrolytu $1,0 \text{ mol } \Gamma^{-1}$ klesá odezva signálu, a to na obě strany. Jelikož byla absorbance při koncentraci $1,0 \text{ mol } \Gamma^{-1}$ nejvyšší, probíhalo další měření právě při této koncentraci elektrolytu. Snížení signálu v oblasti nižších koncentrací elektrolytu než zvolená optimální hodnota lze vysvětlit např. poklesem vodivosti elektrolytu. V oblasti vyšších koncentrací elektrolytu může být pokles signálu způsoben upřednostněním elektrolýzy roztoku elektrolytu oproti tvorbě těkavé sloučeniny zinku.

4.3.6 Souhrn optimalizovaných parametrů

V tomto oddíle jsou shrnuty hodnoty pracovních parametrů pro elektrochemické generování těkavé formy zinku. Nejvyššího a dostatečně stabilního signálu bylo dosaženo za následujících podmínek: optimálním elektrolytem byl zvolen roztok HCl o koncentraci $1,0 \text{ mol } \Gamma^{-1}$, průtoková rychlost nosného plynu při vstupu do cely 100 ml min^{-1} , velikost generačního proudu $1,0 \text{ A}$, průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ a koncentrace elektrolytu $1,0 \text{ mol } \Gamma^{-1}$. Veškeré optimalizace jsou souhrnně zaznamenány

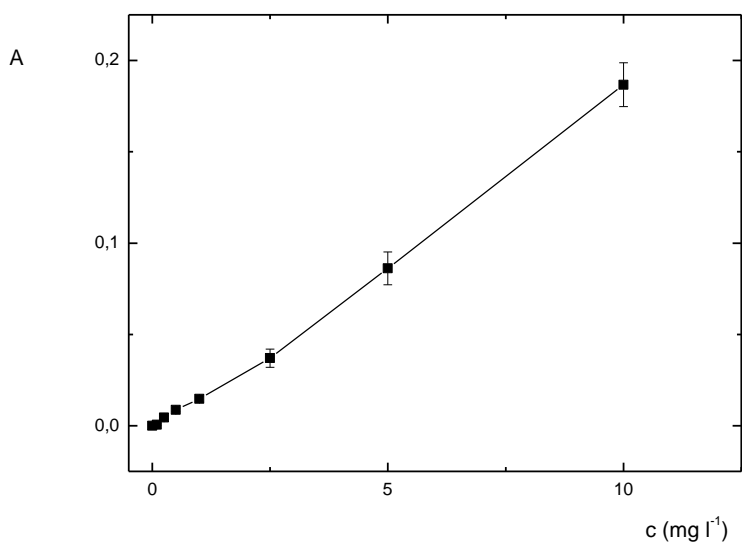
v Tab. 4.3. Za těchto podmínek byla proměřena kalibrační závislost a byly zjištěny základní charakteristiky měření.

Tab. 4.3 Optimalizace pro elektrochemické generování těkavé formy zinku

Parametr	Hodnota
Průtoková rychlost nosného plynu přiváděného před celou [ml min ⁻¹]	100
Průtoková rychlost nosného plynu přiváděného za celou [ml min ⁻¹]	0,0
Velikost generačního proudu [A]	1,0
Průtoková rychlost elektrolytu [ml min ⁻¹]	2,5
Koncentrace elektrolytu [mol l ⁻¹]	1,0

4.3.7 Kalibrační závislost elektrochemického generování zinku

Po zjištění a nastavení podmínek, které jsou optimální pro elektrochemické generování těkavé formy zinku a jsou znázorněny v Tab. 4.3, byla změřena kalibrační závislost pro roztoky zinku o následujících koncentracích: 0,0; 0,1; 0,25; 0,5; 1,0; 2,5; 5 a 10 mg l⁻¹. Získaná závislost je uvedena na obr. 4.10.



Obr. 4.10 Kalibrační řada pro elektrochemické generování těkavé formy zinku

$$V_{Ar,p} = 100 \text{ ml min}^{-1}, I = 1,0 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, c_{HCl} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$$

4.3.8 Shrnutí základních charakteristik zinku

V této části jsou shrnuty vypočtené a naměřené hodnoty týkající se elektrochemického generování těkavé formy zinku. Ze základní linie byla vypočtena směrodatná odchylka a pomocí ní i mez detekce a stanovitelnosti. Dále pak byla vypočtena opakovatelnost. Výsledky výpočtů a získané hodnoty jsou uvedeny v Tab. 4.4.

Tab. 4.4 Souhrn charakteristik elektrochemického generování zinku

Parametr	Hodnoty
Mez detekce [mg l^{-1}]	$4,62 \cdot 10^{-2}$
Mez stanovitelnosti [mg l^{-1}]	0,154
Opakovatelnost [%]	6,28
Citlivost [1 mg^{-1}]	0,018
Korelační faktor	0,995

Když porovnáme získané hodnoty z Tab. 4.4 s hodnotami z Tab. 4.2, kde je uveden souhrn charakteristik elektrochemického generování mědi, a zohledníme, že jednotlivé optimální hodnoty pracovních parametrů v případě mědi byly téměř stejné jako u zinku a zkoumaný roztok mědi obsahující analyt byl 10x koncentrovanější, je patrné, že zinek lze detekovat s větší citlivostí, než byla dosažena v případě mědi.

Dále můžeme porovnat dosažený LOD s pracemi uvedenými v části 2.8.3, kdy dosažené detekční limity byly $9,0 \mu\text{g l}^{-1}$ u detekce FAAS¹⁶ což je 5x menší LOD, než kterého bylo dosaženo v této práci s detekcí AAS a $0,03 \mu\text{g l}^{-1}$ u detekční techniky ETAAS¹⁷ s použitím modifikátorů, kde už je rozdíl v LOD výraznější.

V bakalářské práci²³, která byla věnována elektrochemickému generování těkavé formy zinku za použití elektrolytické cely s nafionovou iontově výměnnou membránou a detekční techniky AAS, byl dosažený LOD $2,65 \text{ mg l}^{-1}$, což je o dva řády vyšší detekční limit. Z toho vyplývá, že bezmembránová elektrolytická cela je pro stanovení zinku mnohem vhodnější, než zmíněná membránová elektrolytická cela využitá v práci²³.

4.3.9 Rozšiřující experimenty

Po naměření optimalizací a kalibrační závislosti elektrochemického generování těkavé formy zinku bylo provedeno několik experimentů, které by mohly mít vliv na velikost absorpčního signálu u elektrochemického generování těkavé formy zinku. Byl studován vliv atomizační teploty, změna polaritě elektrod, vliv polovičního přísunu elektrolytu, vliv přívodu kyslíku, vliv přídavku reakčních činidel (Antifoam B, DDTC). Rovněž bylo studováno, zda je možné použít jako elektrolyt některou ze zvolených solí (NaCl , NaHCO_3 , NaNO_3 , Na_2SO_4) a zda bude možné získat signál, pokud bude těkavá sloučenina zinku generována z některé vybrané soli ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, ZnO a $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$). Ve všech experimentech, které jsou uvedeny v tomto oddíle, byly pracovní parametry nastaveny na hodnoty uvedené v Tab. 4.3.

4.3.9.1 Vliv atomizační teploty

V následujícím experimentu byla sledována závislost absorpčního signálu na atomizační teplotě. Signál byl proměřen při teplotách, které byly nastaveny

na elektrickém zdroji odporově vyhřívajícím blok s vloženým atomizátorem. Nastaveny byly následující hodnoty: OFF (atomizace probíhala za laboratorní teploty 22°C, při vypnutém zahřívání), 830, 850, 900, 950 a 1000°C. Při teplotě 22°C nebyla pozorována žádná odezva. U zbylých zmíněných teplot neprobíhal výrazný nárůst absorbance, signál se držel v rozmezí absorpčních hodnot 0,180 – 0,200. Je tedy patrné, že v rozmezí uvedených hodnot teploty atomizátoru nebyl pozorován téměř žádný vliv teploty atomizátoru, nicméně pro atomizaci těkavé sloučeniny je přítomnost vysoké teploty nutná. Vzhledem k nulovému signálu, který byl naměřen při laboratorní teplotě atomizátoru je zřejmě, že vysoká teplota hraje významnou roli v mechanismu atomizace.

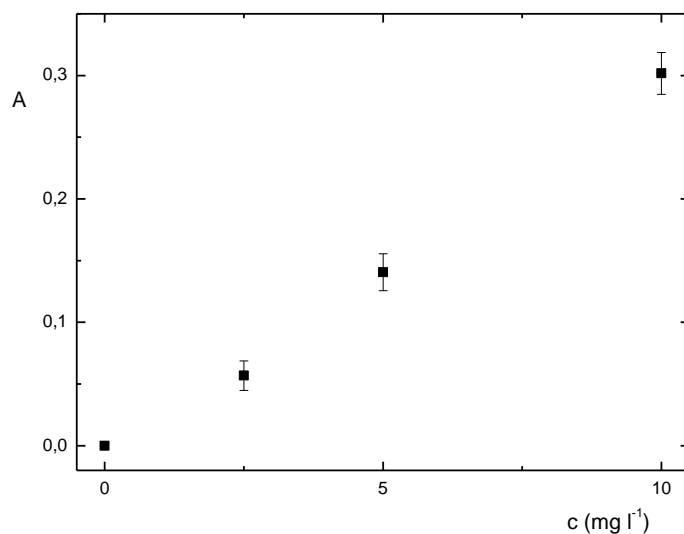
4.3.9.2 Změna polarit elektrod

U tohoto experimentu byla nejdříve proměřena absorbance při standardním zapojení s odezvou $0,190 \pm 0,015$. Při obrácení polarit byla zjištěná absorbance $0,210 \pm 0,020$. Dalo by se předpokládat, že bude absorpční signál stejný, neboť obě elektrody jsou z platinového drátku paralelně umístěné vedle sebe. Mírné navýšení signálu by mohlo být pravděpodobně způsobeno tím, že se na původní katodě usazovalo malé množství zinku, které mohlo snižovat signál například tím, že by se na tuto vrstvičku mohla adsorbovat další vygenerovaná těkavá forma zinku. Jiným možným vysvětlením je přívod elektrolytu (analytu) k různé části elektrody vzhledem k místu připojení vnějšího zdroje. V prvním případě byl elektrolyt přiváděn ke konci katody, v druhém případě (katodou byla druhá elektroda), k její části blíže spojené s přívodem napětí.

4.3.9.3 Poloviční přívod elektrolytu

V následujícím experimentu byl odstraněn jeden přívod elektrolytu (ten, kterým proudil do elektrolytické cely pouze čistý elektrolyt) a do bezmembránové elektrolytické cely byl tak přiváděn elektrolyt pouze jedním přívodem. Při tomto zapojení byla proměřena kalibrační závislost za těchto podmínek: průtoková rychlost nosného plynu při vstupu do cely 100 ml min^{-1} , velikost generačního proudu 1,0 A,

průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ a koncentrace elektrolytu $1,0 \text{ mol l}^{-1}$. Získaná závislost je uvedena na obr. 4.11.



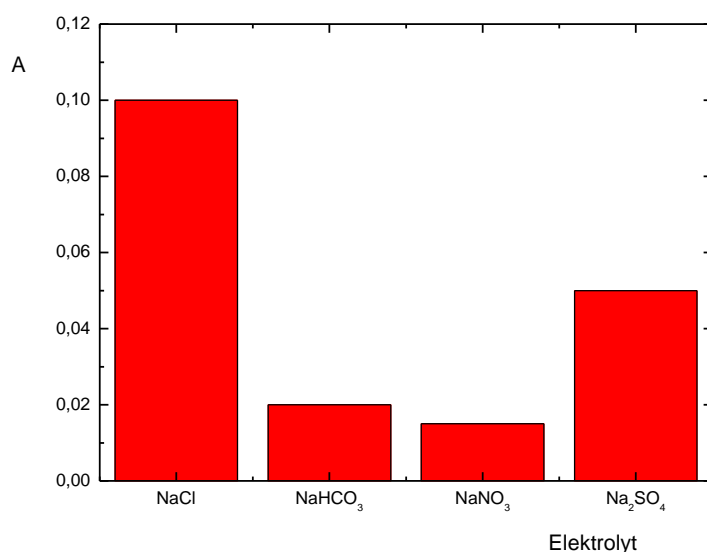
Obr. 4.11 Kalibrační řada pro generování zinku s polovičním průtokovou rychlostí
 $V_{Ar,p} = 100 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 1,0 \text{ A}$, $v_{el} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{HCl} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$

Při porovnání kalibrační závislosti na Obr. 4.10 s kalibrační závislostí uvedenou na Obr. 4.11 je patrné, že hodnoty absorbance jsou znatelně větší pro všechny uvedené body. Citlivost stanovení spočítaná pomocí této závislosti činila $(30,2 \cdot 10^{-3} \text{ l mg}^{-1})$. To je pravděpodobně způsobeno tím, že při poloviční průtokové rychlosti elektrolytu nedocházelo k významnému ředění vzorku jako v případě zapojení druhého přívodu elektrolytu. Při zvýšení citlivosti a konstantnímu šumu nulového signálu se tak i patrně sníží dosažené meze detekce.

4.3.9.4 Experimenty s jinými elektrolyty

V následující části práce byly zkoumány další možné elektrolyty, které by mohly mít vliv na absorpční signál. Testovány byly vodné roztoky solí: NaCl, NaHCO₃, NaNO₃ a Na₂SO₄. Všechny roztoky byly použity o koncentraci $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ tak, jak tomu bylo u použitých kyselin. Měření probíhala za optimálních podmínek uvedených v Tab. 4.3.

Pracovní roztok zinku byl o koncentraci $10 \text{ mg } \Gamma^{-1}$. Získaná závislost je uvedena na obr. 4.12.



Obr. 4.12 Závislost absorbance na použitém elektrolytu

$$V_{Ar,p} = 100 \text{ ml min}^{-1}, I = 1,0 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, c_{HCl} = 1,0 \text{ mol } \Gamma^{-1},$$

$$c_{Zn} = 10 \text{ mg } \Gamma^{-1}$$

Při srovnání dosažených signálů dané konstantní koncentrace Zn v přítomnosti různých elektrolytů je patrné, že nejvyššího signálu je dosaženo při použití elektrolytu NaCl. S ohledem na Obr. 4.5 kde nejvyššího signálu dosahuje elektrolyt HCl je možné, že aniont Cl^- napomáhá uvolnění těkavých látek z kapalně fáze, vzniku těkavé sloučeniny a tím dochází k získání vyššího signálu. Z Obr. 4.12 je patrné, že zkoušené elektrolyty nedosahují tak vysokých signálů jako elektrolyt HCl v Obr. 4.5, proto se s nimi dál již nepracovalo.

4.3.9.5 Vliv různých reakčních činidel

V průběhu tohoto měření byl testován vliv různých reakčních činidel, jejichž přidavek v některých pracích způsobil zvýšení citlivosti. Vybranými reakčními činidly byly DDTc a Antifoam B (10 a 1 % roztok)^{24,25}.

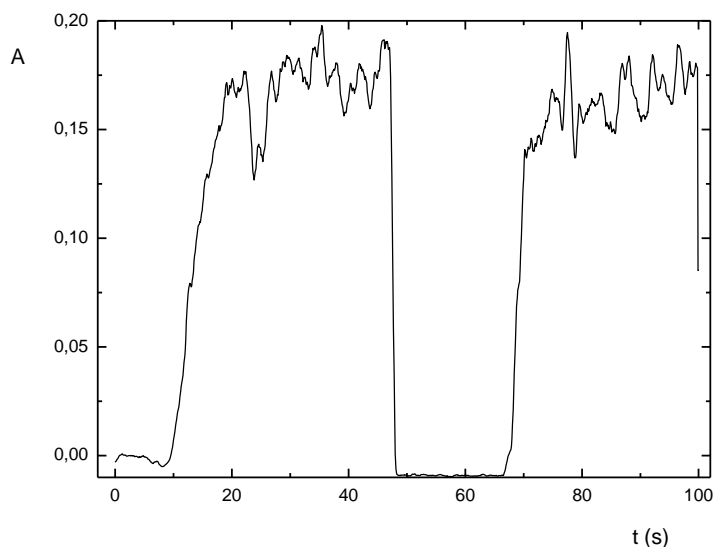
První byl připraven 1,0 % ethanolový roztok DDTC a z něj byl pipetován do baňky právě takový objem, aby vzniklý roztok obsahující zinek o koncentraci 10 mg l^{-1} a doplněný $1,0 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$, obsahoval koncentrace DDTC 0,001, 0,005 a 0,01 %. Poté byly zmíněné roztoky proměřovány za nastavených podmínek uvedených v Tab. 4.3. U roztoku obsahujícího 0,001 % DDTC nebyla pozorována žádná změna signálu: $0,190 \pm 0,020$. Při koncentracích 0,005 a 0,01 % byl signál téměř shodný $0,040 \pm 0,003$, což dokazuje, že tato sloučenina má negativní vliv na generování těkavé formy zinku.

U experimentu s Antifoamem B byla do aparatury zapojena ještě jedna peristaltická pumpa, kterou byl čerpán 10 % a 1 % roztok Antifoamu rychlostí $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ nejprve za bezmembránovou elektrolytickou celu a poté před ní. Generační proud a průtoková rychlost nosného plynu byly nastaveny tak, jak je uvedeno v Tab. 4.3. Při zavádění Antifoamu za celu nebyl pozorován žádný vliv na signál ani u jednoho roztoku $0,180 \pm 0,004$. U přívodu před celu došlo ke snížení signálu u obou roztoků na hodnotu $0,080 \pm 0,006$.

4.3.9.6 Vliv kyslíku na absorpční signál

U tohoto experimentu byl zkoumán vliv přídavku kyslíku na absorpční signál. Bylo vyzkoušeno přivádění kyslíku před a za bezmembránovou elektrolytickou celou. Měření probíhalo za podmínek uvedených v Tab. 4.3. Kyslík byl přiváděn průtokovou rychlostí 1,0; 3,0 a $5,0 \text{ ml min}^{-1}$. Vliv na signál byl pozorován po dobu 100 s. Bez ohledu na průtokovou rychlost nebo místo zavádění kyslíku, ihned jak byl plyn přiveden do aparatury, došlo k poklesu signálu až k nule. Po zastavení přívodu kyslíku signál zase vzrostl na původní hodnotu $0,190 \pm 0,020$.

Jelikož je kyslík ve vzduchu zastoupen zhruba z 21 %, bylo vyzkoušeno nasávání vzduchu z laboratoře místo přívodu čistého kyslíku z tlakové lahve. Vzduch byl přiváděn průtokovou rychlostí 1,0; 2,0 a $3,0 \text{ ml min}^{-1}$. Při průtokové rychlosti $1,0 \text{ ml min}^{-1}$ nebyl zaznamenán žádný vliv na signál, zatímco při průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml min}^{-1}$ začalo docházet k mírnému poklesu signálu, který se zastavil na hodnotě 0,100 a při $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ došlo opět k okamžitému poklesu absorpčního signálu na nulu.



Obr. 4.13 Závislost absorbance na přívodu kyslíku

$$V_{Ar,p} = 100 \text{ ml min}^{-1}, I = 1,0 \text{ A}, v_{el} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, c_{HCl} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}, \\ c_{Zn} = 10 \text{ mg l}^{-1}$$

Obr. 4.13 byl získán při experimentu, kdy byl čistý kyslík přiváděn za bezmembránovou elektrolytickou celu. Z grafu je patrné, že od desáté vteřiny kdy byl přerušen přívod kyslíku signál prudce vzrost na hodnotu běžně získávanou při měření zinku. Po opětovném přívodu čistého kyslíku kolem 50. sekundy signál okamžitě klesl na nulovou hodnotu absorbance a zase narost hned po přerušení v 70. sekundě.

Vysvětlení poklesu signálu vlivem přívodu kyslíku je pravděpodobně složitější. Bylo by nutné provést další experimenty, které by napomohly k objasnění tohoto jevu. Experimenty ale nebyly provedeny, neboť by přesahovaly rámec bakalářské práce.

4.3.9.7 Velikost absorbance při měření solí zinku

Cílem posledního experimentu bylo zjistit, zda pomocí metody elektrochemického generování těkavé formy zinku lze s určitou přesností stanovit koncentraci zinku

v roztocích jeho solí. Při tomto měření tedy nebyl vzorek roztoku zinku připraven ze standardního roztoku zinku (Merck, Německo), ale z následujících solí: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, ZnO a $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, které byly rozpuštěny v příslušném elektrolytu. Roztoky byly připraveny tak, že koncentrace zinku z přítomné soli měla hodnotu 10 mg l^{-1} . Obsah zinku byl stanoven pomocí naměřené kalibrační závislosti. Měření probíhalo za podmínek uvedených v Tab. 4.3. Získané výsledky jsou uvedeny v Tab. 4.5.

Tab. 4.5 Získané hodnoty koncentrace zinku v roztocích

Vzorek (Zn sůl)	Koncentrace [mg l^{-1}]
$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$	$9,9 \pm 0,8$
ZnO	$4,8 \pm 0,4$
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$	$9,6 \pm 0,7$

Z tabulky je patrné, že naměřené koncentrace u $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ a $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, jsou téměř shodné s koncentracemi připravených roztoků ze solí zinku. Nízká hodnota absorbance ZnO je pravděpodobně způsobena tím, že k rozpuštění této soli bylo zapotřebí HNO_3 v poměru 1 : 3 s deionizovanou vodou. S ohledem na Obr. 4.5 může být nízká absorbance způsobena právě přítomností HNO_3 .

Z tohoto experimentu vyplývá, že soli zinku rozpustné v elektrolytu HCl jsou měřitelné pomocí elektrochemického generování těkavé formy zinku.

5 Závěr

Tato práce je věnována rozšíření možností elektrochemického generování přechodných kovů s využitím bezmembránové elektrolytické cely. K experimentům byly vybrány následující analyty: měď, nikl a zinek. V průběhu této bakalářské práce bylo zjištěno, že elektrochemickým generováním těkavých sloučenin ve spojení s detekcí AAS lze stanovit měď a zinek, ale nikl touto metodou stanovit nelze. Velkou část práce tvořily optimalizační experimenty při elektrochemickém generování těkavé formy mědi a zinku, aby bylo dosaženo co nejvyššího a stabilního absorpčního signálu a tudíž i vysoké citlivosti a nízkých mezí detekce.

Pro elektrochemické stanovení mědi byly experimentálně zjištěny následující optimální hodnoty pracovních parametrů: průtoková rychlost nosného plynu (Ar) přiváděného do systému před elektrolytickou průtokovou celou byla 100 ml min^{-1} a průtoková rychlost nosného plynu přiváděná za celou byla 25 ml min^{-1} . Velikost generačního proudu činila $1,0 \text{ A}$ a průtoková rychlost elektrolytu elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$. Za těchto podmínek byla proměřena kalibrační závislost a byly zjištěny parametry charakterizující elektrochemické generování těkavé formy mědi. Zjištěná mez detekce byla $2,95 \text{ mg } \Gamma^{-1}$ a opakovatelnost činila $11,4 \%$.

Pro elektrochemické generování těkavé formy zinku byly stanoveny následující optimální hodnoty pracovních parametrů: průtoková rychlost nosného plynu (Ar) zaváděného do systému před elektrolytickou celou byla 100 ml min^{-1} , ale průtoková rychlost přiváděná za celou snižovala signál, tudíž nebyla dále používána. Velikost generačního proudu byla $1,0 \text{ A}$, průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ a koncentrace elektrolytu $1,0 \text{ mol } \Gamma^{-1}$. Za těchto podmínek byla proměřena kalibrační závislost a byly zjištěny parametry charakterizující elektrochemické generování těkavé formy zinku. Zjištěná mez detekce byla $4,62 \cdot 10^{-2} \text{ mg } \Gamma^{-1}$ a opakovatelnost činila $6,28 \%$.

Po uvedených experimentech proběhlo několik dalších experimentů, kdy byl zkoumán vliv různých faktorů na hodnotu absorpčního signálu při stanovení zinku. Prvním byl vliv atomizační teploty, u kterého se nepotvrdil žádný vliv na signál. Při experimentu obrácení polaritě elektrod došlo k nepatrnému nárůstu signálu. Zkoumáním vlivu poloviční průtokové rychlosti bylo zjištěno, že při vyšších koncentracích dochází k navýšení signálu a tudíž ke zvýšení citlivosti stanovení.

Při testování vlivu jiných elektrolytů bylo zjištěno, že vybrané roztoky solí jako elektrolyty nejsou vhodnější, než elektrolyt HCl. Vliv reakčních činidel DDTC a Antifoamu B byl vyhodnocen jako negativní při jejich vyšších koncentracích. Zajímavé výsledky byly zjištěny při studiu vlivu kyslíku přiváděného do systému, který byl extrémně negativní. Na závěr bylo stanovení zinku využito při analýze vodných roztoků zinečnatých solí s velmi dobrým výsledkem.

Závěrem lze říci, že předem vytyčené cíle bakalářské práce byly splněny. Výsledky uvedené v této bakalářské práci napomohly k porozumění problematice elektrochemického generování těkavých sloučenin.

6 Literatura

1. Červený V.; Rychlovský P.; Hraníček J.; Šíma J.: *Chem. Listy* **103** (2009), 652
2. Laborda F.; Bolea E.; Castillo J. R.: *Anal Bioanal Chem* **338** (2007), 743
3. Dědina J.: In: *Inovace v atomové absorpční a fluorescenční spektroskopii*, VŠCHT Praha, 2007, s.105–126
4. da Silva C.S.; Oreste E.Q.; Nunes A.M.; Vieira M.A.; Ribeiro A.S.: *J. Anal. At. Spectrom.* **27** (2012), 689
5. Arbab-Zavar M. H.; Chamsaz M.; Youssefi A.; Aliakbari M.: *Anal. Chim. Acta* **576** (2006), 215
6. Šíma J.; Rychlovský P.: *Chem. Listy* **92** (1998), 676
7. Cai Y.: *trends in analytical chemistry* **19** (2000), 62
8. Denkhaus E.; Beck F.; Bueschler P.; Gerhard R.; Golloch A.: *Fresenius J. Anal. Chem* **370** (2001), 735
9. Hraníček J.; Červený V.; Rychlovský P.: *Chem. Listy* **102** (2008), 200
10. Zhang C.; Li Y.; Cui X.–Y.; Jiang Y.; Yan X.–P.: *J. Anal. At. Spectrom.* **23** (2008), 1372
11. Liang H.; Xiaofan Z.; Li W.; Xiandeng H.: *Atomic spectroscopy* **29** (2008), 93
12. da Silva E.L.; Martins A.O.; Valentini A.; de Fávère V.T.; Carasek E.: *Talanta* **64** (2004), 181
13. Khorrami A.R.; Naeimi H.; Fakhari A.R.: *Talanta* **64** (2004), 13
14. Baysal A.; Akman S.: *Microchemical Journal* **98** (2011), 291
15. Zhang C.; Li Y.; Wu P.; Yan X.–P.: *Analytica Chimica Acta* **652** (2009), 143
16. Zeng Ch.; Kong J.; Zhou N.; Cui R.; Li X.: *Analytical Methods* **5** (2013), 1564
17. Acar O.: *Analytica Chimica Acta* **526** (2004), 103
18. Bai H.–Y.; Zheng Y. –Z.; Zhang Y.: *Guangpu Shiyanshi* **29** (2012), 2719
19. Meloun M., Militký J.: *Statistická analýza experimentálních dat*, Praha, Academia 2004
20. Terminologická komise: *Chem. Listy* **94** (2000), 439

21. Šíma J.; Rychlovský P.: *Spectrochimica Acta Part B* **58** (2003), 919
22. Šíma J.; Rychlovský P.; Dědina J.: *Spectrochimica Acta Part B* **59** (2004), 125
23. Koblrová A.: Možnosti elektrochemického generování těkavé formy zinku, Bakalářská práce, UK; PřF (2011)
24. Ma H. B.; Fan X. F.; Zhou H. Y.; Xu S. K.: *Spectrochimica Acta Part B* **58** (2003), 33–41
25. Xu S. K.; Sturgeon R. E.: *Spectrochimica Acta Part B* **60** (2005), 101–107.