

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza

Studijní obor: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Tina Resslerová

ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ HYDRIDŮ
TELLURU A BISMUTU S DETEKČÍ AAS

ELECTROCHEMICAL GENERATION OF TELLURIUM AND BISMUTH
HYDRIDES FOR AAS

Diplomová práce

Školitel: RNDr. Jakub Hraníček, Ph.D.

Praha, 2014

Tato diplomová práce vznikla v souvislosti s řešením výzkumného projektu
GAČR 2014 241-440126

Prohlášení:

Prohlašuji, že jsem 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.

V Praze 19.05.2014

Podpis:

Poděkování

Chtěla bych poděkovat svému školiteli RNDr. Jakubu Hraníčkoví, Ph.D. za trpělivost a čas který mi věnoval, a hlavně svým rodičům za to, že mi umožnili dostat se až sem.

Abstrakt

Tellur a bismut jsou nebiogenní prvky, které se ale v lidském těle mohou kumulovat. V této práci je věnována pozornost jejich stanovení pomocí elektrochemického generování hydridů pomocí bezmembránové elektrolytické cely spojeného s atomovou absorpční spektrometrií s křemenným atomizátorem. V průběhu práce bylo optimalizováno stanovení studovaných prvků v kontinuálním módu a následně byly zjištěny kalibrační charakteristiky těchto stanovení. Dále byla vybrána stanovení s nejnižšími limity detekce v kontinuálním módu a byly provedeny jejich další optimalizace pro průtokové injekční uspořádání (FIA) uspořádání. Nakonec byly zjištěny kalibrační charakteristiky stanovení při FIA. Optimální podmínky v kontinuálním zapojení byly zjišťovány pro platinovou, olověnou a stříbrnou katodu v roztocích kyseliny chlorovodíkové a sírové a jejich sodných solích. Optimální podmínky pro FIA zapojení byly zjišťovány pro bismut na platinové katodě v kyselině chlorovodíkové, pro tellur byla použita olověná katoda a kyselina sírová. V případě stanovení telluru bylo dosaženo limitu detekce 1,1 ppm s lineárně dynamickým rozsah do 20 ppm. U bismutu bylo dosaženo limitu detekce 9,5 ppm a limitu linearit 50 ppm.

Klíčová slova

Bismut, tellur, elektrochemické generování hydridů, atomová absorpční spektrometrie, průtoková injekční analýza

Abstract

Tellurium and bismuth are non-biogenous elements, which can be accumulated in human body. The aim of this work is focused on the determination of these elements by the electrochemical hydride generation with non-membrane electrolytic cell with quartz tube - atomic absorption spectrometry. The first step of the work was to optimize parameters for the continuous setup measurements and to obtain its figures of merit. After this, the arrangement with most suitable conditions for determination of these elements was converted to the flow injection setup (FIA) and all experimental parameters were again optimized and its figures of merit were obtained. The conditions of hydride generation were studied for platinum, lead and silver cathodes with hydrochloric and sulphuric acids and their sodium salts as electrolytes. The optimizations of the FIA setup were performed on platinum cathode in hydrochloric acid for bismuth and on lead cathode in sulphuric acid for tellurium. The limit of detection achieved for the generation of tellurium hydride was 1.1 ppm with a linear range up to 20 ppm; for the bismuth hydride the limit of detection was 9.5 ppm and limit of linearity 50 ppm.

Keywords

Bismuth, tellurium, electrochemical hydride generation, atomic absorption spectroscopy, flow injection analysis

Obsah

1. SEZNAM ZKRATEK.....	7
2. ÚVOD.....	8
2.1 CÍLE PRÁCE.....	8
3. TEORETICKÁ ČÁST.....	9
3.1 TELLUR.....	9
3.1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti.....	9
3.1.2 Důkazy a stanovení.....	9
3.2 BISMUT.....	10
3.2.1 Fyzikální a chemické vlastnosti.....	10
3.2.2 Důkaz a stanovení.....	11
3.3 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE A JEJÍ INSTRUMENTACE.....	12
3.3.1 Zdroje záření.....	13
3.3.2 Atomizátor.....	13
3.3.3 Detektor.....	15
3.3.4 Způsoby dávkování.....	16
3.4 GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN.....	16
3.4.1 Chemické generování hydridů.....	17
3.4.2 Elektrochemické generování hydridů.....	17
4. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	19
4.1 POUŽÍVANÉ PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ, PRACOVNÍ PARAMETRY.....	19
4.2 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	19
4.3 EXPERIMENTÁLNÍ APARATURA.....	20
5. VÝSLEDKY A DISKUSE.....	22
5.1 TELLUR: OPTIMALIZACE V PRŮTOKOVÉM USPOŘÁDÁNÍ.....	22
5.1.1 Optimalizace koncentrace elektrolytu.....	22
5.1.2 Optimalizace generačního proudu.....	27
5.1.3 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu.....	31
5.1.4 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytu.....	34
5.1.5 Shrnutí optimálních podmínek:.....	38
5.2 BISMUT: OPTIMALIZACE V PRŮTOKOVÉM USPOŘÁDÁNÍ.....	39
5.2.1 Optimalizace koncentrace elektrolytu.....	40
5.2.2 Optimalizace generačního proudu.....	43
5.2.3 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu.....	45
5.2.4 Optimalizace průtoku elektrolytu.....	48
5.2.5 Shrnutí optimálních podmínek:.....	51
5.3 TELLUR: KALIBRAČNÍ MĚŘENÍ.....	52
5.3.1 Platinová katoda.....	52
5.3.2 Olověná katoda.....	55
5.3.3 Stříbrná katoda.....	57
5.3.4 Kalibrační charakteristiky:.....	59
5.4 BISMUT: KALIBRAČNÍ MĚŘENÍ.....	61
5.4.1 Stříbrná katoda.....	61
5.4.2 Olověná katoda.....	63
5.4.3 Platinová elektroda.....	63
5.4.4 Kalibrační charakteristiky:.....	66
5.5 PRŮTOKOVĚ INJEKČNÍ USPOŘÁDÁNÍ FIA.....	67
5.5.1 Optimalizace délky reakční smyčky.....	67
5.5.2 Optimalizace průtokové rychlosti roztoků.....	68
5.5.3 Optimalizace objemu dávkovací smyčky.....	69
5.5.4 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu.....	70
5.5.5 Shrnutí optimálních podmínek.....	71
5.5.6 Kalibrace.....	71
6. ZÁVĚR.....	75
7. LITERATURA.....	77

1. SEZNAM ZKRATEK

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
AES	Atomová emisní spektrometrie
AFS	Atomová fluorescenční spektrometrie
FIGS	„Flame in gas shield“, Plamen s plynovým stíněním
PDA	„Photodiode array“
CCD	„Charge-coupled device“
MS	„mass spektrometry“ hmotnostní spektrometrie
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie indukčně vázanou plasmou
FIA	„flow injection analysis“ – průtoková injekční analýza
ppm	„parts per million“ – 10^{-6}
ppb	„parts per billion“ – 10^{-9}
c	koncentrace
v_{in}	průtok elektrolytu
v_{Ar}	průtok nosného plynu
I	proud
l_{sm}	délka reakční smyčky
v_{sm}	objem dávkovací smyčky

2. Úvod

Tellur a bismut se v přírodě vyskytují v nízkých koncentracích, což značně komplikuje jejich detekci. Metody pro jejich analýzu tedy musí být dostatečně citlivé a zároveň snadno proveditelné. Tyto podmínky splňuje mimo jiné atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem. Analyt je při této analýze převeden na těkavý hydrid, který je spolu s nosným plynem oddělen od matrice vzorku a analyzován. Pro převedení analytu na těkavý hydrid se běžně používá chemické generování, které jako redukční činidlo využívá tetrahydridoboritan sodný. Alternativním způsobem generování hydridů je elektrochemické generování, které jako redukční činidlo využívá proud procházející elektrochemickou celou. Využití redukčních reakcí na katodě umožňuje, díky dostupnosti kyselin a solí ve vyšší čistotě oproti tetrahydridoboritanu, hlavně minimalizaci kontaminací studovaného roztoku.

2.1 Cíle práce

Cílem práce bylo nalézt optimální podmínky pro elektrochemické generování hydridů telluru a bismutu v elektrolytické cele bez iontově propustné membrány pro jejich stanovení pomocí atomové absorpční spektrometrie. Prvním krokem bylo provést optimalizace tohoto stanovení na platinové, olověné a stříbrné katodě v kyselinách chlorovodíkové a sírové a také v chloridu sodném, síranu sodném a chloridu amonném. Dalším krokem bylo zjistit kalibrační charakteristiky těchto stanovení a vybrat nejvhodnější kombinace elektroda/elektrolyt pro optimalizaci ve FIA zapojení.

3. Teoretická část

3.1 Tellur

3.1.1 Fyzikální a chemické vlastnosti

Tellur je jedním z nejdřívěji se vyskytujících prvků na Zemi, jeho obsah v zemské kůře je asi jen 2 ppb. Jeho bod tání je 452 °C a bod varu 990 °C. [1] Přirozeně se vyskytuje v elementární formě v síře, v podobě telluridů elektropozitivních prvků doprovází sulfidy, tvoří také telluričité a tellurové anionty. Tellur v sloučeninách může nabývat oxidačních stavů -II, II, IV a VI. Příklady jeho běžných sloučenin jsou TeO_2 , PbTeO_3 , FeTeO_4 , $\text{Fe}_2(\text{TeO}_3)_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Hg_2TeO_4 nebo $\text{Bi}_2\text{TeO}_4(\text{OH})_4$. Hydrid telluru (H_2Te), který je využit při stanovení telluru v této práci je velmi nestabilní na světle a rozkládá se také vlivem vzdušné vlhkosti. [2] Proto jsou při práci s ním nutné co nejkratší transportní intervaly.

Hlavní využití telluru je v metalurgii pro zvýšení teploty tání slitin, dále při výrobě fotovoltaických článků jako slitina CdTe [3] a je rovněž součástí prepisovatelných CD, DVD a blu-ray disků. [4] Mimo průmysl ho také lze využít v terapeutických pro léčení rakoviny. [5] Díky své podobnosti se sírou a selenem může tellur tyto prvky nahrazovat v biologicky aktivních molekulách a inhibovat tak některé procesy, [6] Díky tomu jsou sloučeniny telluru poměrně toxické. Jedním z typických příznaků otravy tellurem je česnekový zápach otrávené osoby. [7] Není výrazně škodlivý pro přírodní prostředí, ale některé tellurotolerantní houby jej kumulují a začleňují do tellurocysteinu. [8]

3.1.2 Důkazy a stanovení

Důkazy

Jedním z důkazů telluru je jeho oxidace kyselinou dusičnou na kyselinu telluričitou (H_2TeO_3) nebo oxid telluričitý (TeO_2). Ten pak s kyanidem draselným (KCN) dává ve vodě rozpustný, třešňově červený tellurid draselný (K_2Te). Probubláváním tohoto roztoku vzduchem se sráží černý prášek kovového telluru. [9] V práškové podobě ho lze dokázat rozpouštěním v kyselině sírové (H_2SO_4) za vzniku temně červeného až fialového roztoku síranu tellurnatého (TeSO_4). Důkazem telluričitých iontů je jejich

reakce se sulfanem v kyselém prostředí na červenou sraženinu sulfidu telluričitého (TeS₂), která přechází přes hnědou v černou a rozpouští se v sulfidu amonném.

Stanovení

Nejstaršími metodami stanovení telluru jsou polarografie, [10] volumetrie [11] a spektrofotometrie. Spektrometricky lze tellur stanovit buď ve formě jodidu telluričitého, tato analýza však trpí mnohými spektrálními i jinými interferencemi, [12] nebo v komplexu s p-[4-(3,5-dimethylisoxazolyl)azophenylazo]calix(4)arenem. [13] Dalšími metodami stanovení telluru jsou například chemiluminiscence, při které hydrid telluru reaguje s luminolem, [14] ICP-MS [7] a jiné.

Moderní metody pro stanovení telluru musí být velmi citlivé, jelikož tellur se vyskytuje převážně ve stopových množstvích a i v situacích, kdy jde o kumulaci, jsou jeho koncentrace tak malé, že jsou z analytického hlediska těžko dosažitelné. [15] Z tohoto důvodu analýza vzorků obsahujících tellur často vyžaduje prekoncentrační kroky [16] a vysoce citlivé metody, jako například metody voltametrické nebo spektrometrické, jako AFS, [6] MS nebo právě AAS. [17,18]

AAS poskytuje velmi nízké limity detekce, proto je pro stanovení telluru intenzivně studována. Příkladem může být práce Najafi a kol., [19] který dosáhl za použití AAS s grafitovou kyvetou a prekoncentrací mikroextrakcí limitu detekce 0,004 ppb a limitu linearit 1 ppb. Jiný příkladem AAS s grafitovou kyvetou je práce Ghasemi a kol., [20] kde bylo s použitím mikroextrakce dutým vláknem dosaženo limitu detekce 0,004 ppb a lineárního rozsahu od 0,04 do 40 ppb. Při použití jiných metod je běžně dosahováno vyšších (a tedy horších) limitů detekce než u AAS, například při použití MS s indukčně vázaným plazmatem bez prekoncentrace [21] bylo dosaženo limitu detekce 0,17 ppb. Cyklickou voltametrií lze dosáhnout limitu detekce například 6,38 ppb s lineárně dynamickým rozsahem až k 1300 ppb. [22]

3.2 Bismut

3.2.1 Fyzikální a chemické vlastnosti

Bismut je bílý krystalický kov s narůžovělými odlesky, jeho bod tání je 271,4 °C a bod varu 1564 °C. [1] Podobně jako tellur rovněž patří mezi velmi vzácné prvky s průměrným výskytem 8 ppb. Spolu s galiem a germaniem je jedním ze tří prvků, které

při tuhnutí zvětšují svůj objem. ^{209}Bi byl dlouho považován za nejtěžší stabilní izotop, ale nedávno bylo zjištěno, že se rozpadá se alfa rozpadem s poločasem rozpadu $1,9 \cdot 10^{19}$ let. [23]

Chemické vlastnosti a sloučeniny

Bismut se vyskytuje v oxidačních stavech III a V, vyšší oxidační stav je však vysoce nestabilní. [1] V přírodě se nejčastěji vyskytuje v podobě bismutu (Bi_2O_3), bismutinitu (Bi_2S_3) a bismutitu [$(\text{BiO})_2\text{CO}_3$], vzácně se může vyskytovat i v kovové formě nebo spolu s olověnými, stříbrnými a kobaltnatými rudami. Často tvoří směsné oxidy, v historii byl často zaměňován za olovo a cín, někdy i za stříbro. Bismut dále tvoří halogenidy (BiX_3), které mohou v roztocích tvořit různé komplexy, a které se na vzdušném kyslíku oxidují na halogenoxidy BiOX . Organické sloučeniny bismutu jsou známy, obecně jsou však vysoce nestabilní. Velmi nestabilní je také hydrid bismutu (BiH_3), použitý v této práci.

Bismut a velká část jeho sloučenin jsou jen slabě toxické díky jejich špatné rozpustnosti ve vodě. Díky tomu jsou akutní otravy bismutem jen málo časté, většinou v souvislosti s léčbou bismutem. [24] Akutní otrava způsobuje hlavně selhání ledvin, podobně jako u jiných těžkých kovů. Chronické otravy se pak projevují hlavně zabarvením sliznic do modro-černa a vyrážkami, z neurologických příznaků hlavně zmateností a dezorientací. [24,25]

Využití

Bismut nachází největší využití ve snadno tavitelných slitinách, kupříkladu v knihtisku se používal už za Guttenberga v roce 1450, [1] nebo u centrálních hasicích přístrojů. Nachází využití i v analytické chemii, kde se využívá jako elektrodový materiál, [26,27] nebo v medicíně, kde se dnes používá například k léčení žaludečních vředů. [24]

3.2.2 Důkaz a stanovení

Bismutité ionty patří do druhé skupiny kationtů, do třídy A. Sráží se sulfanem na černý bismutinit, který je rozpustný v kyselině dusičné a nerozpustný v sulfidu amonném. [28] Jako důkaz se dá využít hydrolyza chloridu bismutitého na nerozpustné produkty, hlavně BiOCl : acidita roztoku se sníží (nad pH 2,2), často octanem sodným

a pár kapek roztoku se kápne do vody a díky velmi nízké rozpustnosti BiOCl vznikne bílý zákal. [29] Na kovovém cínu se pak roztok bismutitých iontů okamžitě redukuje na černou skvrnu, takto lze detekovat i koncentrace Bi^{III} v řádech 100 ppm, tento důkaz však má mnohé interference. [30]

Stanovení

Bismut se podobně jako tellur vyskytuje velmi zřídka, proto jsou pro jeho stanovení nutné velmi citlivé metody a prekoncentrační kroky. Často už značně citlivé metodě tak předchází různé prekoncentrace, jako mikroextrakce, či různé pasti.

Rozpouštěcí voltametrií se při stanovení bismutu dosahuje limitů detekce 0,2 ppb, a lineárně dynamického rozsahu do 400 ppb. [31] Uv-vis spektrometrií lze u komplexu Bi^{III} s dithizonem po mikroextrakci dosáhnout limitu detekce 1,6 ppb a lineárně dynamického rozsahu 5 až 300 ppb. [32] Fornieles a kol. použili extrakci na pevné fázi a následný převod na hydrid s detekcí pomocí ICP-MS, dosažený limit detekce byl 2 ppb. [33] Další možnou metodou je stanovení pomocí zhášení fluorescence tironu, jejím použitím lze získat limit detekce 0,05 ppm s lineárně dynamickým rozsahem 0,13 až 2,09 ppm. [34] Pomocí nefelometrického detektoru, využívajícího sraženinu Bi^{III} s kyselinou trihydrogen fosforečnou, bylo Yun a kol. dosaženo limitu detekce 3,22 ppb, ale lineárně dynamický rozsah byl od 0,06 do 10 ppm. [35]

3.3 Atomová absorpční spektrometrie a její instrumentace

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) patří mezi atomové spektrometrie spolu s atomovou emisní spektrometrií (AES), atomovou fluorescenční spektrometrií (AFS) nebo hmotnostní spektrometrií s plazmovým iontovým zdrojem (ICP-MS). Atomové spektrometrie se soustřeďují na prvkovou analýzu vzorku bez ohledu na jeho oxidační stav či navázané skupiny, pro informaci o těchto vlastnostech analyzovaného prvku je nutno předřadit spektrometru vhodnou formu separace. [17]

Principem AAS je absorpce záření o vlnových délkách specifických pro každý prvek. Tyto vlnové délky jsou dané energií nutnou pro excitaci elektronů z vnitřních slupek atomizovaných prvků do vyšších. Jelikož jsou tyto energie pro každý prvek různé, je AAS velmi selektivní metodou. Její další výhodou je vysoká citlivost, způsobená vysokým absorpčním koeficientem tohoto typu záření.

Atomový spektrometr se skládá ze zdroje záření, atomizátoru a detektoru záření. [17] V atomizátoru je vzorek odpařen a převeden na atomy, většinou vysokou teplotou, a v tomto stavu pak dochází k absorpci záření ze zdroje, který vyzařuje čárové nebo kontinuální světlo. Po absorpci prochází světlo přes monochromátor pro eliminaci nežádoucích vlnových délek a výsledný signál je detekován.

3.3.1 Zdroje záření

Výbojka s dutou katodou

Skleněná výbojka s křemenným výstupním okénkem, která je plněná vzácným plynem (Ar, Ne). Její katoda je z analyzovaného kovu, anoda obvykle z kovu s vysokou teplotou tání. Při vysokém napětí (stovky voltů) se plyn ionizuje, jeho kationty excitují atomy kovu katody a ty při deexcitaci uvolňují požadované záření. Velmi zajímavé je, že katody z kovů s nižší teplotou tání, jako například bismut, mohou být při provozní teplotě kapalné. [17]

Bezkatodová výbojka

Skleněná výbojka s křemenným výstupním okénkem je plněna těkavou formou analyzovaného kovu a inertním plynem. Ve výbojce jsou elektromagnetickým radiofrekvenčním zdrojem excitovány atomy měřeného prvku, které pak při své deexcitaci vyzařují charakteristické čáry spektra.

Deuteriová výbojka

Deuteriová výbojka je speciálním případem bezkatodové výbojky. Je plněna deuteriem, které má stálou intenzitu záření mezi 190 a 330 nm. Díky kontinuitě spektra v této oblasti se používá hlavně pro eliminaci pozadí.

3.3.2 Atomizátor

Atomizátor je místem kde dochází k atomizaci a měření analytu. Existují čtyři typy atomizátorů: plamenný, grafitová kyveta, plasmové zdroje a křemenná trubice, každý má své výhody i nevýhody.

Plamenný atomizátor

Plamenná atomizace je historicky nejstarším typem atomizace a také jediným, který se využívá i jinde než v analytické chemii. Analyzovaný vzorek (obvykle kapalný) je v plamenu zmlžen, odpařen a atomizován, čímž plamen obarví. Ve vysokých koncentracích pak je plamen viditelně barevný, čehož se využívá u efektních pokusů nebo v pyrotechnice.

Plamenná atomizace pro účel AAS se provádí na hořáku, moderní verzi je difuzní plamen, nebo plamen v plynovém štítu (flame in gas shield - FIGS). [36] Nejstarším typem atomizátoru je hořák, který je patrně také nejrozšířenějším. Jako zdroje plamene používá nejčastěji acetylen a vzduch (teplota plamene 2300 °C) nebo acetylen a oxid dusný (2700 °C), který se používá pro prvky s vyšší teplotou atomizace, nebo prvky vyžadující redukční prostředí. U difuzního plamene hoří vodík s atmosférickým kyslíkem, u FIGS je nutno kyslík do plamene přivádět, jelikož je od atmosféry oddělen plyným štítem.

Plamenný atomizátor je relativně robustní, kompatibilní s průtokovými metodami a je považován za nejjednodušší standardní metodu stanovení kovů. V plamenu ovšem dochází k velkému rozptylu atomů, které z něj navíc velmi rychle unikají, proto je méně vhodný pro nízké koncentrace a pak je nutno použít prekoncentrace, pasti nebo jiný typ atomizace.

Grafitová kyveta

Jedná se o nejvšestrannější typ atomizátoru, jeho hlavní nevýhodou je, že ho není možné použít v průtokových metodách. K atomizaci vzorku dochází pomocí tepla, vzorek, ať už kapalný nebo pevný je v kyvetě ohřát, vypařen a atomizován. Takto se dá bez předúpravy stanovovat i prvky atomizující/odpařující se až při 2500 °C, pro vzorky vyžadující vyšší teploty se buď přidává modifikátor snižující tyto teploty, nebo je nutná předúprava.

Atomizace se odehrává v kyvetě, ta musí být tepelně i chemicky vysoce stálá a nesmí ovlivňovat analýzu. Nejčastějším materiálem kyvet je pyrolytický grafit (respektive kyveta potažená vrstvami pyrolytického grafitu), jeho velkou nevýhodou však může být tvorba karbidů s některými kovy. V tomto případě je možné použít wolframovou nebo molybdenovou kyvetu, která však více podléhá oxidaci a díky rekrystalizaci postupně křehne.

Atomizace probíhá podle programovatelného cyklu, kdy se nejprve do kyvety s teplotou blízkou laboratorní vloží vzorek. Kyveta je pak postupně zahřáta na požadovanou teplotu a vzorek je odpařen, atomizován a stanoven. Po naměření absorbance je nutno kyvetu opět ochladit (nejčastěji se používá vodní chlazení). Tento proces značně prodlužuje dobu analýzy a vylučuje se s průtokovými analýzami.

Křemenná trubice

Tohoto atomizátoru se používá pro atomizaci těkavých sloučenin, nejčastěji hydridů, někdy chloridů či organických sloučenin, v případě rtuti jsou do atomizátoru zaváděny její studené páry. Rtuť je zvláštní případ, jelikož odpadá nutnost samotné atomizace, je atomizátor vyhříván pouze na 100 °C pro zamezení kondenzace vodních par. U jiných analytů je nutno atomizátor zahřát na teplotu skoro 1000 °C. Při těchto teplotách dochází v místě styku vodíku z aparatury a vzdušného kyslíku k vzniku oblaku vodíkových radikálů, ve kterém dochází k atomizaci hydridů.

Atomizátor je nejčastěji tvořen T trubicí z křemenného skla, ale může být různě upraven. Jednou ze zajímavých úprav je multiatomizátor, který je tvořen dvouplášťovou T trubicí, meziprostorem je do optické osy přiváděn další kyslík a případně vodík, aby vzniklo více radikálových oblaků a zvýšil se signál. [36] Další možností úpravy je zvolení jiného materiálu, žádný však zatím křemenné sklo nepřekonal, nejbližší byl safír, ten je však neúměrně drahý a ještě křehčí než křemenné sklo a jeho atomizační účinnost je srovnatelná s křemenným atomizátorem. [37] Hlavní nevýhodou křemenného atomizátoru je jeho křehkost, mezi další patří omezení stanovovaných prvků pouze na ty, které je možno převést do plynné fáze. Mezi hlavní výhody pak patří oddělení analytu od vodné matice, a tím i jisté omezení interferencí, použití nižších teplot pro atomizaci a odpadající nutnost použití acetylenu. [17]

3.3.3 Detektor

Jako detektor většinou slouží fotonásobič s předřazeným monochromátorem, který zamezuje měření nežádoucích vlnových délek. Jedním z příkladů monochromátoru je trojboký hranol, u přístrojů s kontinuálními zdroji světla se pak používají monochromátory s vysokým rozlišením jako je Echelle monochromátor. Při použití

kontinuálních zdrojů se také používají pda a ccd detektory, umožňující analýzu více vlnových délek najednou a korekci strukturovaných pozadí.

3.3.4 Způsoby dávkování

Dávkové uspořádání

V dávkovém uspořádání se vzorek nadávkuje do cely, ta se uzavře a za průtoku nosného plynu se nechá obsah cely zreagovat. Toto uspořádání je velmi vhodné pro počáteční experimenty, po každém měření je totiž nutno celu zase rozebrat a vyčistit, než je znova připravena pro další měření. Měřenou hodnotou je nejčastěji plocha píku.

Kontinuální dávkování

V kontinuálním dávkování je vzorek dávkován do systému po delší dobu, nejčastěji než se výška signálu ustálí, poté se vrátí přívod blanku. Měřenou hodnotou je výška ustáleného signálu. Tento způsob zavádění vzorku má vysokou spotřebu vzorku a nelze jej použít pro detekci za separací, je však mnohem rychlejší než dávkové uspořádání.

Průtoková injekční analýza (FIA)

Průtoková injekční analýza umožňuje online detekci za separačním krokem, vzorek se při ní do systému dávkuje v krátkých, reprodukovatelných zónách, díky nimž signál vytváří píky. Velikost i tvar píku závisí na dávkovaném objemu, v extrémním případě, když je objem příliš velký, přechází do kontinuálního dávkování. Proto je možné použít některé parametry z kontinuálního uspořádání a odpadá nutnost některých optimalizací. Dalšími výhodami FIA jsou eliminace paměťových efektů, díky dávkování malých objemů a relativně dlouhému promývání mezi nimi, a nižší limity detekce. Měřenou hodnotou bývá výška, nebo plocha píku.

3.4 Generování těkavých sloučenin

Převedení analytu do plynné fáze a jeho oddělení od matrice je nutné pro atomizaci v křemenné trubici, jeho výhod se však využívá i u jiných typů atomizátorů a detektorů, kupříkladu u plamenných atomizátorů, atomové fluorescenci nebo hmotnostní spektrometrii. [38,39] Nejčastěji se používá převedení na hydridy, méně pak chloridy nebo organické sloučeniny. Nejčastějším způsobem generování hydridů je chemické generování, velmi zajímavou alternativou jsou například elektrochemické generování,

studované v této práci, nebo UV-fotochemické generování. [40] U něj se předpokládá radikálová reakce a pro atomizaci je nutno do systému přivádět vodík.

3.4.1 Chemické generování hydridů

U chemického generování je redukčním činidlem a zdrojem vodíku chemikálie, dnes nejčastěji tetrahydridoboritan sodný či draselný. Historicky se pro chemické generování hydridů používala reakce silné minerální kyseliny s kovem. Příkladem může být Marchova zkouška, kde je použit zinek a kyselina sírová. [41] Tento postup však klade vysoké nároky na čistotu kovu, navíc jej není možno použít v kontinuálním zapojení, je také značně neekonomický. Redukce za pomoci tetrahydridoboritanů je snazší, ale používané reagenty jsou nestabilní, proto je nutno je každý den připravovat znova, nebo je připravené uchovávat zmrazené. Chemická redukce kovů má navíc různou účinnost generování z různých oxidačních čísel prvků, čehož se sice dá využít při speciaci oxidačních čísel, nicméně je pak nutné provést ještě předredukci pro zjištění celkové koncentrace prvku.

Principem dnes již nepoužívané Marchovy zkoušky je redukce kovu a jeho reakce s nascentním vodíkem, podobný princip se dlouho předpokládal i u redukce tetrahydridoboritanem. V nedávné studii však byl princip reakce analytu s tetrahydridoboritanem objasněn. [42]

3.4.2 Elektrochemické generování hydridů

Elektrochemické generování se provádí v elektrochemické cele. K redukci zde dochází na katodě, kde se elementární analyt deponuje a postupně dochází k navázání vodíků, jakožto kompetiční reakci k vzniku molekul vodíku. [43] Aby mohl elektrochemickou celou procházet proud, musí v ní být vodivé prostředí, nejčastěji se používají silné minerální kyseliny nebo jejich soli. [44]

Elektrolytická cela

Elektrolytické cely mohou mít různou konstrukci, podle níž se dělí na průtokové a dávkové nebo na jedno- a dvoukomorové. Všechny cely se bez ohledu na rozdělení skládají z katodového a anodového prostoru osahujících katodu a anodu. V případě jednokomorové cely nejsou tyto prostory odděleny a protéká jimi jeden elektrolyt,

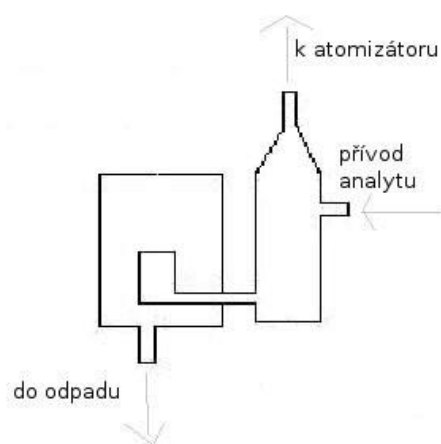
v případě dvoukomorové cely jsou katodový a anodový prostor odděleny iontově propustným prvkem, nafionovou membránou nebo skleněnou fritou. Membrána odděluje produkty elektrodových reakcí a brání předčasně oxidaci hydridů.

Dvoukomorová cela je konstrukčně náročná, membrána se navíc časem ničí (případně fritu se zanáší), proto je velmi zajímavou variantou cela jednodokomorová. V jednodokomorové cele je možno pokusit se anodový a katodový prostor co nejvíce oddělit a zvolit uspořádání ve tvaru písmene V, kdy je v každém rameni jedna elektroda. Pak však ztrácíme možnost využít celou plochu elektrody, jelikož elektrolytické reakce probíhají pouze v místě, kde jsou si elektrody nejbližší. Tohoto aspektu jednodokomorové cely se zbavíme konstrukcí, která má elektrody paralelně vedle sebe. Takto se zvýší plocha, na které probíhá elektrolyza, ale rovněž se zvýší pravděpodobnost zpětné oxidace, z tohoto důvodu je optimalizace systému ještě důležitější než u dvoukomorového uspořádání.

Optimalizovat se dá plocha elektrody a její materiál. Anoda je nejčastěji z platiny, jakožto inertního kovu, dále pak například z grafitu nebo skelného uhlíku, na katodu se používá olovo, pro své vysoké vodíkové přepětí, nebo jeho slitiny, dále pak platina, ale využít lze jakýkoliv méně reaktivní kov. Napětí mezi elektrodami, případně proud tekoucí mezi nimi, se optimalizuje jako redukční činidlo. Elektrolyt je optimalizován i pro přívod analytu do cely a zajišťuje vodivé prostředí, nejčastěji se používají silné minerální kyseliny nebo jejich soli. Nosný plyn pak odvádí analyt z elektrolytické cely do separátoru fází a atomizátoru.

Separátor fází

V separátoru fází dochází k oddělení nosného plynu s hydridem analytu a vodíkem od elektrolytu a matrice. Separátorem fází může být membrána propustná pouze pro plyny, separátor s řízeným odvodem kapalně fáze, nebo přepadový separátor (Obr. 3.1). Objem separátoru musí být dostatečně velký, aby nedocházelo k náhlému přetečení kapalně fáze do atomizátoru, ale jeho velikost nesmí rozmývat zóny analytu.



Obr. 3.1: Separátor fází přepadovým odvodem kapalně fáze

4. Experimentální část

4.1 Používané přístroje a zařízení, pracovní parametry

Při práci byly používány následující přístroje:

- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam 939 AA Spectrometer (Unicam, England)
- Te výbojka s dutou katodou, napájecí proud výbojky byl nastaven na 13 mA, vlnová délka pro stanovení telluru $\lambda_{Te} = 214,4$ nm, spektrální interval 0,5 nm (Varian Techtron, Australia)
- Bi výbojka s dutou katodou, napájecí proud byl 7 mA, vlnová délka pro stanovení bismutu $\lambda_{Bi} = 223,1$ nm spektrální interval 0,5 nm (Varian Techtron, Australia)
- programovatelná osmikanálová peristaltická pumpa MasterFlex® L/S (Cole-Parmer USA)
- laboratorní lineární zdroj LPS 303 firmy American Reliance, Taiwan (maximální nastavitelný proud 3,0 A, maximální napětí 30,0 V)
- průtokoměr (mass flow controller) (Cole-Parmer, USA) k měření průtoku nosného plynu
- křemenný atomizátor (trubice tvaru „T“, délka atomizačního ramene 170 mm a vnitřní průměr trubice 12 mm, uprostřed zúžená část délky 60 mm a vnitřním průměru 5 mm) odporově vyhříváný na teplotu 950 °C (firma RMI, ČR)
- hydrostatický separátor fází
- čerpací hadičky TYGON®
- spojovací hadičky TYGON® o vnitřním průměru 1,52 mm
- PTFE spojovací hadičky vnitřní průměr 0,5 mm a 1 mm
- spojovací materiál firmy SUPELCO
- teflonové těsnicí pásy (100% PTFE, 19x0,2 mm a 12 x 0,1 mm)
- šesticečný dávkovací ventil VICI Valco Instruments, USA

4.2 Použité chemikálie

Pracovní roztoky Te(IV) o požadované koncentraci byly připravovány ředěním ze standardního roztoku Te(IV) o koncentraci $1,000 \pm 0,002$ g l⁻¹ (Analytika, Praha), pracovní roztoky Bi(III) o požadované koncentraci byly připravovány ředěním ze

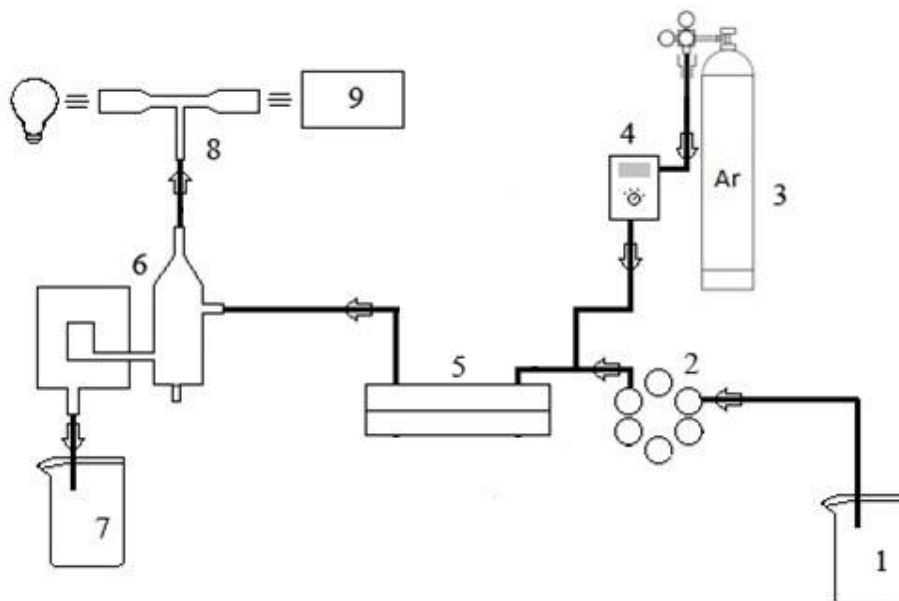
standardního roztoku Bi(III) o koncentraci $1,001 \pm 0,005 \text{ g l}^{-1}$ (Merck, Německo). Pro ředění všech roztoků byla používána deionizovaná voda připravená zařízením Milli Q_{PLUS} firmy Millipore, USA.

Jako elektrolyty byly používány roztoky připravené z H₂SO₄ 96%, HCl 36% čistoty Suprapure firmy (Merck, Německo), NaCl p.a. čistoty firmy Lachner ČR, NH₄Cl a Na₂SO₄ čistoty p.a. Spolana n.p. Neratovice ČR.

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

4.3 Experimentální aparatura

Schéma aparatury použité v kontinuálním uspořádání je na Obr. 4.1. Zásobní roztok (1) byl peristaltickou pumpou (2) pumpován do elektrolytické cely (5), před kterou k němu byl napojen přívod nosného plynu (3), jehož průtoková rychlost byla kontrolována průtokoměrem (4). V elektrolytické cele došlo k vzniku hydridu, který byl nosným plynem unášen do separátoru fází (6), odkud byl veden do atomizátoru (8), kde byl atomizován a následně byla stanovena jeho koncentrace. Matrice byla ze separátoru fází přepadovým systémem vedena do odpadu (7).

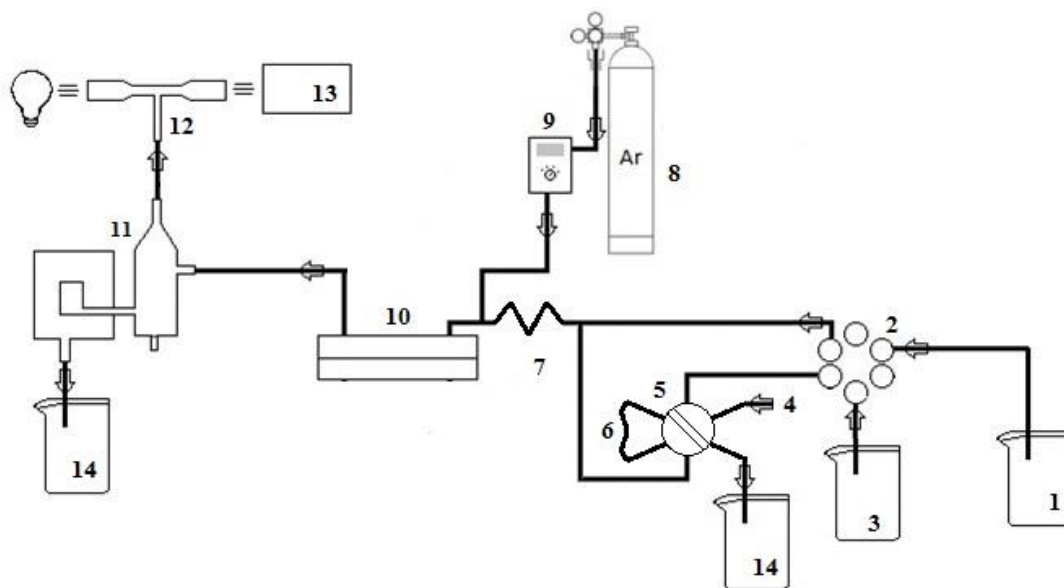


Obr. 4.1: Schéma aparatury pro kontinuální dávkování

1 – lahev se zásobním roztokem elektrolytu/analytu, 2 – peristaltická pumpa, 3 – tlaková lahev s nosným plynem, 4 – průtokoměr, 5 – elektrolytická cela, 6 – separátor fází, 7 – odpad, 8 – atomizátor, 9 – detektor.

Ve FIA uspořádání byla použita aparatura vyobrazená na Obr. 4.2. Ze zásobní lahve (1) byl peristaltickou pumpou (2) veden elektrolyt, vzorek byl dávkován do

dávkovací smyčky (6) skrz šesticestný ventil (5), kterým protékala deionizovaná voda (3) jako blank poháněná peristaltickou pumpou. Za ventilem se voda nebo vzorek smíchaly s elektrolytem a v reakční smyčce se smísily (7). Před elektrolytickou celou (10) byl zapojen přívod nosného plynu (8), jehož rychlost byla regulována průtokoměrem (9). Z elektrolytické cely byl hydrid v nosném plynu dopraven přes separátor fází (11) do atomizátoru (12), kde byl detekován (13), elektrolyt s matricí byly přepadovým systémem odvedeny do odpadu (14).



Obr. 4.2: Schéma aparatury pro FIA

1 – lahev se zásobním roztokem elektrolytu, 2 – peristaltická pumpa, 3 – zásobní lahev s deionizovanou vodou, 4 – plnění šesticestného ventilu, 5 – šesticestný ventil, 6 – dávkovací smyčka, 7 – reakční smyčka, 8 – zásobní lahev s nosným plynem, 9 – průtokoměr, 10 – elektrolytická cela, 11 – separátor fází, 12 – atomizátor, 13 – detektor, 14 – odpad.

Elektrolytická cela

Použitá elektrolytická cela byla zhotovena z plexiskla, do kterého byl vyfrézován žlábek 5 cm dlouhý, 0,5 cm široký a 0,2 cm hluboký a do něj byly vloženy elektrody. Prostor byl uzavřen těsněním a dalším plexisklem. Jako anoda byl použit platinový drátek délky 5 cm, průměru 0,5 mm a čistoty 99,99 % (Safina, ČR), jako katody byly dle prováděného měření použity: olověný drátek délky 5 cm, průměru 2 mm a čistoty 99,99 % (Aldrich, USA), stříbrný drátek délky 5 cm, průměru 0,5 mm 99,98 % (Safina, ČR) a platinový drátek stejný jako anoda.

5. Výsledky a diskuse

V následujících kapitolách budou popsány průběhy optimalizací a kalibrací a diskutovány jejich závislosti. Každý den měření byla na úvod provedena kontrola signálu. Po dosažení ustálených hodnot bylo teprve započato měření. Tato kontrola signálu potvrdila, že stabilní hodnota je každý den poněkud jiná, z čehož vyplývá, že při rutinním měření by bylo nutno provádět kalibraci každý den znova.

5.1 *Tellur: Optimalizace v průtokovém uspořádání*

Optimalizace byly prováděny na třech katodách, platinové, stříbrné a olověné. Na všech třech byly optimalizovány podmínky vzniku hydridu teluru v kyselině sírové a chlorovodíkové a provedeny pokusy s měřením v chloridu sodném, síranu sodném a chloridu amonném. Nejprve byly optimalizovány koncentrace elektrolytů a dále byly provedeny optimalizace generačního proudu, průtoku nosného plynu (argonu) a průtokové rychlosti elektrolytu. Všechny optimalizace byly prováděny při teplotě atomizace 950 °C a koncentraci teluru 20 ppm.

5.1.1 Optimalizace koncentrace elektrolytu

Elektrolyt zprostředkovává prostředí pro průchod proudu a je také zdrojem vodíku pro tvorbu hydridu. Z tohoto hlediska je vhodnějším elektrolytem kyselina, která je díky H_3O^+ iontům vodivější a má také nadbytek H^+ iontů vhodný pro vznik hydridu. Na druhou stranu při práci se solemi odpadá nutnost manipulovat se silnými žiravinami. Optimalizace byly provedeny v individuálním rozmezí koncentrací pro každou kyselinu, na spodní hranici ohraničeném maximálním přípustným napětím v cele, na horní hranici koncentrací 4,0 nebo 5,0 mol l^{-1} . Při vysokých koncentracích elektrolytů docházelo k výrazné kompetici mezi redukcí vodíkových iontů a redukujícího se telluru na katodě a klesal výtěžek reakce. V následujících kapitolách budou pro každou použitou katodu uvedeny zjištěné optimální koncentrace pro použité elektrolyty.

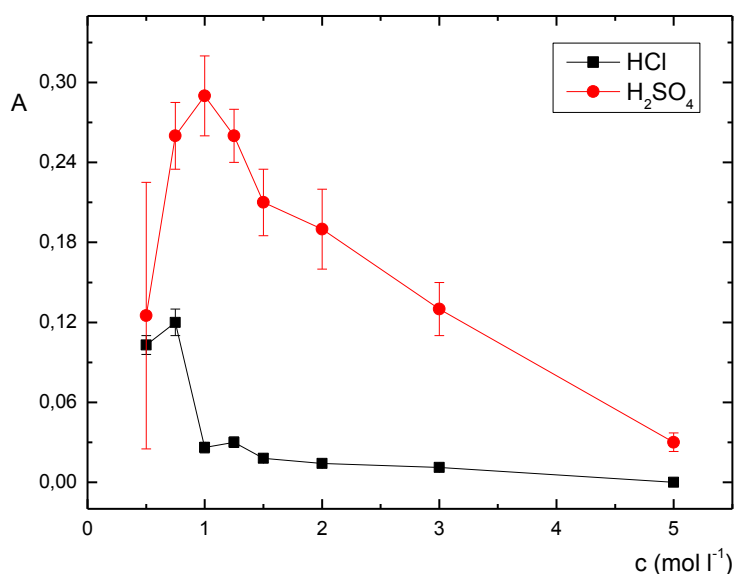
Platinová katoda

Kyseliny

Pro kyselinu sírovou byl použit proud 0,8 A, průtoková rychlost elektrolytu 4,0 ml min⁻¹ a průtok nosného plynu 60 ml min⁻¹, pro kyselinu chlorovodíkovou byl použit rovněž proud 0,8 A, průtoková rychlost elektrolytu 5,0 ml min⁻¹ a průtok nosného plynu 60 ml min⁻¹.

Obě závislosti jsou vyobrazeny na grafu Obr. 5.1. V případě kyseliny sírové bylo při nízkých koncentracích v elektrolytické cele pozorováno vysoké napětí (11 V při 0,75 mol l⁻¹, při 0,5 mol l⁻¹ 12,5 V). Signál byl nejvyšší při koncentraci 1,0 mol l⁻¹, při vyšších koncentracích pak sice napětí klesalo, ale zároveň klesal i signál. Proto byla jako optimální vybrána koncentrace 1,0 mol l⁻¹.

U kyseliny chlorovodíkové bylo napětí nejvyšší také při nízkých koncentracích, ale u koncentrací mezi 0,75 mol l⁻¹ a 1,0 mol l⁻¹ byl pozorován velký pokles v signálu, který pak dále klesal. Jako optimální tak byla vybrána koncentrace kyseliny 0,75 mol l⁻¹.



Obr. 5.1: Graf závislosti signálu na koncentraci kyseliny na platinové katodě

H₂SO₄: $I = 0,8$ A, $v_{in} = 4,0$ ml min⁻¹, $v_{Ar} = 60$ ml min⁻¹

HCl: $I = 0,8$ A, $v_{in} = 4,0$ ml min⁻¹, $v_{Ar} = 60$ ml min⁻¹

Soli

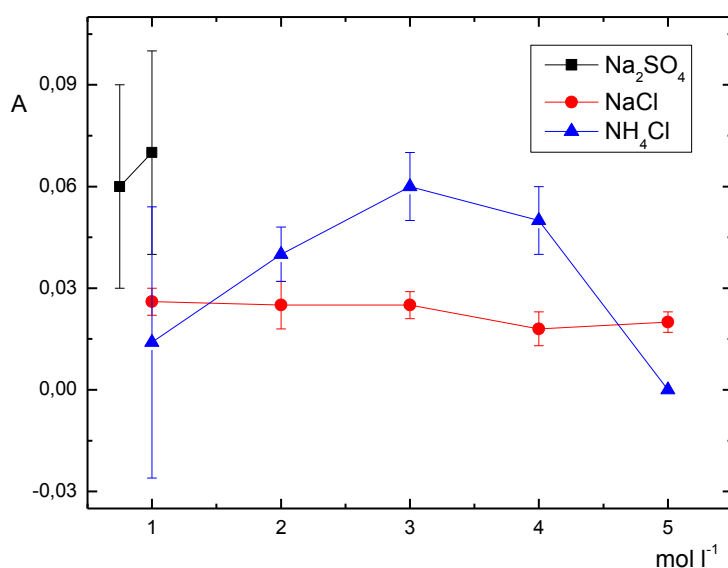
Pro chlorid amonný byl použit proud 0,9 A, průtok elektrolytů 5,0 ml min⁻¹ a průtok nosného plynu 65 ml min⁻¹, u chloridu sodného byl rovněž použit proud 0,9 A,

průtok elektrolytů byl $4,5 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 65 ml min^{-1} . Pro síran sodný byl použit proud $0,4 \text{ A}$, průtok elektrolytů $5,5 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 60 ml min^{-1} .

Závislosti jsou zobrazeny na grafu Obr. 5.2. V chloridu amonném jako elektrolytu napětí klesalo s rostoucí koncentrací, v prvním měření signál stoupl ke $3,0 \text{ mol l}^{-1}$ a pak se zvyšující se koncentrací klesal, ovšem při opakování optimalizace vycházely zcela jiné hodnoty a maxima. Signál byl navíc velmi kolísavý a měl vysoké pozadí, při některých měřeních byl dokonce zaznamenán i záporný signál.

V chloridu sodném byl signál při nízkých koncentracích neměřitelný kvůli příliš vysokému napětí (cca 20 V). Od $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ až k $4,0 \text{ mol l}^{-1}$ byl pak signál stejný a napětí klesalo, při koncentraci $5,0 \text{ mol l}^{-1}$ signál o něco klesl. Jako optimální byla vybrána koncentrace $2,5 \text{ mol l}^{-1}$ a proud pak byl optimalizován jen do $0,4 \text{ A}$.

Síran sodný byl optimalizován pouze při koncentracích $0,75$ a $1,0 \text{ mol l}^{-1}$. Koncentrace $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ se už blíží k nasycenému roztoku, takže bylo obtížné její rozpouštění a při vyšších koncentracích by tudíž docházelo ke krystalizaci z roztoku. Při vyšší koncentraci byl signál nepatrně vyšší, proto byla zvolena jako optimální koncentrace $1,0 \text{ mol l}^{-1}$.



Obr. 5.2: Graf závislosti signálu na koncentraci soli na platinové katodě

Na₂SO₄: $I = 0,4 \text{ A}$, $v_{in} = 5,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$

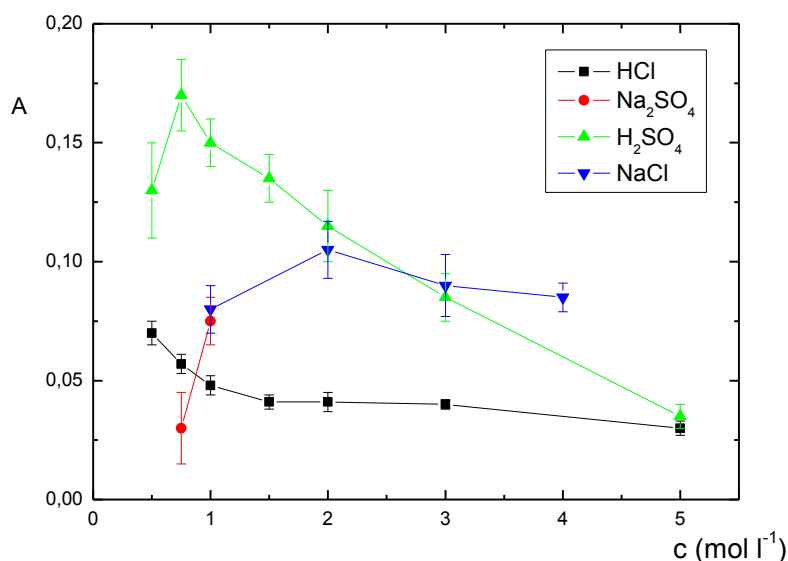
NaCl: $I = 0,9 \text{ A}$, $v_{in} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 65 \text{ ml min}^{-1}$

NH₄Cl: $I = 0,9 \text{ A}$, $v_{in} = 5,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 65 \text{ ml min}^{-1}$

U solí byl také proveden pokus s mícháním solí s kyselinami, ale zvyšující se podíl soli v elektrolytu zhoršoval signál a jako optimální se tudíž ukázala čistá kyselina. Vzhledem k nízkým signálům a špatné opakovatelnosti se chlorid amonný na platinové katodě dále neoptimalizoval a ani se v něm neměřila kalibrace.

Olověná katoda

Pro optimalizaci kyseliny sírové byl zvolen proud 0,8 A, průtoková rychlost elektrolytu 5,0 ml min⁻¹ a průtoková rychlost nosného plynu 60 ml min⁻¹. Pro optimalizaci kyseliny chlorovodíkové byl použit proud 0,9 A, průtoková rychlost elektrolytů 4,0 ml min⁻¹ a průtok nosného plynu 60 ml min⁻¹. U chloridu amonného byly zkoušeny různé parametry měření, ale buď šum převládá nad signálem, nebo byl zaznamenaný signál dokonce záporný. U chloridu sodného byl použit proud 0,6 A, průtoková rychlost elektrolytů 4,5 ml min⁻¹ a průtok nosného plynu 40 ml min⁻¹. Pro síran sodný byl použit proud 0,4 A, průtoková rychlost elektrolytů 4,5 ml min⁻¹ a průtok nosného plynu 70 ml min⁻¹.



Obr. 5.3: Graf závislosti signálu na koncentraci elektrolytu na olověné katodě

H₂SO₄: $I = 0,8 \text{ A}$, $v_{in} = 5,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$

HCl: $I = 0,9 \text{ A}$, $v_{in} = 4,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$

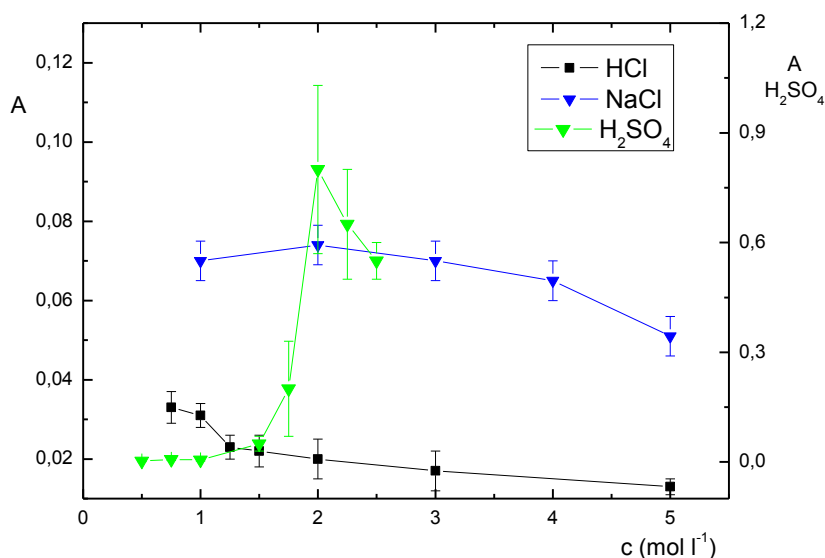
Na₂SO₄: $I = 0,4 \text{ A}$, $v_{in} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 70 \text{ ml min}^{-1}$

NaCl: $I = 0,6 \text{ A}$, $v_{in} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 40 \text{ ml min}^{-1}$

Všechny naměřené závislosti této optimalizace jsou zobrazeny na grafu Obr. 5.3. Se zvyšující se koncentrací elektrolytů klesalo napětí. U kyseliny sírové je optimum jasně viditelným maximem na grafu u $0,75 \text{ mol l}^{-1}$. U kyseliny chlorovodíkové byl naměřen jen pokles signálu za optimem a tak byla jako optimální zvolena koncentrace $0,5 \text{ mol l}^{-1}$, jelikož u nižších koncentrací by byl problém s vysokým napětím. Na křivce optimalizace chloridu sodného se pak dá odečíst maximum při koncentraci $2,0 \text{ mol l}^{-1}$, tato byla tudíž vybrána jako optimální. U síranu sodného měla koncentrace $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ výrazně vyšší signál než $0,75 \text{ mol l}^{-1}$, tudíž byla zvolena pro další měření.

Stříbrná katoda

Pro optimalizaci kyseliny sírové byl zvolen proud $0,8 \text{ A}$, průtoková rychlost elektrolytu $5,5 \text{ ml min}^{-1}$ a průtoková rychlost nosného plynu 40 ml min^{-1} , pro optimalizaci kyseliny chlorovodíkové byl rovněž použit proud $0,8 \text{ A}$, průtoková rychlost elektrolytů $4,5 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 90 ml min^{-1} . U chloridu sodného byl použit proud $0,4 \text{ A}$, průtoková rychlost elektrolytů $4,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 60 ml min^{-1} pro síran sodný byl použit proud $0,4 \text{ A}$, průtoková rychlost elektrolytů $4,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 70 ml min^{-1} .



Obr. 5.4: Graf závislosti signálu na koncentraci elektrolytu na stříbrné katodě

H₂SO₄: $I = 0,8 \text{ A}$, $v_{in} = 5,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 40 \text{ ml min}^{-1}$

HCl: $I = 0,8 \text{ A}$, $v_{in} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 90 \text{ ml min}^{-1}$

NaCl: $I = 0,4 \text{ A}$, $v_{in} = 4,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 70 \text{ ml min}^{-1}$

Graf naměřených závislostí je na Obr. 5.4. U kyseliny sírové je jasné maximum při koncentraci $2,0 \text{ mol l}^{-1}$, přes $3,0 \text{ mol l}^{-1}$ byl vysoký šum. Pro kyselinu chlorovodíkovou byla jako optimální koncentrace zvolena koncentrace $1,0 \text{ mol l}^{-1}$, při koncentraci $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ nebyl signál o tolik vyšší, ale napětí bylo o dost vyšší, proto byla vybrána koncentrace $1,0 \text{ mol l}^{-1}$. U chloridu sodného výška signálu při optimalizaci pomalu klesala, proto byla zvolena koncentrace $2,0 \text{ mol l}^{-1}$, která dávala o něco vyšší signál než hodnoty naměřené při vyšších koncentracích. U síranu sodného, podobně jako u předchozích elektrod, bylo při koncentraci nižší než $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ pozorováno vysoké napětí.

5.1.2 Optimalizace generačního proudu

Proud procházející celou je zodpovědný za redukci telluru na základní oxidační stav. Je-li proud příliš nízký, neredukuje se analyt kvantitativně a metoda tak ztrácí na citlivosti. Při vysokých proudech je na druhou stranu často překročena hranice, nad kterou signál s rostoucím proudem dále neroste, kvůli omezení reakce nejpomalejším krokem, tj. difuzí oxoniových a teluričitých iontů k elektrodě. Navíc, je-li proud příliš vysoký, elektrolyt se zahřívá a roste odpor a s ním i napětí. V bezmembránové cele pak s rostoucím proudem stoupá riziko zpětné oxidace hydridu na anodě. Optimalizace byla provedena s pohyblivými mezními proudy, dolní mez byla většinou zvolena při proudu, při kterém signál klesal, horní hranice měření byla určena přílišným vzrůstem napětí.

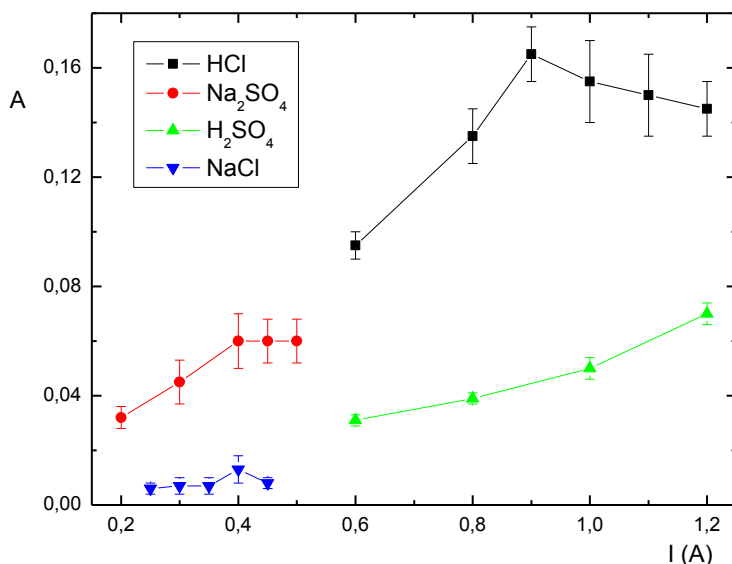
Platinová katoda

Při optimalizaci s $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselinu sírovou byla použita průtoková rychlost elektrolytu $5,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 60 ml min^{-1} . Při optimalizaci v $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byla průtoková rychlost $4,0 \text{ ml min}^{-1}$ a rychlost nosného plynu 60 ml min^{-1} . Při optimalizaci v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodném byla průtoková rychlost $5,5 \text{ ml min}^{-1}$ a rychlost nosného plynu 60 ml min^{-1} a při optimalizaci v $2,5 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu sodném byla průtoková rychlost elektrolytu $4,5 \text{ ml min}^{-1}$ a rychlost nosného plynu 65 ml min^{-1} .

Grafy naměřených závislostí jsou na Obr. 5.5. U kyseliny sírové stoupalo spolu se zvyšujícím se proudem napětí i signál, při proudu nad $1,2 \text{ A}$ docházelo k přerušení

vedení elektrického proudu v elektrolytické cele. Proto byl jako optimální proud zvolen 1,2 A, při němž bylo zaznamenáno napětí 9,5 V. Při optimalizaci v kyselině chlorovodíkové napětí také vzrůstalo s proudem a do výše proudu 0,9 A signál rostl, za optimálním proudem ale signál neklesal. Jako optimální hodnota proudu bylo tedy zvoleno 0,9 A.

V síranu sodném signál s proudem stoupal, až se za hodnotou 0,45 A ustálil. Při této hodnotě bylo sice v cele poměrně vysoké napětí, ale nedocházelo k poruchám vodivosti jako při obdobném napětí u kyselin, proto byla tato hrana růstu signálu zvolena jako optimální. V chloridu sodném signál rostl až k 0,4 A, při proudu 0,45 A však náhle klesl, jelikož vlivem vysokého napětí docházelo k poruchám vodivosti cely. Proto byl proud 0,4 A zvolen jako optimální.



Obr. 5.5: Graf závislosti signálu na proudu na platinové katodě

H₂SO₄: $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 5,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 60 \text{ ml min}^{-1}$

HCl: $c_{\text{HCl}} = 0,75 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 4,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 60 \text{ ml min}^{-1}$

Na₂SO₄: $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 5,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 60 \text{ ml min}^{-1}$

NaCl: $c_{\text{NaCl}} = 2,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 65 \text{ ml min}^{-1}$

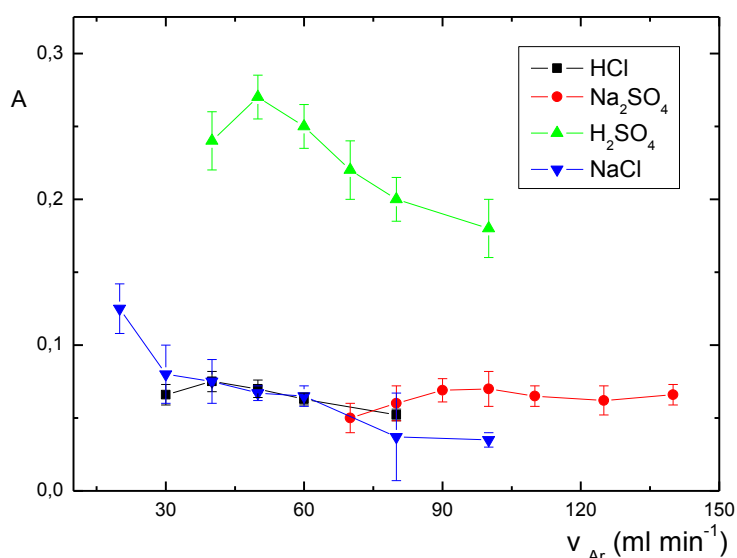
Olověná katoda

Pro optimalizace v $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině sírové a $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byl použit průtok elektrolytu $5,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 60 ml min^{-1} . Při optimalizaci v $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu sodném pak byla průtoková rychlost elektrolytu $4,5 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 40 ml min^{-1} . Při optimalizaci v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodném byla průtoková rychlost elektrolytu rovněž $4,5 \text{ ml min}^{-1}$

a průtok nosného plynu 100 ml min^{-1} , protože hodnoty při průtoku 70 ml min^{-1} byly značně nestabilní.

Grafy závislostí jsou na Obr. 5.6, obecně lze říci, že se stoupajícím proudem stoupalo napětí. U kyseliny sírové křivka signálů pozvolna stoupala a pak mírně klesala, dokud příliš vysoké napětí znemožnilo optimalizace. Proto byl vybrán proud $0,7 \text{ A}$, při němž byl signál o něco vyšší. U kyseliny chlorovodíkové signál stoupal s proudem až k napětí znemožňujícímu analýzu. Z grafu se jako jasné optimum jeví hodnota $1,0 \text{ A}$, ale při ní docházelo k výpadkům proudu při zavádění analytu a poté i při znovuzavedení čistého elektrolytu, proto byl vybrán proud $0,9 \text{ A}$.

V chloridu sodném je na grafu vidět vzestup signálu k maximu a za ním pokles, ukončený napětím znemožňujícím měření, jako optimum byl vybrán proud při maximu, $0,7 \text{ A}$. Signál u síranu sodného rostl až k proudu $0,4 \text{ A}$, při proudu $0,45 \text{ A}$ byl však nižší rozptýl výsledků, tudíž byla zvolena jako optimální hodnota proudu $0,45 \text{ A}$.



Obr. 5.6: Graf závislosti signálu na proudu na olověné elektrodě

H₂SO₄: $c_{H_2SO_4} = 0,75 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 5,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$

HCl: $c_{HCl} = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 5,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$

Na₂SO₄: $c_{Na_2SO_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 100 \text{ ml min}^{-1}$

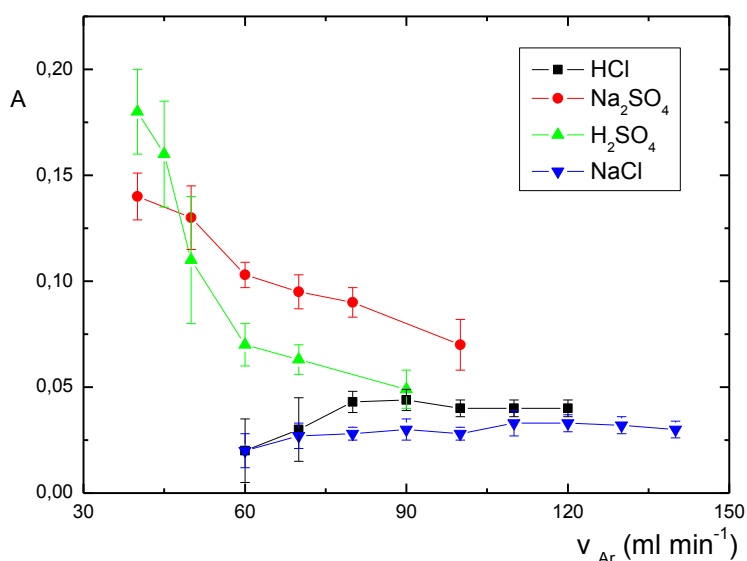
NaCl: $c_{NaCl} = 2,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 40 \text{ ml min}^{-1}$

Stříbrná katoda

Pro optimalizace v $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině sírové byl použit průtok elektrolytu $5,5 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 50 ml min^{-1} . Pro $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselinu

chlorovodíkovou proud elektrolytu $4,5 \text{ ml min}^{-1}$ a proud nosného plynu 90 ml min^{-1} . Při optimalizaci v $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu sodném pak byla průtoková rychlost elektrolytu $4,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 60 ml min^{-1} . V $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodném byla průtoková rychlost elektrolytu rovněž $4,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 70 ml min^{-1} .

Grafy závislostí jsou na Obr. 5.7. V kyselině sírové vzrůstal signál až do proudu $1,3 \text{ A}$, pak začal klesat. Nad $1,2 \text{ A}$ se však zvyšoval rozptyl výsledků, ustálení signálu trvalo déle a začínalo docházet k detonacím vznikajícího vodíku, proto byl jako optimální proud zvolen $1,2 \text{ A}$. U kyseliny chlorovodíkové signál se vzrůstajícím proudem také rostl, nicméně nad $0,9 \text{ A}$ docházelo ke ztrátám vodivosti cely, proto byla tato hodnota vybrána jako optimální. Obdobný průběh je vidět i u chloridu sodného, kde byl jako optimální vybrán rovněž nejvyšší proud, při kterém nedocházelo k přerušení vodivosti cely, a to $0,4 \text{ A}$. Oproti tomu u síranu sodného je závislost méně strmá a nad proudem $0,35 \text{ A}$ signál rostl jen pozvolna. Z tohoto důvodu byl vybrán jako optimální proud $0,35 \text{ A}$.



Obr. 5.7: Graf závislosti signálu na proudu na stříbrné katodě

H_2SO_4 : $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 5,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 50 \text{ ml min}^{-1}$

HCl: $c_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 90 \text{ ml min}^{-1}$

Na_2SO_4 : $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 70 \text{ ml min}^{-1}$

NaCl: $c_{\text{NaCl}} = 2,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 4,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$

5.1.3 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

Nosný plyn slouží v aparatuře jako transportní médium a usnadňuje oddělení hydridu teluru od zbylého elektrolytu. Je-li jeho rychlost malá, dochází k zpětné oxidaci hydridu teluru v cele a hromadění vodíku v atomizátoru, ten má pak tendence třaskat. Je-li jeho rychlost příliš vysoká, snižuje se koncentrace absorbujících atomů teluru v atomizátoru a tím i výše signálu. Navíc zvětšující se velikost bublin v cele vede k přerušování vodivého spojení mezi elektrodami. Je tedy nutno najít optimální průtokovou rychlost. Jako minimální průtoková rychlost při optimalizaci byla vybrána průtoková rychlost, při které už nedocházelo k detonacím vodíku. U některých elektrolytů pak byla zvolena nejnižší hodnota, při které byl ještě získán signál.

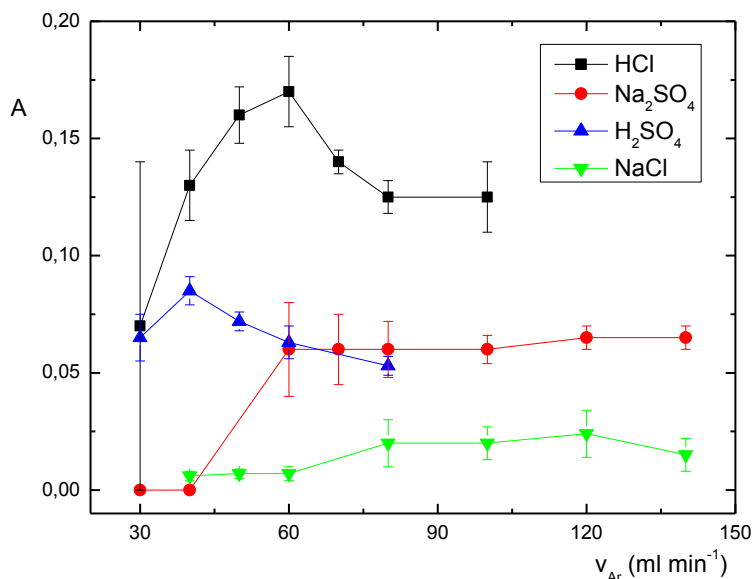
Platinová katoda

Pro $1,0\text{mol l}^{-1}$ kyselinu sírovou byla použita průtoková rychlost $5,0\text{ ml min}^{-1}$ a proud $1,2\text{ A}$. Pro $0,75\text{mol l}^{-1}$ kyselinu chlorovodíkovou byla průtoková rychlost $4,0\text{ ml min}^{-1}$ a proud byl $0,9\text{ A}$. Pro $1,0\text{mol l}^{-1}$ síran sodný byla použita průtoková rychlost $5,5\text{ ml min}^{-1}$ a proud $0,45\text{ A}$, u $2,5\text{mol l}^{-1}$ chloridu sodného byla použita průtoková rychlost $4,5\text{ ml min}^{-1}$ a proud $0,4\text{ A}$.

Grafy závislosti jsou na Obr. 5.8. U kyseliny sírové se zvyšující se průtokovou rychlostí rostlo napětí a pozorovaný signál měl maximum při 40 ml min^{-1} . Hodnoty nad 80 ml min^{-1} nejsou naměřeny, protože vodivé spojení mezi elektrodami bylo přerušeno. Jako optimální byl zvolen průtok nosného plynu 40 ml min^{-1} . V kyselině chlorovodíkové bylo možno měřit i při nižších a vyšších průtokových rychlostech než u kyseliny sírové, při příliš nízkých rychlostech však byl neúnosný šum a při 100 ml min^{-1} už také docházelo k přerušování vodivého spojení v cele. Jako optimální hodnota průtokové rychlosti byla vybrána rychlost 60 ml min^{-1} , pro kterou byl pozorován nejvyšší signál.

U síranu sodného byla nejnižší průtoková rychlost nosného plynu, při které byl naměřen signál rovna 60 ml min^{-1} , při vyšších průtokových rychlostech se signál ani šum moc neměnily. Při průtokové rychlosti 60 ml min^{-1} se však signál vracel k základní linii déle než 1,5 minuty, což se zlepšovalo při vyšších průtokových rychlostech nosného plynu. Proto byla jako optimální průtoková rychlost nosného plynu vybrána průtoková rychlost 120 ml min^{-1} , kdy se signál vracel k základní linii přibližně stejně

rychle jako u jiných elektrolytů. V chloridu sodném signál rostl k 80 ml min^{-1} a při průtoku 120 ml min^{-1} bylo pozorování slabé maximum. Při tomto průtoku však začínalo docházet k poruchám ve vodivosti, proto byla jako optimální vybrána hodnota 80 ml min^{-1} .



Obr. 5.8: Graf závislosti signálu na průtokové rychlosti nosného plynu na platinové katodě

H₂SO₄: $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 5,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 1,2 \text{ A}$

HCl: $c_{\text{HCl}} = 0,75 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 4,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,9 \text{ A}$

Na₂SO₄: $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 5,5 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,45 \text{ A}$

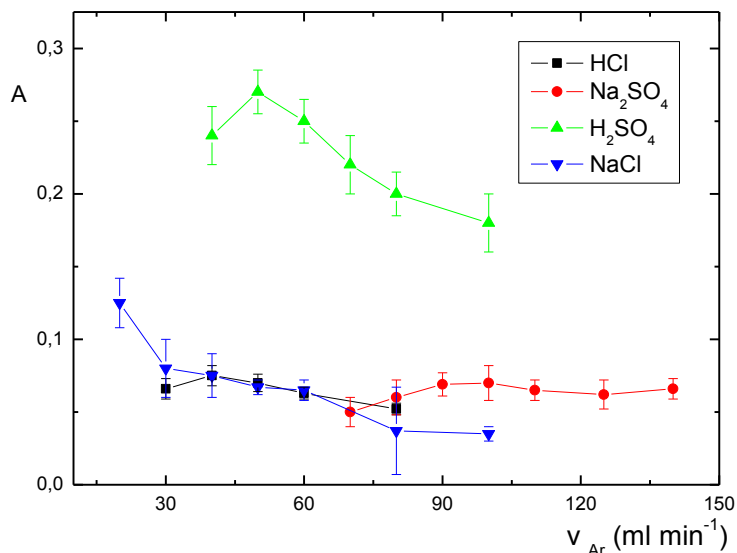
NaCl: $c_{\text{NaCl}} = 2,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,4 \text{ A}$

Olověná katoda

Pro $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ kyseliny sírovou byl použit proud $0,7 \text{ A}$ a průtoková rychlost elektrolytu $5,0 \text{ ml min}^{-1}$. U $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové byl použit proud $0,9 \text{ A}$ a průtoková rychlost elektrolytu rovněž $5,0 \text{ ml min}^{-1}$. V případě $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu sodného byl použit proud $0,7 \text{ A}$ a průtoková rychlost $4,5 \text{ ml min}^{-1}$, pro $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síran sodný byl použit proud $0,45 \text{ A}$ a průtoková rychlost elektrolytu také $4,5 \text{ ml min}^{-1}$.

Grafy závislostí jsou na Obr. 5.9. U kyseliny sírové bylo zjištěno jasné maximum při 50 ml min^{-1} , proto byla tato hodnota zvolena jako optimální. V kyselině chlorovodíkové bylo maximum nalezeno při průtoku 40 ml min^{-1} , bylo však méně výrazné. S rostoucím průtokem nosného plynu klesal šum, ale vzhledem k rostoucímu napětí byla jako optimální vybrána průtoková rychlost 40 ml min^{-1} . U vyšších průtoků, jako 100 ml min^{-1} , již výše napětí znemožňovala měření. U chloridu sodného byl rovněž viditelný trend snižující se výše šumu se zvyšující se průtokovou

rychlostí, tento jev však byl výrazný až u průtoků vyšších než 50 ml min^{-1} . Nejvyšší signál byl naměřen při průtoku nosného plynu 20 ml min^{-1} , při kterém již ale začínal být problém s hromadícím se vodíkem v atomizátoru. Jako optimální kompromis byla jako vybrána výše průtoku 25 ml min^{-1} . V síranu sodném signál rostl až do průtoku 80 ml min^{-1} a dále se už výrazně s rostoucím průtokem nezvyšoval, proto byla jako optimální vybrána hodnota 100 ml min^{-1} .



Obr. 5.9: Graf závislosti signálu na průtokové rychlosti nosného plynu na olovené katodě

H_2SO_4 : $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 5,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,7 \text{ A}$

HCl: $c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 5,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,9 \text{ A}$

Na_2SO_4 : $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,45 \text{ A}$

NaCl: $c_{\text{NaCl}} = 2,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,7 \text{ A}$

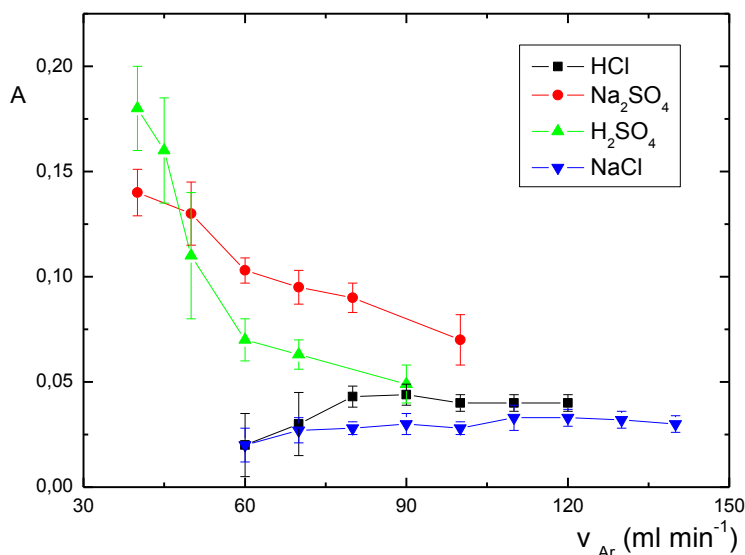
Stříbrná katoda

Pro $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyseliny sírovou byl použit proud $1,2 \text{ A}$ a průtoková rychlost elektrolytu $5,5 \text{ ml min}^{-1}$. U $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové byl proud $0,9 \text{ A}$ a průtoková rychlost elektrolytu $4,5 \text{ ml min}^{-1}$. V případě 2 mol l^{-1} chloridu sodného byl použit proud $0,4 \text{ A}$ a průtoková rychlost $4,0 \text{ ml min}^{-1}$. Pro $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síran sodný byl použit proud $0,35 \text{ A}$ a průtoková rychlost elektrolytu také $4,0 \text{ ml min}^{-1}$.

Graf naměřených závislostí je na Obr. 5.10. U kyseliny sírové signál klesal s rostoucím průtokem nosného plynu, ale při výběru optimální hodnoty se musel brát na zřetel na vodík hromadící se v atomizátoru, který způsoboval problémy ještě při průtoku 45 ml min^{-1} . Proto byla vybrána průtoková rychlost 50 ml min^{-1} . U kyseliny chlorovodíkové je viditelné jasné maximum mezi 80 a 90 ml min^{-1} . Jako optimum byl

vybrán průtok 90 ml min⁻¹, protože optimální hodnoty se při opakování měření lehce měnily a 80 ml min⁻¹ bylo ještě na hranici strmého pádu signálu.

V chloridu sodném byl patrný vzrůst signálu s rostoucí průtokovou rychlostí nosného plynu, obzvláště při nízkých průtocích, proto byla vybrána rychlost 90 ml min⁻¹, při které byly výsledky již dost stabilní. U síranu sodného signál s rostoucí průtokovou rychlostí klesal, při nižších průtocích se však signál ustaloval příliš pomalu, proto byl vybrán průtok 60 ml min⁻¹.



Obr. 5.10: Graf závislosti signálu na průtokové rychlosti nosného plynu na stříbrné katodě

H₂SO₄: $c_{H_2SO_4} = 2,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 5,5 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 1,2 \text{ A}$

HCl: $c_{HCl} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,9 \text{ A}$

Na₂SO₄: $c_{Na_2SO_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 4,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,35 \text{ A}$

NaCl: $c_{NaCl} = 2,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 4,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,4 \text{ A}$

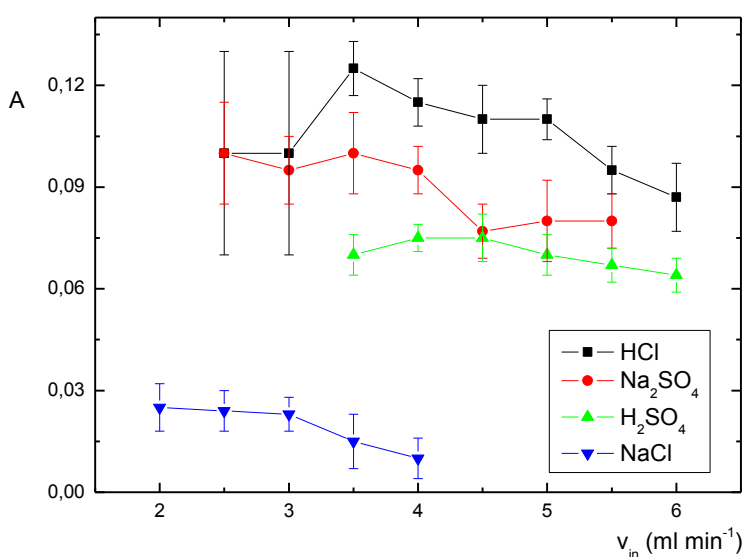
5.1.4 Optimalizace průtokové rychlosti elektrolytu

Elektrolyt zajišťuje vodivé prostředí v cele a zároveň slouží jako médium pro přívod analytu. Ovlivňuje také, jakou dobu stráví nezreagovaný analyt v cele a tudíž i jaký jeho díl zreaguje. Je-li průtoková rychlost příliš nízká, je v cele příliš vysoké napětí, ale byť je analyt v cele dlouho, je jeho přísun do ní pomalý a dochází ke kolísání signálu. Naopak, je-li průtoková rychlost příliš vysoká, nestíhá se zredukovat veškerý analyt a signál se také snižuje. Rozmezí optimalizací vymezovalo na straně nízkých průtokových rychlostí vysoké napětí, na straně vysokých průtokových rychlostí byly

optimalizace většinou ukončeny za maximem signálu, nebo v momentě kdy ten již dále nestoupal.

Platinová katoda

Při optimalizaci v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině sírové byl použit proud $1,2 \text{ A}$ a průtoková rychlost nosného plynu 40 ml min^{-1} , při optimalizaci v $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové proud $0,9 \text{ A}$ a průtoková rychlost nosného plynu 60 ml min^{-1} . Při optimalizaci v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodném byl proud roven $0,45 \text{ A}$ a průtoková rychlost nosného plynu 120 ml min^{-1} . Pro optimalizaci v $2,5 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu sodném byl použit proud rovný $0,4 \text{ A}$ a průtoková rychlost nosného plynu 80 ml min^{-1} .



Obr. 5.11: Graf závislosti signálu na průtokové rychlosti elektrolytu na platinové elektrodě

H_2SO_4 : $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 40 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 1,2 \text{ A}$

HCl: $c_{\text{HCl}} = 0,75 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,9 \text{ A}$

Na_2SO_4 : $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 120 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,45 \text{ A}$

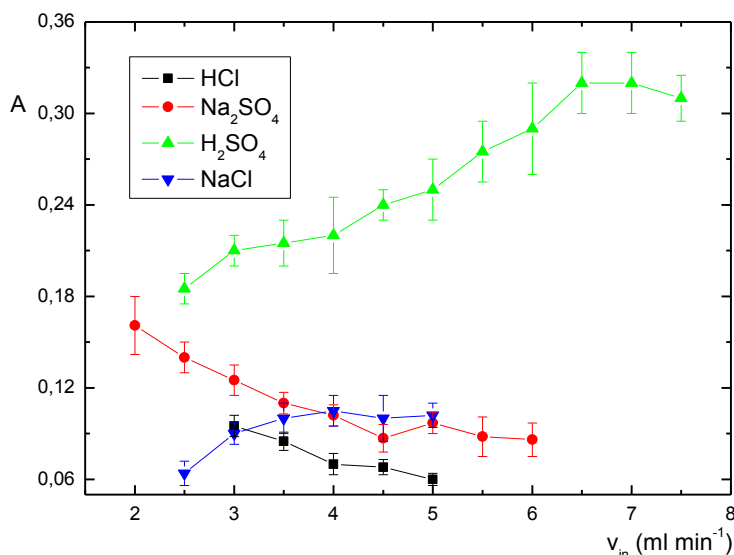
NaCl: $c_{\text{NaCl}} = 2,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 80 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,4 \text{ A}$

Grafy závislostí jsou vyneseny do obrázku Obr. 5.11. S rostoucí průtokovou rychlostí obecně klesalo napětí, u kyseliny sírové byly průtokové rychlosti pod $3,5 \text{ ml min}^{-1}$ neměřitelné kvůli poruchám ve vodivosti cely. Maximum bylo nalezeno mezi průtokovými rychlostmi $4,0$ a $4,5 \text{ ml min}^{-1}$, po jeho dosažení signál pozvolna klesal. Jako optimální byla tedy zvolena rychlost $4,5 \text{ ml min}^{-1}$, při níž bylo nižší napětí v cele. U kyseliny chlorovodíkové také klesalo napětí s rostoucí průtokovou rychlostí elektrolytu, změny ve výšce signálu však byly malé, proto byla jako optimální zvolena

průtoková rychlost s malým rozptylem a nízkým napětím, $4,0 \text{ ml min}^{-1}$. V síranu sodném při průtocích přes $4,0 \text{ ml min}^{-1}$ signál klesal, proto byl jako optimální použit průtok $3,5 \text{ ml min}^{-1}$. U chloridu sodného signál se zvyšující se průtokovou rychlostí elektrolytu také klesal, při průtocích $2,0$ a $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ však analýza probíhala značně pomalu, proto byla vybrána hodnota $3,0 \text{ ml min}^{-1}$.

Olověná katoda

Při měření v $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině sírové byl použit proud $0,7 \text{ A}$ a průtoková rychlost nosného plynu 50 ml min^{-1} , v případě $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové proud $0,9 \text{ A}$ a průtok nosného plynu 40 ml min^{-1} . U $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu sodného byl použit proud $0,7 \text{ A}$ a průtok nosného plynu 25 ml min^{-1} a pro $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síran sodný proud $0,45 \text{ A}$ a průtok nosného plynu 100 ml min^{-1} .



Obr. 5.12: Graf závislosti signálu na průtokové rychlosti elektrolytu na olověné katodě

H_2SO_4 : $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 50 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,7 \text{ A}$

HCl: $c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 40 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,9 \text{ A}$

Na_2SO_4 : $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 100 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,45 \text{ A}$

NaCl: $c_{\text{NaCl}} = 2 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 25 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,7 \text{ A}$

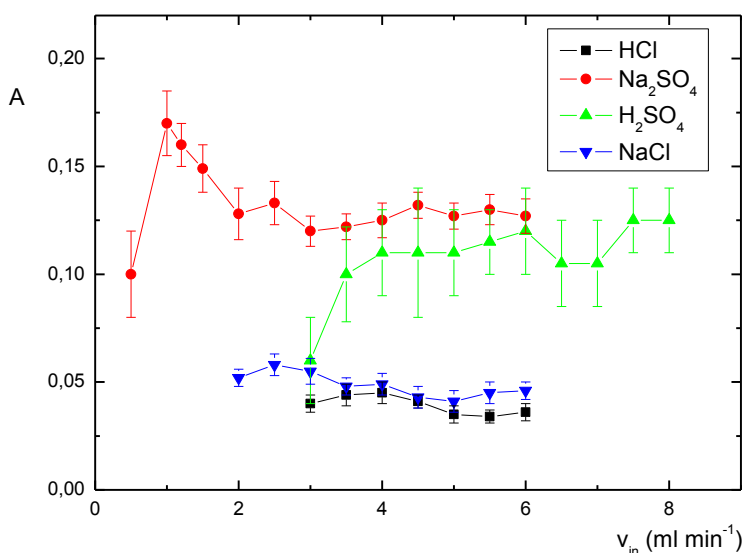
Se stoupající průtokovou rychlostí u obou kyselin docházelo k poklesu napětí, grafy závislostí jsou vyobrazeny na Obr. 5.12. U kyseliny sírové s rostoucí průtokovou rychlostí signál stoupal, jeho růst se zastavil při $6,5 \text{ ml min}^{-1}$, proto byla tato hodnota shledána optimální. U kyseliny chlorovodíkové docházelo se zvyšováním průtokové rychlosti ke snížení signálu, proto byla jako kompromis mezi vyšší signálu a napětí zvolena hodnota $4,5 \text{ ml min}^{-1}$. U síranu sodného signál s rostoucí průtokovou rychlostí

klesal, při průtokových rychlostech pod $2,0 \text{ ml min}^{-1}$ však docházelo k poruchám ve vodivosti cely, proto byla jako optimální zvolena průtoková rychlost $2,0 \text{ ml min}^{-1}$.

U chloridu sodného docházelo na rozdíl od kyselin ke zvyšování napětí s rostoucí průtokovou rychlostí. Po zpětné kontrole měření bylo při každém následujícím měření zjištěno vyšší napětí. V separátoru fází se navíc objevila tmavě hnědá sraženina, patrně oxid olovnato-olovičitý. Po rozebrání cely bylo jisté, že se v chloridu sodném katoda rozpustila. Po výměně elektrody se v chloridu sodném kalibrace neměřila.

Stříbrná katoda

Při měření v $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině sírové byl použit proud $1,2 \text{ A}$ a průtoková rychlost nosného plynu 50 ml min^{-1} , v případě $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové proud $0,9 \text{ A}$ a průtok nosného plynu 90 ml min^{-1} . U $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu sodného byl použit proud $0,4 \text{ A}$ a průtok nosného plynu také 90 ml min^{-1} , pro $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síran sodný proud $0,35 \text{ A}$ a průtok nosného plynu 60 ml min^{-1} .



Obr. 5.13: Graf závislosti výše signálu na průtokové rychlosti elektrolytu na stříbrné katodě

H_2SO_4 : $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 50 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 1,2 \text{ A}$

HCl: $c_{\text{HCl}} = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 90 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,9 \text{ A}$

Na_2SO_4 : $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,35 \text{ A}$

NaCl: $c_{\text{NaCl}} = 2 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 90 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,4 \text{ A}$

Grafy závislostí jsou vyobrazeny na Obr. 5.13, u všech elektrolytů se vzrůstající průtokovou rychlostí klesalo napětí. V kyselině sírové byl zpočátku pozorován výrazný

růst signálu, dále však signál se vzrůstajícím průtokem elektrolytu rostl jen mírně, proto byla zvolena hodnota těsně nad zlomem, a to $4,5 \text{ ml min}^{-1}$. U kyseliny chlorovodíkové je viditelné jasné maximum při průtokové rychlosti $4,0 \text{ ml min}^{-1}$. U chloridu sodného signál s rostoucím průtokem elektrolytů pozvolna klesal, proto byla vybrána hodnota $3,0 \text{ ml min}^{-1}$, kde bylo pozorováno nižší napětí než u menších průtoků.

V síranu sodném měl signál výrazné optimum při průtoku $1,0 \text{ ml min}^{-1}$, při tomto průtoku však bylo měření velmi zdlouhavé a signál se na konci měření vracel na základní linii velmi dlouho, proto byla jako optimální vybrána hodnota $1,5 \text{ ml min}^{-1}$, při které byl signál jen o něco nižší než při průtoku $1,0 \text{ ml min}^{-1}$.

5.1.5 Shrnutí optimálních podmínek:

V následujících tabulkách jsou shrnuty optimální podmínky generování hydridu telluru při použití různých kombinací elektroda-elektrolyt (tab. 5.1, tab. 5.2 a tab. 5.3).

Platinová katoda

Tab. 5.1: Optimální podmínky pro generování hydridu telluru na platinové katodě

	H ₂ SO ₄	HCl	Na ₂ SO ₄	NaCl
Koncentrace kyseliny [mol l ⁻¹]	1,00	0,75	1,00	2,50
Generační proud [A]	1,20	0,90	0,45	0,40
Průtoková rychlost nosného plynu [ml min ⁻¹]	40	60	120	80
Průtoková rychlost elektrolytu [ml min ⁻¹]	4,5	4,0	3,5	3,0

Olověná katoda

Tab. 5.2: Optimální podmínky pro generování hydridu telluru na olověné katodě

	H ₂ SO ₄	HCl	Na ₂ SO ₄
Koncentrace kyseliny [mol l ⁻¹]	0,75	0,50	1,00
Generační proud [A]	0,70	0,90	0,45
Průtoková rychlost nosného plynu [ml min ⁻¹]	50	40	110
Průtoková rychlost elektrolytu [ml min ⁻¹]	6,5	4,5	2,0

Stříbrná katoda

Tab. 5.3: Optimální podmínky pro generování hydridu telluru na olověné katodě

	H ₂ SO ₄	HCl	Na ₂ SO ₄	NaCl
Koncentrace kyseliny [mol l ⁻¹]	2,0	1,0	1,0	2,0
Generační proud [A]	1,20	0,90	0,35	0,40
Průtoková rychlost nosného plynu [ml min ⁻¹]	50	90	60	90
Průtoková rychlost elektrolytu [ml min ⁻¹]	2,0	4,0	1,5	3,0

Optimální koncentrace elektrolytů se pohybovaly kolem 1 mol l⁻¹, vyjma chloridu sodného a kyseliny sírové na stříbrné katodě, u kterých překračovala 2 mol l⁻¹. Generační proudy se pohybovaly mezi 0,35 a 0,9 A, pouze v kyselině sírové byl na stříbrné a platinové katodě použit proud 1,2 A. Průtokové rychlosti nosného plynu se u jednotlivých elektrolytů značně lišily, pohybovaly se mezi 40 a 120 ml min⁻¹. V kyselině sírové se pohybovaly mezi 40 a 50 ml min⁻¹, v kyselině chlorovodíkové mezi 40 a 90 ml min⁻¹, nejvyšších hodnot dosahovaly pro síran sodný, konkrétně 120 a 110 ml min⁻¹ na platinové a olověné katodě a 60 ml min⁻¹ na stříbrné katodě. V chloridu sodném byly průtoky nosného plynu 80 a 90 ml min⁻¹. Průtokové rychlosti elektrolytů se pohybovaly v rozpětí od 1,5 ml min⁻¹ do 4,5 ml min⁻¹, pouze kyselina sírová na olověné katodě měla optimální hodnotu při průtoku 6,5 ml min⁻¹.

5.2 Bismut: Optimalizace v průtokovém uspořádání

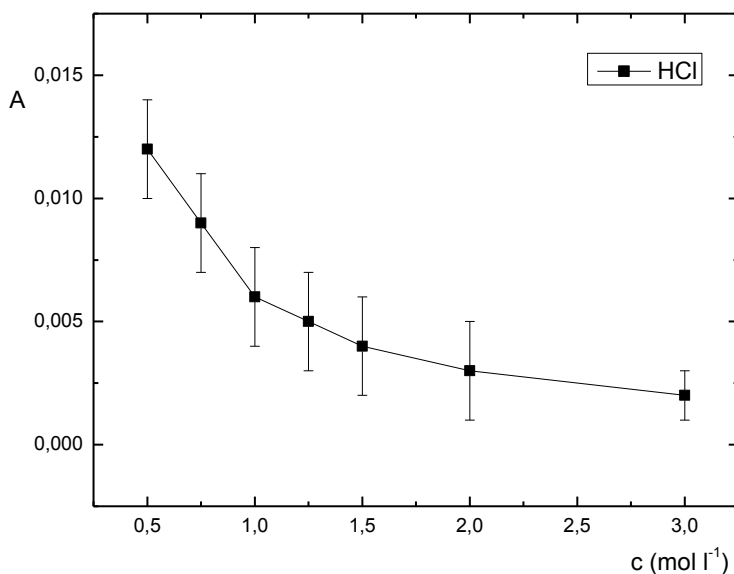
Optimalizace podmínek měření pro analýzu bismutu byly prováděny rovněž na třech katodách, platinové, stříbrné a olověné. Na všech třech katodách byly optimalizovány podmínky vzniku hydridu bismutu v kyselinách sírové a chlorovodíkové a solích chloridu sodném a síranu sodném. Nejprve byly optimalizovány koncentrace elektrolytů a dále byly provedeny optimalizace generačního proudu, průtoku nosného plynu (argonu) a průtokové rychlosti elektrolytu. Všechny optimalizace byly prováděny při teplotě atomizace 950 °C. Koncentrace bismutu nebyla ve všech měřeních stejná. Ve většině případů byla použita koncentrace 20 ppm, v případech kdy nebyl pozorován signál kvůli nízkému limitu detekce, byla použita koncentrace 200 ppm.

5.2.1 Optimalizace koncentrace elektrolytu

Stříbrná katoda

U všech elektrolytů klesalo napětí se zvyšující se koncentrací elektrolytu. Při optimalizaci koncentrace kyseliny sírové byl viditelný trend zvyšujících se signálů s klesající koncentrací, ale při všech zkoušených podmínkách byl šum vyšší než získaný signál. Při optimalizaci koncentrace kyseliny chlorovodíkové bylo použito napětí 0,7 A, průtok elektrolytu 3,0 ml min⁻¹ a průtok nosného plynu 60 ml min⁻¹. Koncentrace bismutu byla 20 ppm. Na grafu (Obr. 5.14) je vidět klesání signálu s rostoucí koncentrací kyseliny. Tento trend byl natolik výrazný, že se zvolil nižší generační proud a jako optimální byla vybrána koncentrace 0,5 mol l⁻¹ pro který bylo v cele napětí 12 V.

V chloridu sodném se nepodařilo získat signál a na linii se objevovaly náhodné píky, při měnění parametrů se získaný signál nelepšil. Optimálnost síranu sodného byla ověřena při napětí 0,35 A, průtoku elektrolytu 4,0 ml min⁻¹ a průtoku nosného plynu 200 ml min⁻¹. Koncentrace bismutu byla u síranu sodného 20 ppm. V dalších optimalizacích byla používána koncentrace 1,0 mol l⁻¹.



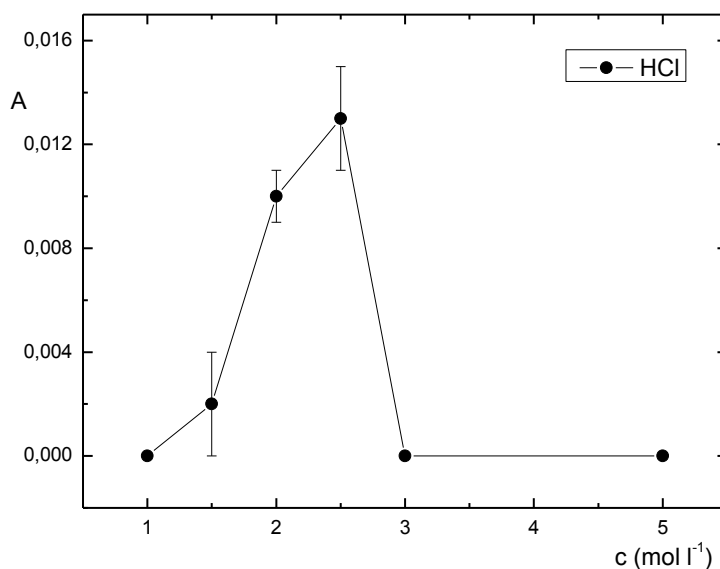
Obr. 5.14: Graf závislosti signálu na koncentraci elektrolytu na stříbrné katodě

HCl: $v_{in} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,7 \text{ A}$, $c_{Bi} = 20 \text{ ppm}$

Olověná katoda

Pro optimalizaci koncentrace kyseliny chlorovodíkové byl použit proud 0,9 A, průtoková rychlost elektrolytů 4,0 ml min⁻¹ a průtok nosného plynu 60 ml min⁻¹,

koncentrace bismutu byla 200 ppm. Na grafu (Obr. 5.15) je vidět vzrůst signálu, který se za maximum při koncentraci 2,5 mol l⁻¹ ztrácí, jelikož je při této koncentraci signál výrazně vyšší než při 2,0 mol l⁻¹, proto byla vybrána jako optimální. U ostatních elektrolytů nebyl ani při zkoušení různých parametrů získán signál. Síran sodný měl kupříkladu vysoký šum pozadí, který ustal po dobu, kdy byl očekáván signál, po ukončení dávkování se šum opět zvýšil. U kyseliny sírové byly na začátku a na konci přívodu analytu pozorovány vysoké píky, mezi nimiž byl pozorován nulový signál. Po ukončení přívodu analytu se v linii objevovaly náhodné píky signálu. V elektrolytické cele bylo také napětí nižší než očekávané. Po rozebrání cely za účelem výměny elektrody bylo zjištěno, že problémy s měřením jsou způsobeny bismutem vyredukovaným na katodě, který pak brání reakci.



Obr. 5.15: Graf závislosti signálu na koncentraci elektrolytu na olověné katodě

HCl: $v_{in} = 4,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,9 \text{ A}$, $c_{Bi} = 200 \text{ ppm}$

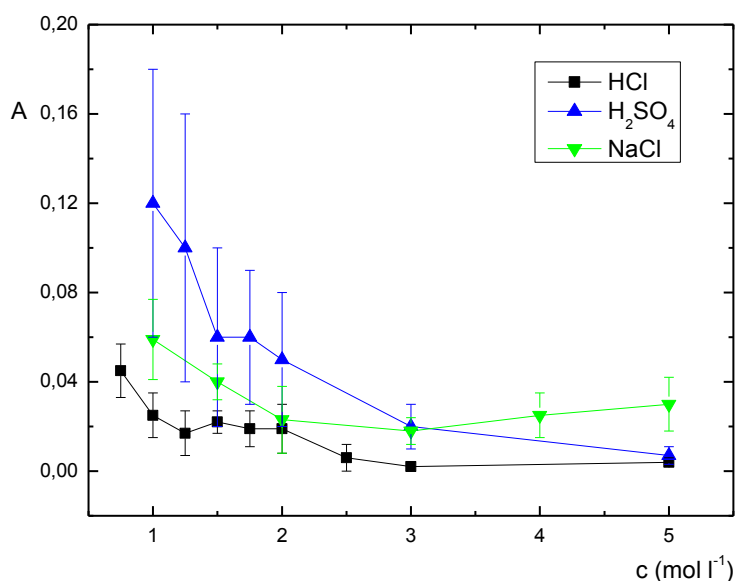
Platinová katoda

Průběhy optimalizací jsou zobrazeny na Obr. 5.16. Při optimalizaci koncentrace kyseliny sírové byl proud v elektrolytické cele 0,8 A, průtok elektrolytu byl 3,5 ml min⁻¹, a průtok nosného plynu 60 ml min⁻¹. Na grafu je vidět vzrůst signálu s klesající koncentrací. S klesající koncentrací kyseliny však stoupalo napětí v cele, proto optimalizace končí při koncentraci 1 mol l⁻¹, která byla zvolena jako optimální. Při optimalizaci koncentrace kyseliny chlorovodíkové byl proud 0,7 A, průtok elektrolytu 3,0 ml min⁻¹ a průtoková rychlost nosného plynu byla 100 ml min⁻¹.

U kyseliny chlorovodíkové je viditelný stejný trend jako u kyseliny sírové, jako nejnižší přípustná a tudíž optimální byla zvolena koncentrace $0,75 \text{ mol l}^{-1}$.

Optimální koncentrace chloridu sodného byla zjišťována s proudem rovným $0,4 \text{ A}$, průtokem elektrolytu $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtokem nosného plynu 90 ml min^{-1} . Signál s rostoucí koncentrací klesal, při koncentraci 1 mol l^{-1} však bylo v cele příliš vysoké napětí, proto byla vybrána koncentrace $1,5 \text{ mol l}^{-1}$. U síranu sodného byl použit proud $0,35 \text{ A}$, průtok elektrolytu $3,5 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 130 ml min^{-1} . Vzhledem k problémům s napětím u koncentrace $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ při předchozích optimalizacích, byla vybrána koncentrace 1 mol l^{-1} .

Koncentrace bismutu byla u kyselin 200 ppm , u solí 20 ppm . V návaznosti na komplikace s vylučováním kovového bismutu na katodě u olovené katody bylo u platinové katody přistoupeno k prepólování elektrod po každém měření. Vznikl tak sice pík odpovídající oxidaci kovového bismutu a jeho převedení na hydrid, zbytek měření však již proběhl na čisté elektrodě. Jelikož díky tomu měly výsledky lepší opakovatelnost, byl tento postup používán při všech následujících měřeních.



Obr. 5.16: Graf závislosti signálu na koncentraci elektrolytu na platinové katodě

H_2SO_4 : $I = 0,8 \text{ A}$, $v_{in} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Bi} = 200 \text{ ppm}$

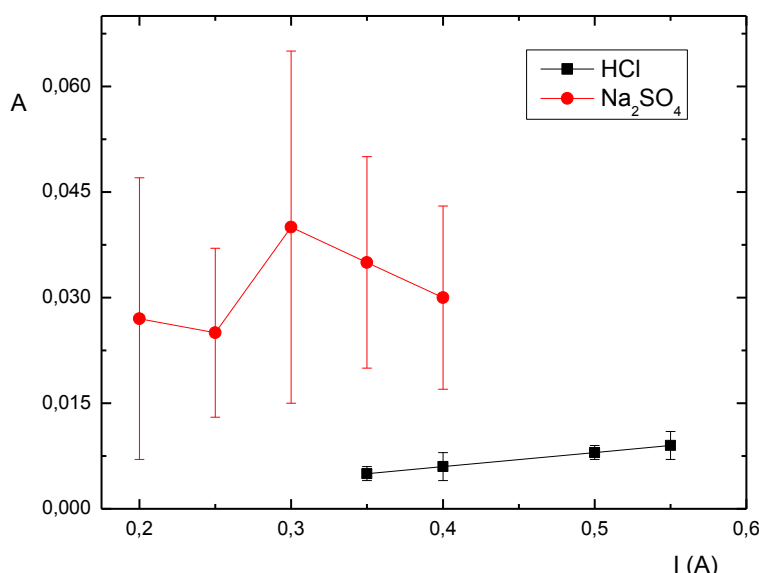
HCl: $I = 0,7 \text{ A}$, $v_{in} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 100 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Bi} = 200 \text{ ppm}$

NaCl: $I = 0,4 \text{ A}$, $v_{in} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 90 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Bi} = 20 \text{ ppm}$

5.2.2 Optimalizace generačního proudu

Stříbrná katoda

Optimalizace generačního proudu v $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové probíhala při průtoku elektrolytu $3,0 \text{ ml min}^{-1}$, průtoku nosného plynu 100 ml min^{-1} a koncentraci bismutu 20 ppm . U $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodného byla použita průtoková rychlost elektrolytu $4,0 \text{ ml min}^{-1}$, průtoková rychlost nosného plynu 200 ml min^{-1} a koncentrace bismutu rovněž 20 ppm . U obou použitých elektrolytů se zvyšujícím se proudem stoupalo i napětí, graf jejich závislostí je na Obr. 5.17. U kyseliny chlorovodíkové s rostoucím proudem signál stoupal, proto byl vybrán nejvyšší proud, který rostoucí napětí dovolilo. U síranu sodného nevycházela optimalizace jednoznačně, proto byl vybrán proud $0,35 \text{ A}$, který měl menší rozptyl než nejvyšší signál při $0,3 \text{ A}$.



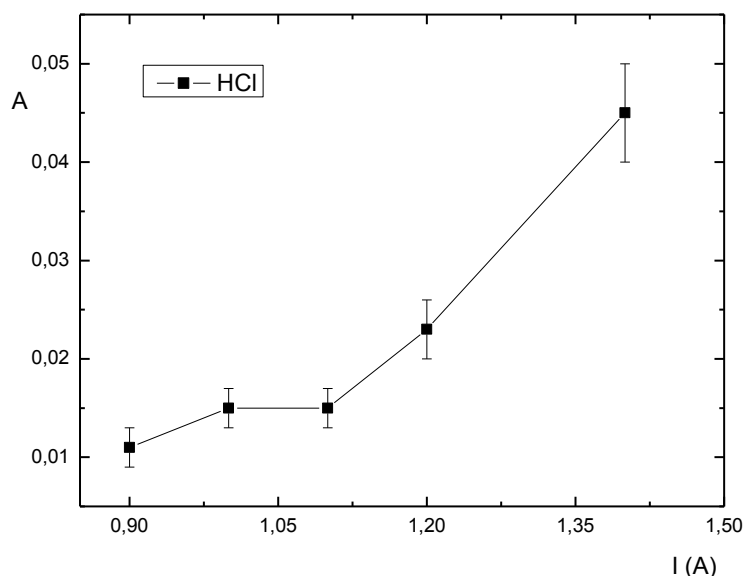
Obr. 5.17: Graf závislosti signálu na generačním proudu na stříbrné katodě

HCl: $c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{\text{Bi}} = 20 \text{ ppm}$

Na₂SO₄: $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 4,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 200 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{\text{Bi}} = 20 \text{ ppm}$

Olověná katoda

Ve $2,5 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byla pro optimalizaci proudu použita průtoková rychlost elektrolytu $3,0 \text{ ml min}^{-1}$, průtok argonu byl 60 ml min^{-1} a koncentrace bismutu 200 ppm . Na obrázku Obr. 5.18 je zobrazena závislost signálu na generačním proudu. Signál se zvyšujícím se proudem stoupal, stoupalo však i napětí. Jelikož vyšší proudy způsobovaly poruchy ve vodivosti cely, byl vybrán proud $1,1 \text{ A}$.

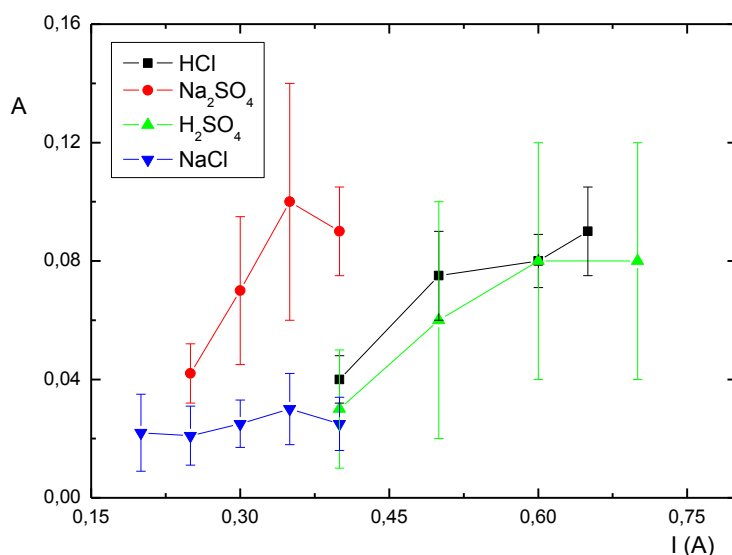


Obr. 5.18: Graf závislosti signálu na generačním proudě na olověné katodě
HCl: $c_{HCl} = 2,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{Bi} = 200 \text{ ppm}$

Platinová katoda

Pro optimalizaci generačního proudu v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině sírové byl použit průtok elektrolytů $3,5 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 130 ml min^{-1} . V $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byl použit průtok elektrolytů $3,0 \text{ ml min}^{-1}$, průtok argonu byl 100 ml min^{-1} . Pro optimalizaci v $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu sodném byl proud elektrolytu rovněž $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 90 ml min^{-1} , v případě $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodného byl průtok elektrolytu $3,5 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 130 ml min^{-1} . V kyselinách byla použita koncentrace bismutu 200 ppm, v solích 20 ppm.

U všech elektrolytů vzrůstalo s proudem napětí, stejně jako signál. Jejich závislosti jsou na grafu Obr. 5.19. U kyseliny sírové signál stoupal pozvolna k 0,6 A, o jednu desetinu A vyšší proud už další vzrůst nezpůsobilo, proto byla hodnota 0,6 A vybrána jako optimální. U kyseliny chlorovodíkové byl rovněž vybrán proud 0,6 A. Proud 0,65 A sice dával vyšší signál, ale způsoboval poruchy ve vodivosti cely. U chloridu sodného bylo maximum zaznamenáno při 0,35 A, při proudu 0,4 A byl signál nejen nižší, ale zároveň bylo v cele příliš vysoké napětí. Stejný trend byl pozorován i u síranu sodného, proto bylo vybráno stejné optimum.



Obr. 5.19: Graf závislosti signálu na proudu na platinové katodě

H₂SO₄: $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 130 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{\text{Bi}} = 200 \text{ ppm}$

HCl: $c_{\text{HCl}} = 0,75 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{\text{Bi}} = 200 \text{ ppm}$

Na₂SO₄: $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 130 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{\text{Bi}} = 20 \text{ ppm}$

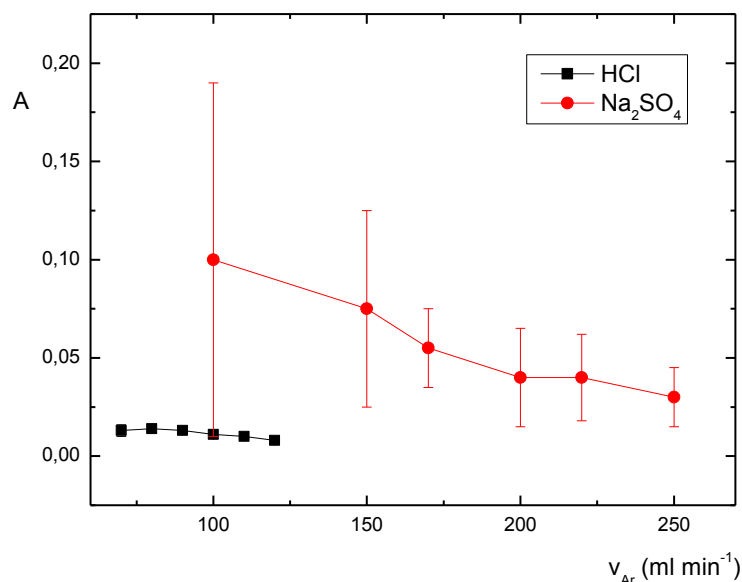
NaCl: $c_{\text{NaCl}} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{in}} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 90 \text{ ml min}^{-1}$, $c_{\text{Bi}} = 20 \text{ ppm}$

5.2.3 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

Stříbrná katoda

Při optimalizaci průtokové rychlosti nosného plynu v $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byl použit generační proud $0,55 \text{ A}$ a průtok elektrolytu $3,0 \text{ ml min}^{-1}$. U $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodného byl použit generační proud $0,35 \text{ A}$ a průtok elektrolytu $4,0 \text{ ml min}^{-1}$. Koncentrace bismutu byla u obou elektrolytů 20 ppm .

Obě závislosti jsou vyobrazeny na Obr. 5.20. U obou elektrolytů se vzrůstajícím průtokem stoupalo napětí v cele, proto horní mez optimalizace ukončila ztráta vodivého kontaktu mezi elektrodami. U kyseliny chlorovodíkové byla vybrána průtoková rychlost 80 ml min^{-1} , při které se tvoří maximum signálu. V roztoku síranu sodného signál s rostoucí průtokovou rychlostí nosného plynu klesal a klesal i rozptyl signálu. Při průtoku 100 ml min^{-1} byl signál sice nejvyšší ale šum byl skoro stejný jako signál, proto byl vybrán průtok s nejlepším poměrem signál šum, tedy 170 ml min^{-1} .



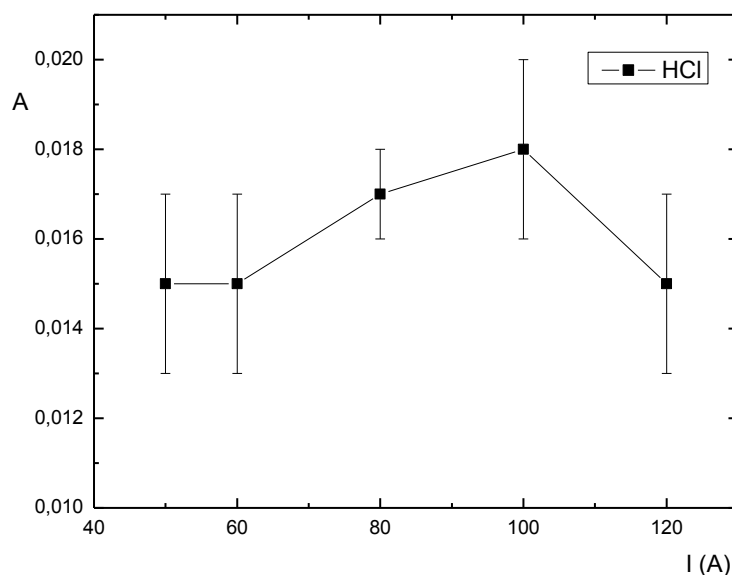
Obr. 5.20: Graf závislosti signálu na průtoku nosného plynu na stříbrné katodě

HCl: $c_{HCl} = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,55 \text{ A}$, $c_{Bi} = 20 \text{ ppm}$

Na₂SO₄: $c_{Na_2SO_4} = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 4,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,35 \text{ A}$, $c_{Bi} = 20 \text{ ppm}$

Olověná katoda

Při optimalizaci v $2,5 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byl generační proud $1,1 \text{ A}$, průtok elektrolytu $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ a koncentrace bismutu 200 ppm . Maximum signálu bylo pozorováno při 100 ml min^{-1} . Navíc, problémy s vodivostí cely se objevily až při průtoku 120 ml min^{-1} , proto byl průtok 100 ml min^{-1} vybrán jako optimální. Graf této závislosti je na Obr. 5.21.



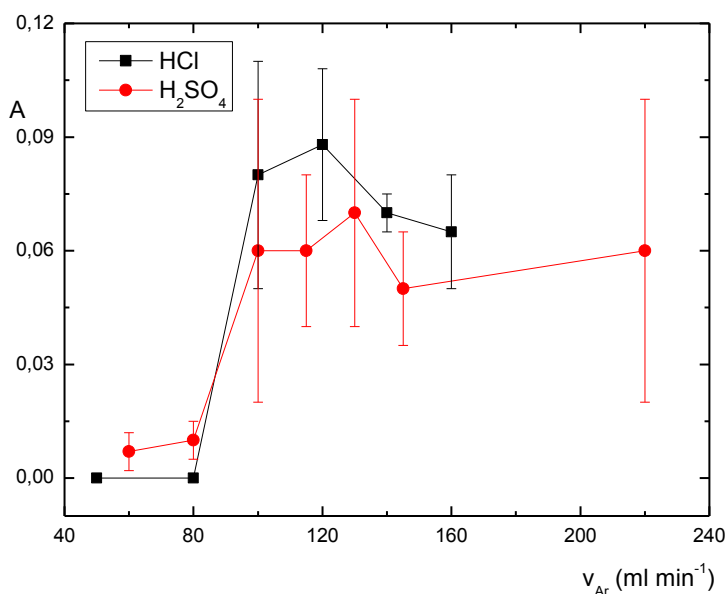
Obr. 5.21: Graf závislosti signálu na průtoku nosného plynu na olověné katodě

HCl: $c_{HCl} = 2,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 1,1 \text{ A}$, $c_{Bi} = 200 \text{ ppm}$

Platinová katoda

Při optimalizaci průtokové rychlosti nosného plynu v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině sírové byl použit proud $0,6 \text{ A}$ a průtok elektrolytu $3,5 \text{ ml min}^{-1}$. U $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ kyseliny chlorovodíkové byl použit proud $0,6 \text{ A}$ a průtok elektrolytu $3,0 \text{ ml min}^{-1}$. V $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu sodném byl proud procházející elektrolytickou celou $0,35 \text{ A}$ a průtok elektrolytu $3,0 \text{ ml min}^{-1}$. U $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodného byl rovněž použit proud $0,35 \text{ A}$, průtok elektrolytů byl $3,5 \text{ ml min}^{-1}$. Koncentrace bismutu byla v kyselinách 200 ppm , v solích 20 ppm .

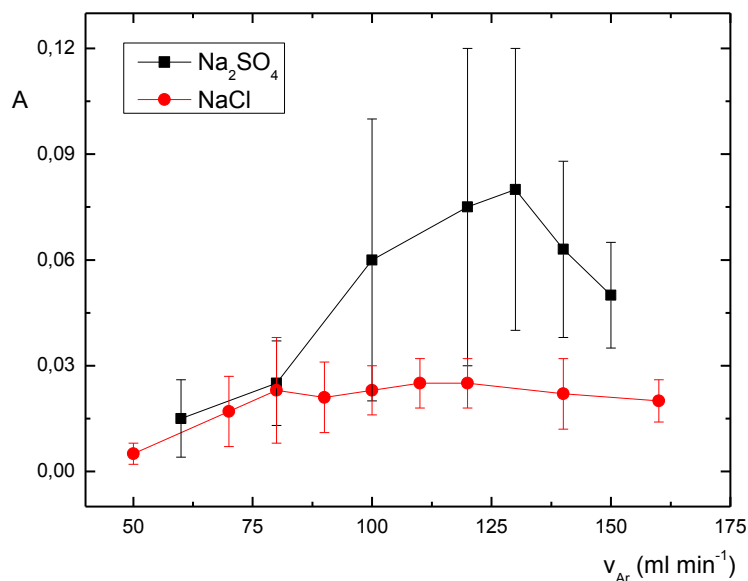
Závislosti signálu na průtoku nosného plynu v kyselinách jsou na Obr. 5.22, v solích jsou na Obr. 5.23. U kyseliny chlorovodíkové signál rostl až k 130 ml min^{-1} , při vyšších průtocích pak výrazně neklesal. U kyseliny chlorovodíkové je vidět obdobný průběh s maximem při 120 ml min^{-1} , stejný průběh optimalizace byl pak i u chloridu sodného, kde byla jako optimální hodnota vybrána 115 ml min^{-1} . U síranu sodného pak bylo optimum při 130 ml min^{-1} .



Obr. 5.22. Graf závislosti signálu na průtoku nosného plynu na platinové katodě

H_2SO_4 : $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,6 \text{ A}$, $c_{\text{Bi}} = 200 \text{ ppm}$

HCl : $c_{\text{HCl}} = 0,75 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,6 \text{ A}$, $c_{\text{Bi}} = 200 \text{ ppm}$



Obr. 5.23: Graf závislosti signálu na průtokové rychlosti nosného plynu v solích na platinové katodě

Na₂SO₄: $c_{Na_2SO_4} = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,35 \text{ A}$, $c_{Bi} = 20 \text{ ppm}$

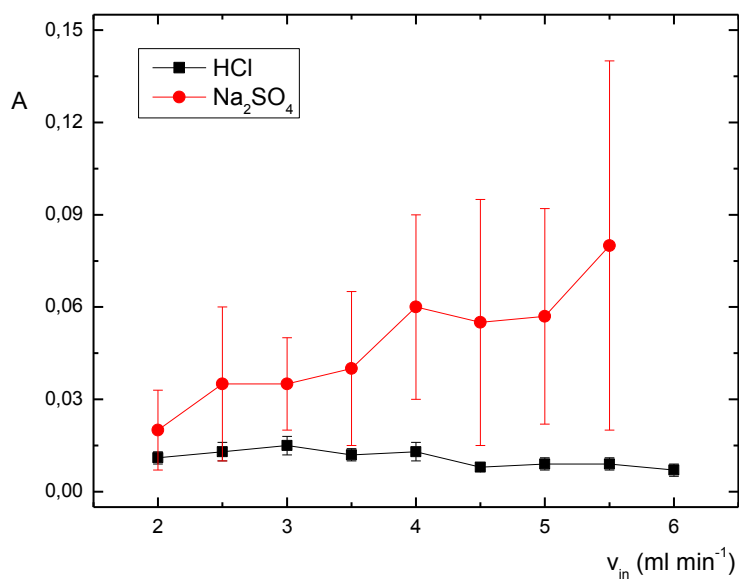
NaCl: $c_{NaCl} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,35 \text{ A}$, $c_{Bi} = 20 \text{ ppm}$

5.2.4 Optimalizace průtoku elektrolytu

Stříbrná katoda

Při optimalizaci v $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byl použit generační proud $0,55 \text{ A}$ a průtok nosného plynu 80 ml min^{-1} . V $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodném byl generační proud $0,35 \text{ A}$ a průtok argonu 170 ml min^{-1} . Koncentrace bismutu byla v obou elektrolytech 20 ppm .

Z průběhů optimalizace na Obr. 5.24 je vidět, že v kyselině chlorovodíkové s klesající průtokovou rychlostí elektrolytu stoupá signál, ale vzhledem k rostoucímu napětí se stoupajícím signálem byl jako optimální vybrán průtok elektrolytu $4,0 \text{ ml min}^{-1}$. U síranu sodného se vzrůstajícím průtokem elektrolytu vzrůstala výše signálu i šumu, proto byla vybrána hodnota $3,0 \text{ ml min}^{-1}$, při níž šum ještě nepřesahoval polovinu signálu.



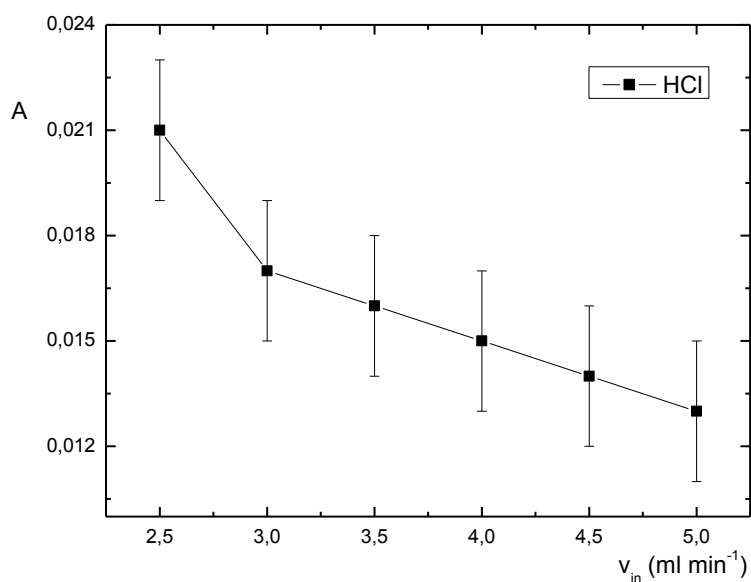
Obr. 5.24: Graf závislosti signálu na průtoku elektrolytu na stříbrné katodě

HCl: $c_{HCl} = 0,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 80 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,55 \text{ A}$, $c_{Bi} = 20 \text{ ppm}$

Na₂SO₄: $c_{Na_2SO_4} = 1 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 170 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,35 \text{ A}$, $c_{Bi} = 20 \text{ ppm}$

Olověná katoda

V $2,5 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byl použit proud $1,1 \text{ A}$, průtok nosného plynu 100 ml min^{-1} a koncentrace bismutu 200 ppm . Signál s klesajícím průtokem elektrolytu stoupal stejně jako napětí, proto byl jako optimální hodnota vybrán průtok elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, při průtoku $2,0 \text{ ml min}^{-1}$ docházelo k četným narušením vodivosti elektrolytické cely (Obr. 5.25).



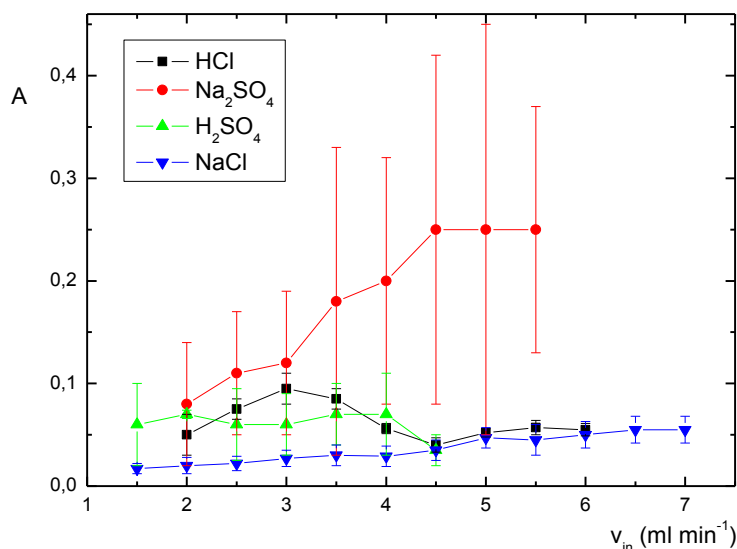
Obr. 5.25: Graf závislosti signálu na průtoku elektrolytu na olověné katodě

HCl: $c_{HCl} = 2,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{Ar} = 100 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 1,1 \text{ A}$, $c_{Bi} = 200 \text{ ppm}$

Platinová katoda

Při optimalizaci průtoku elektrolytu v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině sírové byl použit generační proud $0,6 \text{ A}$ a průtok nosného plynu 130 ml min^{-1} . V $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byl generační proud také $0,6 \text{ A}$ a průtok nosného plynu 120 ml min^{-1} . V $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu sodném byl použit generační proud $0,35 \text{ A}$ a průtok nosného plynu 115 ml min^{-1} , u $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodného byl generační proud rovněž roven $0,35 \text{ A}$ a průtok nosného plynu byl 120 ml min^{-1} . Koncentrace bismutu byla v kyselinách 200 ppm , v solích 20 ppm .

Optimalizační závislosti jsou zobrazeny na Obr. 5.26. S klesající průtokovou rychlostí elektrolytů v cele rostlo napětí. U kyseliny sírové byl signál relativně neměnný až do $4,0 \text{ ml min}^{-1}$, při vyšších průtocích klesal, proto byla jako optimální vybrána koncentrace $3,5 \text{ ml min}^{-1}$, při které bylo nižší napětí, a zároveň byla daleko od zlomu v trendu. U kyseliny chlorovodíkové je na grafu jasně viditelné maximum při $3,0 \text{ ml min}^{-1}$, které bylo vybráno jako optimální. U chloridu sodného s rostoucím průtokem elektrolytu signál rostl. Vzhledem k tomu, že s rostoucí průtokovou rychlostí roste spotřeba elektrolytů i vzorku nebylo dále pátráno po optimální hodnotě a byl vybrán průtok $6,0 \text{ ml min}^{-1}$. U síranu sodného signál také s rostoucím průtokem elektrolytu vzrůstal, ale jelikož rostl i rozptyl byla vybrána nižší hodnota, $3,0 \text{ ml min}^{-1}$.



Obr. 5.26: Graf závislosti signálu na průtoku elektrolytu na platinové katodě

H_2SO_4 : $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 130 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,6 \text{ A}$, $c_{\text{Bi}} = 200 \text{ ppm}$

HCl: $c_{\text{HCl}} = 0,75 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 120 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,6 \text{ A}$, $c_{\text{Bi}} = 200 \text{ ppm}$

Na_2SO_4 : $c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 120 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,35 \text{ A}$, $c_{\text{Bi}} = 20 \text{ ppm}$

NaCl: $c_{\text{NaCl}} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 115 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,35 \text{ A}$, $c_{\text{Bi}} = 20 \text{ ppm}$

5.2.1 Shrnutí optimálních podmínek:

V následujících tabulkách jsou shrnuty optimální podmínky pro generování hydridu bismutu na všech třech katodách (tab. 5.4, tab. 5.5 a tab. 5.6).

Platinová katoda

Tab. 5.4: Optimální podmínky pro generování hydridu bismutu na platinové katodě

	H ₂ SO ₄	HCl	Na ₂ SO ₄	NaCl
Koncentrace kyseliny [mol l ⁻¹]	1,00	0,75	1,00	1,50
Generační proud [A]	0,60	0,60	0,35	0,35
Průtoková rychlost nosného plynu [ml min ⁻¹]	130	120	130	115
Průtoková rychlost elektrolytu [ml min ⁻¹]	3,5	3,0	3,0	6,0

Olověná katoda

Tab. 5.5: Optimální podmínky pro generování hydridu bismutu na olověné katodě

	HCl
Koncentrace kyseliny [mol l ⁻¹]	2,5
Generační proud [A]	1,1
Průtoková rychlost nosného plynu [ml min ⁻¹]	70
Průtoková rychlost elektrolytu [ml min ⁻¹]	2,5

Stříbrná katoda

Tab. 5.6: Optimální podmínky pro generování hydridu bismutu na olověné katodě

	HCl	Na ₂ SO ₄
Koncentrace kyseliny [mol l ⁻¹]	0,5	1,0
Generační proud [A]	0,55	0,35
Průtoková rychlost nosného plynu [ml min ⁻¹]	85	170
Průtoková rychlost elektrolytu [ml min ⁻¹]	4,0	3,0

Z uvedených tabulek lze vyčíst, že optimální koncentrace elektrolytu se pohybovala kolem 1 mol l⁻¹, pouze v kyselině chlorovodíkové na olověné katodě byla zjištěna optimální koncentrace 2,5 mol l⁻¹. Generační proud byl v rozmezí 0,35 až 0,6 A, vyšší byl nutný pouze s kyselinou chlorovodíkovou na olověné katodě, a to proud 1,1 A. Průtoky nosného plynu se pohybovaly mezi 70 ml min⁻¹ s kyselinou chlorovodíkovou na olověné katodě a 170 ml min⁻¹ se síranem sodným na stříbrné katodě. Hodnoty optimálních průtoků elektrolytu pak byly zjištěny mezi 2,5 a 4 ml min⁻¹, pouze chlorid sodný na platinové katodě měl průtokovou rychlost elektrolytu 6,0 ml min⁻¹.

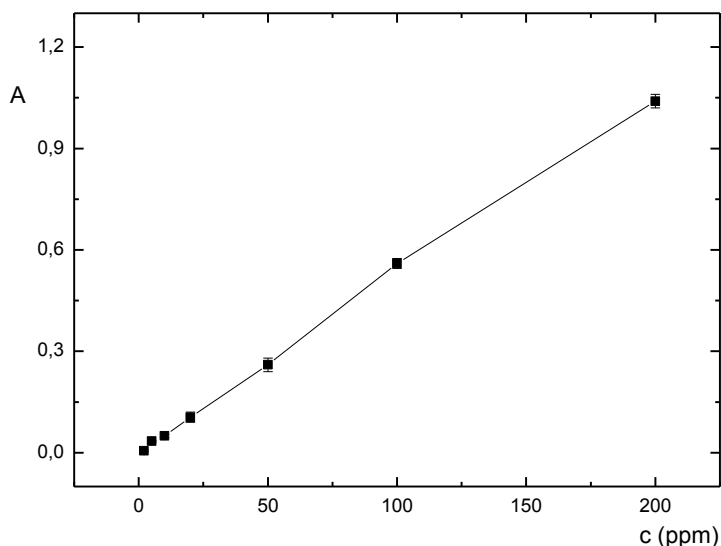
5.3 Tellur: Kalibrační měření

Kalibrační charakteristiky generování hydridu telluru byly proměřeny na všech třech katodách a ve všech elektrolytech, které to umožňovaly. Chlorid sodný rozpouštěl olověnou elektrodu tak rychle, že nebylo možné dokončit optimalizace, proto nebylo možné provést kalibraci. V následující části jsou nejprve uvedeny podmínky jednotlivých měření a získané kalibrační křivky a následně shrnuty veškeré získané kalibrační charakteristiky. Jednotlivé kalibrační závislosti jsou uvedeny jednotlivě z důvodu rozdílných optimálních podmínek, při nichž probíhaly a též z důvodu různých kalibračních rozsahů.

5.3.1 Platinová katoda

Kyselina sírová

Kalibrace v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině sírové na platinové katodě byla měřena při průtokové rychlosti elektrolytu $4,5 \text{ ml min}^{-1}$, průtokové rychlosti nosného plynu 40 ml min^{-1} , generační proud byl $1,2 \text{ A}$ a napětí v cele kolísalo kolem 9 V . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.27.

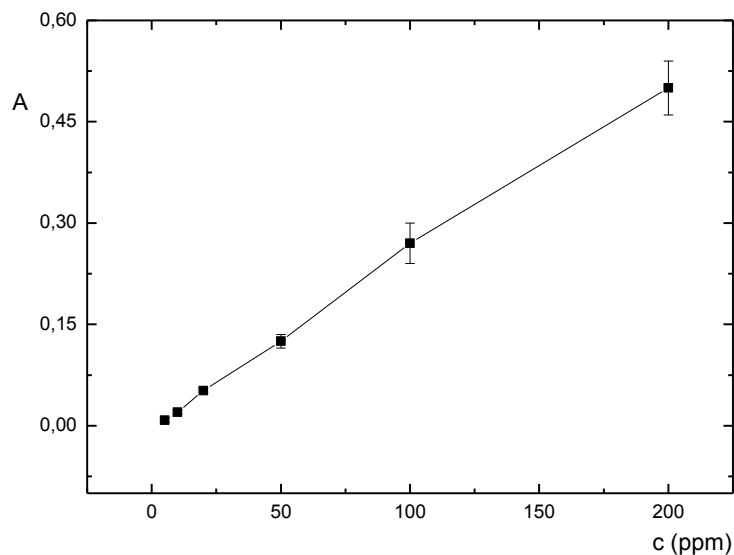


Obr. 5.27: Kalibrační závislost telluru v kyselině sírové na platinové katodě

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{in}} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 40 \text{ ml min}^{-1}, I = 1,2 \text{ A}$$

Kyselina chlorovodíková

Kalibrace v $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byla měřena při průtokové rychlosti elektrolytu $4,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtokové rychlosti nosného plynu 60 ml min^{-1} . Generační proud byl $0,9 \text{ A}$ a napětí v cele kolísalo kolem 9 V . Graf kalibrační závislosti je zobrazen na Obr. 5.28.

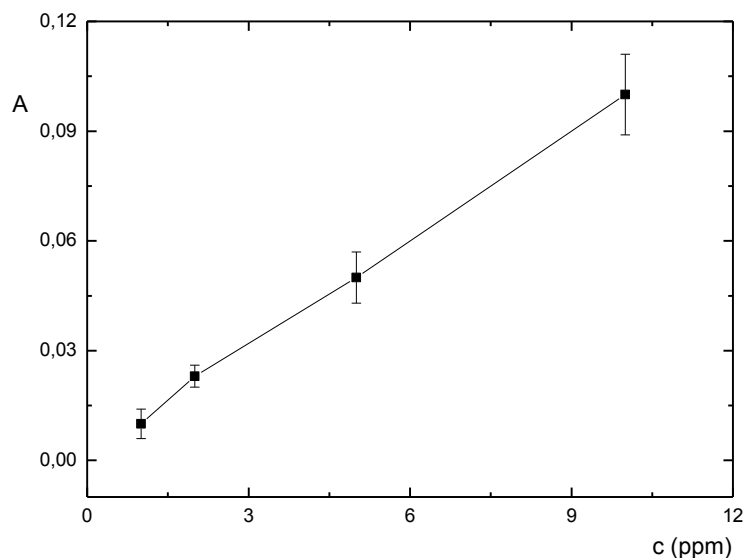


Obr. 5.28: Kalibrační závislost telluru v kyselině chlorovodíkové na platinové katodě

$$c_{\text{HCl}} = 0,75 \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{in}} = 4,0 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 60 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,9 \text{ A}$$

Síran sodný

Kalibrace v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodném byla měřena při průtokové rychlosti elektrolytu $3,5 \text{ ml min}^{-1}$ a průtokové rychlosti nosného plynu 120 ml min^{-1} . Generační proud byl $0,45 \text{ A}$ a napětí v cele dosahovalo až k 17 V . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.29.

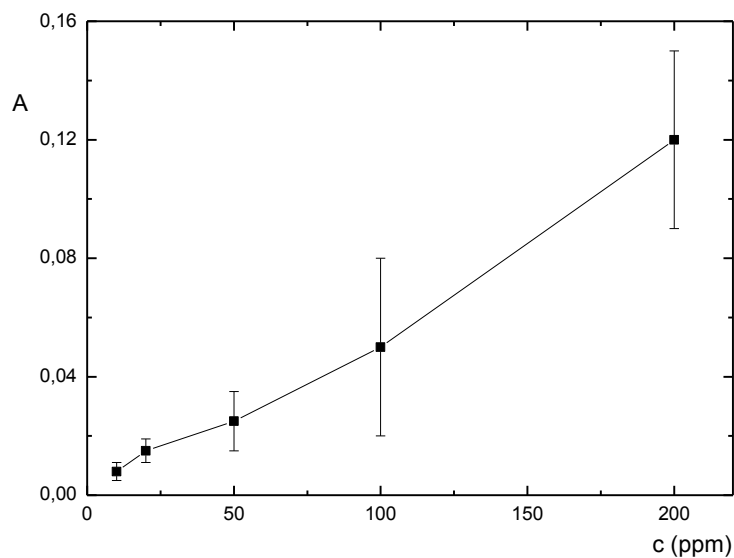


Obr. 5.29: Kalibrační závislost telluru v síranu sodném na platinové elektrodě

$$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{in}} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 120 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,45 \text{ A}$$

Chlorid sodný

Kalibrace v $2,5 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu sodném byla měřena při průtokové rychlosti elektrolytu $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtokové rychlosti nosného plynu 80 ml min^{-1} . Generační proud byl $0,4 \text{ A}$ a napětí v cele kolísalo kolem 15 V . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.30.



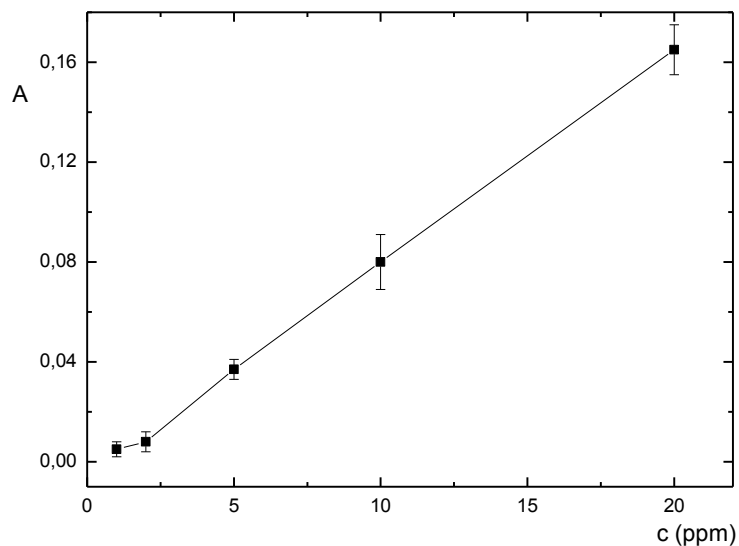
Obr. 5.30: Kalibrační závislost telluru v chloridu sodném na platinové katodě

$$c_{\text{NaCl}} = 2,5 \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{in}} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 80 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,4 \text{ A}$$

5.3.2 Olověná katoda

Kyselina sírová

Kalibrace v $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině sírové byla měřena při průtokové rychlosti elektrolytu $6,5 \text{ ml min}^{-1}$, průtokové rychlosti nosného plynu 50 ml min^{-1} . Generační proud byl $0,7 \text{ A}$, čemuž odpovídalo asi $6,5 \text{ V}$. Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.31.

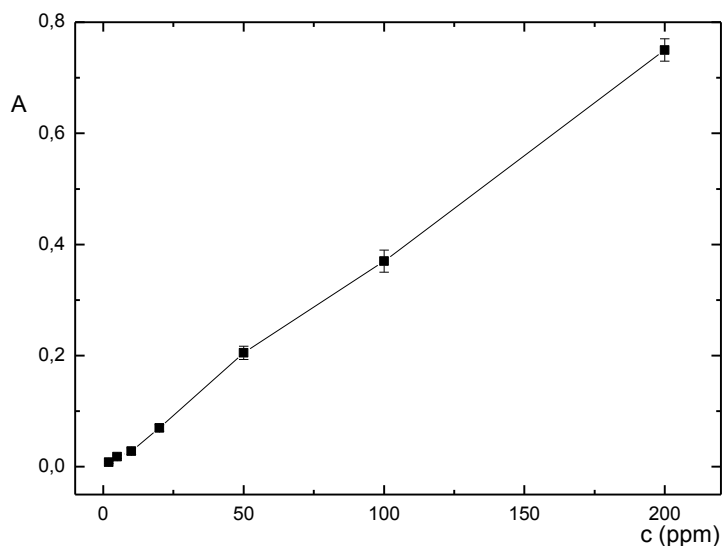


Obr. 5.31: Kalibrační závislost telluru v kyselině sírové na olověné katodě

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 0,75 \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{in}} = 6,5 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 50 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,7 \text{ A}$$

Kyselina chlorovodíková

Kalibrace v $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byla měřena při průtokové rychlosti elektrolytu $4,5 \text{ ml min}^{-1}$, průtokové rychlosti nosného plynu 40 ml min^{-1} . Generační proud byl $0,9 \text{ A}$, čemuž odpovídalo napětí kolem 10 V . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.32.

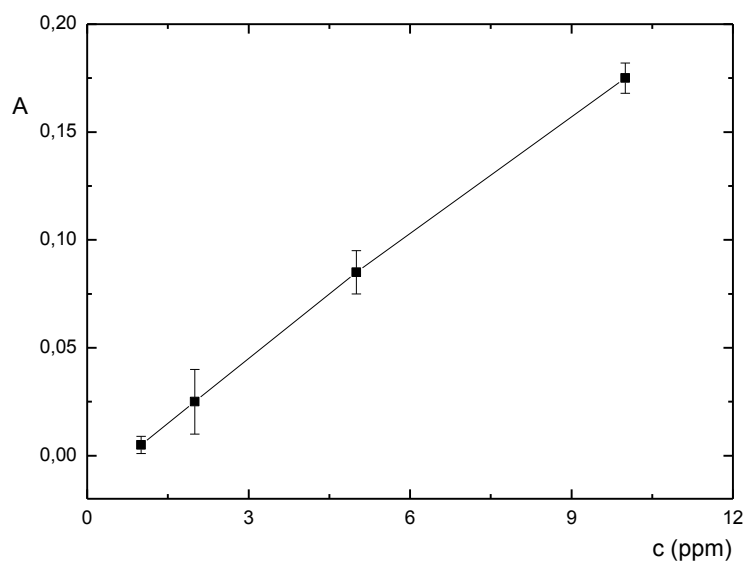


Obr. 5.32: kalibrační závislost telluru v kyselině chlorovodíkové na olověné katodě

$$c_{\text{HCl}} = 0,5 \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{in}} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 40 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,9 \text{ A}$$

Síran sodný

Kalibrace v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodném byla měřena při průtokové rychlosti elektrolytu $2,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtokové rychlosti nosného plynu 100 ml min^{-1} . Generační proud byl $0,45 \text{ A}$ a napětí v cele kolísalo až k 16 V . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.33.



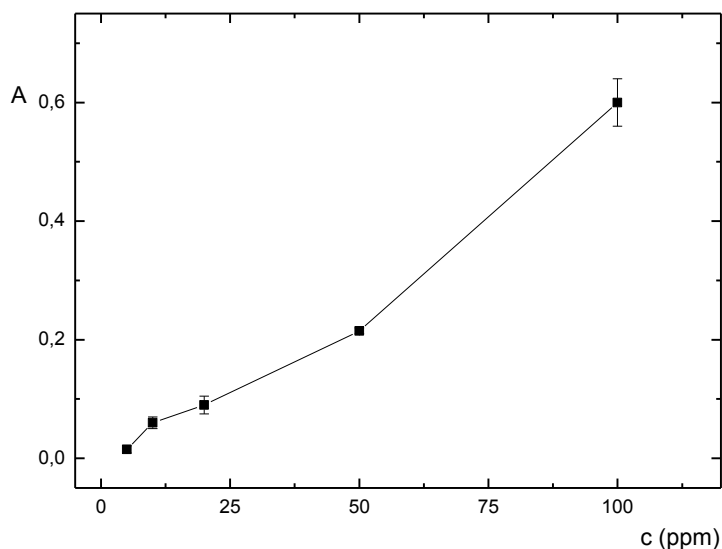
Obr. 5.33: Kalibrační závislost telluru v síranu sodném na olověné katodě

$$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{in}} = 2,0 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 100 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,45 \text{ A}$$

5.3.3 Stříbrná katoda

Kyselina sírová

Kalibrace v $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině sírové byla měřena při průtokové rychlosti elektrolytu $4,5 \text{ ml min}^{-1}$, průtokové rychlosti nosného plynu 50 ml min^{-1} . Generační proud byl $1,2 \text{ A}$, čemuž odpovídalo asi 10 V . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.34.

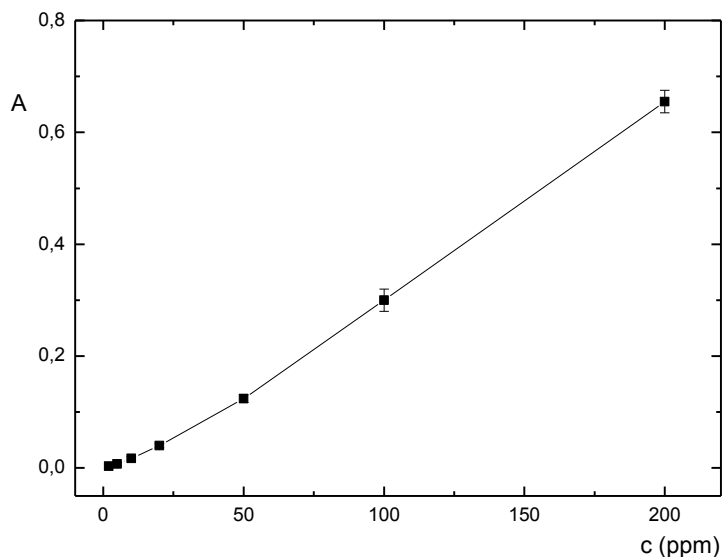


Obr. 5.34: Kalibrační závislost telluru v kyselině sírové na stříbrné katodě

$$c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 2,0 \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{in}} = 4,5 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 50 \text{ ml min}^{-1}, I = 1,2 \text{ A}$$

Kyselina chlorovodíková

Kalibrace v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byla měřena při průtokové rychlosti elektrolytu $4,0 \text{ ml min}^{-1}$, průtokové rychlosti nosného plynu 90 ml min^{-1} . Generační proud byl $0,9 \text{ A}$, čemuž odpovídalo napětí kolem 12 V . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.35.

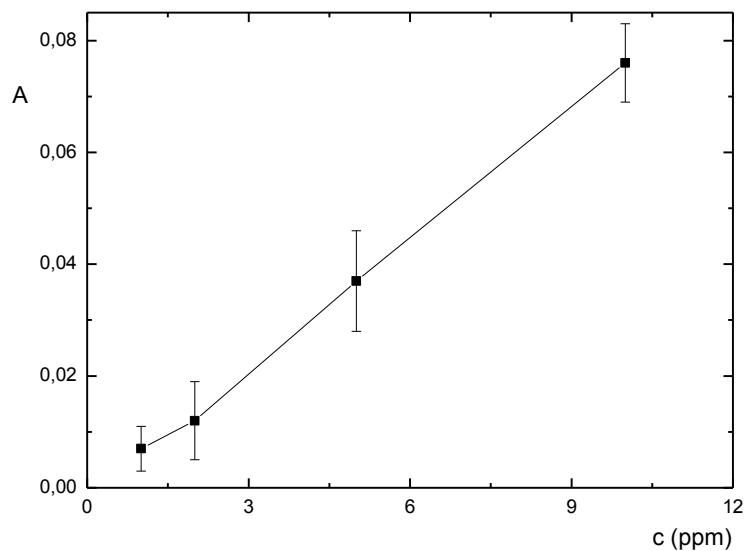


Obr. 5.35: Kalibrační závislost telluru v kyselině chlorovodíkové na stříbrné katodě

$$c_{\text{HCl}} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{in}} = 4,0 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 90 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,9 \text{ A}$$

Síran sodný

Kalibrace v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodném byla měřena při průtokové rychlosti elektrolytu $1,5 \text{ ml min}^{-1}$ a průtokové rychlosti nosného plynu 60 ml min^{-1} . Generační proud byl $0,35 \text{ A}$ a napětí v cele kolísalo až k 13 V . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.36.

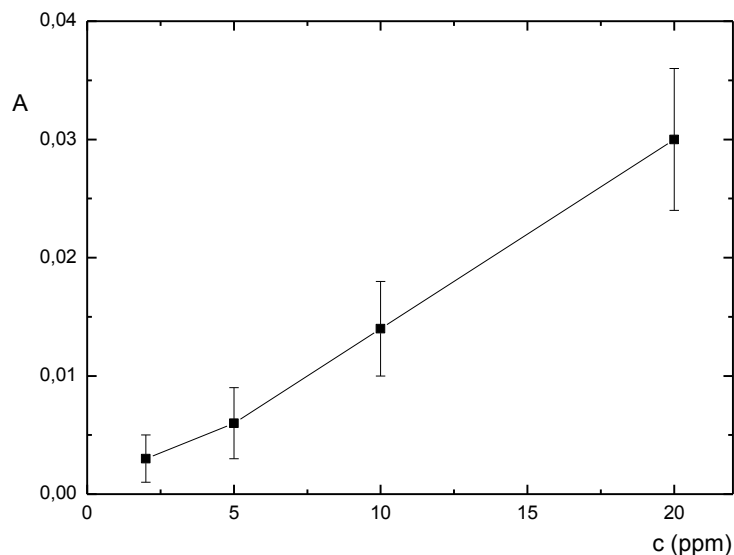


Obr. 5.36: Kalibrační závislost telluru v síranu sodném na stříbrné katodě

$$c_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1,0 \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{in}} = 1,5 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 60 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,35 \text{ A}$$

Chlorid sodný

Kalibrace v $2,0 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu sodném byla měřena při průtokové rychlosti elektrolytu $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtokové rychlosti nosného plynu 90 ml min^{-1} . Generační proud byl $0,4 \text{ A}$ a napětí v cele kolísalo kolem 11 V . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.37.



Obr. 5.37: Kalibrační závislost telluru v chloridu sodném na stříbrné katodě

$$c_{\text{NaCl}} = 2,0 \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{in}} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 90 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,4 \text{ A}$$

5.3.4 Kalibrační charakteristiky:

V následujících tabulkách jsou shrnuty základní kalibrační charakteristiky stanovení telluru při různých podmínkách (Tab. 5.7, Tab. 5.8 a Tab. 5.9). Dále bude následovat jejich diskuse.

Platinová Katoda

Tab. 5.7: Kalibrační charakteristiky generování hydridu telluru na platinové elektrodě

	H ₂ SO ₄	HCl	Na ₂ SO ₄	NaCl
Limit detekce [ppm]	1,2	2,5	0,3	10,3
Limit stanovitelnosti [ppm]	4,1	8,4	0,9	34,5
Citlivost	0,0053	0,0025	0,01	0,0006
Koeficient korelace (R ²)	0,9986	0,9983	0,9988	0,9896
Opakovatelnost [%]	2,48	4,51	7,54	19,71
Lineárně dynamický rozsah [ppm]	200	200	10	200

Olověná katoda

Tab. 5.8: Kalibrační charakteristiky generování hydridu telluru na olověné katodě

	H ₂ SO ₄	HCl	Na ₂ SO ₄
Limit detekce [ppm]	1,0	1,7	0,4
Limit stanovitelnosti [ppm]	3,3	5,8	1,5
Citlivost	0,0081	0,0038	0,0172
Koeficient korelace (R ²)	0,9991	0,9991	0,9992
Opakovatelnost [%]	5,93	5,61	6,00
Lineárně dynamický rozsah [ppm]	20	200	10

Stříbrná katoda

Tab. 5.9: Kalibrační charakteristiky generování hydridu telluru na stříbrné katodě

	H ₂ SO ₄	HCl	Na ₂ SO ₄	NaCl
Limit detekce [ppm]	4,0	1,9	0,5	2,4
Limit stanovitelnosti [ppm]	13,4	6,2	1,7	8,0
Citlivost	0,0056	0,0032	0,0075	0,0015
Koeficient korelace (R ²)	0,9806	0,9963	0,9987	0,9965
Opakovatelnost [%]	18,34	3,69	4,34	15,41
Lineárně dynamický rozsah [ppm]	100	200	10	20

Limit detekce byl spočítán jako trojnásobek směrodatné odchylky šumu základní linie a limit stanovitelnosti jako její desetinásobek. Směrodatná odchylka šumu byla spočítána z 10 odečtených hodnot. Lineárně dynamický rozsah byl odečten z grafu jako nejvyšší hodnota, při které je koeficient korelace blízky 1. Citlivost byla brána jako směrnice kalibrační přímky procházející počátkem, opakovatelnost jako relativní směrodatnou odchylkou měřenou při 50 ppm. Byla-li tato hodnota vyšší než lineárně dynamický rozsah, byla místo ní použita hodnota v jeho horní třetině. Stejný postup byl použit i pro výpočet kalibračních parametrů pro bismut a FIA.

Signály telluru za použití některých elektrolytů se za koncem lineárně dynamického rozsahu nelámaly tak ostře, tudíž je potenciálně možné je použít při stanovení, pouze s vyšší chybou. Pracovní rozsah tedy u kyseliny chlorovodíkové s využitím všech třech katod sahá až nad koncentraci teluru 500 ppm a u kyseliny sírové s olověnou katodou nad 200 ppm. U síranu sodného na platinové a stříbrné katodě je takto možno použít kalibraci do 20 ppm.

Opakovatelnost byla velmi dobrá u kyseliny sírové na platinové katodě i u kyseliny chlorovodíkové na katodě stříbrné. Nicméně při výběru nejvhodnější kombinace elektrolyt-katoda pro průtokové injekční stanovení byl brán zřetel hlavně na limit detekce. Nízký limit detekce byl z uvedených kombinací pozorován u síranu sodného, na všech třech elektrodách byl srovnatelný (0,3; 0,4 a 0,5 ppm). Vzhledem ke zvolenému uspořádání aparatury pro FIA však síran sodný nemohl být použit, jelikož jej nebylo za laboratorní teploty možno připravit ve dvojnásobné koncentraci. Další dobré limity detekce poskytla kyselina sírová v kombinaci s olověnou a platinovou katodou, pro další optimalizaci pro FIA byla vybrána olověná elektroda, protože na ní dosažený limit detekce byl nižší (1,0 a 1,2 ppm).

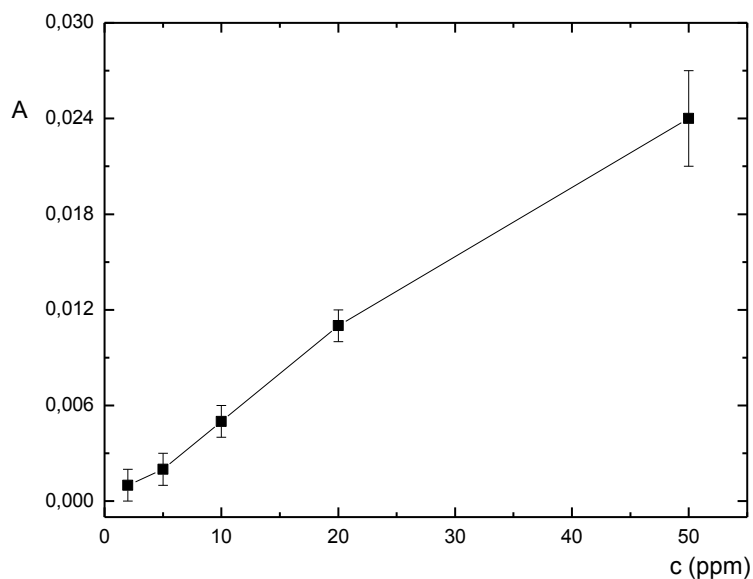
5.4 Bismut: kalibrační měření

Kalibrační charakteristiky bismutu byly proměřeny na všech třech katodách, ve všech elektrolytech, které to umožňovaly, chlorid sodný rozpouštěl olověnou elektrodu, tudíž nebyl pro generování z bismutu ani optimalizován. Na olověné katodě nebyly prováděny kalibrační měření ani u síranu sodného a kyseliny sírové, na stříbrné elektrodě pak nebyly nalezeny optimální podmínky pro chlorid sodný a kyselinu sírovou. Stejně jako u kalibračních měření telluru jsou nejprve uvedeny podmínky jednotlivých měření a získané kalibrační křivky a následně shrnuty veškeré získané kalibrační charakteristiky.

5.4.1 Stříbrná katoda

Kyselina chlorovodíková

Kalibrace v $0,5 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové probíhala při průtoku elektrolytu $4,0 \text{ ml min}^{-1}$, průtoku nosného plynu 80 ml min^{-1} a za generačního proudu $0,55 \text{ A}$. Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.38.

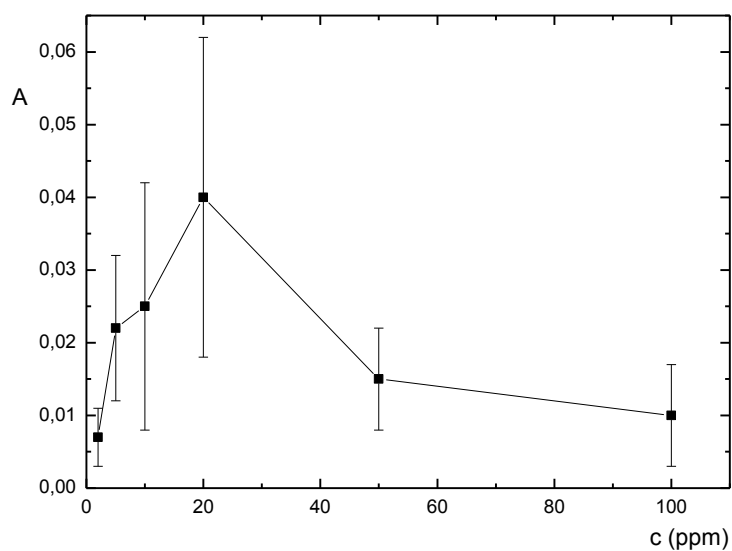


Obr. 5.38: Graf kalibrační závislosti bismutu v kyselině chlorovodíkové na stříbrné katodě

$$C_{HCl} = 0,5 \text{ mol l}^{-1}, v_{in} = 4,0 \text{ ml min}^{-1}, v_{Ar} = 80 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,55 \text{ A}$$

Síran sodný

Kalibrační měření v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodném probíhala při generačním proudu $0,35 \text{ A}$, průtoku elektrolytu $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtoku nosného plynu 170 ml min^{-1} . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.39.



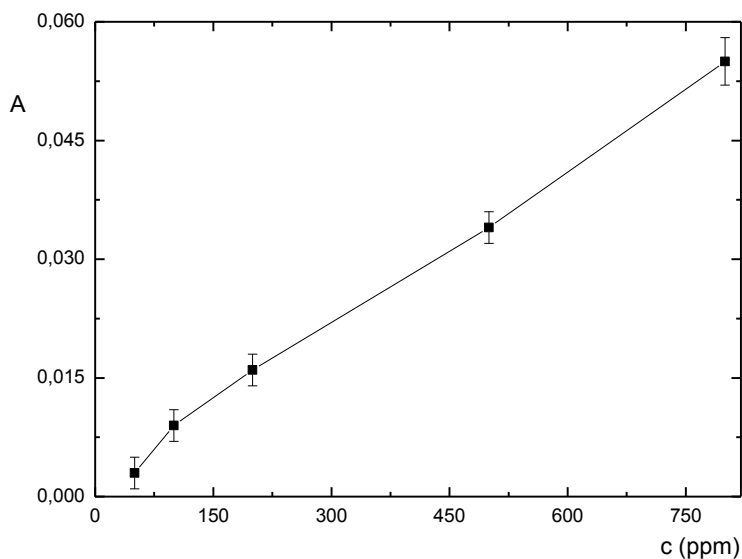
Obr. 5.39: kalibrační závislost bismutu v síranu sodném na stříbrné katodě

$$C_{Na_2SO_4} = 1 \text{ mol l}^{-1}, v_{in} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}, v_{Ar} = 170 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,35 \text{ A}$$

5.4.2 Olověná katoda

Kyselina chlorovodíková

Pro kyselinu chlorovodíkovou o koncentraci $2,5 \text{ mol l}^{-1}$ byl použit proud $1,1 \text{ A}$, průtoková rychlost elektrolytu byla $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ a nosného plynu 100 ml min^{-1} . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.40.



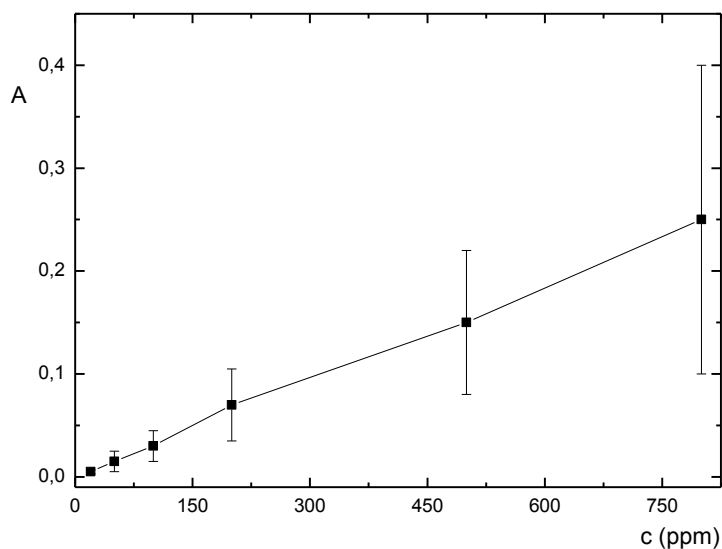
Obr. 5.40: kalibrační závislost bismutu v kyselině chlorovodíkové na olověné katodě

$$C_{HCl} = 2,5 \text{ mol l}^{-1}, v_{in} = 2,5 \text{ ml min}^{-1}, v_{Ar} = 100 \text{ ml min}^{-1}, I = 1,1 \text{ A}$$

5.4.3 Platinová elektroda

Kyselina sírová

Při kalibračním měření v $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině sírové byl použit generační proud $0,6 \text{ A}$, průtok nosného plynu 130 ml min^{-1} a průtok elektrolytu byl $3,5 \text{ ml min}^{-1}$. Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.41.

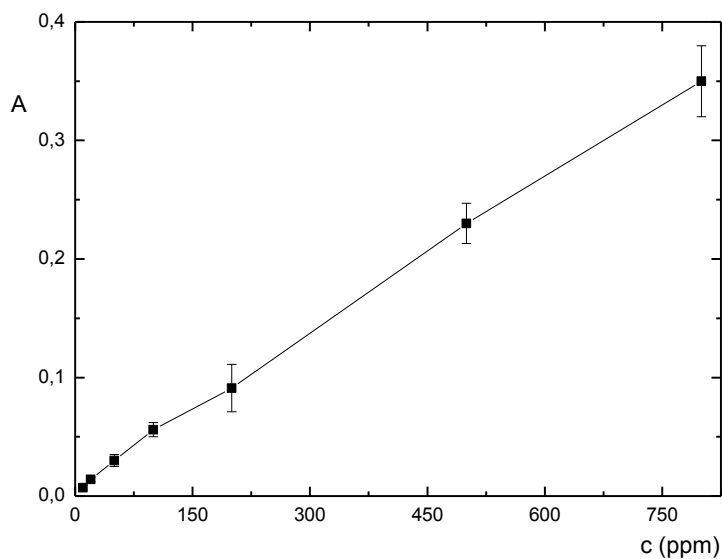


Obr. 5.41: Graf kalibrační závislosti bismutu v kyselině sírové na platinové katodě

$$C_{H_2SO_4} = 1 \text{ mol l}^{-1}, v_{in} = 3,5 \text{ ml min}^{-1}, v_{Ar} = 130 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,6 \text{ A}$$

Kyselina chlorovodíková

Pro kalibrační měření v $0,75 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byl generační proud $0,6 \text{ A}$, průtok elektrolytu $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 120 ml min^{-1} . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.42.

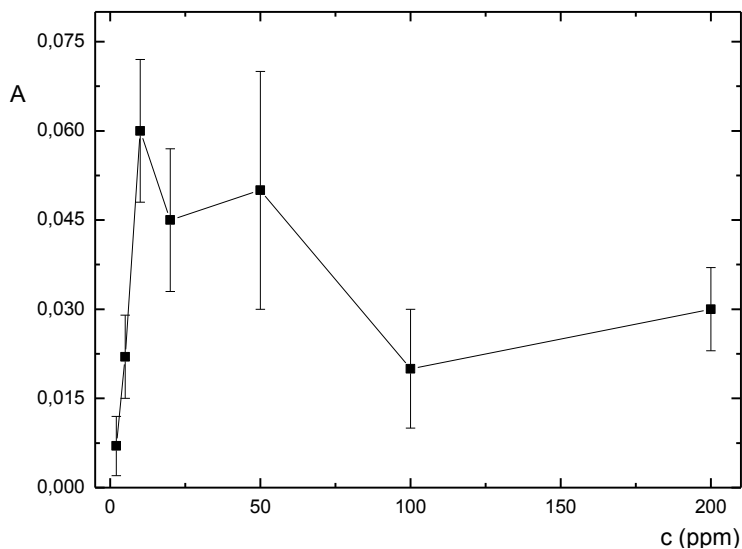


Obr. 5.42: Kalibrační závislost bismutu v kyselině chlorovodíkové na platinové katodě

$$C_{HCl} = 0,75 \text{ mol l}^{-1}, v_{in} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}, v_{Ar} = 120 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,6 \text{ A}$$

Chlorid sodný

Při kalibračních měřeních v $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ chloridu sodném byl použit generační proud $0,35 \text{ A}$, průtok elektrolytu byl $6,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu 115 ml min^{-1} . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.43.

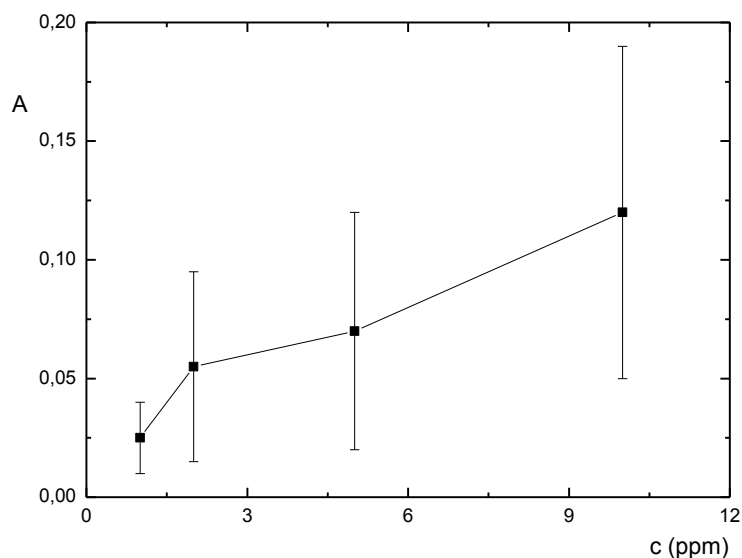


Obr. 5.43: Kalibrační závislost bismutu v chloridu sodném na platinové katodě

$$C_{\text{NaCl}} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{in}} = 6,0 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 115 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,35 \text{ A}$$

Síran sodný

V $1,0 \text{ mol l}^{-1}$ síranu sodném probíhaly kalibrační měření při generačním proudě $0,35 \text{ A}$, průtoku elektrolytu $3,0 \text{ ml min}^{-1}$ a průtok nosného plynu byl 120 ml min^{-1} . Graf kalibrační závislosti je na Obr. 5.44.



Obr. 5.44: kalibrační závislost bismutu v síranu sodném na platinové katodě

$$C_{\text{Na}_2\text{SO}_4} = 1 \text{ mol l}^{-1}, v_{\text{in}} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}, v_{\text{Ar}} = 115 \text{ ml min}^{-1}, I = 0,35 \text{ A}$$

5.4.1 Kalibrační charakteristiky:

V následujících tabulkách jsou shrnuty kalibrační charakteristiky stanovení (tab. 5.10, tab. 5.11 a tab. 5.12)

Platinová katoda

Tab. 5.10: kalibrační charakteristiky generování hydridu bismutu na platinové elektrodě

	H ₂ SO ₄	HCl	Na ₂ SO ₄
Limit detekce [ppm]	12,6	5,7	0,8
Limit stanovitelnosti [ppm]	42,0	19,0	2,7
Citlivost	0,00040	0,00044	0,01300
Koeficient korelace (R ²)	0,9979	0,9971	0,7651
Opakovatelnost [%]	37,10	7,37	39,90
Lineárně dynamický rozsah [ppm]	800 +	800 +	10

Olověná katoda

Tab. 5.11: Kalibrační charakteristiky generování hydridu bismutu na olověné katodě

	HCl
Limit detekce [ppm]	45,2
Limit stanovitelnosti [ppm]	150,8
Citlivost	0,00007
Koeficient korelace (R ²)	0,9964
Opakovatelnost [%]	4,60
Lineárně dynamický rozsah [ppm]	800 +

Stříbrná katoda

Tab. 5.12: Kalibrační charakteristiky generování hydridu bismutu na stříbrné katodě

	HCl
Limit detekce [ppm]	3,8
Limit stanovitelnosti [ppm]	12,6
Citlivost	0,00048
Koeficient korelace (R ²)	0,9949
Opakovatelnost [%]	16,40
Lineárně dynamický rozsah [ppm]	50

Při měření kalibrační závislosti v chloridu sodném na platinové katodě a síranu sodném na katodě stříbrné se kalibrační závislost zalomila, nad určitou koncentrací začal signál klesat, jak je vidět na grafech jejich průběhů (Obr. 5.39 a Obr. 5.43). Stejně jako u kalibračních závislostí pro tellur, některé pracovní rozsahy byly širší než lineárně

dynamické rozsahy. Kyselina chlorovodíková na stříbrné katodě měla pracovní rozsah až do hodnoty nad 200 ppm. U kyseliny chlorovodíkové na olovené a platinové katodě, stejně jako u kyseliny sírové na platinové katodě nebyl při měření konec lineárně dynamického rozsahu dosažen, protože byl nad maximální měřenou hodnotou.

Opakovatelnosti byly většinou poměrně vysoké, pouze u kyseliny chlorovodíkové na platinové a olovené katodě byly pod 10 %. Limit detekce byl nejnižší opět v síranu sodném, dále pak byly nízké u kyseliny chlorovodíkové na platinové a stříbrné elektrodě. Z posledních dvou zmíněných byla vybrána pro měření FIA katoda platinová, jelikož na ní je možno provádět čištění katody od vyredukovaného bismutu pomocí přepólování.

5.5 Průtokově injekční uspořádání FIA

Jelikož optimalizace v průtokově injekčním uspořádání jsou časově náročnější, mimo jiné proto, že je nutno optimalizovat více parametrů, byly pro tato měření vybrány parametry z průtokového uspořádání s nejnižším limitem detekce, po jedné sadě pro tellur a pro bismut. Kromě změn v uspořádání vyplývajících z povahy FIA byl přívod elektrolytu rozdělen na slepý pokus (blank) v podobě deionizované vody, do kterého byly dávkovány zóny analytu, a na kyselinu o dvojnásobné koncentraci, se kterou byl vzorek smíchán před elektrolytickou celou v reakční smyčce. Tato úprava aparatury vedla k vyloučení síranu sodného z měření při FIA uspořádání, který sice měl velmi dobré limity detekce, ale nebylo jej možno namíchat v koncentraci vyšší, která by byla potřebná k analýze (2 mol l^{-1}).

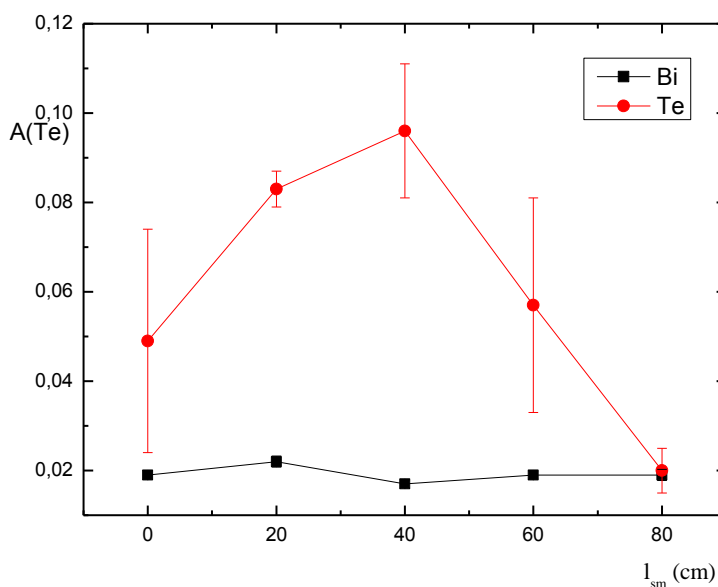
Optimalizován byl průtok elektrolytu, délka dávkovací a reakční smyčky a průtok nosného plynu. Znova pak nebyly optimalizovány parametry související přímo s funkcí elektrolytické cely, jako byla koncentrace elektrolytu po smíchání a generační proud. Výsledky byly brány vždy jako medián tří po sobě jdoucích měření, u optimalizací byl důležitým rozhodovacím parametrem kromě výšky píků také jejich tvar.

5.5.1 Optimalizace délky reakční smyčky

Pro optimalizaci délky reakční smyčky pro generování telluru byla použita olovená katoda, kyselina sírová o koncentraci $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ a generační proud $0,7 \text{ A}$. Průtoková rychlost roztoků byla $2,0 \text{ ml min}^{-1}$, objem dávkovací smyčky $120 \mu\text{l}$, průtoková rychlost

nosného plynu 60 ml min^{-1} a koncentrace telluru 50 ppm. Optimalizace pro roztok bismutu byla prováděna na platinové katodě, což umožňovalo čištění elektrody před každým měřením pomocí přepólování. Jako elektrolyt byla použita kyselina chlorovodíková o koncentraci $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ při generačním proudu 0,6 A. Průtoková rychlost roztoků byla $3,0 \text{ ml min}^{-1}$, objem dávkovací smyčky 250 μl , průtoková rychlost nosného plynu 60 ml min^{-1} a koncentrace bismutu 100 ppm.

Na grafu (Obr. 5.45) je u telluru jasně viditelné maximum, při kterém měly píky ideální tvar, proto byla vybrána délka reakční smyčky 40 cm. U bismutu není z výšky píků optimum tak jednoznačné, ale kvůli zhoršujícímu se tvaru píků se stoupajícím průtokem byla vybrána délka reakční smyčky 20 cm.



Obr. 5.45: graf závislosti signálu na délce reakční smyčky

Bi: Pt, $c_{HCl} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 3,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,6 \text{ A}$, $v_{sm} = 250 \mu\text{l}$, $c_{Bi} = 100 \text{ ppm}$

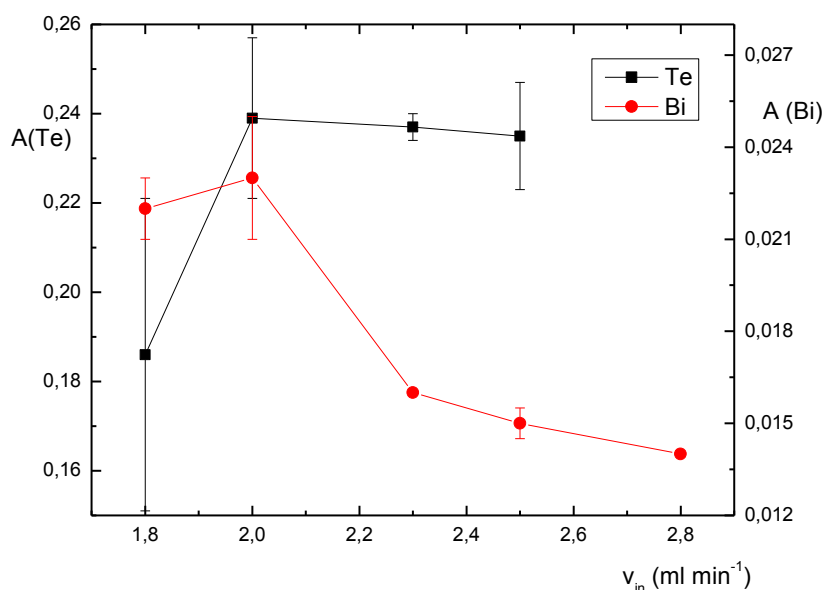
Te: Pb, $c_{H_2SO_4} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 2,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,7 \text{ A}$, $v_{sm} = 120 \mu\text{l}$, $c_{Te} = 50 \text{ ppm}$

5.5.2 Optimalizace průtokové rychlosti roztoků

Pro optimalizaci průtokových rychlostí roztoků pro generování hydridu telluru byla použita koncentrace kyseliny sírové na olověné katodě $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ a generační proud 0,6 A. Průtok nosného plynu byl 90 ml min^{-1} , objem dávkovací smyčky 120 μl , délka reakční smyčky 40 cm a koncentrace telluru 50 ppm. U optimalizace pro generování bismutu na platinové katodě měla kyselina chlorovodíková koncentraci $1,5 \text{ mol l}^{-1}$

a generační proud byl 0,6 A. Průtok nosného plynu byl 80 ml min^{-1} , objem dávkovací smyčky 250 μl , délka reakční smyčky 20 cm a koncentrace bismutu 100 ppm.

Se zvyšující se průtokovou rychlostí roztoků se zhoršoval tvar píků, jak je vidět na grafech (Obr. 5.46), a klesalo napětí v elektrolytické cele. Oproti optimalizaci délky reakční smyčky byl snížen generační proud u telluru, protože v oblastech kolem optimálních průtoků bylo v cele příliš vysoké napětí. Jako optimální průtoková rychlost u stanovení telluru byla vybrána rychlost $2,0 \text{ ml min}^{-1}$, kvůli tvaru obdržovaných píků. U bismutu se tvar píků nezhoršuje tak výrazně, proto bylo možno optimální hodnotu vybrat podle výšky signálu, vybrán byl průtok $1,9 \text{ ml min}^{-1}$.



Obr. 5.46: graf závislosti signálu na průtokové rychlosti elektrolytu ve FIA

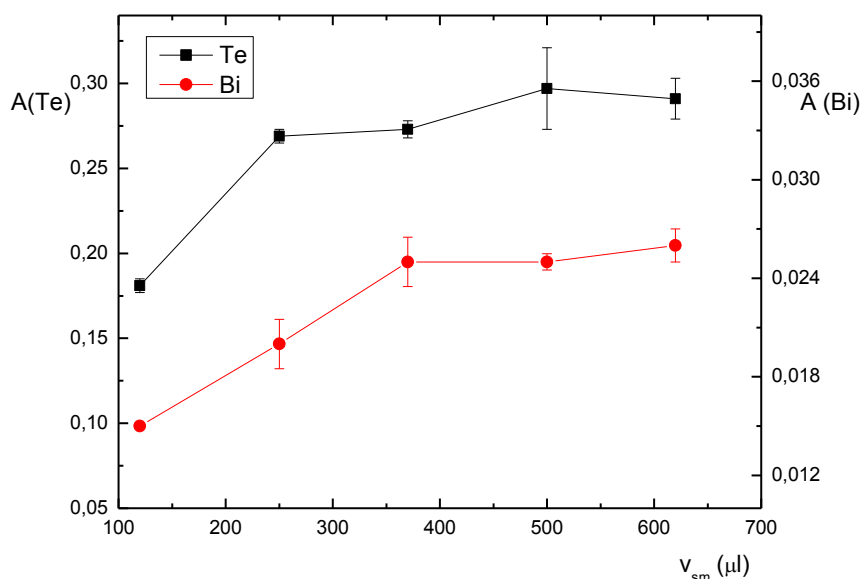
Bi: Pt, $c_{\text{HCl}} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 60 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,6 \text{ A}$, $l_{\text{sm}} = 20 \text{ cm}$, $v_{\text{sm}} = 250 \mu\text{l}$, $c_{\text{Bi}} = 100 \text{ ppm}$

Te: Pb, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{\text{Ar}} = 90 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,6 \text{ A}$, $l_{\text{sm}} = 40 \text{ cm}$, $v_{\text{sm}} = 120 \mu\text{l}$, $c_{\text{Te}} = 50 \text{ ppm}$

5.5.3 Optimalizace objemu dávkovací smyčky

Při optimalizaci pro generování telluru na olověné katodě byla použita kyselina sírová o koncentraci $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ a generační proud 0,6 A. Průtok nosného plynu byl 90 ml min^{-1} a průtok roztoků $2,0 \text{ ml min}^{-1}$. Délka reakční smyčky byla 40 cm a koncentrace telluru 50 ppm. Při stanovení bismutu na platinové katodě, byla použita kyselina chlorovodíková o koncentraci $1,5 \text{ mol l}^{-1}$, generační proud 0,6 A, průtok nosného plynu 80 ml min^{-1} a průtok roztoků $1,9 \text{ ml min}^{-1}$. Délka reakční smyčky byla 20 cm a koncentrace bismutu 100 ppm.

Obecně lze říci že s narůstající délkou dávkovací smyčky signál roste (obr. 5.47), zhoršoval se však tvar píků, nejvyšší signál s ještě vhodným tvarem píku byl u obou prvků obdržen při objemu dávkovací smyčky 250 μl .



Obr. 5.47: Závislost signálu na objemu dávkovací smyčky ve FIA

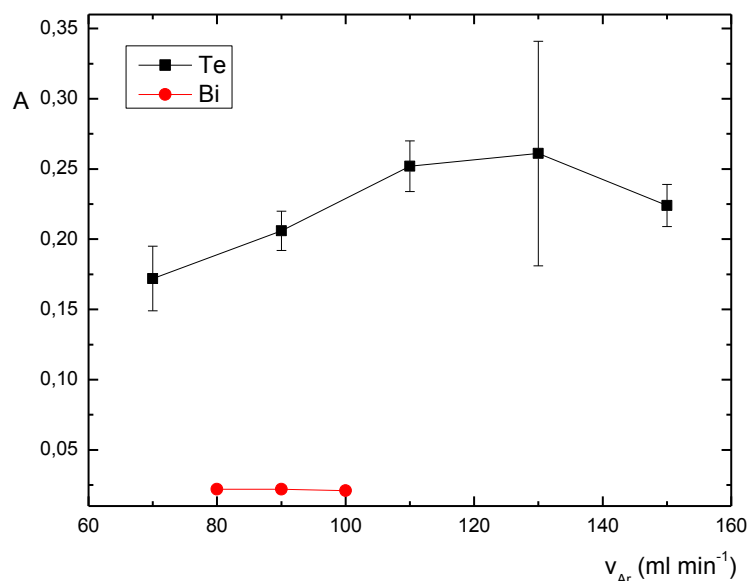
Te: *Pb*, $c_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 2,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 90 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,6 \text{ A}$, $l_{sm} = 40 \text{ cm}$, $c_{\text{Te}} = 50 \text{ ppm}$

Bi: *Pt*, $c_{\text{HCl}} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 1,9 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 80 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,6 \text{ A}$, $l_{sm} = 20 \text{ cm}$, $c_{\text{Bi}} = 100 \text{ ppm}$

5.5.4 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

Při optimalizaci průtokové rychlosti nosného plynu pro generování hydridu telluru na olověné katodě byly použity kyselina sírová o koncentraci $1,5 \text{ mol l}^{-1}$, generační proud $0,6 \text{ A}$, průtok elektrolytu $2,0 \text{ ml min}^{-1}$, objem dávkovací smyčky $250 \mu\text{l}$ a délka reakční smyčky 40 cm . Koncentrace telluru byla 50 ppm . U bismutu na platinové katodě v $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové byl použit proud $0,6 \text{ A}$, průtok elektrolytu $1,9 \text{ ml min}^{-1}$ a objem dávkovací smyčky $250 \mu\text{l}$. Délka reakční smyčky byla 20 cm a koncentrace bismutu 100 ppm .

Závislosti jsou vyobrazeny na grafu na Obr. 5.48. Při optimalizaci průtoku nosného plynu pro generování telluru byl jako optimální vybrán průtok 110 ml min^{-1} , při kteréžto hodnotě byl vysoký signál i nejlepší tvar píků. U bismutu byl vybrán průtok 80 ml min^{-1} , jelikož vyšší průtoky způsobovaly poruchy ve vodivosti elektrolytické cely, a při nižších průtocích nebyl získán žádný signál.



Obr. 5.48: Graf závislosti signálu na průtokové rychlosti elektrolytu ve FIA

Te: Pb, $c_{H_2SO_4} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 2,0 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,6 \text{ A}$, $l_{sm} = 40 \text{ cm}$, $v_{sm} = 250 \text{ } \mu\text{l}$, $c_{Te} = 50 \text{ ppm}$

Bi: Pt, $c_{HCl} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 1,9 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,6 \text{ A}$, $l_{sm} = 20 \text{ cm}$, $v_{sm} = 250 \text{ } \mu\text{l}$, $c_{Bi} = 100 \text{ ppm}$

5.5.5 Shrnutí optimálních podmínek

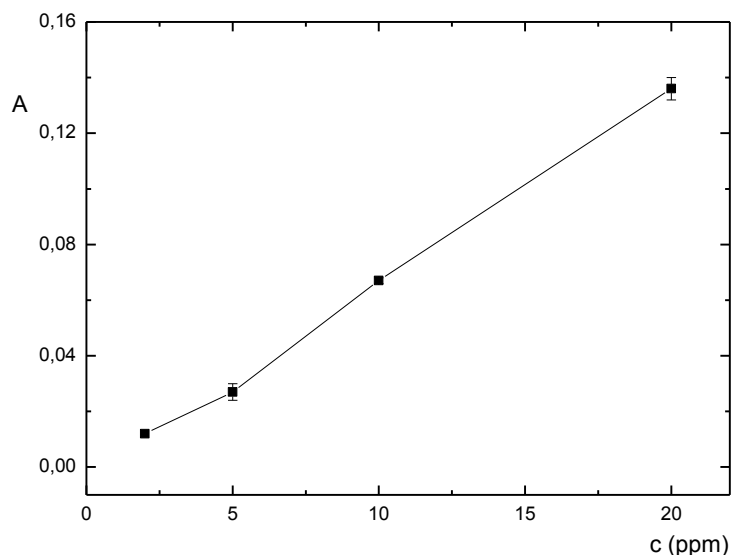
Optimální podmínky pro generování hydridů telluru a bismutu ve FIA uspořádání jsou shrnuty v následující tabulce (tab. 5.13).

Tab. 5.13: Tabulka optimálních podmínek pro generování hydridů telluru a bismutu ve FIA

	Te	Bi
Elektroda	Pb	Pt
Kyselina	H ₂ SO ₄	HCl
Koncentrace kyseliny [mol l ⁻¹]	1,5	1,5
Generační proud [A]	0,6	0,6
Délka reakční smyčky [cm]	40	20
Průtoková rychlost roztoků [ml min ⁻¹]	2,0	1,9
Velikost dávkovací smyčky [μl]	250	250
Průtoková rychlost nosného plynu [ml min ⁻¹]	90	80

5.5.6 Kalibrace

Kalibrační měření u telluru na olověné katodě v 1,5 mol l⁻¹ kyselině sírové a generačním proudem 0,6 A probíhala při průtokové rychlosti roztoků 2,0 ml min⁻¹ a nosného plynu 90 ml min⁻¹. Objem dávkovací smyčky byl 250 μl a délka reakční smyčky 40 cm. Její průběh je zobrazen na grafu Obr. 5.49.

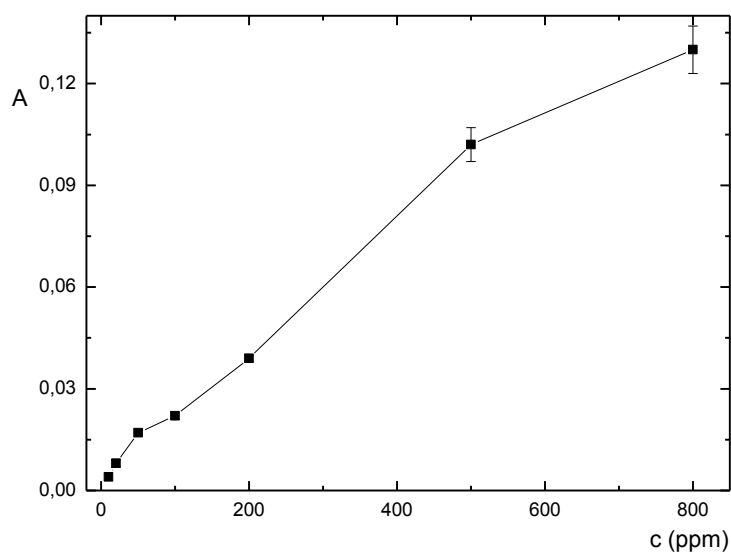


Obr. 5.49: Kalibrační závislost telluru na olověné katodě ve FIA zapojení

Pb, $c_{H_2SO_4} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 2,0 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 90 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,6 \text{ A}$, $l_{sm} = 40 \text{ cm}$, $v_{sm} = 250 \mu\text{l}$

Kalibrační měření u bismutu na platinové katodě v $1,5 \text{ mol l}^{-1}$ kyselině chlorovodíkové a generačním proudem $0,6 \text{ A}$ probíhala při průtokové rychlosti roztoků $1,9 \text{ ml min}^{-1}$ a nosného plynu 80 ml min^{-1} . Objem dávkovací smyčky byl $250 \mu\text{l}$ a délka reakční smyčky 20 cm .

Lineárně dynamický rozsah je příliš úzký pro vytvoření grafu, proto je na následujícím grafu (Obr. 5.50) celá kalibrace i za koncem linearity.



Obr. 5.50: Kalibrační závislost bismutu na platinové katodě ve FIA zapojení

Pt, $c_{HCl} = 1,5 \text{ mol l}^{-1}$, $v_{in} = 1,9 \text{ ml min}^{-1}$, $v_{Ar} = 80 \text{ ml min}^{-1}$, $I = 0,6 \text{ A}$, $l_{sm} = 20 \text{ cm}$, $v_{sm} = 250 \mu\text{l}$

Kalibrační charakteristiky jsou shrnuty v následující tabulce (Tab. 5.14), v následujícím odstavci jsou pak diskutovány.

Tab. 5.14: kalibrační charakteristiky pro FIA

	Te	Bi
Limit detekce [ppm]	1,1	9,5
Limit stanovitelnosti [ppm]	4,8	31,7
Citlivost [%]	0,0035	0,0004
Koeficient korelace (R^2)	0,9948	0,9831
Opakovatelnost [%]	4,52	3,49
Lineárně dynamický rozsah [ppm]	20	50

Lineárně dynamický rozsah byl u obou kalibrací o řád nižší než pracovní rozsah, opakovatelnost měla obě stanovení srovnatelnou hodnotu. Limit detekce pro generování hydridu telluru byl 1,1 ppm, což je prakticky stejná hodnota jako při generování v kontinuálním zapojení. V kontinuálním zapojení byl vzorek připraven v roztoku elektrolytu, díky čemuž ho nebylo nutno ředit elektrolytem, oproti tomu v kontinuálním uspořádání je vzorek připraven ve vodném roztoku, tudíž se smícháním s elektrolytem zředí na polovinu, takže by se dalo říci, že limit detekce pro tellur je poloviční. U bismutu je limit detekce ve FIA téměř dvojnásobný oproti kontinuálnímu zapojení, což se ještě zhorší při přepočtu na koncentraci analytu v cele.

Při elektrochemickém generování hydridu telluru se FIA uspořádání ukázalo jako výhodné, jelikož při něm bylo dosaženo stejných limitů detekce jako u kontinuálního uspořádání, ale bez nutnosti převedení vzorku do elektrolytu. Získané výsledky lze porovnat s dva roky starými výsledky elektrochemického generování hydridu telluru s nafionovou membránou bránící zpětné oxidaci produktů katodické reakce. [45] Zmíněné stanovení bylo provedeno pouze v průtokovém stanovení, ale mělo o řád lepší limity detekce, a to 0,08 ppm. Důvodem může být, že při oddělení katodového a anodového prostoru je možno použít vyšších proudů aniž by docházelo ke zpětné oxidaci hydridů na anodě.

Při generování hydridu bismutu bylo dostupné srovnání pouze kontinuálního a FIA uspořádání, ze kterého vyšlo lépe měření v kontinuálním uspořádání. Bohužel se ukázalo, že bismut pro elektrochemické generování není příliš vhodný, jelikož docházelo k masivnímu vyredukování kovového bismutu na katodě. To mohlo být

mimo jiné způsobeno zvyšující se nestabilitou hydridů prvků s vysokým atomovým číslem. Tato redukce na kovový bismut také dokazuje velmi nízkou účinnost generování hydridu bismutu. Pozorované hromadění kovového bismutu dále omezuje i případné použití nafionové membrány, která by se při přímém kontaktu s rostoucí elektrodou propálila.

6. Závěr

V této diplomové práci bylo studováno elektrochemické generování hydridů telluru a bismutu pro účely AAS s křemenným atomizátorem. Byly optimalizovány parametry měření na třech katodách a v pěti elektrolytech. Pro kombinace, které umožňovaly měření, pak byly změřeny kalibrační charakteristiky stanovení. Pro nejvhodnější kombinaci katoda-elektrolyt byly pro tellur i bismut proměřeny optimalizace a kalibrační charakteristiky ve FIA zapojení.

Generování hydridu telluru mělo dobré výsledky, pouze v chloridu amonném se nepodařilo získat žádné použitelné signály. Při kombinaci olověné elektrody a chloridu sodného jako elektrolytu docházelo k postupné degradaci elektrody. Velmi dobrý výsledek pak byl při generování telluru dosažen při zapojení FIA, kde bylo při použití olověné katody a kyseliny sírové dosaženo stejného limitu detekce jako u kontinuálního zapojení, a to 1,1 ppm. Naměřená opakovatelnost byla 4,52 % a lineární rozsah byl do 20 ppm. Ten bylo možno rozšířit až do 200 ppm, s nižším koeficientem korelace.

Generování hydridu bismutu dávalo horší výsledky, při některých kombinacích katoda-elektrolyt nebylo možno ani provést optimalizaci kvůli redukci analytu na kovový bismut, který povrchově modifikoval katodu a vyvolával krátká spojení v cele. Signálu nebylo dosaženo při následujících kombinacích: s olověnou katodou nedávaly výsledky kyselina sírová a síran sodný, chlorid sodný nebyl kvůli možné degradaci elektrody ani testován, na stříbrné katodě nebyl získán žádný signál pro kyselinu sírovou a chlorid sodný. Kalibrační charakteristiky tak byly úspěšně naměřeny na platinové katodě pro kyselinu sírovou, chlorovodíkovou a síran sodný, na olověné katodě jen pro kyselinu chlorovodíkovou a na stříbrné katodě také pouze pro kyselinu chlorovodíkovou. Kalibrace v chloridu sodném na platinové katodě a v síranu sodném na olověné katodě se nepodařilo naměřit, jelikož nad určitou koncentraci začal signál klesat zpět k základní linii. Ve FIA uspořádání byla použita platinová katoda, kterou bylo možné čisti od vyredukovaného bismutu pomocí přepólování, a kyselina chlorovodíková. Optimalizace parametrů FIA proběhly bez problémů, ale byl obdržen limit detekce 9,5 ppm, což bylo skoro dvakrát více než v kontinuálním zapojení, 5,7 ppm.

Porovnání s výsledky z předchozí práce o generování hydridu telluru s iontově výměnnou membránou ukazuje, že použití bezmembránové cely stejné konstrukce jako v této práci by bylo výhodné pouze při stanoveních vysokých koncentrací a to hlavně pro analyty mající lepší limity detekce v uspořádání s membránou a nejlépe s prekoncentrací. Pro využití elektrochemického generování hydridu telluru nebo bismutu bude nutno prostudovat různé způsoby zvýšení účinnosti. U bezelektrodových cel pak bude nutno se soustředit hlavně na omezení snižování účinnosti zpětnou redukcí, například další miniaturizací nebo upravením konstrukce cely.

7. Literatura

- [1] Greenwood, N.; Earnshaw, A.: *Chemistry of the elements*. 2nd ed. Oxford [etc.]: Butterworth-Heinemann, 1998.
- [2] Wallace, R.; Twiss, D. F.; Russell, A. R.; Friend, J. N.: *A textbook of inorganic chemistry. Volume VII. Part II*. London: Charles Griffin & Company, 1931.
- [3] Gerhardtsson, L.; Nordberg, G. F.; Fowler, B. A.; Nordberg, M.; Friberg, L. T.: *Handbook on the Toxicology of Metals*. 3rd ed. Amsterdam: Elsevier, Academic press, 2007
- [4] Kolobov, A. V; Fons, P.; Frenkel, A. I.; et al.: Understanding the phase-change mechanism of rewritable optical media. *Nat. Mater.* **3**:10, 703–8 (2004).
- [5] Sredni, B.: Ammonium Trichloro(dioxoethylene-o,o')tellurate (AS101) Sensitizes Tumors to Chemotherapy by Inhibiting the Tumor Interleukin 10 Autocrine Loop. *Cancer Res.* **64**:5, 1843–1852 (2004).
- [6] Cava-Montesinos, P.; Cervera, M. L.; Pastor, A.; de la Guardia, M.: Hydride generation atomic fluorescence spectrometric determination of ultratraces of selenium and tellurium in cow milk. *Anal. Chim. Acta* **481**:2, 291–300 (2003).
- [7] Chasteen, T. G.; Bentley, R.: Biomethylation of selenium and tellurium: microorganisms and plants. *Chem. Rev.* **103**:1, 1–25 (2003).
- [8] Ramadan, S. E.; Razak, A. A.; Ragab, A. M.; El-Meleigy, M.: Incorporation of tellurium into amino acids and proteins in a tellurium-tolerant fungi. *Biol. Trace Elem. Res.* **20**:3, 225–232 (1989).
- [9] Fenton, H. J. H.; Saunders, B. C.: *Notes on qualitative analysis*. 3rd ed. Cambridge: University Press, 1953.
- [10] Zong, P.; Nagaosa, Y.: Cathodic Stripping Voltammetric Determination of Tellurium(IV) with in situ Plated Bismuth-Film Electrode. *Anal. Lett.* **42**:13, 1997–2010 (2009).
- [11] Kruse, F. H.; Sanftner, R. W.; Suttle, J. F.: Volumetric Determination of Tellurium in Organic Compounds. *Anal. Chem.* **25**:3, 500–502 (1953).
- [12] Johnson, R. A.; Kwan, F. P.: Spectrophotometric Determination of Tellurium as Iodotellurite Complex. *Anal. Chem.* **23**:4, 651–653 (1951).
- [13] Kumar, A.; Sharma, P.; Chandel, L. K.; Kalal, B. L.: Synergistic extraction and spectrophotometric determination of palladium(II), iron(III), and tellurium(IV) at trace level by newly synthesized p-[4-(3,5-dimethylisoxazolyl)azophenylazo] calix(4)arene. *J. Incl. Phenom. Macrocycl. Chem.* **61**:3-4, 335–342 (2008).
- [14] Luo, L.; Tang, Y.; Xi, M.; et al.: Hydride generation induced chemiluminescence for the determination of tellurium (IV). *Microchem. J.* **98**:1, 51–55 (2011).
- [15] Ha, J.; Sun, H.-W.; Sun, J.-M.; et al.: Determination of tellurium in urine by hydride generation atomic absorption spectrometry with derivative signal processing. *Anal. Chim. Acta* **448**:1-2, 145–149 (2001).
- [16] Matusiewicz, H.; Krawczyk, M.: Determination of tellurium by hydride generation with in situ trapping flame atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B* **62**:3, 309–316 (2007).
- [17] Wetz, B.; Sperling, M.: *Atomic absorption spectrometry*. Weinheim 3rd ed. [etc.]: Wiley-VCH, 1999.

- [18] Šíma, J.; Rychlovský, P.; Dědina, J.: The efficiency of the electrochemical generation of volatile hydrides studied by radiometry and atomic absorption spectrometry. *Spectrochim. Acta, Part B* **59**:1, 125–133 (2004).
- [19] Najafi, N. M.; Tavakoli, H.; Alizadeh, R.; Seidi, S.: Speciation and determination of ultra trace amounts of inorganic tellurium in environmental water samples by dispersive liquid-liquid microextraction and electrothermal atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta* **670**:1-2, 18–23 (2010).
- [20] Ghasemi, E.; Najafi, N. M.; Raofie, F.; Ghassempour, A.: Simultaneous speciation and preconcentration of ultra traces of inorganic tellurium and selenium in environmental samples by hollow fiber liquid phase microextraction prior to electrothermal atomic absorption spectroscopy determination. *J. Hazard. Mater.* **181**:1-3, 491–6 (2010).
- [21] Yang, G.; Zheng, J.; Tagami, K.; Uchida, S.: Rapid and sensitive determination of tellurium in soil and plant samples by sector-field inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* **116**, 181–7 (2013).
- [22] Howard, D.; K, S.: Benzenedithiol self-assembled monolayers modified gold electrodes for electrochemical determination of tellurium in the presence of selenium. *Electrochim. Acta* **80**, 342–345 (2012).
- [23] De Marcillac, P.; Coron, N.; Dambier, G.; et al.: Experimental detection of alpha-particles from the radioactive decay of natural bismuth. *Nature* **422**:6934, 876–8 (2003).
- [24] Bradley, B.; Singleton, M.; Po, A. L. W.: Bismuth Toxicity — a Reassessment. *J. Clin. Pharm. Ther.* **14**:6, 423–441 (1989).
- [25] DiPalma, M.: Bismuth toxicity, often mild, can result in severe poisonings. *Emerg. Med. news.* **23**:3, 16 (2001).
- [26] Pei, X.; Kang, W.; Yue, W.; et al.: Improving Reproducibility of Lab-on-a-Chip Sensor with Bismuth Working Electrode for Determining Zn in Serum by Anodic Stripping Voltammetry. *J. Electrochem. Soc.* **161**:2, B3160–B3166 (2014).
- [27] Pinto, L.; Lemos, S. G.: Comparison of Different PLS Algorithms for Simultaneous Determination of Cd(II), Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by Anodic Stripping Voltammetry at Bismuth Film Electrode. *Electroanalysis* **26**:2, 299–305 (2014).
- [28] Mason, W. P.: *Notes on Qualitative Analysis*. 3rd ed. Easton, PA: Chemical Publishing Co., 1896.
- [29] Simon, V.; Doležal, J.: *Chemická analýza kvalitativní*. Praha: Univerzita Karlova v Praze, 1983.
- [30] Charlot, G.: *Qualitative Inorganic Analysis*. London: Methuen & Co., 1954.
- [31] Fathirad, F.; Afzali, D.; Mostafavi, A.; et al.: Fabrication of a new carbon paste electrode modified with multi-walled carbon nanotube for stripping voltammetric determination of bismuth(III). *Electrochim. Acta* **103**, 206–210 (2013).
- [32] Niazi, A.; Habibi, S.; Ramezani, M.: Spectrofotometric determination of bismuth in water samples by dispersive liquid-liquid microextraction after multivariate optimization based on Box-Behnken. *J. Chil. Chem. Soc.* **58**:3, 1899–1901 (2013).
- [33] Fornieles, A. C.; García de Torres, A.; Vereda Alonso, E. I.; Pavón, J. M. C.: Determination of antimony, bismuth and tin in natural waters by flow injection solid phase extraction coupled with online hydride generation inductively coupled plasma mass spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **28**:3, 364 (2013).

- [34] Taher, M. A.; Rahimi, M.; Fazelirad, H.: A sensitive fluorescence quenching method for determination of bismuth with tiron. *J. Lumin.* **145**, 976–980 (2014).
- [35] Yun, Y.; Cui, F.; Geng, S.; Jin, J.: Determination of bismuth in pharmaceutical products using phosphoric acid as molecular probe by resonance light scattering. *Luminescence* **27**:5, 352–6 (2012).
- [36] Dědina, J.: Atomization of volatile compounds for atomic absorption and atomic fluorescence spectrometry: On the way towards the ideal atomizer. *Spectrochim. Acta, Part B* **62**:9, 846–872 (2007).
- [37] Musil, S.; Dědina, J.: A sapphire tube atomizer for on-line atomization and in situ collection of bismuthine for atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* **28**:4, 593 (2013).
- [38] Dědina, J.; Tsalev, D. L.: *Hydride generation atomic absorption spectrometry*. Chichester [England], New York: Wiley, 1995.
- [39] Gao, Y.; Liu, R.; Yang, L.: Application of chemical vapor generation in ICP-MS: A review. *Chinese. Sci. Bull.* **58**:17, 1980–1991 (2013).
- [40] Zheng, C.; Ma, Q.; Wu, L.; et al.: UV photochemical vapor generation–atomic fluorescence spectrometric determination of conventional hydride generation elements. *Microchem. J* **95**:1, 32–37 (2010).
- [41] Marsh, J.: Account of a method of separating small quantities of arsenic from substances with which it may be mixed. *Eddinburgh New Philos. J.* 21, 229–236 (1836).
- [42] D’Ulivo, A.: Chemical vapor generation by tetrahydroborate(III) and other borane complexes in aqueous media. *Spectrochim. Acta, Part B* **59**:6, 793–825 (2004).
- [43] Laborda, F.; Bolea, E.; Castillo, J. R.: Electrochemical hydride generation as a sample-introduction technique in atomic spectrometry: fundamentals, interferences, and applications. *Anal. Bioanal. Chem.* **388**:4, 743–51 (2007).
- [44] Červený, V.; Rychlovský, P.; Hraníček, J.; Šíma, J.: Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod. *Chem. List.* 103, 652–660 (2009).
- [45] Resslerová, T.: Elektrochemické generování hydridu telluru pro potřeby AAS. Univerzita Karlova v Praze: Bakalářská práce 2012.