

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

MINIATURIZACE A OPTIMALIZACE
ELEKTROLYTICKÝCH CEL PRO
GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH
SLOUČENIN

Diplomová práce

studijního oboru analytická chemie

Praha 2007

Jakub Hraníček

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto diplomovou práci vypracoval samostatně, pod vedením školitele Doc. RNDr. Petra Rychlovského, CSc. (a konsultanta Mgr. Václava Červeného), a že jsem všechny použité prameny řádně citoval.

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

V Praze dne.....2.5.2004.....

.....*J. Hlaváč*.....

podpis

Poděkování

Na tomto místě bych rád poděkoval těm, kterých se tato diplomová práce dotknula.

Největší dík patří mému školiteli Doc. RNDr. Petru Rychlovskému, CSc. za věcné připomínky, návrhy a podporu, konzultantu Mgr. Václavu Červenému za cenné rady a Bc.

Elišce Peroutkové.

Děkují též Doc. RNDr. Ivanu Jelínkovi, CSc., Jaroslavu Hraničkovi a Jaroslavu Juškovi za pomoc v oblasti technické.

Můj dík patří též rodině, spolužákům, přátelům a lásce své za trpělivost, optimismus a vstřícný přístup po celou dobu mé práce.

Předmětová hesla:

Spektroskopie, analytická chemie

Klíčová slova:

Atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování těžkých hydridů, selenovodík, účinnost elektrochemického generování, tenkovrstvá elektrochemická cela, atomizace

Tato práce byla finančně podporovaná MŠMT ČR (projekt MSM 0021620857).

Obsah diplomové práce

Seznam použitých zkratk a symbolů	7
1 ÚVOD	8
1.1 Cíl diplomové práce	8
2 TEORETICKÁ ČÁST	9
2.1 Metody prvkové stopové analýzy	9
2.2 Metoda atomové absorpční spektrometrie	9
2.3 Základní vztahy v atomové absorpční spektrometrii	10
2.4 Generování těkavých sloučenin	11
2.5 Generování hydridů	11
2.5.1 Chemické generování	11
2.5.2 Elektrochemické generování	12
2.5.2.1 Průtokový systém	13
2.5.2.2 Elektrolytický průtoková cela	13
2.5.2.3 Zdroj konstantního proudu	15
2.5.2.4 Separátor fází	15
2.5.2.5 Nosný plyn	17
2.5.2.6 Spojovací materiál	17
2.5.2.7 Generační elektrody	17
2.5.3 Reakční mechanismus elektrochemického generování	18
2.5.4 Experimentální metody při HGAAS	20
2.5.5 Účinnost při elektrochemickém generování hydridů	20
2.5.6 Interference v metodě HGAAS	21
2.6 Statistické zpracování výsledků	22
2.6.1 Měření	22
2.6.2 Šum	22
2.6.3 Kalibrace, regrese	22
2.6.4 Statistické odhady	23
2.6.5 Mez detekce a mez stanovitelnosti	25
2.6.6 Opakovatelnost	25
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	26
3.1 Používané přístroje a zařízení, pracovní parametry	26
3.2 Používané chemikálie	26
3.2.1 Elektrody průtokových cel	27
3.3 Elektrolytické generační cely	27
3.3.1 Cela 2A a 2C	28
3.3.2 Cela 3A a 3B	29
3.3.3 Cela 3C	30
3.3.4 Cela TC 1	31
3.3.5 Cela TC 3V a TC 3M	32
3.4 Aparatura pro kontinuální analýzu	33
3.5 Postup prací	35
4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE	37
4.1 Chemické generování	37
4.1.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu	38
4.1.2 Kalibrační závislost	39
4.2 Tenkovrstvá cela – TC 1	42
4.2.1 Kalibrační závislost	42
4.3 Průtoková cela 2A	45

4.3.1	Technická optimalizace – předběžné experimenty	45
4.3.2	Optimalizace experimentálních parametrů	46
4.3.2.1	Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu	46
4.3.2.2	Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu	48
4.3.2.3	Závislost absorbance na velikosti generačního proudu	49
4.3.2.4	Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu	50
4.4	Průtoková cela 2C	51
4.4.1	Optimalizace experimentálních parametrů	51
4.4.1.1	Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu	51
4.4.1.2	Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu	52
4.4.1.3	Závislost absorbance na velikosti generačního proudu	53
4.4.1.4	Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu	54
4.4.2	Kalibrační závislost	55
4.5	Průtoková cela 3A	58
4.5.1	Optimalizace experimentálních parametrů	58
4.5.1.1	Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu	58
4.5.1.2	Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu	59
4.5.1.3	Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu	60
4.5.1.4	Závislost absorbance na odtahové průtokové rychlosti	61
4.5.2	Kalibrační závislost	62
4.6	Průtoková cela 3B	65
4.6.1	Optimalizace experimentálních parametrů	65
4.6.1.1	Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu	65
4.6.1.2	Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu	66
4.6.1.3	Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu	67
4.6.1.4	Závislost absorbance na odtahové průtokové rychlosti	68
4.6.2	Kalibrační závislost	69
4.7	Průtoková cela 3C	72
4.7.1	Optimalizace experimentálních parametrů	72
4.7.1.1	Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu	72
4.7.1.2	Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu	73
4.7.1.3	Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu	74
4.7.1.4	Závislost absorbance na velikosti generačního proudu	75
4.7.1.5	Závislost absorbance na odtahové průtokové rychlosti	75
4.7.2	Kalibrační závislost	76
4.8	Srovnání cel 2C, 3A, 3B a 3C s celou TC 1	78
4.9	Průtokové cely TC 3V a TC 3M	79
4.9.1	Optimalizace experimentálních parametrů při paralelním zapojení	79
4.9.1.1	Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu	80
4.9.1.2	Závislost absorbance na koncentraci katolytu	81
4.9.1.3	Závislost absorbance na velikosti generačního proudu	81
4.9.1.4	Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu	83
4.9.2	Optimalizace experimentálních parametrů při sériovém zapojení	84
4.9.2.1	Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu	84
4.9.3	Kalibrační závislost pro celou TC 3V	85
4.9.4	Kalibrační závislost pro celou TC 3M	87
4.10	Srovnání cel TC 3V a TC 3M s celou TC 1	89
4.11	Charakteristika signálu při FIA zapojení	90
5	ZÁVĚR	96
6	POUŽITÁ LITERATURA	98

Seznam použitých zkratk a symbolů

A	absorbance
AAS	atomová absorpční spektrometrie
AES	atomová emisní spektrometrie
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
ASV	elektrochemická rozpouštěcí voltametrie
c	koncentrace (analytu v absorpčním prostředí)
c_a	koncentrace anolytu
c_{el}	koncentrace elektrolytu
CFA	kontinuální průtoková analýza
c_{HCl}	koncentrace HCl
c_k	koncentrace katolytu
c_{Se}	koncentrace selenu
DCV	diferenční kontinuální voltametrie
DPV	diferenční pulzní voltametrie
EcHG	elektrochemické generování hydridů
EMA	elektronová mikroanalýza
FIA	průtoková injekční analýza
HG	metoda generování hydridů
HPLC	vysokoučinná kapalinová chromatografie
CHG	chemické generování hydridů
I	generační proud
ICP	indukčně vázaná plazma
Kt	povrch elektrody (katody)
l	délka absorbujícího prostředí
LDR	lineární dynamický rozsah kalibrační závislosti
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
MS	hmotnostní spektrometrie
NAA	neutronová aktivační analýza
QTA	křemenný atomizátor
RFS	rentgenová fluorescenční spektrometrie
S	citlivost
t_d	doba dávkování
v_a	průtoková rychlost anolytu
v_{Ar}	průtoková rychlost nosného inertního plynu argonu
v_{el}	průtoková rychlost elektrolytu
v_{HCl}	průtoková rychlost HCl (katolytu)
v_k	průtoková rychlost katolytu
v_{od}	odtahová průtoková rychlost elektrolytu z anodového prostoru
v_{THB}	průtoková rychlost tetrahydridoboritanu sodného
β_c	účinnost konverze analytu na hydrid
β_g	celková účinnost generování hydridu
β_p	účinnost převodu generovaného hydridu z kapalné fáze do plynné fáze
β_t	účinnost transportu hydridu.
Φ_λ	intenzita záření prošlého vzorkem
$\Phi_{\lambda,0}$	intenzita záření nezeslabeného vzorkem
χ_λ	atomový absorpční koeficient při dané vlnové délce

1 ÚVOD

1.1 Cíl diplomové práce

Téma diplomové práce spadá do oblasti elektrochemického generování těkavých sloučenin pro potřeby atomové absorpční spektrometrie. Elektrochemické generování těkavých sloučenin elegantně obchází řadu obtíží spojených s dnes nejrozšířenější a zároveň intenzivně prostudovanou technikou chemického generování.

Metoda elektrochemického generování je prostředkem pro zavádění vzorku v plynné fázi v atomových spektrálních metodách. Může být také použita jako derivatizační technika při spojení kapalinové chromatografie s detekcí některou prvkovou spektrochemickou metodou ve speciální analýze. Základním požadavkem na celou aparaturu je pak co nejmenší mrtvý objem a tedy i samozřejmě elektrolytické cely. Současně by však nemělo dojít k výraznému snížení účinnosti generování těkavé sloučeniny.

Jedním z cílů této práce je příprava elektrolytických cel s minimálním mrtvým objemem a zároveň vysokou účinností generování těkavé sloučeniny. Tyto dva požadavky jsou však obvykle protichůdné a musí být proto nalezen vhodný kompromis.

Druhým cílem je příprava jiných typů elektrolytických cel za účelem zvýšení účinnosti elektrochemického generování těkavých sloučenin (zejména změnou konstrukce vnitřních prostor cely). Konstrukce těchto cel tedy nepovede ke snížení vnitřních objemů.

Tato diplomová práce navazuje na řadu předešlých diplomových i bakalářských prací a přispívá ke studiu problematiky elektrochemického generování. Získané výsledky pak budou podkladem pro aplikaci elektrochemického generování těkavých sloučenin jako derivatizačního kroku po předchozí HPLC separaci při speciální analýze.

Jako modelový prvek pro optimalizaci pracovních parametrů byl zvolen selen.

2 TEORETICKÁ ČÁST

2.1 Metody stopové prvkové analýzy

Stopová prvková analýza tvoří samostatné a významné odvětví moderní analytické chemie. Na metody stopové prvkové analýzy jsou kladeny vysoké požadavky, zejména vysoká citlivost (mez detekce a mez stanovitelnosti v řádu jednotek ppb či ppt, tedy $\mu\text{g.l}^{-1}$ či ng.l^{-1}), vysoká reprodukovatelnost a opakovatelnost měření a v neposlední řadě i uspokojivá robustnost celého procesu.

Mezi metody stopové (a ultrastopové) prvkové analýzy patří atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová emisní spektrometrie (AES), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) [1], neutronová aktivační analýza (NAA), metody laserové a rentgenové spektrometrie – elektronová mikroanalýza (EMA) a rentgenová fluorescenční spektrometrie (RFS) [2]. Z elektrochemických metod pak především elektronická (anodická, adsorpční) rozpouštěcí voltametrie (ASV) a elektroanalytické metody za nestacionárních podmínek, např. diferenční pulsní voltametrie (DPV) nebo diferenční kontinuální voltametrie (DCV) [3].

2.2 Metoda atomové absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie je založena na principu selektivní absorpce monochromatického záření ze speciálních zdrojů volnými atomy sledovaného prvku v plynném stavu. Je to jedna z nejmladších fyzikálně-chemických metod. I přes to, že Wolaston pozoroval absorpční čáry ve slunečním spektru již v roce 1802, první atomový spektrometr byl zkonstruován až roku 1953 Walshem. V dnešní době patří absorpční spektrometry k základnímu vybavení analytických laboratoří pro stopovou a ultrastopovou analýzu, především díky své selektivitě, rychlosti i pohodlnosti analýzy.

Podle způsobu převodu prvku do atomárního stavu dělíme metody atomové absorpční spektrometrie do tří skupin [1, 4].

- a) **F-AAS** (Flame-atomic absorption spektrometry)
- b) **ETA-AAS** (Electrothermal atomization-atomic absorption spektrometry)
- c) **HG-AAS** (Hydride generation-atomic absorption spektrometry)

Plamenová atomizace vykazuje poměrně vysoký detekční limit. Není vhodná tedy pro ultrastopové analýzy. Její výhodou je rychlost analýzy, menší náchylnost k interferencím a nízké provozní náklady.

Elektrotermická atomizace je vhodná k stanovení celé řady prvků. Nevýhodou jsou však četné interference a vysoká pořizovací cena.

Metoda generování těkavých sloučenin umožňuje vyšší nakoncentrování analytu v absorpčním prostředí a jeho separaci od matrice. Výhodou je vysoká citlivost, nízké meze detekce (hlavně u kolekčních technik), nízká pravděpodobnost interferenčních vlivů a nízké riziko absorpce pozadí. Nevýhodou této techniky je omezení pouze na ty prvky, které lze nějakým způsobem převést na těkavou sloučeninu. V současné době jsou v metodě HG-AAS jak k přímé atomizaci, tak k atomizaci prekoncentrovaného hydridu, používány následující typy atomizátorů [5, 6, 7]:

- externě vyhřívaný křemenný atomizátor
- atomizátor typu plamínek v křemenné trubici
- atomizátor typu mnohonásobného mikroplamínku
- grafitové elektrotermické atomizátory
- kovové (wolframové) elektrotermické atomizátory
- difusní plameny typu inertní plyn-vodík

2.3 Základní vztahy v atomové absorpční spektrometrii

V atomových absorpčních metodách platí (Bouguerův-) Lambertův-Beerův zákon, který vyjadřuje vztah mezi měřenou veličinou (absorbance A), počtem částic (absorbujících monochromatické záření) v jednotce objemu (c) a tloušťkou absorbujícího prostředí l :

$$A = \chi_{\lambda} \cdot c \cdot l$$

kde χ_{λ} je atomový absorpční koeficient při dané vlnové délce λ .

Podle tohoto zákona propuštěný tok monochromatického záření Φ_{λ} klesá exponenciálně s hodnotou l a počtem absorbujících částic v objemové jednotce (c):

$$\Phi_{\lambda} = \Phi_{0,\lambda} \cdot 10^{-\chi_{\lambda} \cdot c \cdot l}$$

Známý je i Kirchohoffův zákon, který říká, že absorpční přechody se řídí stejnými výběrovými pravidly jako přechody emisní. V atomovém absorpčním i emisním spektru jsou absorpční i emisní čáry analogické, ale při absorpci jsou významné jenom některé z nich.

2.4 Generování těkavých sloučenin

Generování těkavých sloučenin pro analytické účely bylo zavedeno na přelomu šedesátých a sedmdesátých let za účelem překonání obtíží spojených s plamenovou atomizací sloučenin arsenu a selenu. Tyto prvky nejsou typické kovy, řadí se mezi polokovy. Proto je k atomizaci jejich sloučenin potřeba vyšší teplota, než pro typické kovové prvky. Analyticky významná čára arsenu leží při 193,7 nm, čára selenu při 196,0 nm. Použití plamenové atomizace není vhodné, protože při těchto vlnových délkách dochází již k významnému pohlcování záření okolní atmosférou a plamenem a citlivost stanovni se zhoršuje. Negativně též působí komplikace spojené s naředěním analytu v plameni spalnými produkty. Jako výhodnější se jeví využití metody generování těkavých sloučenin.

Generovat těkavé hydridy lze u následujících prvků: As, Se, Te, Sb, Bi, Ge, Sn, Pb, In, Tl [8, 9, 10, 11].

Speciální technikou generování těkavých sloučenin je generování plynné elementární rtuti – technika studených par, případně kadmia [12].

Dále je možno generovat těkavé chaláty, alkyly, karbonyly, oxidy a halogenidy.

2.5 Generování hydridů

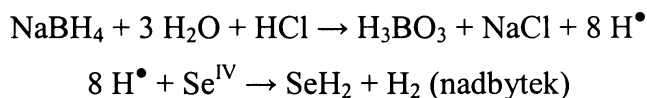
Vznik hydridu (binární sloučeniny vodíku s hydridotvorným prvkem) je podmíněn intenzivní redukcí analytu. Generovat hydridy lze zejména třemi způsoby:

- a) chemické generování
- b) elektrochemické generování
- c) UV ozařování v přítomnosti nižších karboxylových kyselin

2.5.1 Chemické generování

Dřívější technikou převodu analytu na hydrid byla redukce systémem kov/kyselina. Atomární vodík (tzv. vodík ve stavu zrodu) byl připravován reakcí kyseliny chlorovodíkové se zinkem (Marschova reakce). Tímto postupem bylo možno získat pouze některé hydridy a způsob provedení byl omezen pouze na dávkový způsob, což je velké omezení při rutinní praktické analýze.

V současné době je nejrozšířenější technikou generování hydridů redukce systémem NaBH_4/HCl . Oproti technice redukce systémem kov/kyselina je výhodou nižší reakční čas, vyšší redukční výtěžek, nižší kontaminace a možnost provádět analýzu i v průtokovém režimu. Schéma chemické reakce vzniku selenovodíku uvádí následující schéma:



Vývin vodíku při reakci bývá velmi intenzivní, vznikající hydrid je spontánně unášen do atomizátoru. V mnohých případech se využívá inertního plynu pro zvýšení průtokové rychlosti a vyšší transportní účinnost.

Nicméně i tato technika přináší jistá omezení a má svá úskalí. Redukční činidlo NaBH_4 je málo stabilní, při laboratorní teplotě se rozkládá, proto by měl být uchováván v chlazeném stavu. Pro zvýšení stability je nutno NaBH_4 připravovat v roztoku NaOH či KOH a pro přesná měření by měl být denně připravován čerstvý. NaBH_4 je poměrně drahá sloučenina a její spotřeba bývá obvykle vysoká. Lze ji získat maximálně v 99% čistotě, což se sebou přináší možnost kontaminace vzorku a slepého pokusu, především interferujícími ionty.

Obecným problémem při chemickém generování je omezení pouze na některé oxidační stavy. V tomto případě je nutné předřadit redukční krok, kterým je analyt převeden z vyššího oxidačního stavu do nižšího. Jako příklad lze uvést redukci As^{V} a Sb^{V} na trojmocné formy pomocí L-cysteinu nebo jodidu draselného [13]. Jiným příkladem je redukce Se^{VI} na čtyřmocnou formu reakcí s $4 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{HCl}$ po dobu 25-30 min. při teplotě $95 - 100^\circ\text{C}$ [14].

2.5.2 Elektrochemické generování

Alternativní metoda elektrochemického generování překonává většinu komplikací spojených s chemickým generováním – pro redukci analytu na hydrid je použit místo chemického redukčního činidla elektrický proud v prostředí velmi čistých minerálních kyselin. Tím odpadá možnost kontaminace roztoku analytu redukčním činidlem (popř. interferujícími ionty) a to vede k možnosti dosáhnout nižších mezí detekce a stanovitelnosti. Další výhodou je úspora drahého redukčního činidla nutného při chemickém generování.

Metoda elektrochemického generování byla do analytické chemie zavedena Riginem a jeho spolupracovníky [15]. Aparatura pro elektrochemické generování sestává z následujících částí:

průtokový systém, průtoková elektrolytická cela, zdroj konstantního proudu, separátor fází, zásobník s nosným plynem a spojovací materiál.

2.5.2.1 Průtokový systém

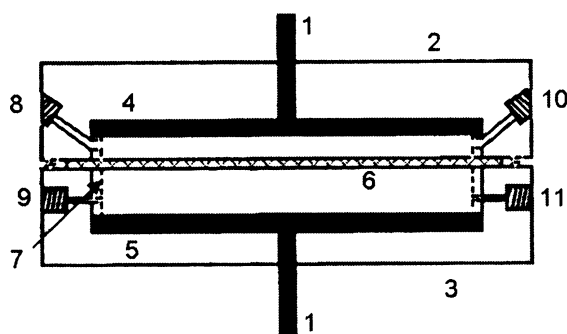
Průtokový systém zajišťuje transport roztoku protékajícího katodovým prostorem (katolyt) a anodovým prostorem (anolyt) elektrolytické průtokové cely. Je tvořen multikanálovou peristaltickou pumpou s příslušnými čerpacími a transportními hadičkami. Celé zapojení závisí na používané technice. Vzorek může být buď injektován do proudu katolytu dávkovacím ventilem s dávkovací smyčkou příslušného objemu nebo solenoidovým ventilem z dalšího kanálu (doba sepnutí určuje nadávkovaný objem) nebo je kontinuálně přiváděn dalším kanálem s katolytem (spojeno přes „T“ spojku) nebo místo katolytu. Roztok anolytu může být čerpán buď kontinuálně nebo může být recirkulován [16, 17].

2.5.2.2 Elektrolytická průtoková cela

Průtoková elektrolytická cela pro generování těkavých hydridů je obvykle složena ze dvou částí, které jsou nazývány podle protékajících roztoků jako katodový a anodový prostor. Je nežádoucí, aby produkty reakce probíhající na anodě pronikaly do katodového prostoru průtokové cely. To se týká zejména vznikajícího chloru v případě použití kyseliny chlorovodíkové jako anodového roztoku. Aby se zabránilo vzájemnému míšení vznikajících produktů, používá se nejčastěji iontově výměnná membrána (Nafion 117, Nafion 112, Nafion 417, Tailore 1010 aj.) [18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27], která odděluje oba reakční prostory průtokové cely a zároveň umožňuje průchod elektrického proudu.

Nejčastěji používaná je tenkovrstvá průtoková cela zavedená Linem a Brockmannem [16]. Lze se setkat s celou řadou modifikací [28, 29, 30, 31, 32]. Společným rysem těchto cel je vždy katodový a anodový prostor zhotovený z různého materiálu (plexisklo, teflon, polypropylen). Anodové i katodové prostory mají různé rozměry i tvary. Součástí cel jsou i přívodní a odvodní kanálky s příslušnými konektory. Oba prostory jsou od sebe odděleny iontově výměnnou membránou a jsou spojeny pomocí šroubů nebo svěrek. Elektrody mají odlišnou velikost, tvar a mohou být z různých materiálů. Elektrody bývají upevněny v katodovém i anodovém prostoru a opatřeny konektory pro vedení elektrického proudu. Mezi anodovou a katodovou částí může být po obvodu teflonové těsnění, aby nedocházelo k nežádoucímu úniku elektrolytů ven z cely. Z literatury je vybráno několik základních typů elektrolytických cel.

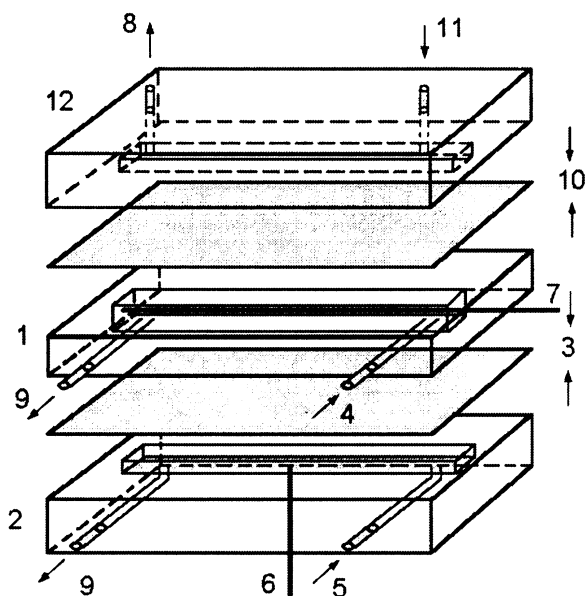
Původní konstrukce tenkovrstvé průtokové cely podle Brockmanna je na obrázku 2.1.



Obr. 2.1 Tenkovrstvá průtoková elektrolytická cela podle Brockmanna

1 – kontakt, 2 – katodový prostor, 3 – anodový prostor, 4 – katoda, 5 – anoda,
6 – nafionová membrána, 7 – těsnění, 8 – přívod katolytu, 9 – přívod anolytu,
10 – odvod katolytu, 11 – odvod anolytu

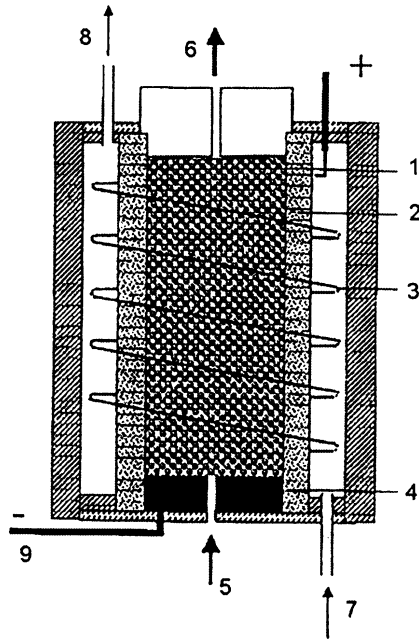
Jiným typem průtokové cely může být kompaktní integrovaná cela s membránovým separátorem fází [24]:



Obr. 2.2 Tenkovrstvá průtoková cela s integrovaným membránovým separátorem fází

1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – nafionová membrána, 4 – přívod katolytu, 5 – přívod anolytu, 6 – platínová anoda s měděným kontaktem, 7 – katoda z olověného drátku, 8 – odvod do atomizátoru, 9 – odvod do odpadu, 10 – teflonová membrána, 11 – přívod nosného plynu, 12 – separátor fází

Zcela odlišnou konstrukcí průtokové cely je tubulární generátor [33] znázorněný na obrázku 2.3. Katoda z porézního skelného uhlíku vyplňuje keramickou porézní trubici oddělující katodový a anodový prostor. Anoda je ve formě platinového drátku a je navinuta kolem této trubice a celek je upevněn v teflonové trubici. Katolyt proudí skrz porézní katodu; anolyt pak prostorem mezi keramickou a teflonovou trubicí.



Obr. 2.3 Příčný řez průtokovým tubulárním generátorem

1 – porézní keramická trubice, 2 – porézní skelný uhlík nebo rozemletý porézní skelný uhlík, 3 – platinová drátová anoda, 4 – grafitový elektrický kontakt, 5 – přívod katolytu, 6 – odvod katolytu, 7 – přívod anolytu, 8 – odvod anolytu, 9 – elektrický kontakt

2.5.2.3 Zdroj konstantního proudu

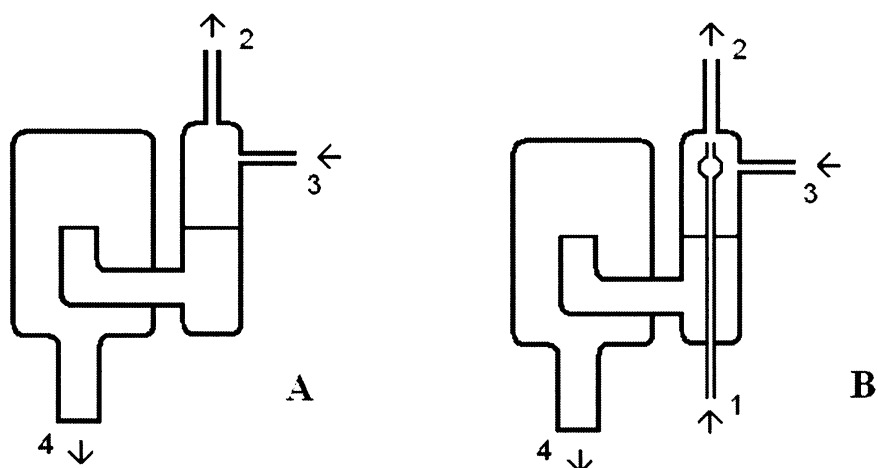
Zdrojem potřebného konstantního elektrického proudu nebo napětí může být libovolný stabilizovaný laboratorní zdroj s potřebným vstupním příkonem.

2.5.2.4 Separátor fází

Jak již bylo zmíněno, výhodou generování těkavých hydridů je oddělení analytu (ve formě těkavého hydridu) od kapalné matrice. Kromě těkavého hydridu se vyvíjí i vodík. K oddělení plynných produktů od kapalné fáze byla navržena řada separátorů fází [34, 35, 36, 37]. Ty můžeme rozdělit do následujících skupin:

a) hydrostatický separátor fází

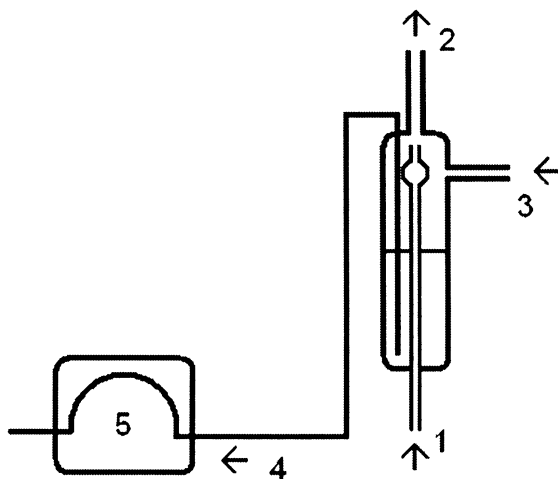
Hydrostatický separátor fází (obr 2.4) funguje na principu sifonu a je vhodný pro kontinuální generování. Nevýhodou je relativně velký mrtvý objem.



Obr. 2.4 Hydrostatický separátor fází obyčejný (A), s možností zavedení inertního plynu (B)
1 – přívod inertního plynu, 2 – odvod plynné fáze do atomizátoru, 3 – přívod reakční směsi, 4 – odvod do odpadu

b) Hydrostatický separátor fází s nuceným odtahem

Existuje celá řada technických uspořádání toho separátoru (obr. 2.5). Výhodou je zamezení vniku kapaliny do atomizátorů. Odtahová rychlost musí být vyšší než rychlost přítoku směsi. Nevýhodou je tedy odsávání části plynných produktů (obsahující analyt) do odpadu.

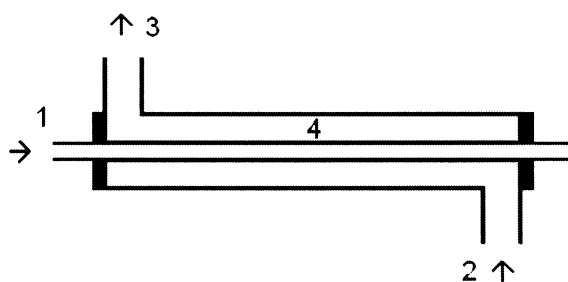


Obr. 2.5 Hydrostatický separátor fází s nuceným odtahem

1 – přívod inertního plynu, 2 – odvod plynné fáze do atomizátoru, 3 – přívod reakční směsi, 4 – odvod do odpadu, 5 – peristaltická pumpa

c) membránový separátor fází

V dnešní době již není tento typ (obr. 2.6) separátoru moc používán. Důvodem je nízká reprodukovatelnost a časová stabilita membrány.



Obr. 2.6 Membránový separátor fází

1 – přívod reakční směsi, 2 – přívod inetrního plynu, 3 – odvod plynné fáze do atomizátoru, 4 – membrána

d) sprejový separátor fází

Jde spíše o mlžnou komoru. Hlavní oblast využití toho separátoru je při plamenové atomizaci.

2.5.2.5 Nosný plyn

Jako nosný plyn se využívá (podobně jako u chemického generování) argon nebo dusík. Nosný plyn může být zaváděn buď ke vstupu nebo k výstupu katodového prostoru elektrochemického generátoru nebo do separátoru fází. Jinou možností je zavedení nosného plynu přímo do atomizátoru.

Úkolem nosného plynu přivedeného na vstup elektrolytické cely je urychlení desorpce vznikajícího hydridu z povrchu elektrody. V ostatních případech slouží jako transportní médium pro urychlení přenosu vzniklého hydridu do atomizátoru.

2.5.2.6 Spojovací materiál

Jako spojovací materiál se nejčastěji používá teflon. Veškeré spojovací vedení by mělo být co nejkratší z důvodu zamezení transportních ztrát způsobených nejčastěji sorpcí hydridu na povrch neinertního materiálu.

2.5.2.7 Generační elektrody

V průtokových elektrolytických celách se používají elektrody různých tvarů, rozměrů a tvořené různým materiálem. Tvar katody může být ve formě folií nebo desek [24], vláken [30], drátů [28] či granulí [25, 26]. U tubulárního generátoru je katoda tvořena porézní nebo lisovanou práškovou formou elektrody. Anody jsou nejčastěji tvořeny z fólie nebo drátu [38].

Základním požadavkem na materiál elektrody je, aby její povrch byl inertní a neúčastnil se chemických a elektrochemických reakcí probíhajících na jejím povrchu.

Pro anody se volí obvykle platina, která je inertní i v silném oxidačním prostředí vznikajícího kyslíku či chloru při elektrolýze anodového roztoku.

Pro katody lze použít řadu materiálů, jakými jsou platina, stříbro, platinou potažené stříbro, amalgamové stříbro, měď, skelný uhlík [39], retikulární uhlík, pyrolytický grafit, olovem potažené uhlíkové vlákno či olovo. Obecně platí, že ani jeden materiál není vhodný pro všechny reakce. Olovo sice poskytuje nejvyšší účinnost generování hydridů v různých maticích, ale generování je zatíženo interferencemi v kapalně fázi v přítomnosti vyšších koncentrací různých doprovodných prvků v matici. Uhlík ve všech svých formách poskytuje nižší účinnosti generování než olovo. Platina pak vykazuje nejmenší účinnost generování hydridů, na druhé straně zde byly zjištěny nejmenší interferenční efekty různých prvků přítomných v matici vzorku.

2.5.3 Reakční mechanismus elektrochemického generování

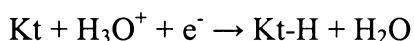
Na povrchu generační elektrody, která je ponořena do roztoku elektrolytu obsahující stanovovaný analyt, probíhají tři po sobě následující procesy [40, 41]. Z těchto procesů vyplývá základní představa o mechanismu elektrochemického generování. V prvním kroku dochází k depozici analytu na povrch katody a k jeho redukci. Následovně proběhne reakce mezi deponovaným analytem a atomárním vodíkem generovaným na povrchu katody. Posledním stupněm mechanismu je desorpce vzniklého těkavého produktu. Ten je proudem současně vznikajícího vodíku a též nosného plynu veden do separátoru fází, kde dochází k oddělení plynného produktu od kapalně matrice. Plynná fáze je pak zavedena do atomizátoru atomového absorpčního spektrometru.

1) Depozice analytu na povrchu katody a jeho redukci na výsledný oxidační stav 0.

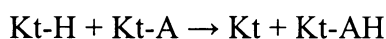
Tento krok probíhá v silně kyselém prostředí a jedná se o reakci přenosu náboje. Účinnost depozice a následné redukce závisí na velikosti dosaženého negativního potenciálu na katodě. Nejnegativnějšího potenciálu lze dosáhnout na elektrodách s největším přepětím vodíku v kombinaci s malou proudovou hustotou. U elektrodových materiálů roste přepětí vodíku za podmínek elektrochemického generování hydridů v řadě: Pt < Au < Ag < skelný uhlík < Cd < Hg-Ag < Pb < Pb-Sn.

2) Reakce mezi redukováným analytem a atomárním vodíkem vznikajícím na povrchu katody za vzniku hydridu příslušného analytu.

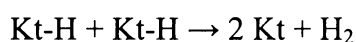
Podle velikosti přepětí vodíku na dané elektrodě při elektrochemickém generování se rozlišují dva základní mechanismy reakce mezi redukováným analytem a atomárním vodíkem. Jde-li o elektrody (katody) s nízkým přepětím vodíku (Pd, Pt, Au, Ag), probíhá mechanismus elektrokatalytický. U elektrod, na jejichž povrchu je velké přepětí vodíku (Cd, Pb, Hg), probíhá mechanismus elektrochemický. Základem obou mechanismů je předpoklad tvorby vodíkových atomů deponovaných na povrchu katody (zde je katoda značena „Kt“). Jedná se o Volmerovu reakci:



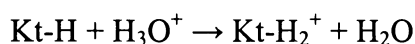
Elektrokatalytický mechanismus předpokládá reakci deponovaných vodíkových atomů s nasorbovanými redukovánými atomy hydridotvorného prvku (A) v několika krocích. Jenom konečný produkt může být desorbován z povrchu katody.



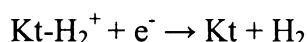
Kromě těchto reakcí mohou adsorbované atomy vodíku rekombinovat na molekulární vodík Tafelovou reakcí:



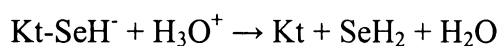
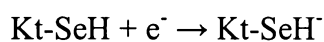
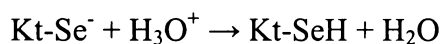
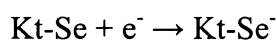
Elektrochemický mechanismus předpokládá reakci deponovaných atomů vodíku s H_3O^+ ionty v roztoku katolytu:



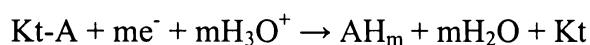
Vodík pak opouští povrch katody redukcí (Heyrovského reakce):



Vznik hydridů probíhá redukcí hydridotvorného prvku adsorbovaného na povrchu elektrody a následnou reakcí s H_3O^+ ioty z katolytu přes řadu meziproduktů:



Reakci lze souhrnně zapsat:



Jak je zřejmé, celý mechanismus se odehrává na povrchu katody. Teprve konečný produkt může být deponován z povrchu katody do proudu katolytu. U elektrod se střední hodnotou přepětí vodíku probíhají pravděpodobně oba mechanismy současně.

Oba mechanismy vysvětlují, proč je účinnost elektrochemického generování nižší v případě elektrod s nízkým přepětím vodíku. Tafelova i Heyrovského reakce jsou kompetitivní vůči reakcím tvorby hydridů. Nižší účinnosti při elektrokatalytickém mechanismu je způsobena snazší sorpcí vodíku na povrch katody než analytu a také sterickými efekty na povrchu záporné elektrody, kdy musí být těsně vedle sebe deponován jak redukovaný analyt tak i vodík. Naproti tomu při elektrochemickém mechanismu lze využít teoreticky celý povrch elektrody k navázání redukovaného analytu.

2.5.4 Experimentální metody při HG-AAS

Metody generování těžkých sloučenin [42] se dělí podle experimentálního uspořádání na *metody přímého přenosu* (analyt je veden přímo do atomizátoru) a na *kolekční (sběrné) metody*.

Do první skupiny řadíme metody dávkové analýzy (BATCH), kdy je jednorázově analyzováno dané množství analytu, a metody průtokové analýzy – metoda průtokové analýzy v kontinuálním režimu (CFA) a metoda průtokové injekční analýzy (FIA).

Při kolekčních metodách je nejprve generovaný hydrid zachycován v příslušné části aparatury. Po ukončení generování je změnou fyzikálních podmínek uvolněn a veden do atomizátoru. Mezi kolekční techniky generování těžkých hydridů řadíme dnes kolekci v absorpční médii, tlakovou kolekci, kolekci vymražováním a in-situ kolekci.

2.5.5 Účinnost při elektrochemickém generování hydridů

Proces generování těžkých sloučenin zahrnuje převod analytu na hydrid, jeho převedení z kapalné do plynné fáze a transport uvolněného hydridu proudem nosného plynu do atomizátoru. Pro celkovou účinnost generování hydridu β_g platí:

$$\beta_g = \beta_c \cdot \beta_p \cdot \beta_t$$

kde β_c představuje účinnost konverze analytu na hydrid, β_p účinnost převodu generovaného hydridu z kapalné fáze do plynné fáze a β_t účinnost transportu hydridu.

Účinnost elektrochemického generování těžkého hydridu závisí na celé řadě faktorů. Mezi základní faktory patří oxidační stav analytu, jeho chemická forma, experimentální podmínky (průtoková rychlost nosného plynu, složení a průtoková rychlost analytu a katolytu, velikost generačního proudu), katodový materiál, velikost aktivního povrchu katody, úprava povrchu elektrody, interferenční vlivy přítomných přechodných kovů či ostatních hydridotvorných prvků.

Účinnost elektrochemického generování se zjišťuje následujícími způsoby:

- a) Měřením frakce analytu v odpadu elektrochemického generátoru. Pro správný výpočet musí být splněn předpoklad, že nedochází ke vzniku jiného reakčního produktu, který by mohl být sorbován na elektrody, než je daný hydrid.
- b) Spojením techniky elektrochemického generování hydridu s in-situ záchytem generovaného hydridu v grafitovém atomizátoru a porovnání integrovaného signálu zachyceného analytu se signálem stejného výchozího množství analytu dávkovaného přímo do květy.
- c) Porovnáním směrnic kalibrace elektrochemicky a chemicky generovaného hydridu za jinak stejných podmínek. Účinnost chemického generování považováno za 100%.
- d) Radiometrické měření z hmotnostní bilance vsádky radioizotopu pro dílčí části aparatury.

2.5.6 Interference v metodě HGAAS

Interference při elektrochemickém generování jsou podobné jako při generování chemickém. Vyskytuje se zde ale nový druh interferencí související s používáním elektrod a souvisejícími ději probíhajícími na povrchu katody.

Závažným interferentem jsou v této technice **ionty přechodných a drahých kovů** [39, 43], které způsobují rozklad vznikajícího těkavého hydridu katalytickým účinkem. Projevují se interference typu ion – ion, ion – produkt, hydrid – ion a hydrid – produkt. Významné jsou interference související s modifikací povrchu katody (především depozice interferujících přechodných prvků). Modifikací povrchu katody dochází ke změně přepětí vodíku na této elektrodě, mění se vlastnost katody a tím i účinnost elektrochemického generování. Tato modifikace elektrody je ireverzibilní. Interferent, který byl redukován na katodě, může být dispergován v podobě jemných částic kovu do proudu katolytu a způsobovat rozklad vzniklého těkavého hydridu.

2.6 Statistické zpracování výsledků

2.6.1 Měření

Při měření vyjadřujeme kvantitativně, tj. číselnou formou a v určitých jednotkách, úroveň jisté kardinální veličiny, která charakterizuje vlastnost daného systému. Hodnota naměřené veličiny může sama o sobě představovat požadovanou informaci. Častější je však případ, kdy je nutno tuto veličinu definovaným způsobem na požadovanou informaci převést. Obvykle se hodnota požadované veličiny vypočítává ze souboru výsledků různých měření [44].

Důležitou vlastností každého přístroje je citlivost, která je definovaná jako změna odezvy na výstupu v závislosti na změně měřené veličiny dle následujícího vztahu:

$$S = dy/dx$$

kde y značí odezvu a x měřenou veličinu.

2.6.2 Šum

Šum je charakterizován frekvencí a amplitudou [45]. Součet negativních a pozitivních výchylek šumu v dostatečně dlouhé době je roven nule. Šum, jehož suma je nulová v časovém intervalu pozorování, se označuje jako tzv. šum bílý. Šum, jehož suma je nenulová, je tzv. náhodný šum a šum, jehož suma vykazuje časovou závislost v následných intervalech pozorování se označuje jako drift.

2.6.3 Kalibrace, regrese

Kalibrace vyjadřuje empirický postup zjištění závislosti mezi měřenou veličinou a požadovanou informací. Vždy se provádí pomocí standardů se známým obsahem analytu nebo pomocí referenčních materiálů se známým obsahem celkového složení. Získaná intenzita signálu y pak odpovídá určitému obsahu stanovované složky ve vzorku. Kalibrační závislost lze vyjádřit příslušnou regresní závislostí. Pokud je znám nebo z teorie předpokládán tvar této závislosti, pak jde pouze o hledání parametrů této závislosti. Pokud tento tvar neznáme, hledáme vhodný model pro jeho vyjádření. V této práci je nejčastěji používána lineární závislost dvou proměnných. V tomto případě se jedná o jednoduchou lineární regresi popsanou vztahem:

$$y_i = \alpha + \beta x_i + \varepsilon_i$$

kde α a β jsou parametry uvedené lineární regresní rovnice a ε_i je náhodná chyba.

Odhady parametrů α a β lze určit metodou nejmenšího součtu čtverců podle rovnice:

$$\beta = b = \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)\left(\sum_{i=1}^n y_i\right) - n \sum_{i=1}^n x_i y_i}{\left(\sum_{i=1}^n x_i\right)^2 - n \sum_{i=1}^n x_i^2}$$

$$\alpha \approx a = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i \right)$$

Dolní mez lineárního dynamického rozsahu bývá dána mezí stanovitelnosti, horní mez pak vlastnostmi měřicího systému.

2.6.4 Statistické odhady [46, 47]

Ze souboru výsledků získaných opakovaným měřením odhadneme správnou hodnotu pomocí aritmetického průměru:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

kde n je počet měření a x_i naměřená hodnota sledované veličiny při i -tém měření.

Aritmetický průměr je nestranný, velmi vydatný ukazatel odhadu očekávané hodnoty, který téměř úplně odstraní vliv náhodných chyb. Není však, zejména pro menší n , příliš robustní.

Pro malý počet n ($n < 7$) je robustnějším odhadem medián \tilde{x} . Medián je střední hodnota z výběru seřazeného podle velikosti. Pro sudé n se medián počítá jako aritmetický průměr dvou prostředních hodnot.

Charakteristikou náhodné chyby (přesnosti výsledků) měření je tzv. směrodatná odchylka:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$$

Kromě směrodatné odchylky můžeme použít k odhadu přesnosti výsledků rozpětí, které je ovšem méně vydatné a málo robustní:

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

kde x_{\max} a x_{\min} je největší a nejmenší hodnota celého náhodného výběru.

Směrodatná odchylka je metrologickou charakteristikou přesnosti výsledků, tj. charakterizuje náhodné chyby. Pro normálně rozdělené výsledky lze směrodatnou odchylku vypočítat z rozpětí:

$$s_R = k_n \cdot R$$

kde k_n je koeficient pro dané n .

Charakteristikou relativní hodnoty náhodné chyby je relativní směrodatná odchylka, jež je vyjádřena jako:

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}}$$

vyjádřená v procentech pak:

$$s_r (\%) = 100 \frac{s}{\bar{x}}$$

2.6.5 Mez detekce a mez stanovitelnosti

Mez detekce a mez stanovitelnosti jsou základní charakteristiky metody stopové a ultrastopové analýzy pro její použití při kvalitativní, resp. kvantitativní analýze. Kvalitativně lze prokázat pouze takové množství analytu, které odpovídá minimálnímu signálu, právě rozlišitelnému od šumu nulového vzorku nebo slepého pokusu.

Podle definice IUPAC je:

- a) **mez detekce** koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný trojnásobku směrodatné odchylky ($3s$) signálu nulového vzorku. Je to nejmenší koncentrace analytu, kterou můžeme danou analytickou metodou detekovat.
- b) **mez stanovitelnosti** koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný desetinásobku směrodatné odchylky ($10s$) signálu nulového vzorku. Je to nejmenší koncentrace analytu, kterou můžeme danou analytickou metodou ještě stanovit ve vzorku s přijatelnou přesností.

V této práci se experimentálně mez detekce a stanovitelnosti určuje takto: za podmínek odpovídající dané analytické spektrometrické metodě se změří desetkrát nejtěsněji za sebou signál vzorku o malé (ale ještě detekovatelné) koncentraci. Současně se sestrojí kalibrační přímka pro uvažované vzorky v oboru nízkých koncentrací. Deset naměřených koncentrací se přepočte pomocí kalibrační přímky na příslušné koncentrace a určí se směrodatná odchylka těchto koncentrací [1]. Mez detekce, resp. stanovitelnosti analytu odpovídá koncentraci $3s$ resp. $10s$.

2.6.6 Opakovatelnost

Opakovatelnost měření je obecně vyjádřena směrodatnou odchylkou výsledků analýz provedených v určité laboratoři na stejném vzorku za stejných podmínek. V této práci je opakovatelnost O vyjadřována jako relativní směrodatná odchylka deseti nejtěsněji za sebou naměřených hodnot.

$$O(\%) = 100 \cdot \frac{s}{\bar{x}}$$

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Používané přístroje a zařízení, pracovní parametry

Při práci byly používány následující přístroje:

- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam SP9 (Unicam, England)
- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam 939 AA Spectrometer (Unicam, England)
- Se výbojka s dutou katodou, napájecí proud výbojky byl nastaven na 8 mA, vlnová délka pro stanovení selenu $\lambda_{\text{Se}} = 196,0$ nm, spektrální interval 1,0 nm (Photron, Australia)
- Se výbojka s vysokou září s vlastním napájecím zdrojem, napájecí proud výbojky byl nastaven na 18 mA, vlnová délka pro stanovení selenu $\lambda_{\text{Se}} = 196,0$ nm, spektrální interval 1,0 nm (Photron, Australia)
- programovatelná osmikanálová peristaltická pumpa MasterFlex[®] L/S (Cole-Parmer U.S.A.)
- čtyřkanálová peristaltická pumpa – Stavebnicové čerpadlo SC4 (ČSAV)
- laboratorní lineární zdroj LPS 303 firmy American Reliance, U.S.A (maximální nastavitelný proud 3,0 A, maximální napětí 30,0 V)
- průtokoměr (mass flow controller) (Cole-Parmer, U.S.A) k měření průtoku nosného plynu
- křemenný atomizátor (trubice tvaru „T“, délka atomizačního ramene 170 mm a vnitřní průměr trubice 12 mm, uprostřed zúžená část délky 60 mm o vnitřním průměru 2 mm) odporově vyhřívána na teplotu 950 °C (firma RMI, ČR)
- hydrostatický separátor fází a separátor fází s nuceným odtahem vlastní konstrukce
- čerpací hadičky TYGON[®] o různých vnitřních průměrech
- spojovací hadičky TYGON[®] o vnitřním průměru 1,52 mm
- PTFE spojovací hadičky minimální délky
- spojovací materiál firmy SUPELCO
- nafionová membrána NAFION[®] 117 tloušťka 0,18 mm, katalog. číslo 274674-1 (Aldrich)
- teflonové těsnicí pásy (100% PTFE, 19x0,2 mm a 12 x 0,1 mm)

3.2 Používané chemikálie:

Pracovní roztoky Se^{IV} o požadované koncentraci byly připravovány ředěním ze standardního roztoku Se^{IV} o koncentraci $1,000 \pm 0,002$ g/l (Analytika, Praha). Pro ředění všech roztoků byla používána deionizovaná voda připravená zařízením Milli Q_{PLUS} firmy Millipore, U.S.A.

Jako katolyt i jako anolyt byl používán roztok HCl, H₂SO₄ a HNO₃ čistoty Suprapure firmy Merck, BRD

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

Pro chemické generování těkavých hydridů byl použit čerstvě připravený 1,0 % roztok NaBH_4 (Merck, BRD) stabilizovaný 0,4 % roztokem NaOH (Lachema, Brno).

3.2.1 Elektrody průtokových cel

Jako katoda byl použit:

- a) olověný drátek o průměru 2 mm (Aldrich USA, kat. č.: 26,589-6, čistota 99,999 %) – původní tenkovrstvá cela TC 1
- b) olověný drátek o průměru 1 mm (Aldrich USA, kat. č.: 26588-8, čistota 99,99 %) – všechny nově konstruované cely.

Jako anoda byl použit

- a) platinový plíšek o tloušťce 0,3 mm a čistotě 99,99 % (Safina, Vestec u Prahy) – původní tenkovrstvá cela TC 1, dále TC 3V a TC 3M
- b) platinový drátek o průměru 1 mm a čistotě 99,99 % (Safina, Vestec u Prahy) – nově konstruované cely 2A, 2C, 3A, 3B a 3C.

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

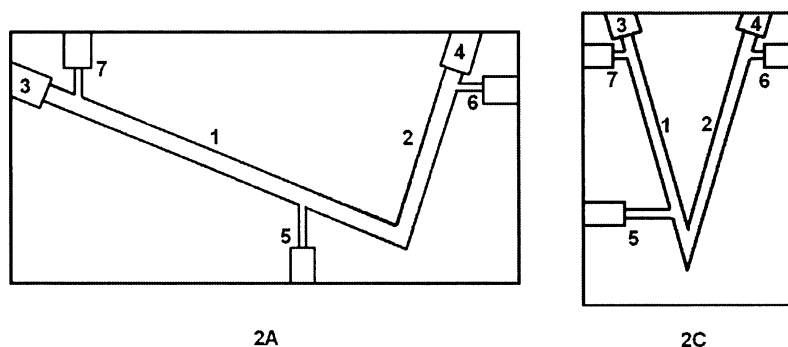
K čištění křemenného atomizátoru byla použita koncentrovaná kyselina fluorovodíková (Analpur S.D., Analytika, Praha) po dobu 15 min.

3.3 Elektrolytické generační cely

Elektrolytické generační cely 2A, 2C, 3A, 3B a 3C byly konstruovány za účelem miniaturizace katodového prostoru. Tyto cely nemají iontově výměnnou membránu a jsou tedy konstruovány z jediného bloku plexiskla, do něhož jsou vyvrtány u jednotlivých cel níže popsané elektrodové prostory a přívodní a odvodní kanálky včetně závitů. Tenkovrstvé průtokové cely TC 1, TC 3V a TC 3M obsahují pro oddělení katodového a anodového prostoru iontově výměnnou membránu a jsou sestaveny ze dvou bloků plexiskla. Mechanické spojení obou bloků je realizováno pomocí mosazných šroubů a teflonového těsnění.

3.3.1 Cely 2A a 2C

Elektrolytické cely 2A a 2C jsou znázorněny na obrázku 3.1. U těchto cel je elektrolyt pomocí peristaltického čerpadla zaváděn pouze jedním přívodním kanálkem do elektrodových prostor. Souhrn geometrických parametrů uvádí tabulka 3.1.



Obr. 3.1 Elektrolytické cely 2A a 2C

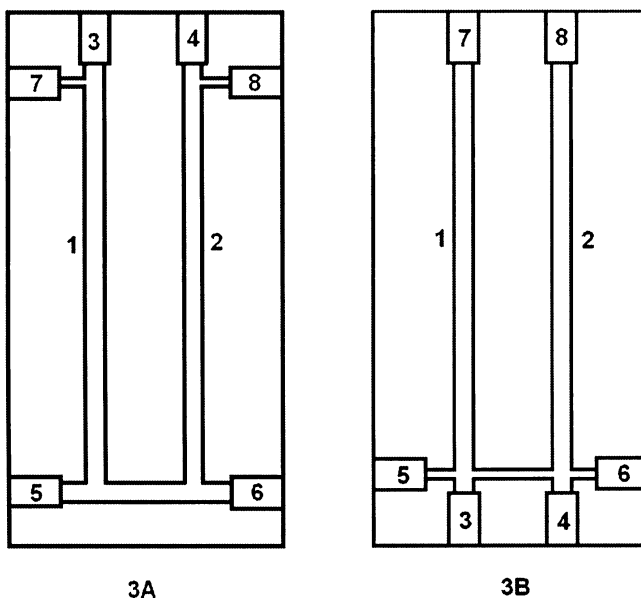
1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – závit pro upevnění katody, 4 – závit pro upevnění anody, 5 – kanálek se závitem pro přívodní hadičku elektrolytu, 6 – kanálek se závitem pro odvod plyných produktů z anodového prostoru, 7 – kanálek se závitem pro odvod plyných produktů a elektrolytu z katodového prostoru

Tabulka 3.1 Parametry elektrolytických cel 2A a 2C

Parametr	Cela:	2A	2C
Délka katody (mm)		53	37
Průměr katody (mm)		1	1
Délka anody (mm)		20	30
Průměr anody (mm)		1	1
Objem katody (mm ³)		42	29
Objem katodového prostoru (mm ³)		523	318
Objem anodového prostoru (mm ³)		327	686
Mrtvý objem katodového prostoru (mm ³)		481	289

3.3.2 Cella 3A a 3B

Elektrolytické cely 3A a 3B jsou znázorněny na obrázku 3.2. U těchto cel je pro každý elektrodový prostor samostatný kanálek pro přívod elektrolytu. Souhrn parametrů uvádí tabulka 3.2.



Obr. 3.2 Elektrolytické cely 3A a 3B

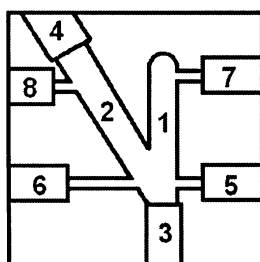
1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – závit pro upevnění katody, 4 – závit pro upevnění anody, 5 a 6 – místo pro přívodní hadičku elektrolytu, 7 – místo pro odvod plyných produktů a elektrolytu z katodového prostoru, 8 – místo pro odvod plyných produktů a elektrolytu z anodového prostoru

Tabulka 3.2 Parametry elektrolytických cel 3A a 3B

Parametr	Cela:	3A	3B
Délka katody (mm)		40	40
Průměr katody (mm)		1	1
Délka anody (mm)		33	33
Průměr anody (mm)		1	1
Objem katody (mm ³)		32	32
Objem katodového prostoru (mm ³)		339	353
Objem anodového prostoru (mm ³)		339	353
Mrtvý objem katodového prostoru (mm ³)		307	321

3.3.3 Cella 3C

Elektrolytická cella 3C je znázorněna na obrázku 3.3. Elektrodivé prostory mají tvar písmena V a mají podobně jako u cely 3A a 3B dva přívody elektrolytu. Souhrn parametrů uvádí tabulka 3.3.



3C

Obr. 3.3 Elektrolytická cella 3C

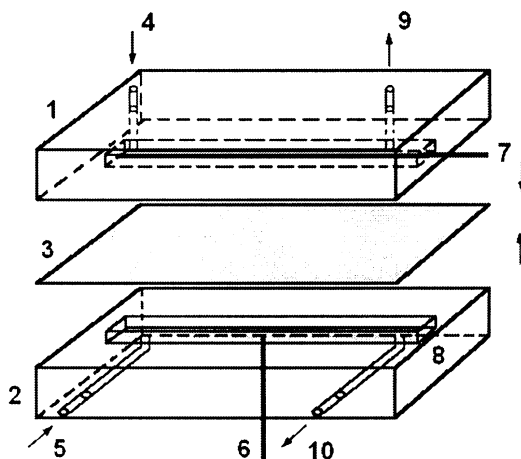
1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – závit pro upevnění katody, 4 – závit pro upevnění anody, 5 a 6 – místo pro přívodní hadičku elektrolytu, 7 – místo pro odvod plynných produktů a elektrolytu z katodového prostoru, 8 – místo pro odvod plynných produktů a elektrolytu z anodového prostoru

Tabulka 3.3 Parametry elektrolytické cely 3C

Parametr	Cela:	3C
Délka katody (mm)		9
Průměr katody (mm)		1
Délka anody (mm)		12
Průměr anody (mm)		1
Objem katody (mm ³)		7
Objem katodového prostoru (mm ³)		214
Objem anodového prostoru (mm ³)		226
Mrtvý objem katodového prostoru (mm ³)		207

3.3.4 Cella TC 1

Elektrolytická ceta TC 1 je znázorněna na obrázku 3.4. V této práci je ceta TC 1 výchozí celou pro porovnání ostatních elektrolytických cel. Katolyt a anolyt tvoří dva odlišné roztoky oddělené iontově výměnnou membránou. Souhrn parametrů uvádí tabulka 3.4.



Obr. 3.4 Elektrolytická ceta TC 1

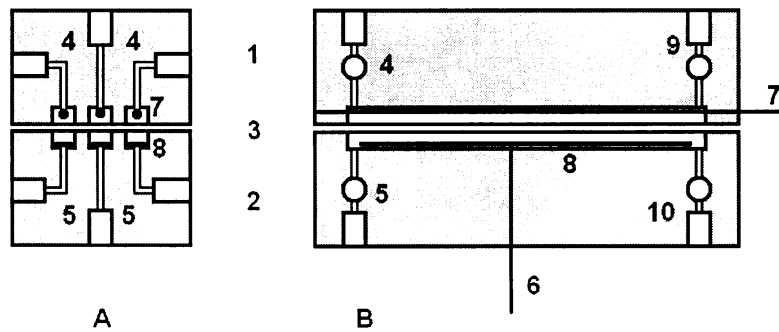
1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – nafionová membrána, 4 – přívod katolytu, 5 – přívod anolytu, 6 – měděný kontakt, 7 – katoda z olověného drátku, 8 – anoda z platinového plišku, 9 – odvod do separátoru fází, 10 – odvod do odpadu

Tabulka 3.4 Parametry elektrolytické cely TC 1

Parametr	Cela:	TC 1
Délka katody (mm)		110
Průměr katody (mm)		2
Délka anody (mm)		105
Anoda (mm)		0,3 x 3
Objem katody (mm ³)		345
Objem katodového prostoru (mm ³)		999
Objem anodového prostoru (mm ³)		900
Mrtvý objem katodového prostoru (mm ³)		654

3.3.5 Cela TC 3V a TC 3M

Elektrolytické cely TC 3V a TC 3M jsou si svojí konstrukcí podobné. Obě cely jsou však rozdílně dlouhé. Konstrukce této cely vychází z konstrukce cely TC 1, počet žlábků je 3. Konstrukce je znázorněna na obrázku 3.5. Cílem konstrukce tohoto typu cel bylo dosáhnout vyšší účinnosti generování. Souhrn parametrů uvádí tabulka 3.5.



Obr. 3.5 Elektrolytická cela TC 3V (M)

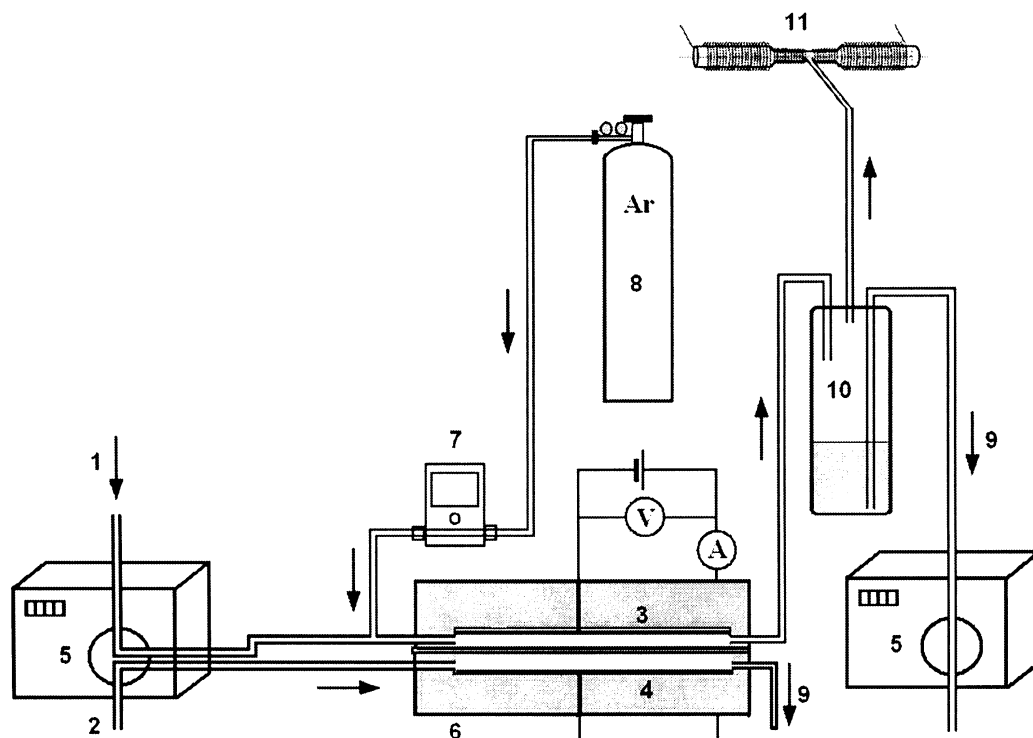
1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – nafionová membrána, 4 – přívod katolytu, 5 – přívod anolytu, 6 – měděný kontakt (3x), 7 – katoda z olověného drátku (3x), 8 – anoda z platinového plíšku (3x), 9 – odvod do separátoru fázi, 10 – odvod do odpadu

Tabulka 3.5 Parametry elektrolytických cel TC 3M a TC 3V

Parametr	Cela:	TC 3M	TC 3V
Délka katody (mm)		150	300
Průměr katody (mm)		1	1
Délka anody (mm)		135	258
Anoda (mm)		0,3 x 3	0,3 x 3
Objem katody (mm ³)		118	236
Objem katodového prostoru (mm ³)		1125	2250
Objem anodového prostoru (mm ³)		1350	2700
Mrtvý objem katodového prostoru (mm ³)		1007	2014

3.4 Aparatura pro kontinuální analýzu

Elektrolytické generování Se bylo prováděno v režimu kontinuální průtokové analýzy. Schéma tohoto zapojení pro tenkovrstvou celu TC 1 a její modifikace (TC 3V a TC 3M) je na obrázku 3.6. Pro ostatní cely bylo zapojení obdobné.

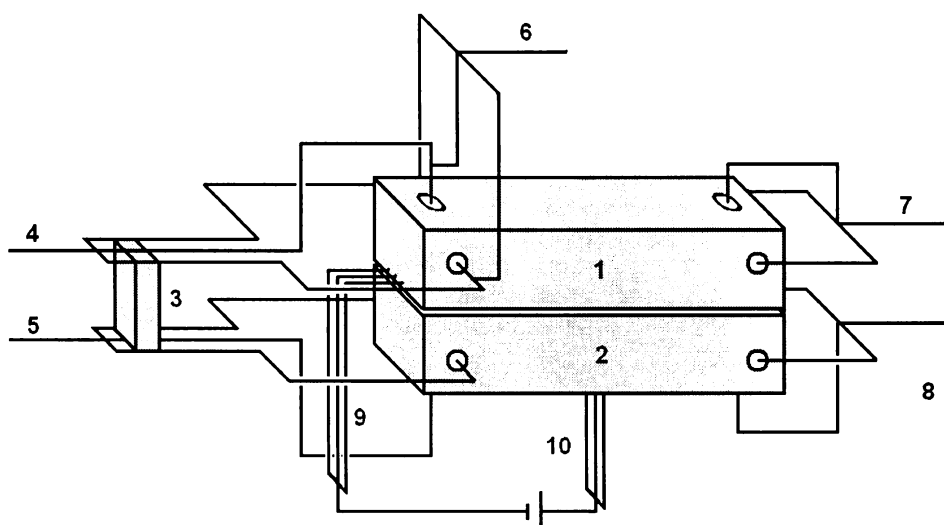


Obr. 3.6 Schéma aparatury pro kontinuální EcHG-QTA-AAS

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

Proud elektrolytu (katolytu i anolytu) byl stejnou průtokovou rychlostí kontinuálně zaváděn pomocí peristaltického čerpadla do průtokové elektrolytické cely, kde docházelo ke generování těkavého hydridu selenu a ke tvorbě H_2 na katodě a O_2 na anodě. V případě cely TC 1, TC 3V a TC 3M byly oba elektrodové prostory odděleny iontově výměnnou membránou Nafion 117 (Aldrich, USA), která zabraňuje promíchávání katolytu a anolytu. Těkavý hydrid společně se vznikajícím vodíkem byly unášeny v proudu nosného plynu (argonu) do separátoru fází (hydrostatický nebo s nuceným odtahem), kde došlo k oddělení plynné a kapalně fáze. Plynná fáze byla dále vedena do externě vyhřívaného křemenného

atomizátoru (QTA). Teplota atomizátoru byla nastavena na 950 °C. Při této teplotě docházelo uvnitř atomizátoru za přítomnosti H_2 a O_2 k postupnému rozpadu hydridů až na volné atomy Se. Atomizátor byl v optické dráze atomizátoru tak, aby jím mohlo procházet záření z výbojky. Směs elektrolytu a plynných produktů z anodového prostoru stejně jako kapalná fáze ze separátoru fází odcházela do odpadu. V případě cely 2A, 2C, 3A, 3B a 3C byla směs z anodového prostoru odváděna řízeným odtahem přes peristaltickou pumpu. Nosný plyn byl zaváděn u cely TC 1, TC 3V a TC 3M před vstup do elektrolytické cely, u ostatních cel za tuto celu. Schéma zapojení tenkovrstvé cely TC 3V (TC 3M) v paralelním modu je na obrázku 3.7.



Obr. 3.7 Zapojení cely TC 3V (M)

1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – peristaltická pumpa, 4 – přívod katolytu, 5 – přívod anolytu, 6 – přívod nosného plynu, 7 – odvod katolytu a plynných produktů do separátoru fází, 8 – odvod do odpadu, 9 – elektrické zapojení pro katody, 10 – elektrické zapojení pro anody

3.5 Postup prací

Nově konstruované cely 2A, 2B, 2C, 3A, 3B, 3C, TC 3M a TC 3V jsou zcela novým typem cel určených pro generování těkavých sloučenin, zejména hydridů. První fáze konstrukce zahrnovala návrh a narýsování modelu nové cely. Následovalo zhotovení dané cely s příslušnými parametry – vytvoření odpovídajících elektrodových prostor zpravidla válcového tvaru předem určených délek a vzájemné polohy. Dále pak opatření cely přívodními a odvodními kanálky a vytvoření závitů pro připojení přívodů a odvodů elektrolytů a též pro upevnění katody a anody.

Pro již zhotovenou celu bylo ještě před vlastním měřením nutné vyřešit několik základních technických problémů, které ze začátku znemožňovaly kontinuální režim elektrolýzy a které bylo nutné odstranit.

Výše uvedené cely (2A až 3C) byly zhotoveny současně. U všech typů cel byla nejprve proměřena optimalizace experimentálních parametrů, které výrazným způsobem ovlivňovaly výslednou hodnotu dosažené citlivosti stanovení. Mezi tyto parametry patří průtoková rychlost nosného plynu (umístěného před nebo za generační celu), průtoková rychlost elektrolytu (jednoho nebo obou), hodnota generačního proudu pro kontinuální průběh elektrolýzy a v poslední řadě též druh a koncentrace elektrolytu (kyseliny).

Pro optimalizaci byl použit roztok selenu o koncentraci 60 ng.ml^{-1} . U cel TC 3M a TC 3V byl studován absorbanční signál pro dva různé typy zapojení (paralelní a sériové vedení katolytu v jednotlivých katodových prostorech).

Po optimalizaci experimentálních parametrů bylo přistoupeno k proměření základních charakteristik těchto cel pro možnost porovnání s referenční celou – tenkovrstvou průtokovou celou TC 1. Mezi tyto základní charakteristiky patří: mez detekce (LOD), mez stanovitelnosti (LOQ), lineární dynamický rozsah (LDR), citlivost stanovení a opakovatelnost pro danou koncentraci analytu.

Toto zjištění základních charakteristik nebylo provedeno pro celu 2A, protože už při optimalizačních experimentech vykazovala cela pro 60 ng.ml^{-1} analytu výrazně nižší signál než referenční cela TC 1 a zároveň nejmenší signál ze všech ostatních cel.

U každé cely pak byla ještě sledována krátkodobá a dlouhodobá stabilita analytického signálu při daných koncentracích Se. Byla vždy zaznamenávána základní linie a linie pro 5 ng.ml^{-1} Se a náběhová doba pro dosažení konstantního signálu.

Bylo též vyzkoušeno zapojení jednotlivých cel ve FIA modu při dodržení shodné průtokové rychlosti elektrolytu u všech cel. Ve FIA modu byla dávkována koncentrace 100

ng.ml⁻¹ Se; bylo zvoleno časové dávkování analytu (30 s při konstantní průtokové rychlosti 2,0 ml.min⁻¹; to tedy odpovídá nadávkovanému objemu 1000 µl). Následně byl pozorován náběh i sestup analytického FIA píku, který do jisté míry vypovídá o vhodnosti nově zkonstruované elektrolytické cely jako derivatizační jednotky pro speciální analýzu.

4 VÝSLEDKOVÁ ČÁST A DISKUZE

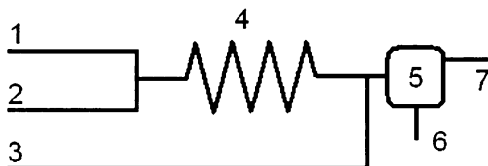
V této práci byl při proměření optimalizačních parametrů a kritérií, sloužících k porovnání jednotlivých cel, používán jako analyt selen. U selenu je již intenzivně prostudováno jak chemické tak i elektrochemické generování a je již popsána řada mechanismů popisujících procesy probíhající při obou typech generování. Selen je též významný z toxikologického hlediska, proto zdokonalování metody jeho stanovení v oblasti stopové a ultrastopové analýzy je žádoucí a opodstatněné.

Při porovnávání všech typů nově zkonstruovaných generačních cel byla jako základ zvolena často využívaná tenkovrstvá průtoková cela. Tato generační cela je již dobře prostudována (především materiál elektrod a typ jednotlivých elektrolytů), byla provedena její optimalizace a stanovení základních parametrů charakterizujících tuto celu (citlivost, meze detekce a stanovitelnosti, opakovatelnost). K těmto „referenčním“ hodnotám byly vztahovány základní parametry charakterizující nově konstruované typy cel.

Pro celkové srovnání, zejména účinnosti generování, slouží chemické generování, pro něž byly též stanoveny příslušné parametry.

4.1 Chemické generování

Metoda chemického generování v této práci slouží pro srovnání s alternativní metodou elektrochemického generování. Takto lze porovnat účinnosti generování pro cely, jejichž konstrukce směřovala k zvýšení účinnosti generování. Samotná technika chemického generování je již důkladně prozkoumána a v této práci byly optimální parametry převzaty z literatury. Schéma aparatury pro chemické generování je na obrázku 4.1.



Obr. 4.1 Schéma aparatury pro chemické generování těkavých sloučenin

1 – přívod vzorku s HCl, 2 – přívod NaBH₄, 3 – přívod nosného plynu, 4 – reakční cívka,
5 – separátor fází, 6 – odvod do odpadu, 7 – odvod do atomizátoru

Při chemickém generování byly použity následující podmínky:

Redukční činidlo:	1% roztok NaBH ₄ v 0,4 % roztoku KOH
Koncentrace HCl:	1 mol.dm ⁻³
Koncentrace selenu:	60 ng.ml ⁻¹
Průtoková rychlost vzorku:	2 ml.min ⁻¹
Průtoková rychlost HCl:	2 ml.min ⁻¹
Průtoková rychlost NaBH ₄ :	0,5 ml.min ⁻¹
Délka reakční cívky:	1 m

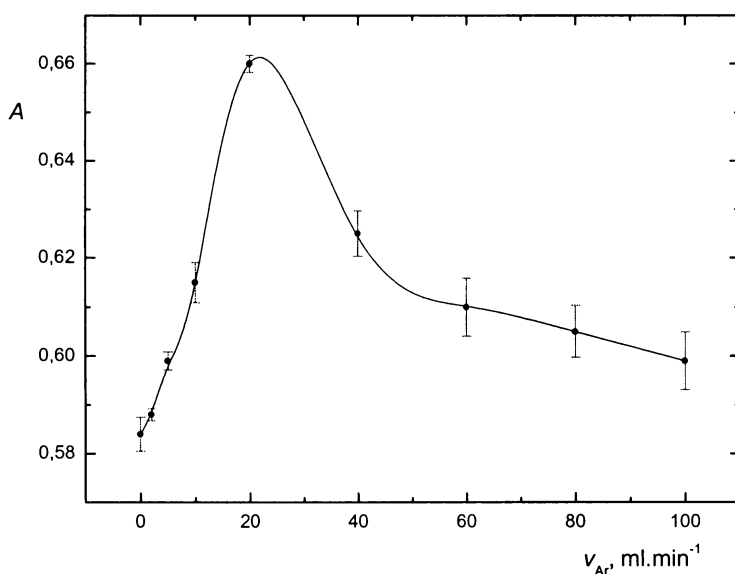
4.1.1 Optimalizace průtokové rychlosti nosného plynu

Jako nosný plyn pro chemické generování byl zvolen argon. Při proměřování se ukázalo, že není vhodné zavádět nosný plyn před reakční cívku. V tomto uspořádání docházelo k pružným rázům uvnitř reakční cívky, která byla smotána do kruhu o poloměru 3,5 cm, a docházelo k nerovnoměrnému proudění nosného plynu do reakční směsi. Tento jev byl pozorován i když byla cívka narovnána. Výsledkem těchto rázů byla nekonstantní průtoková rychlost nosného plynu spolu s těkavou sloučeninou atomizátorem a bylo pozorováno velké kolísání signálu. Pro koncentraci selenu 60 ng.ml⁻¹ bylo rozpětí signálu od 0,05 do 0,180 jednotek absorpčního signálu, podle velikosti průtokové rychlosti nosného plynu. Toto kolísání signálu bylo pozorováno od průtokové rychlosti 10 ml.min⁻¹ výše. S rostoucí hodnotou průtokové rychlosti argonu od 60 do 100 ml.min⁻¹ byl pozorován útlum kolísání signálu.

V následujícím experimentu byl nosný plyn zaváděn za reakční cívku. V tomto případě již nedocházelo ke vzniku rázů a nosný plyn rovnoměrně proudil do směsi reakčních činidel a vzniklých plynných produktů. Signál byl velmi stabilní s rozpětím do 0,010 jednotek absorpčního signálu pro všechny proměřované hodnoty průtokové rychlosti nosného plynu.

Měření signálu bylo prováděno v režimu kontinuální průtokové analýzy. Signál byl odečítán integrací v 15 sekundových intervalech.

Výhodou chemického generování je rychlý nárůst i pokles signálu, protože objem celé aparatury je v porovnání s elektrolytickými celami výrazně nižší. Nejsou zde žádné prostory, kde by mohl roztok analytu setrvávat delší dobu, aniž by se zúčastnil chemické reakce. Proto sestupná část signálu je velmi strmá a nevykazuje výrazné chvostování, jak je tomu obecně v případě elektrochemického generování. Na obrázku 4.2 je znázorněna závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného zaváděného za reakční cívku plynu pro chemické generování.

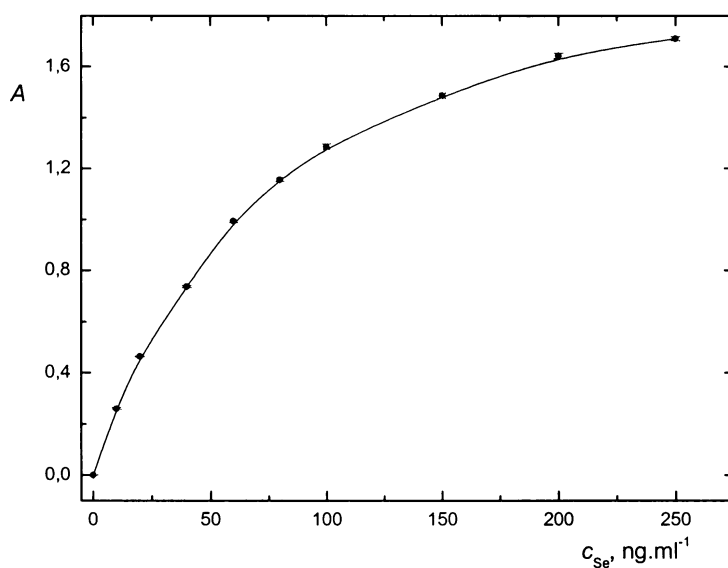


Obr. 4.2 Závislost absorbance na rychlosti průtoku nosného plynu pro chemické generování
 $c_{Se} = 60 \mu\text{g.l}^{-1}$, $c_{HCl} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $v_{HCl} = 2 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{THB} = 0,5 \text{ ml.min}^{-1}$

4.1.2 Kalibrační závislost

Kalibrační závislosti byly měřeny při optimálních podmínkách. Optimální průtoková rychlost nosného plynu byla na základně předchozího experimentu nastavena na hodnotu $20,0 \text{ ml.min}^{-1}$. Ostatní parametry byly převzaty z literatury. Průtoková rychlost HCl o koncentraci 1 mol.dm^{-3} (resp. vzorku v prostředí 1 mol.dm^{-3} HCl) byla $1,5 \text{ ml.min}^{-1}$ a jako redukční činidlo byl používán 1% roztok NaBH_4 stabilizovaný 0,4% roztokem KOH s průtokovou rychlostí $0,5 \text{ ml.min}^{-1}$. Průtokové rychlosti byly zvoleny tak, aby odpovídaly celkové průtokové rychlosti elektrolytu (resp. elektrolytu se vzorkem) v případě elektrochemického generování pro možnost zjištění účinnosti generování při technice elektrochemického generování. Délka reakční cívky byla zvolena 1 m. Jako separátor fází byl použit hydrostatický separátor fází bez nuceného odtahu. Pro kalibraci byly připraveny roztoky Se^{IV} o koncentracích 0 až 250 ng.ml^{-1} a 0 až 20 ng.ml^{-1} .

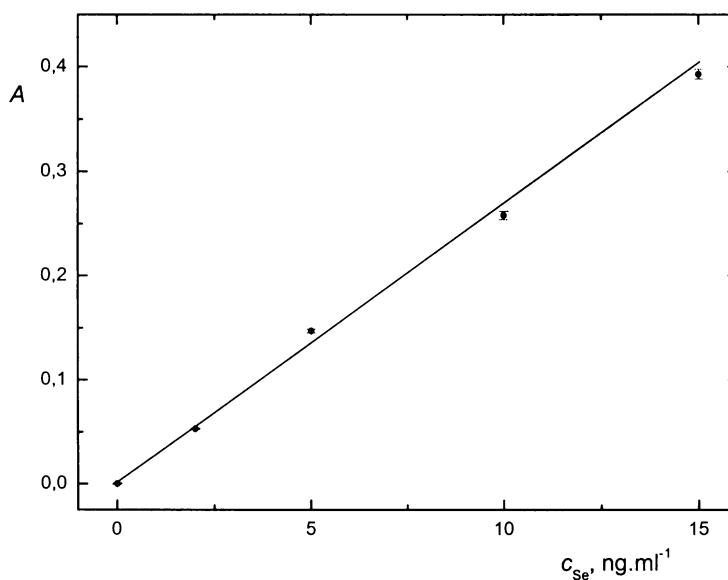
Na obrázku 4.3 je kalibrační závislost pro stanovení Se v rozmezí koncentrací 0 až 250 ng.ml^{-1} . Jak je patrné z obrázku, závislost absorbance na koncentraci Se je podle očekávání lineární do koncentrace 20 ng.ml^{-1} . Při vyšších koncentracích dochází již k výraznému zakřivování kalibrační závislosti. Strmost křivky se zmenšuje a při koncentracích nad 200 ng.ml^{-1} již velká změna koncentrace analytu vyvolá malou změnu absorpčního signálu.



Obr. 4.3 Kalibrační závislost pro stanovení Se metodou chemického generování

$$v_{Ar} = 20,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{HCl} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_{HCl} = 2 \text{ ml.min}^{-1}, v_{THB} = 0,5 \text{ ml.min}^{-1}$$

Na obrázku 4.4 je znázorněna za stejných optimálních podmínek naměřená kalibrační závislost pro stanovení Se v koncentračním rozmezí 0 až 15 ng.ml⁻¹.



Obr. 4.4 Kalibrační závislost pro stanovení Se metodou chemického generování

$$v_{Ar} = 20 \text{ ml.min}^{-1}, c_{HCl} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_{HCl} = 2 \text{ ml.min}^{-1}, v_{THB} = 0,5 \text{ ml.min}^{-1}$$

Ukazuje se, že kalibrační závislost pro stanovení Se za výše uvedených optimálních podmínek je lineární v rozmezí koncentrací 0 až 15 ng.ml⁻¹. Pro chemické generování byly dále zjištěny další parametry, které jsou uvedeny v tabulce 4.1.

Tabulka 4.1 Základní parametry charakterizující chemické generování

Veličina	Hodnota
LOD (ng.ml ⁻¹)	0,13
LOQ (ng.ml ⁻¹)	0,44
Citlivost (ml.ng ⁻¹)	0,024
Opakovatelnost (%)	0,57
Korelační koeficient	0,9965
LDR (ng.ml ⁻¹)	0,44 – 15

Citlivost a korelační koeficient pro celý LDR, opakovatelnost pro 100 ng.ml⁻¹.

4.2 Tenkovrstvá cela – TC 1

Tenkovrstvá průtoková cela TC 1 je již intenzivně prozkoumána. Základní parametry charakterizující celu TC 1 slouží v této práci jako výchozí srovnávací parametry pro nově konstruované cely.

Porovnávání parametrů probíhalo ve dvou směrech. U elektrolytických cel, které byly konstruovány za účelem snížení vnitřního objemu katodového prostoru, byly porovnávány základní parametry charakterizující danou celu. V druhém případě byl u elektrolytických cel, u nichž bylo cílem dosáhnout vyšší účinnosti generování, porovnáván jednak absorpční signál pro stejné látkové množství dodávané za konstantní časovou jednotku do cely a později i dosažené hodnoty citlivosti stanovení Se.

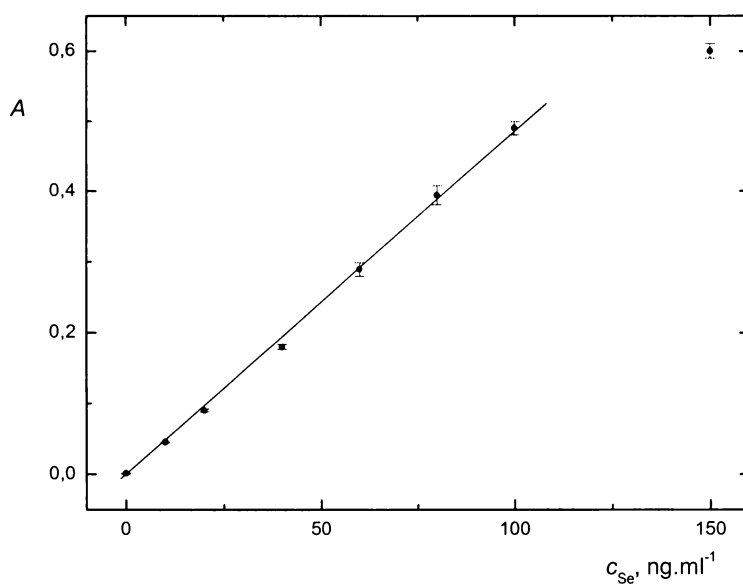
Optimalizační parametry pro celu TC 1 byly převzaty z literatury [44] a za těchto optimálních experimentálních podmínek bylo provedeno stanovení základních parametrů. Optimální experimentální podmínky této cely jsou: průtoková rychlost nosného plynu (argonu) $20,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, generační proud $1,2 \text{ A}$, průtoková rychlost anodového i katodového roztoku $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, anodovým roztokem je $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$, katodovým roztokem $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-1} \text{ HCl}$.

4.2.1 Kalibrační závislost

Při optimálních podmínkách byla proměřena kalibrační závislost pro stanovení Se v koncentračním rozsahu 0 až $250 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$. Průběh od 0 do $150 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ je patrný z obrázku 4.5.

Přibližně do $100 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ je závislost absorbance na koncentraci Se lineární. Pak dochází k mírnému zakřivení závislosti. Důkazem toho je poloha bodu představující absorbanci při $150 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$.

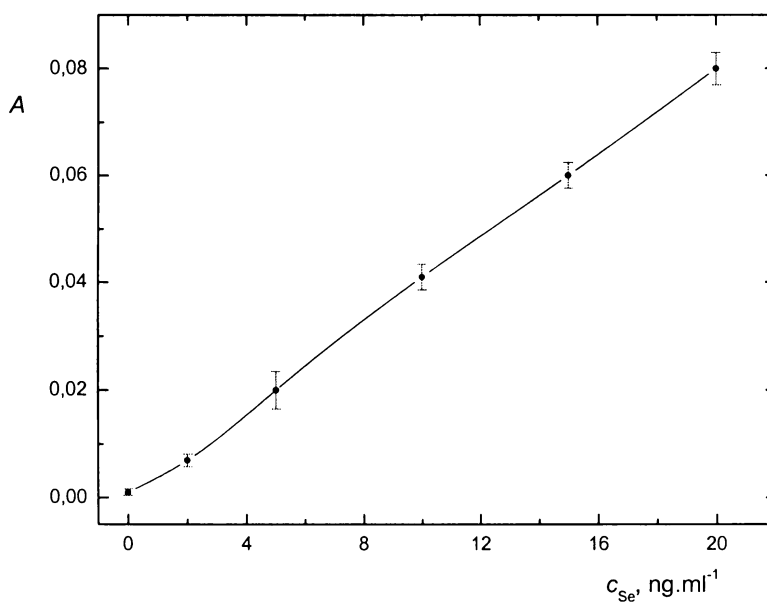
Obrázek 4.6 znázorňuje kalibrační závislost pro koncentrace od 0 do $20 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$. Kalibrační závislost je prakticky v celém rozsahu lineární.



Obr. 4.5 Kalibrační závislost pro stanovení Se pomocí cely TC 1

pro koncentrace 0 až 150 ng.ml⁻¹

$I = 1,2 A$, $v_{Ar} = 20,0 ml.min^{-1}$, $c_a = 2 mol.dm^{-3}$, $c_k = 1 mol.dm^{-3}$, $v_a = v_k = 2 ml.min^{-1}$



Obr. 4.6 Kalibrační závislost pro stanovení Se pomocí cely TC 1

pro koncentrace 0 až 20 ng.ml⁻¹

$I = 1,2 A$, $v_{Ar} = 20,0 ml.min^{-1}$, $c_a = 2 mol.dm^{-3}$, $c_k = 1 mol.dm^{-3}$, $v_a = v_k = 2 ml.min^{-1}$

U této cely byla pozorována velká nestabilita signálu při vyšších koncentracích. To pravděpodobně souvisí se způsobem vzniku těkavého hydridu selenu. Napětí potřebné k dosažení konstantního proudu 1,2 A bylo stabilní a odpovídalo hodnotě 6,5 V. Vznikající hydrid nebyl uvolňován z povrchu elektrody a nebyl unášen z katodového prostoru do separátoru fází rovnoměrně, ale v určitých frakcích oddělených základním elektrolytem. Proto aktuální koncentrace volných atomů Se v atomizátoru nebyla v čase konstantní, ale kolísala rovnoměrně kolem určité střední hodnoty. Velikost rozpětí kolísání byla závislá na koncentraci Se v základním elektrolytu. Míra rozpětí signálu pro jednotlivé body se s rostoucí koncentrací analytu zvyšovala. Způsob odečítání byl tedy podobný jako u chemického generování. Signál byl sledován po dobu 20 sekund a následně byla odhadnuta střední hodnota signálu v tomto intervalu.

Na základě naměřených kalibračních závislostí pro stanovení Se a dalších měření byly určeny parametry v tabulce 4.2 charakterizující tenkovrstvou průtokovou celu TC 1. Tyto parametry jsou ve sloupci TC 1 a jsou porovnány s výsledky dosaženými na původní tenkovrstvé elektrolytické cele v práci [44]. V této práci bylo použito následujících parametrů: průtoková rychlost nosného plynu (dusíku) 18,6 ml.min⁻¹, generační proud 1,2 A, anolyt H₂SO₄ o koncentraci 2 mol.dm⁻³ a celkové průtokové rychlosti 2,0 ml.min⁻¹, katolyt HCl o koncentraci 1 mol.dm⁻³ a celkové průtokové rychlosti 2,0 ml.min⁻¹.

Tabulka 4.2 Základní parametry charakterizující tenkovrstvou průtokovou celu TC 1 a jejich srovnání s dříve používanou elektrolytickou tenkovrstvou celou.

Veličina	TC 1	Srovnání
LOD (ng.ml ⁻¹)	0,60	0,53
LOQ (ng.ml ⁻¹)	2,01	1,62
Citlivost (ml.ng ⁻¹)	4,86.10 ⁻³	6,24.10 ⁻³
Opakovatelnost (%)	0,62	1,23
Korelační koeficient	0,9995	0,9999
LDR (ng.ml ⁻¹)	2,01 – 100	0,00–50

Citlivost a korelační koeficient pro celý LDR, opakovatelnost pro 100 ng.ml⁻¹.

4.3 Průtoková cela 2A

Elektrolytická průtoková cela 2A byla ze všech cel proměřována jako první. U této cely byla pozorována řada problémů, které bylo třeba postupně odstranit. Před proměřováním dalších typů cel byly tyto problémy již odstraněny.

4.3.1 Technická optimalizace – předběžné experimenty

Do této elektrolytické cely je elektrolyt zaváděn pouze jedním vstupem. Proto tedy na obou elektrodách (olověné katodě a platinové anodě) dochází k elektrolyze stejného základního elektrolytu. Na začátku bylo nutné upravit proudění elektrolytu v cele tak, aby nedocházelo k zbytečným ztrátám analytu. Plynulé zavádění plynných produktů z katodového prostoru spolu s nezreagovaným roztokem elektrolytu do separátoru fází vyžaduje jistý přetlak v aparatuře. Tento přetlak v katodovém prostoru se však v tomto uspořádání bez membrány přenášel i do anodového prostoru a veškerý roztok v cele spolu s plynnými produkty z anodové reakce tak snáze unikal z generační cely odvodním kanálkem anodového prostoru. Tím prakticky všechen elektrolyt obsahující analyt unikal do odpadu. Pouhé zvýšení tlaku na výstupu z anodového prostoru (regulací výšky konce odvodní hadičky anodového prostoru) nestačilo. Při vyzdvižení konce odvodní hadičky z anodového prostoru nad generační celu docházelo ke vzniku přetlaku v anodovém prostoru a vytlačování elektrolytu až pod anodu a tím k přerušení elektrolyzy. Řešení poskytlo až zařazení peristaltické pumpy, která umožnila regulaci odtahové průtokové rychlosti. Ta byla zvolena tak, aby z anodového prostoru byly odsávány pouze plynné produkty a tím elektrolyt co nejvíce proudil kolem katody a dále pak do separátoru fází. Velikost odtahové rychlosti se pohybovala kolem hodnoty $1,6 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a mírně se lišila v závislosti na ostatních experimentálních parametrech.

Oproti původní konstrukci bylo ještě potřeba zvětšit prostor kolem platinové anody, protože docházelo k jevu, kdy vznikající plynné produkty byly zachycovány na stěně anodového prostoru v poměrně úzkém okolí anody a způsobovaly časté přerušování elektrolyzy pronikáním mezi oba konce elektrod.

Dále bylo nutné optimalizovat délku elektrody. Bylo zjištěno, že optimální délka elektrody by měla být taková, aby nezasahovala do prostoru mezi přívodem elektrolytu a anodovým prostorem. Elektrolyt částečně proudící i do anodového prostoru zadržuje a strhává vznikající bubliny plynných produktů z katody a znemožňuje tak průchod elektrického

proudu. Proto byla zvolena délka olověné katody taková, aby zasahovala těsně k okraji přívodu elektrolytu, nikoliv za něj.

Též byla věnována pozornost volbě elektrolytu. Při použití HCl nebyl pro roztok Se o koncentraci 60 ng.ml^{-1} pozorován prakticky žádný signál. Při koncentracích $10 \text{ }\mu\text{g.ml}^{-1}$ se signál pohyboval kolem 0,04 absorpčních jednotek a při ještě vyšší koncentraci, 1 mg.ml^{-1} byl signál kolem 0,06 a již docházelo k vyredukování kovového selenu na povrchu katody. Důvodem proč nepoužívat HCl je zřejmě plynný chlor vznikající na anodě a částečně pronikající do katodového prostoru a interferující se vznikajícím selenovodíkem. Dále ještě byla vyzkoušena H_3PO_4 . Největší signál byl pozorován při použití H_2SO_4 jako elektrolytu. Proto u všech dalších elektrolytických cel, kterými protéká pouze jeden elektrolyt, byla používána H_2SO_4 . Tabulka 4.3 uvádí porovnání signálu získaného pro 60 ng.ml^{-1} při použití různých elektrolytů o koncentraci 2 mol.dm^{-3} za stejných experimentálních podmínek.

Tabulka 4.3 Hodnota signálu 60 ng.ml^{-1} získaného při různých 2 mol.dm^{-3} elektrolytech

$$I = 0,3 \text{ A}, c_{el} = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, v_{el} = 2 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$$

Kyselina	Signál
HCl	0,002
H_2SO_4	0,032
H_3PO_4	0,003

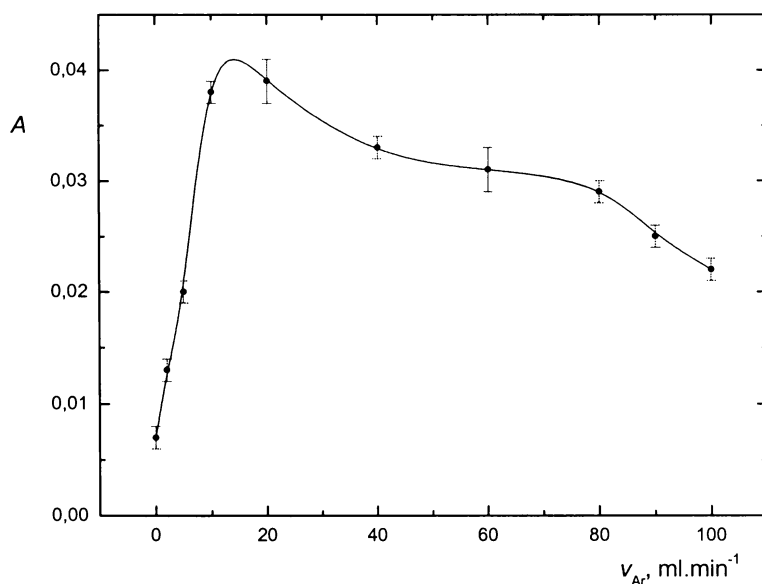
4.3.2 Optimalizace experimentálních parametrů

V následujícím textu jsou uvedeny optimalizace jednotlivých experimentálních parametrů, které, jak bylo zjištěno dříve, výrazným způsobem ovlivňují hodnotu získaného signálu. Optimalizace byly prováděny i u dalších cel zpravidla v tomto pořadí: průtoková rychlost nosného plynu, průtoková rychlost elektrolytu, generační proud, koncentrace elektrolytu (kyseliny).

4.3.2.1 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

Jako nosný inertní plyn byl při všech experimentech používán argon. Byla zkoušena možnost zavádění nosného plynu před generační celu tak, aby procházel katodovým prostorem této cely. Velmi malé prostory cely však způsobovaly nerovnoměrný průtok plynu

a přerušování elektrochemické reakce. Proto byl nosný plyn zaveden až za generační celou do prostoru před separátorem fází. Měření závislosti absorpce na průtokové rychlosti nosného plynu bylo prováděno za následujících podmínek: jako elektrolyt byla použita H_2SO_4 o koncentraci 2 mol.dm^{-3} a průtokové rychlosti 2 ml.min^{-1} , generační proud o hodnotě $0,3 \text{ A}$ (odpovídající vložené napětí $18,5 \text{ V}$), koncentrace roztoku Se byla 60 ng.ml^{-1} , odtahová rychlost z anodového prostoru $1,6 \text{ ml.min}^{-1}$. Naměřenou závislost uvádí obrázek 4.7.



Obr. 4.7 Závislost absorpce na průtokové rychlosti nosného plynu pro celou 2A

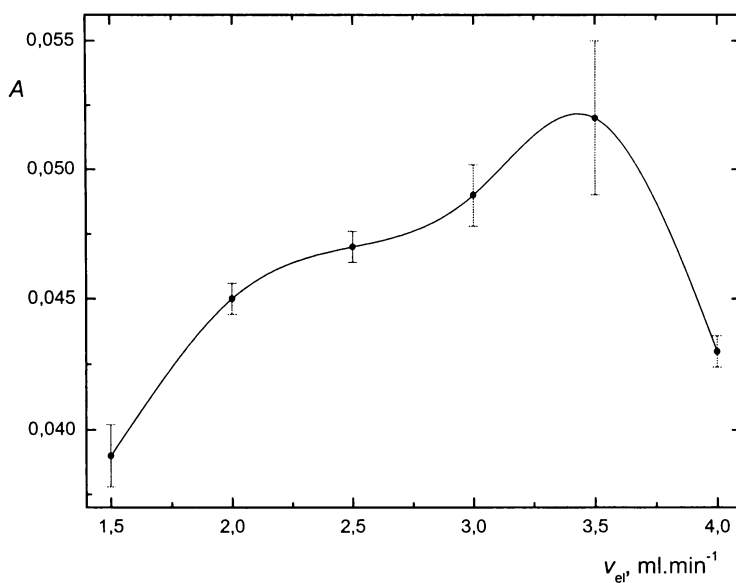
$$I = 0,3 \text{ A}, c_{el} = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, v_{el} = 2 \text{ ml.min}^{-1}, v_{od} = 1,6 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$$

Na obrázku je patrné maximum kolem hodnoty průtokové rychlosti $20,0 \text{ ml.min}^{-1}$. Při nulové hodnotě průtokové rychlosti nosného plynu je vznikající hydrid unášen do atomizátoru pouze proudem současně vznikajícího vodíku. V tomto případě je nárůst signálu velmi pomalý v důsledku pomalého transportu vzniklého hydridu do atomizátoru. Při rostoucí hodnotě průtokové rychlosti dochází k prudkému vzrůstu absorpčního signálu až k dosažení maxima kolem $20,0 \text{ ml.min}^{-1}$. To pravděpodobně souvisí s rychlejším a účinnějším transportem vznikajícího hydridu do atomizátoru a následnou atomizací. S dalším zvyšováním průtokové rychlosti nosného plynu dochází k pozvolnému poklesu absorpčního signálu. Tento pokles pravděpodobně souvisí s rostoucí konvekcí uvnitř křemenného atomizátoru a rychlejším odnášením volných atomů selenu z optické osy spektrometru. Též je pravděpodobné, že při vyšší průtokové rychlosti nosného plynu dochází k ochlazení vnitřní

stěny atomizátoru a poklesu účinnosti atomizace, popř. urychlení zpětné rekombinace volných atomů na stěnách atomizátoru.

4.3.2.2 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu

Z předchozího měření byla zvolena optimální průtoková rychlost nosného plynu $20,0 \text{ ml.min}^{-1}$. Pro měření závislosti absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu elektrolytickou celou byly zvoleny další parametry: generační proud $0,3 \text{ A}$, jako elektrolyt byla zvolena H_2SO_4 o koncentraci 2 mol.dm^{-3} a koncentrace Se byla zvolena shodně 60 ng.ml^{-1} , odtahová rychlost z anodového prostoru $1,6 \text{ ml.min}^{-1}$. Získanou závislost znázorňuje obrázek 4.8.



Obr. 4.8 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu pro celou 2A

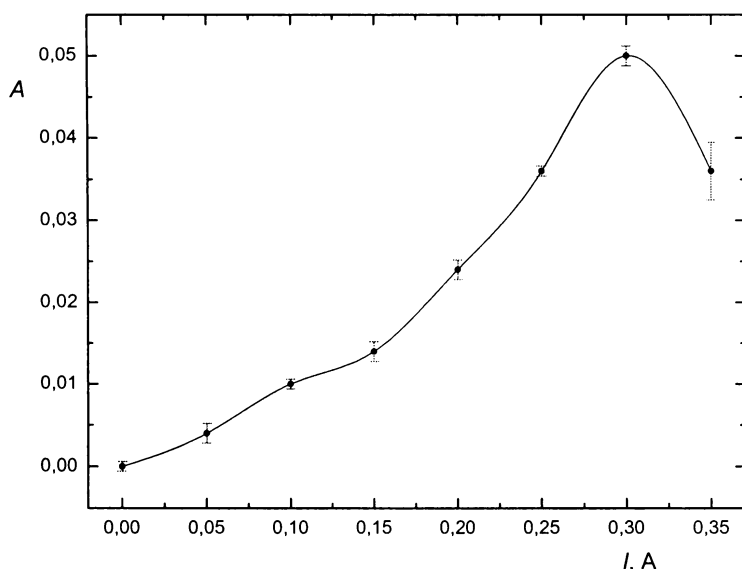
$$I = 0,3 \text{ A}, v_{Ar} = 20,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{el} = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, v_{od} = 1,6 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$$

Na obrázku 4.8 je patrný růst signálu s rostoucí hodnotou průtokové rychlosti elektrolytu generační celou. Tento růst lze odůvodnit rostoucím přísunem látkového množství dodávaného analytu se zvyšující se průtokovou rychlostí. Je však evidentní, že při zvyšující se průtokové rychlosti nedochází k ekvivalentnímu nárůstu signálu. Nižších hodnot průtokové rychlosti než $1,5 \text{ ml.min}^{-1}$ nelze u této cely použít, protože přísun elektrolytu do cely by byl menší, než jeho odtah anodovým prostorem. Po čase by tak došlo k poklesu hladiny elektrolytu v průtokové cele a k přerušení elektrolýzy. Na druhé straně při hodnotách průtoku elektrolytu kolem 4 ml.min^{-1} dochází opět k poklesu signálu. To je zřejmě způsobeno tím, že

dochází k poklesu účinnosti generování zmenšenou pravděpodobností konvekce analytu z hloubky roztoku k povrchu elektrody a tím následně depozice analytu na povrch elektrody.

4.3.2.3 Závislost absorbance na velikosti generačního proudu

Dalším studovaným experimentálním parametrem je závislost absorpčního signálu na velikosti generačního proudu. Pro tento experiment byly použity následující parametry: průtoková rychlost nosného plynu $20,0 \text{ ml.min}^{-1}$, jako elektrolyt byla použita H_2SO_4 o koncentraci 2 mol.dm^{-3} a průtokové rychlosti 2 ml.min^{-1} , koncentrace Se byla zvolena shodně 60 ng.ml^{-1} , odtahová rychlost z anodového prostoru $1,6 \text{ ml.min}^{-1}$. Změřenou závislost představuje obrázek 4.9.



Obr. 4.9 Závislost absorbance na velikosti generačního proudu pro cely 2A

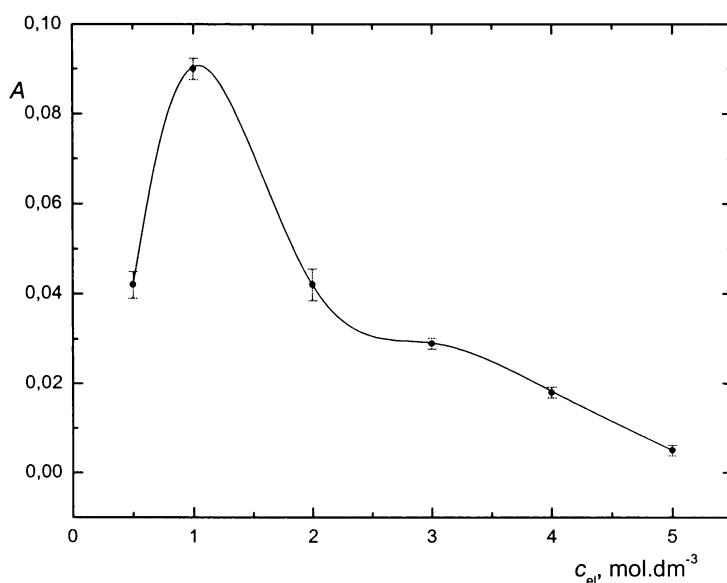
$$v_{Ar} = 20,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{el} = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, v_{el} = 2 \text{ ml.min}^{-1}, v_{od} = 1,6 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$$

Na tomto obrázku je patrný nejprve pozvolnější, pak strmější nárůst signálu. S rostoucím generačním proudem roste i účinnost generování. Při nízkých hodnotách generačního proudu dochází pouze k malému vzniku těkavého hydridu, při vyšších hodnotách je pak účinnost vyšší. U této generační cely je maximální dosažitelná hodnota generačního proudu pro nepřerušované kontinuální generování kolem $0,3 \text{ A}$. Při vyšších hodnotách docházelo u této cely k silnému zahřívání elektrolytu až k varu a tvorbě bublinek plynů v prostoru mezi generačními elektrodami. Tím samozřejmě docházelo k přerušení elektrolýzy.

Hodnota absorpčního signálu pro generační proud 0,35 A již ukazuje na důsledky přerušování elektrolýzy. Tato hodnota je tedy nižší než při hodnotě generačního proudu 0,3 A.

4.3.2.4 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu

Na základně výsledků uvedených v tabulce 4.3 byla zvolena jako elektrolyt H_2SO_4 a byl studován vliv koncentrace tohoto elektrolytu na získaný absorpční signál. Měření bylo provedeno za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu byla $20,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, jako elektrolyt byla použita H_2SO_4 o různé koncentraci a průtokové rychlosti $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, koncentrace Se byla zvolena $60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ a hodnota generačního proudu 0,3 A, odtahová rychlost z anodového prostoru byla $1,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Výsledkem je na obrázku 4.10.



Obr. 4.10 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu pro celou 2A

$$I = 0,3 \text{ A}, v_{Ar} = 20,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{el} = 2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{od} = 1,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{Se} = 60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$$

Na výše znázorněném grafu si můžeme povšimnout několika částí. S rostoucí koncentrací H_2SO_4 dochází k poklesu absorpčního signálu k téměř nulové hodnotě. Na druhé straně, s poklesem koncentrace elektrolytu dochází k výraznému zahřívání elektrolytu a tvorbě bublinek v prostoru mezi elektrodami. Při koncentraci $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-1}$ činila hodnota napětí potřebná k dosažení konstantní velikosti proudu 0,3 A téměř 30 V. Na obrázku 4.10 lze též určit optimální koncentraci H_2SO_4 $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-1}$.

4.4 Průtoková cela 2C

Průtoková cela 2C se od předchozí cely 2A liší hlavně menší délkou elektrodových prostor a také ostřejším úhlem, který svírají oba elektrodové prostory. Tato konstrukce, připomínající tvar písmena V, umožňuje přiblížit konce obou elektrod do malé vzdálenosti od sebe aniž by docházelo k přerušování elektrolýzy ulpíváním plynných produktů na stěnách kolem elektrod a v prostoru mezi nimi. Od této cely se očekává možnost použít větší generační proud než u cely 2A aniž by bylo nutné vkládat vysoké napětí, které by způsobovalo silné zahřívání elektrolytu.

4.4.1 Optimalizace experimentálních parametrů

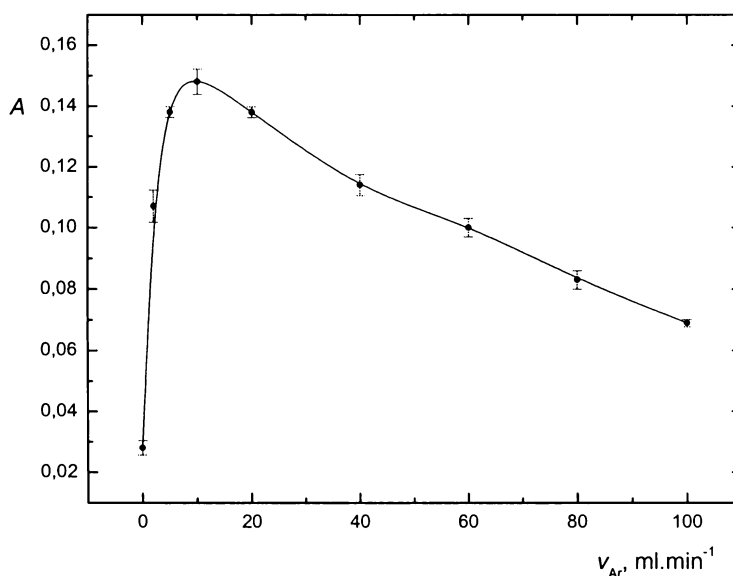
Před započítím optimalizace experimentálních parametrů bylo nutno zjistit maximální hodnotu generačního proudu, aby nedocházelo k přerušování elektrolýzy nadměrným vznikem plynných produktů a jejich nedostatečným odtahem z elektrodových prostorů. Tato hodnota činila 0,4 A. Odpovídající vkládané napětí mělo hodnotu kolem 13,7 V. Při vyšších hodnotách již nebylo možné dosáhnout kontinuálního generování těkavého hydridu z důvodu intenzivního vývinu plynu na elektrodách. Předpoklad o možnosti zvýšení hodnoty generačního proudu pro celu 2C se tedy vyplnil.

4.4.1.1 Závislost absorpance na průtokové rychlosti nosného plynu

Podobně jako u cely 2A i zde byl použit jako nosný plyn argon zaváděný mezi generační celu a separátor fází. Měření závislosti absorpance na průtokové rychlosti nosného plynu bylo prováděno za následujících podmínek: jako elektrolyt byla použita H_2SO_4 o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a průtokové rychlosti $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, generační proud o hodnotě 0,4 A (odpovídající vložené napětí 13,7 V), koncentrace roztoku Se byla $60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, odtahová rychlost z anodového prostoru $1,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Naměřenou závislost ukazuje obrázek 4.11.

Průběh závislosti absorpčního signálu na průtokové rychlosti nosného plynu má podobný charakter jako u cely 2A. Patrný rozdíl je v poloze maxima závislosti. Toto maximum již neleží v okolí hodnoty průtoku nosného plynu $20,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, ale v okolí hodnoty $10,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Tento posun může být způsoben celkovou konstrukcí cely, která umožňuje dosažení vyššího generačního proudu a tím většího vývinu vodíku, který se též podílí na konvekci těkavého hydridu do separátoru fází a následně do atomizátoru. Pro oblast hodnot od 0 do $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ vykazuje závislost velmi strmý vzestup. Protože je nosný plyn

zaváděn za generační celou, vstupuje do jemného proudu směsi plyných produktů elektrolýzy a elektrolytu. Již malá hodnota průtokové rychlosti způsobuje výrazné zvýšení absorpčního signálu. Též se významně uplatňuje vliv na rychlost nárůstu i poklesu signálu. Po dosažení maxima signál zvolna klesá z důvodů uvedených v kapitole 4.3.2.1.



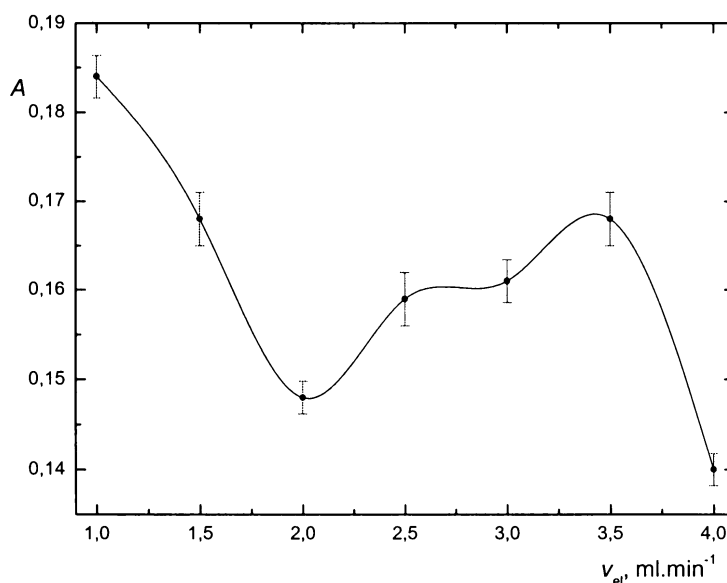
Obr. 4.11 Závislost absorpce na průtokové rychlosti nosného plynu pro celou 2C

$$I = 0,4 \text{ A}, c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_{el} = 2 \text{ ml.min}^{-1}, v_{od} = 1,6 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$$

4.4.1.2 Závislost absorpce na průtokové rychlosti elektrolytu

Pro měření závislosti absorpce na průtokové rychlosti elektrolytu generační celou byly zvoleny další experimentální parametry: průtoková rychlost nosného plynu 10,0 ml.min⁻¹ generační proud 0,4 A, elektrolyt H₂SO₄ o koncentraci 1 mol.dm⁻³ a koncentrace Se 60 ng.ml⁻¹, odtahová rychlost z anodového prostoru 1,6 ml.min⁻¹. Získanou závislost znázorňuje obrázek 4.12.

Na tomto obrázku je patrný pro stoupající hodnoty průtoku elektrolytu nejprve pokles, pak mírný nárůst a při hodnotě 4,0 ml.min již opět pokles signálu. Jedná se však z hlediska absorpčního signálu o nepříliš významné rozdíly. Maximální a minimální hodnotu absorpčního signálu dělí interval 0,04 absorpce. Největší signál je pozorován při nejnižší dosažitelné hodnotě. Při nižších rychlostech průtoku již nestačí elektrolyt být doplňován v generační cele a hladina elektrolytu klesá až do přerušení elektrolýzy. Doba nasátí roztoku je však zdlouhavá pro praktickou analýzu. Jako optimální hodnota byla zvolena průtoková rychlost elektrolytu 2,5 ml.min⁻¹.

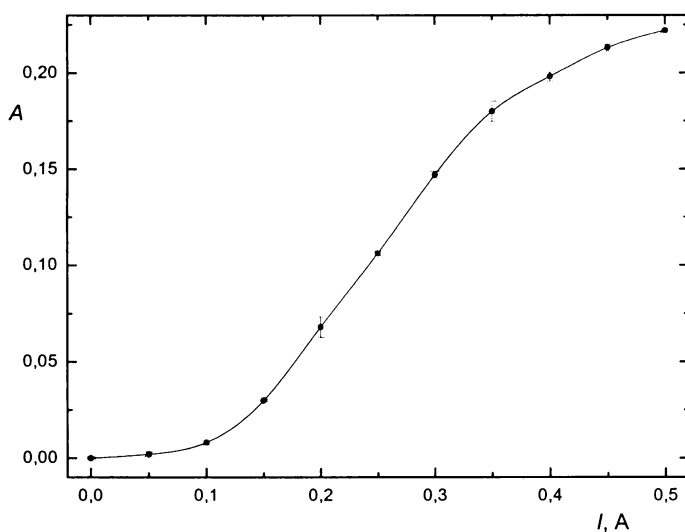


Obr. 4.12 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu pro celu 2C
 $I = 0,4 \text{ A}$, $v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $v_{od} = 1,6 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$

4.4.1.3 Závislost absorbance na velikosti generačního proudu

Jak již bylo uvedeno, pro celu 2C je maximální hodnota generačního proudu pro kontinuální analýzu 0,4 A. Při měření závislosti absorbance na velikosti generačního proudu byly použity následující parametry: průtoková rychlost nosného plynu 10,0 ml.min⁻¹, elektrolyt H₂SO₄ o koncentraci 1 mol.dm⁻³ a průtokové rychlosti 2,5 ml.min⁻¹, koncentrace Se 60 ng.ml⁻¹, odtahová rychlost z anodového prostoru 1,6 ml.min⁻¹. Změřenou závislost představuje obrázek 4.13.

Tento obrázek je typickou závislostí absorbance na velikosti generačního proudu. Při hodnotách proudu do 0,1 A dochází k málo intenzivnímu procesu elektrolýzy, vývin vodíku a následně těkavého hydridu je nevýrazný a signál není prakticky pozorovatelný. Při vyšších hodnotách generačního proudu (0,15 – 0,35 A) je nárůst výrazný a křivka je v této oblasti nejstrmější. V další části pak dochází k mírnému poklesu. Signál lze zaznamenávat i při vyšších hodnotách, než je optimálně zvolená hodnota 0,4 A. Elektrolyt se však již velmi zahřívá a dochází k pronikání vodní páry do spojovacího materiálu aparatury a do atomizátoru, což je nežádoucí, a též dochází k přerušování elektrolýzy varem elektrolytu.

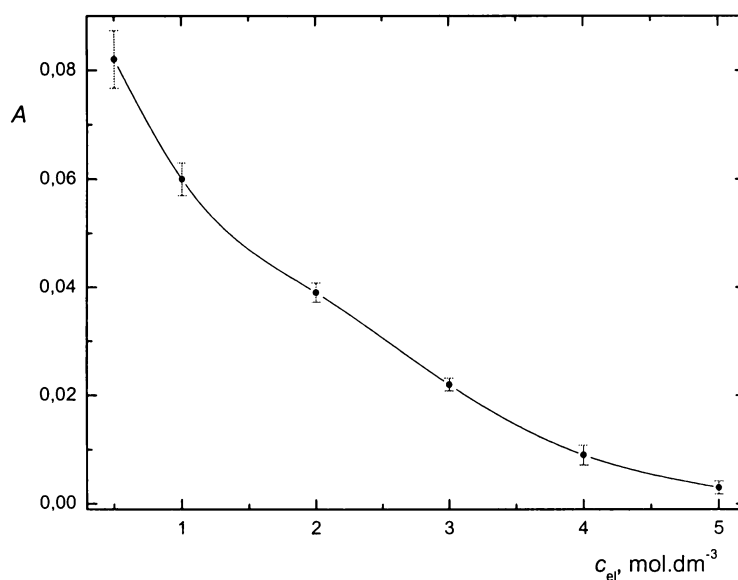


Obr. 4.13 Závislost absorbance na velikosti generačního proudu pro celu 2C

$v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{od} = 1,6 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$

4.4.1.4 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu

Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu je znázorněna na obrázku 4.14.



Obr. 4.14 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu pro celu 2C

$I = 0,3 \text{ A}$, $v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{od} = 1,6 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$

Při studiu vliv koncentrace H_2SO_4 na získaný absorpční signál bylo použito následujících parametrů: průtoková rychlost nosného plynu $10,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, elektrolyt H_2SO_4 o průtokové rychlosti $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, koncentrace Se $60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, hodnota generačního proudu $0,3 \text{ A}$ a odtahová rychlost z anodového prostoru $1,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Signál klesá v celém svém rozsahu pozorování. Na první pohled se jeví výhodné využít místo koncentrace $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ koncentraci poloviční. Použití $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ H_2SO_4 jako elektrolytu však vyžaduje pro kontinuální generování snížení generačního proudu na hodnotu $0,3 \text{ A}$. Při hodnotě $0,4 \text{ A}$ je vkládané napětí již tak vysoké, že dochází k varu elektrolytu. Tabulka 4.4 uvádí porovnání hodnot signálu získaných za různých podmínek. Z tabulky je patrné výhodnější využití koncentrovanější kyseliny za většího generačního proudu.

Tabulka 4.4 Porovnání absorpčního signálu při různých parametrech pro H_2SO_4

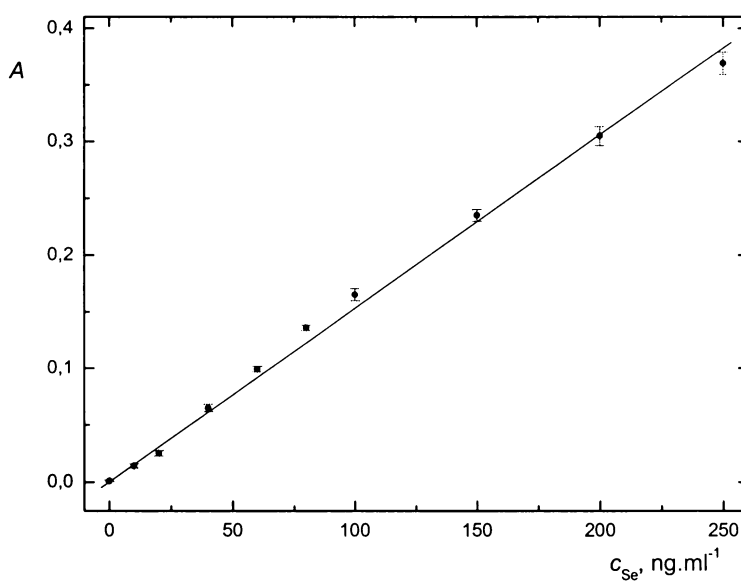
Koncentrace ($\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$)	Generační proud (A)	Absorpční signál (A.U.)
1	0,4	0,198
0,5	0,3	0,084

4.4.2 Kalibrační závislost

Z předchozích experimentů s celou 2C byly pro další měření zvoleny následující optimální parametry: průtoková rychlost nosného plynu $10,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, elektrolyt H_2SO_4 o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a průtokové rychlosti $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, generační proud $0,4 \text{ A}$, odtahová rychlost z anodového prostoru $1,6 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Jako separátor fází byl použit hydrostatický separátor fází bez nuceného odtahu. Pro kalibraci byly připraveny roztoky Se^{IV} o koncentracích 0 až $250 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ a 0 až $20 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$.

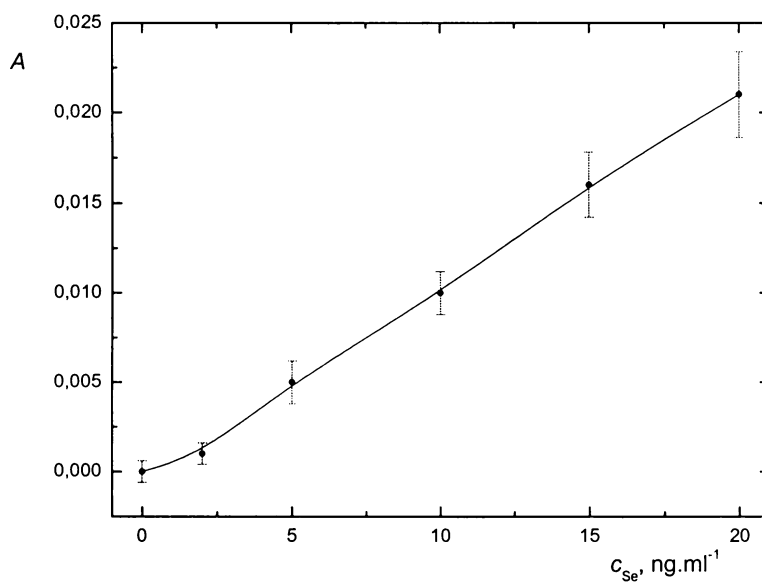
Za optimálních podmínek byla proměřena kalibrační závislost pro stanovení Se v rozmezí koncentrací 0 až $250 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$. Její průběh je znázorněn na obrázku 4.15. Zde je patrná lineární závislost v celém rozsahu měření, protože i při vysokých koncentracích Se bylo dosahováno poměrně nízkých absorbančních signálů.

Na obrázku 4.16 je výsledek měření kalibrační závislosti za stejných podmínek pro oblast nízkých hodnot, v rozmezí 0 až $20 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$.



Obr. 4.15 Kalibrační závislost pro stanovení Se pomocí cely 2C
pro koncentračním rozmezí 0 až 250 ng.ml⁻¹

$$I = 0,4 \text{ A}, v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, v_{od} = 1,6 \text{ ml.min}^{-1}$$



Obr. 4.16 Kalibrační závislost pro stanovení Se pomocí cely 2C
pro koncentračním rozmezí 0 až 20 ng.ml⁻¹

$$I = 0,4 \text{ A}, v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, v_{od} = 1,6 \text{ ml.min}^{-1}$$

Experimentálními body této kalibrační závislosti přísluší poměrně velké směrodatné odchylky. Je to proto, že se jedná o velmi malé absorpční signály v celém rozsahu kalibrace. Lineární část je zde od 2 do 20 ng.ml⁻¹. Z naměřených kalibračních závislostí stanovení Se a dalších měření byly určeny charakteristické parametry pro celu 2C. Tyto parametry jsou shrnuty v tabulce 4.5.

Tabulka 4.5 Základní parametry charakterizující celu 2C

Veličina	Hodnota
LOD (ng.ml ⁻¹)	2,23
LOQ (ng.ml ⁻¹)	7,44
Citlivost (ml.ng ⁻¹)	1,53.10 ⁻³
Opakovatelnost (%)	1,40
Korelační koeficient	0,9982
LDR (ng.ml ⁻¹)	7,44 – 100

Citlivost a korelační koeficient pro LDR (7,44-100 ng.ml⁻¹), opakovatelnost pro 100 ng.ml⁻¹.

U průtokové generační cely 2C byl při měření optimalizačních závislostí jednotlivých experimentálních parametrů i kalibračních závislostí pozorován velmi pozvolný pokles absorpčního signálu zpět na základní linii. Tento fakt vyplývá z konstrukčního provedení cely. Elektrolyt spolu s analytem proudí do generační cely pouze jedním vstupem. Zde se menší objem roztoku dostane mezi-elektrodovým prostorem do anodové části, kde je rozkládán na plynné produkty a ty jsou odváděny řízeným odtahem ven z cely. Zbytek elektrolytu proudí kolem katody a opouští celu spolu s plynnými produkty do separátoru fází. Při zavádění elektrolytu bez analytu po měření signálu dochází ještě částečně k pronikání zbytků analytu zpět do katodového prostoru a tím k pomalejšímu poklesu absorpčního signálu.

4.5 Průtoková cely 3A

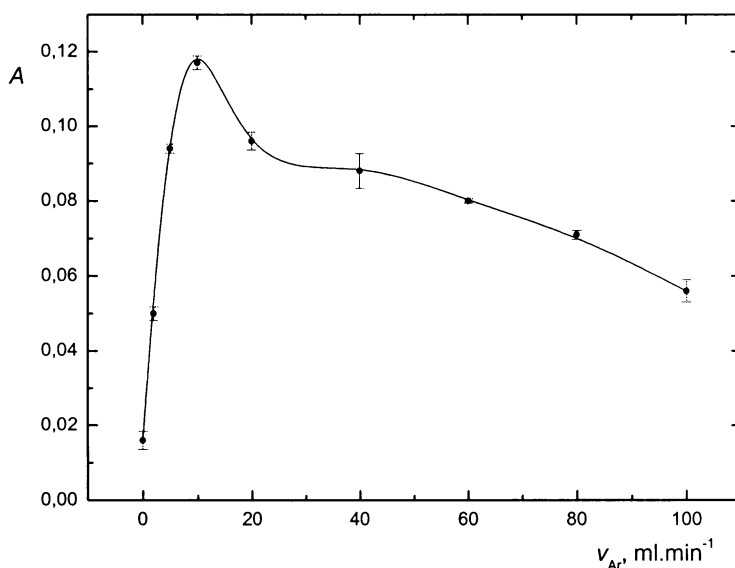
Od nově konstruované cely 3A se očekává snížení doby poklesu absorpčního signálu na základní linii (oproti elektrolytické cele 2C) zavedením druhého vstupu pro elektrolyt (tím dojde k rychlejšímu vymytí zbytků analytu z generační cely).

4.5.1 Optimalizace experimentálních parametrů

Po kompletním sestavení cely bylo patrné, že oba konce elektrod jsou od sebe vzdáleny ještě více, než tomu bylo u generační cely 2A. Jak se záhy ukázalo, stal se tento fakt hlavní nevýhodou generační cely 3A. Maximální přijatelná hodnota generačního proudu činila pouhých 0,25 A při odpovídajícím vloženém napětí 27,8 V. Při této hodnotě docházelo při analýze již k silnému zahřívání elektrolytu; nikoliv však k varu. Cely musela být mírně nakloněna, aby katodový prostor byl výše než anodový a bublinky tvořící se ve spodní vodorovné části mohly unikat do katodového prostoru. S takto připravenou celou byly provedeny následující obvyklé optimalizační experimenty. Proměřovat vliv velikosti generačního proudu na dosažený signál nemělo smysl při tak nízké maximálně vložené hodnotě.

4.5.1.1 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

V tomto experimentu byl jako nosný plyn použit argon zaváděný mezi generační celu a separátor fází. Měření závislosti absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu bylo prováděno za následujících podmínek: elektrolyt H_2SO_4 o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a průtokové rychlosti $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ pro každý z obou vstupů, generační proud 0,25 A (odpovídající vložené napětí 27,5 V), koncentrace roztoku Se $60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, odtahová rychlost z anodového prostoru $2,55 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Naměřenou závislost ukazuje obrázek 4.17.



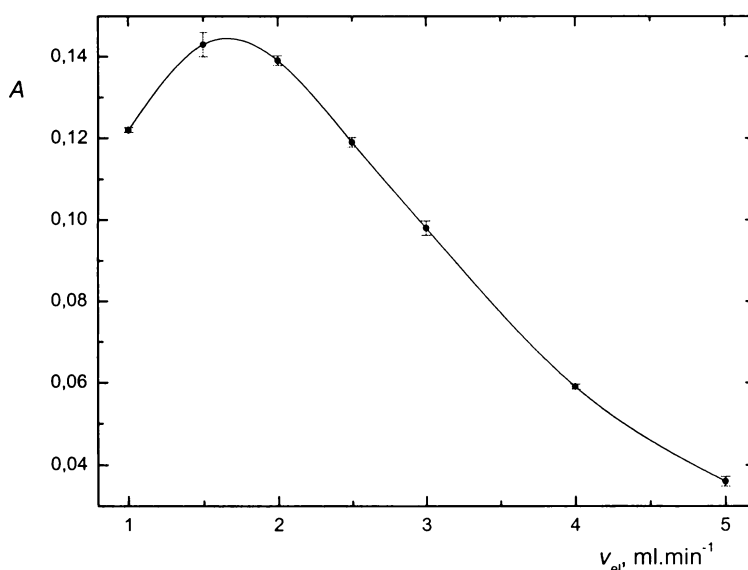
Obr. 4.17 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu pro celu 3A
 $I = 0,4 \text{ A}$, $c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $v_{el} = 2 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{od} = 2,55 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$

Průběh závislosti absorpčního signálu na průtokové rychlosti nosného plynu má podobný charakter jako u předchozích cel. Optimální hodnota průtokové rychlosti byla zvolena $10,0 \text{ ml.min}^{-1}$.

4.5.1.2 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu

Při měření závislosti absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu generační celou byl průtok měněn v obou přívodních kanálcích. Průtok kanálky byl tedy vždy stejný. Přívodním kanálkem do anodového prostoru byl zaváděn pouze samotný elektrolyt (bez analytu), do přívodního kanálku pro katodový prostor byl střídavě zaváděn elektrolyt bez analytu a s analytem. Přítomnost druhého přívodního kanálku (u anodového prostoru) splnila očekávání rychlého vymývání zbytků analytu z anodového prostoru a hlavně došlo k omezení konvekce analytu do anodového prostoru.

Optimalizace byla provedena za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu $10,0 \text{ ml.min}^{-1}$, generační proud $0,25 \text{ A}$, elektrolyt H_2SO_4 o koncentraci 1 mol.dm^{-3} a koncentrace Se 60 ng.ml^{-1} , odtahová rychlost z anodového prostoru činila $2,55 \text{ ml.min}^{-1}$. Získanou závislost znázorňuje obrázek 4.18.



Obr. 4.18 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu celou 3A

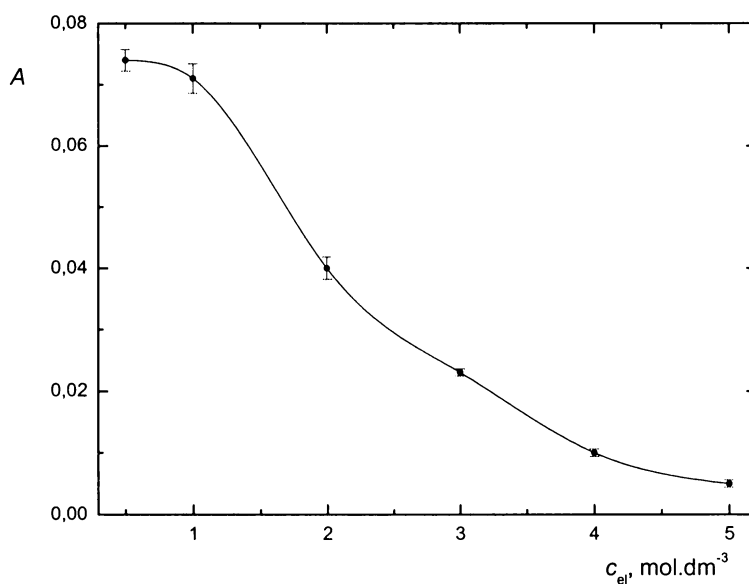
$$I = 0,25 \text{ A}, v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_{od} = 2,55 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$$

Jako optimální hodnota průtokové rychlosti elektrolytu generační celou 3A byla zvolena 2 ml.min⁻¹ místo 1,5 ml.min⁻¹. Důvodem bylo výsledně rychlejší vymytí analytu z generační cely a zkrácení doby jednoho cyklu měření na úkor nepatrného poklesu absorpčního signálu.

4.5.1.3 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu

Závislost dosažené absorbance na koncentraci elektrolytu je znázorněna na obrázku 4.18. Měření probíhalo za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu byla 10,0 ml.min⁻¹, jako elektrolyt byla použita H₂SO₄ o různé koncentraci a průtokové rychlosti 2,0 ml.min⁻¹, koncentrace Se byla zvolena 60 ng.ml⁻¹ a hodnota generačního proudu 0,25 A, odtahová rychlost z anodového prostoru byla 1,83 ml.min⁻¹.

Optimalizační závislost opět klesá v celém svém rozsahu. Při tomto měření nebylo možné; stejně jako u cely 2C; dosáhnout hodnoty proudu 0,25 A v celém rozsahu. Proto byla pro objektivnost všechna měření prováděna při hodnotě proudu 0,13 A. I když se jedná o velmi nízkou hodnotu generačního proudu, bylo možné naměřit optimalizační závislost absorpčního signálu na koncentraci kyseliny.



Obr. 4.19 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu pro celu 3A

$$I = 0,13 \text{ A}, v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}, v_{el} = 2,0 \text{ ml.min}^{-1}, v_{od} = 1,83 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$$

Tabulka 4.6 uvádí, podobně jako u cely 2C, porovnání hodnot signálu získaných za různý podmínek. Opět se potvrzuje skutečnost, že je výhodnější využít koncentrovanější kyseliny a většího generačního proudu.

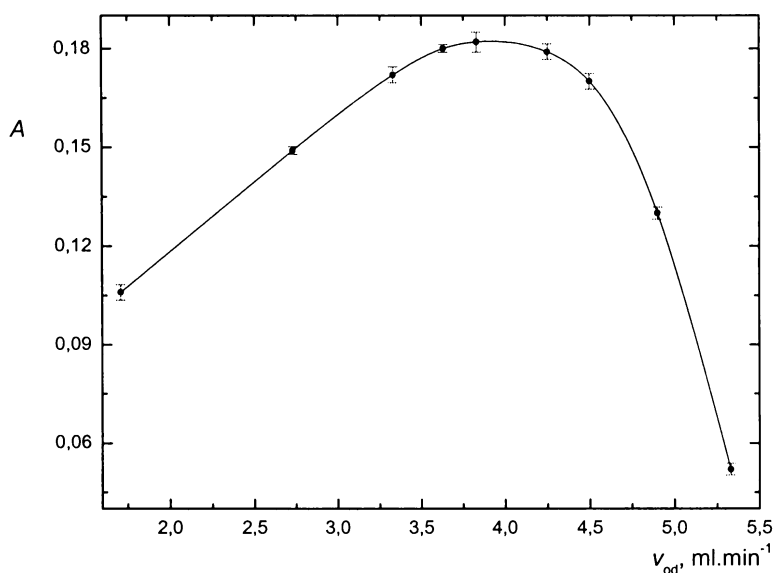
Tabulka 4.6 Porovnání absorpčního signálu při různých parametrech pro H₂SO₄

Koncentrace (mol.dm ⁻³)	Generační proud (A)	Absorpční signál (A.U.)
1	0,24	0,140
0,5	0,13	0,072

4.5.1.4 Závislost absorbance na odtahové průtokové rychlosti

V posledním z optimalizačních experimentů byl studován vliv odtahové průtokové rychlosti směsi plyných a kapalných látek z anodového prostoru. Byla zjištěna výrazná závislost absorpčního signálu na velikosti odtahové rychlosti. Z praktického hlediska existuje určitá minimální hodnota průtokové rychlosti. Při nižší rychlosti již dochází k hromadění plyných produktů v horní části anodového prostoru u odvodního kanálku. Vzniká zde

přetlak, který vytlačuje elektrolyt z anodového prostoru, jeho hladina klesá až anoda přestane být ponořená do elektrolytu a dojde k přerušení elektrolýzy. Na druhé straně existuje též jistá maximální hodnota odtahové rychlosti, nad níž pak dochází k podobnému efektu v katodovém prostoru. V tomto případě je kromě plynných produktů odsáván anodovým prostorem i ve značné míře elektrolyt z katodového prostoru. Mezi těmito limitními hodnotami byla proměřena závislost absorpčního signálu na průtokové rychlosti odsávání, která prochází výrazným maximem. Tato závislost byla měřena za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu $10,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, elektrolyt H_2SO_4 o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, koncentrace Se $60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ a hodnota generačního proudu $0,25 \text{ A}$, a její průběh je uveden na obrázku 4.20.

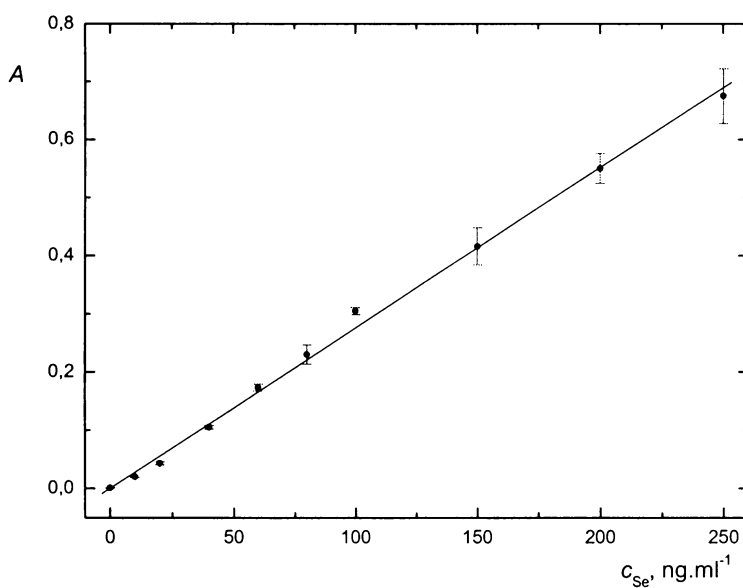


Obr. 4.20 Závislost absorbance na odtahové průtokové rychlosti pro celu 3A
 $I = 0,25 \text{ A}$, $v_{Ar} = 10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{el} = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_{el} = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_{Se} = 60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$

4.5.2 Kalibrační závislost

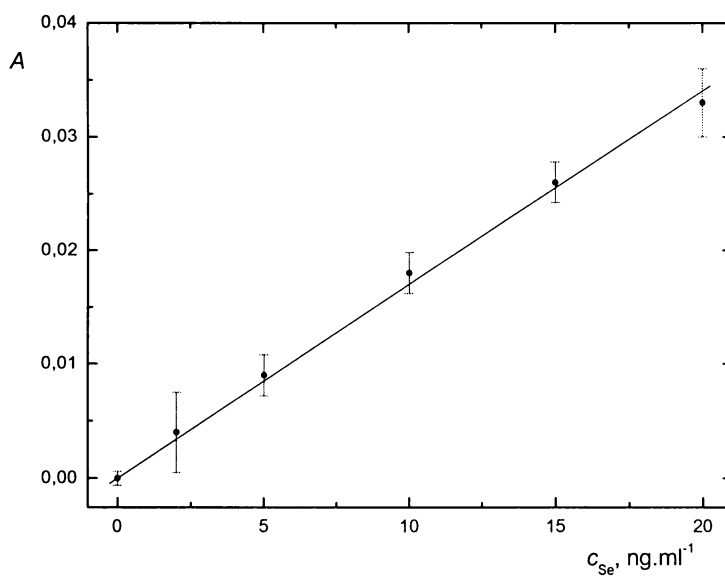
Optimální parametry pro kalibrační měření jsou: průtoková rychlost nosného plynu $10 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, elektrolyt H_2SO_4 o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a průtokové rychlosti $2 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, generační proud $0,25 \text{ A}$, odtahová rychlost z anodového prostoru $3,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Jako separátor fází byl použit hydrostatický separátor fází bez nuceného odtahu. Pro kalibraci byly připraveny roztoky Se^{IV} o koncentracích 0 až $250 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ a 0 až $20 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$.

Průběh kalibrační závislosti pro stanovení Se proměřené za výše uvedených podmínek pro koncentrační rozsah 0 až $250 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ uvádí obrázek 4.21.



Obr. 4.21 Kalibrační závislost pro stanovení Se pomocí cely 3A
pro koncentračním rozmezí 0 až 250 ng.ml⁻¹

$I = 0,25 \text{ A}$, $v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{el} = 2,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $v_{od} = 3,5 \text{ ml.min}^{-1}$



Obr. 4.22 Kalibrační závislost pro stanovení Se pomocí cely 3A
pro koncentračním rozmezí 0 až 20 ng.ml⁻¹

$I = 0,25 \text{ A}$, $v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $v_{el} = 2,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{od} = 3,5 \text{ ml.min}^{-1}$

Kalibrační závislost je opět vzhledem k hodnotám absorbančního signálu pro jednotlivé koncentrace lineární v celé rozsahu měření.

Na obrázku 4.22 je pak zachycena kalibrační závislost pro oblast nízkých koncentrací, Kalibrační závislost pro nízké koncentrace byla měřena za stejných podmínek jako závislost pro vyšší koncentrace.

Z naměřených kalibračních závislostí stanovení Se a dalších měření byly určeny charakteristické parametry pro celu 3A. Tyto parametry jsou shrnuty v tabulce 4.7.

Tabulka 4.7 Základní parametry charakterizující celu 3A

Veličina	Hodnota
LOD ($\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$)	1,50
LOQ ($\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$)	5,20
Citlivost ($\text{ml}\cdot\text{ng}^{-1}$)	$2,76\cdot 10^{-3}$
Opakovatelnost (%)	1,78
Korelační koeficient	0,9985
LDR ($\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$)	5,20 – 100

Citlivost a korelační koeficient pro LDR (5,20-100 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$), opakovatelnost pro 100 $\text{ng}\cdot\text{ml}^{-1}$.

4.6 Průtoková cela 3B

Průtoková generační cela 3B má podobnou konstrukci jako cela 3A. Na rozdíl od ní však umožňuje přiblížit obě elektrody blíže k sobě a tím dosáhnout většího generačního proudu. Maximální použitelná hodnota generačního proudu činila u této cely 0,5A při vloženém napětí 21,8 V.

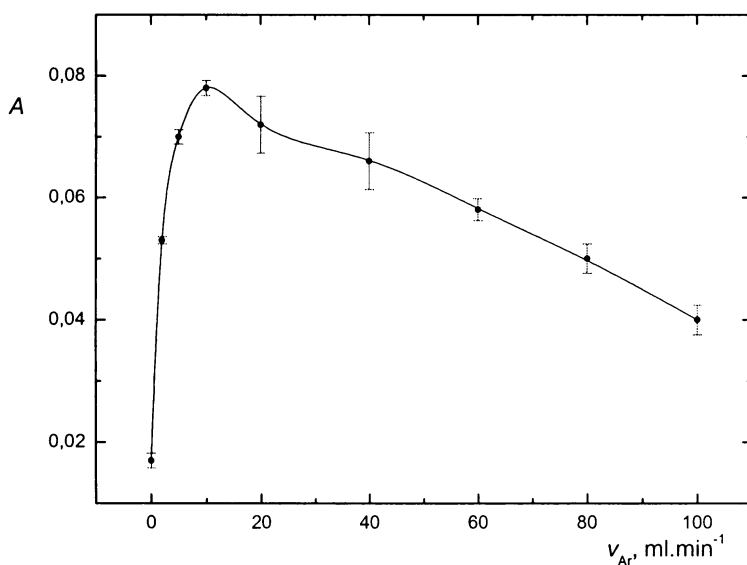
4.6.1 Optimalizace experimentálních parametrů

Optimalizace průtokové generační cely 3B byla prováděna stejným způsobem jako u průtokové cely 3A. Pro přívod elektrolytů byly opět využity oba přívodní kanálky. Elektrolyty těmito kanálky protékaly vždy shodnou průtokovou rychlostí.

4.6.1.1 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

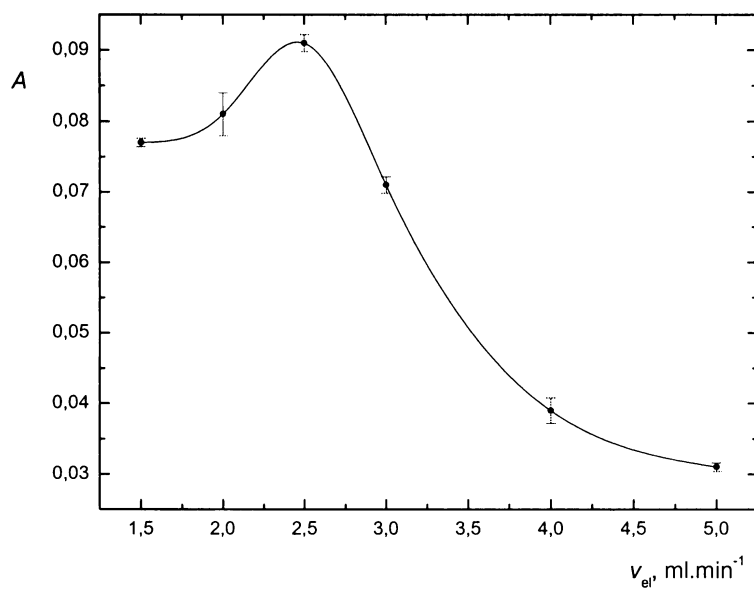
V tomto experimentu byl jako nosný plyn opět použit argon zaváděný za generační celu a před separátor fází. Měření závislosti absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu bylo prováděno za následujících podmínek: elektrolyt H_2SO_4 o koncentraci 1 mol.dm^{-3} a průtokové rychlosti $2,5 \text{ ml.min}^{-1}$ pro každý z obou vstupů, generační proud 0,5 A (odpovídající vložené napětí 21,5 V), koncentrace roztoku Se 60 ng.ml^{-1} , odtahová rychlost z anodového prostoru $3,83 \text{ ml.min}^{-1}$. Naměřenou závislost ukazuje obrázek 4.23.

Průběh závislosti absorpčního signálu na průtokové rychlosti nosného plynu má opět podobný charakter jako u předchozích cel. Je to pravděpodobně dáno tím, že všechny cely přispívají k celkové velikosti průtoku plyných látek atomizátorem přibližně stejným podílem a tudíž typ generační cely výrazným způsobem neovlivňuje závislost absorpčního signálu na průtokové rychlosti nosného plynu. Při nízkých průtocích nosného plynu je dlouhá doba dosažení ustáleného stavu. Naopak při průtocích nad 60 ml.min^{-1} byl pozorován rychlý nárůst i sestup signálu.



Obr. 4.23 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu pro celu 3B
 $I = 0,5 A$, $c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$, $v_{od} = 3,83 \text{ ml.min}^{-1}$

4.6.1.2 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu



Obr. 4.24 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu celou 3B
 $I = 0,5 A$, $v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $v_{od} = 3,83 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$

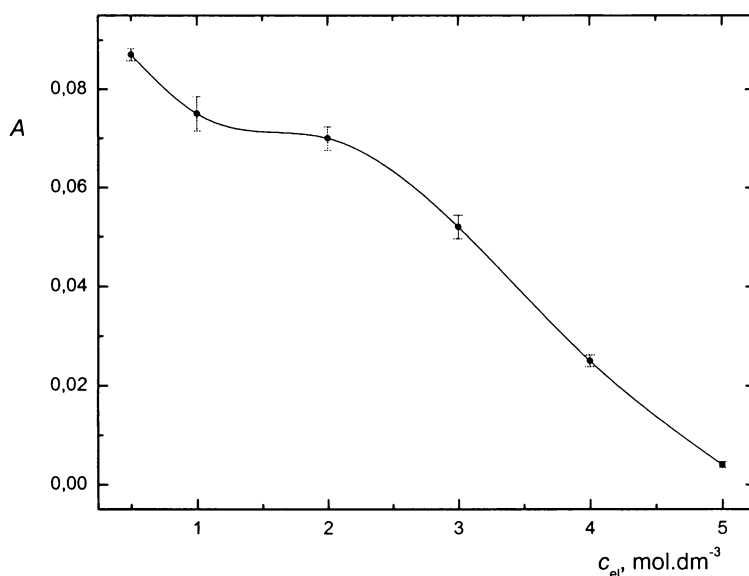
Optimalizace byla provedena za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu $10,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, generační proud $0,5 \text{ A}$, elektrolyt H_2SO_4 o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a koncentrace Se $60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, odtahová rychlost z anodového prostoru činila $3,83 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Získanou závislost znázorňuje obrázek 4.24.

Jako optimální hodnota průtokové rychlosti elektrolytu generační celou 3B byla zvolena jednoznačně průtoková rychlost $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

4.6.1.3 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu

Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu je znázorněna na obrázku 4.25. Měření probíhalo za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu $10,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, elektrolyt H_2SO_4 o průtokové rychlosti $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, koncentrace Se $60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ a hodnota generačního proudu $0,3 \text{ A}$, odtahová rychlost z anodového prostoru $3,83 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Optimalizační závislost má podobný charakter jako u předcházejících cel. Závislost klesá v celém svém rozsahu. Pro měření bylo nutné snížit hodnotu generačního proudu na $0,3 \text{ A}$ aby bylo možné zjistit absorbanci pro koncentraci elektrolytu $0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$. Měření pro ostatní koncentrace elektrolytu byly prováděny při stejné hodnotě generačního proudu.

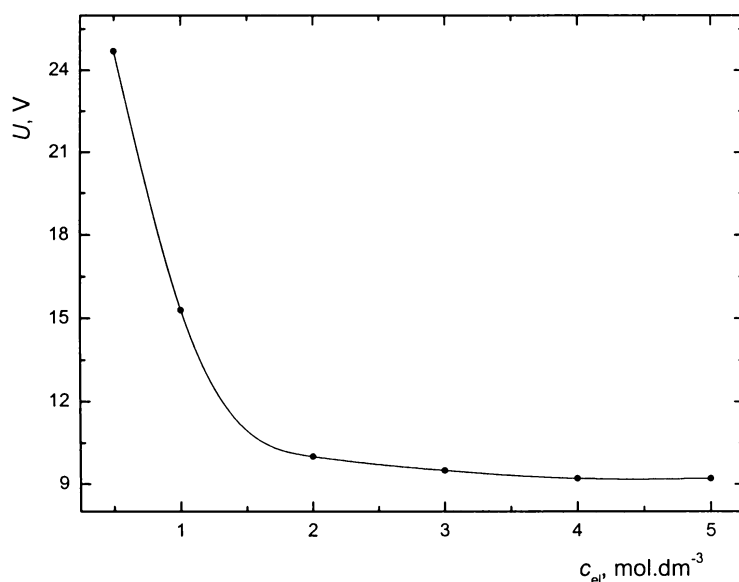


Obr. 4.25 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu pro celu 3B

$$I = 0,3 \text{ A}, v_{Ar} = 10,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{el} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{od} = 3,83 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{Se} = 60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$$

Vložené napětí, které je potřebné k udržování konstantního generačního proudu, je závislé na celkovém odporu elektrochemické cely. Ten pak souvisí s koncentrací a

pohyblivostí přítomných iontů v prostoru mezi generačními elektrodami, se vzdáleností obou elektrod a také s permitivitou prostředí. Na obrázku 4.26 je znázorněna závislost vkládaného napětí na koncentraci elektrolytu v generační cele.



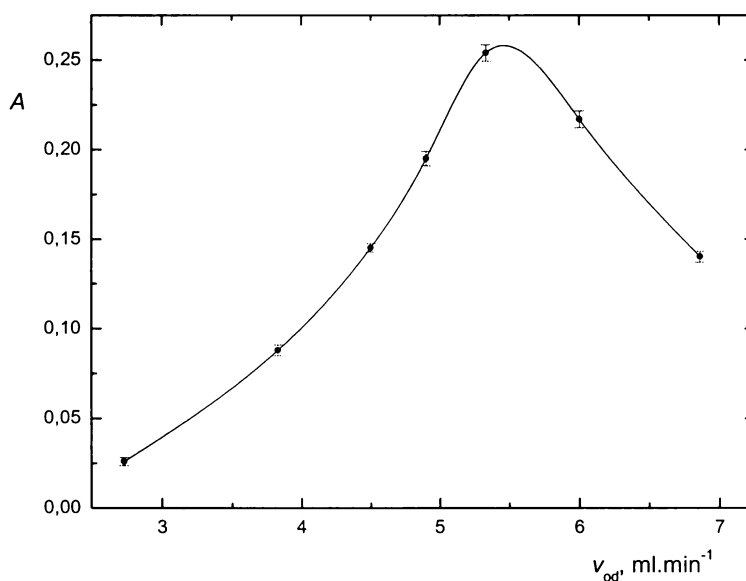
Obr. 4.26 Závislost vloženého napětí na koncentraci elektrolytu pro celu 3B

$$I = 0,3 \text{ A}, v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}, v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, v_{od} = 3,83 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$$

Vložené napětí je při koncentracích nad 2 mol.dm⁻³ již téměř konstantní a nezávislé na koncentraci elektrolytu. Při snižování koncentrace pod tuto hodnotu je patrný velmi rychlý vzrůst vloženého napětí na elektrodách v generační cele. Při koncentracích kolem 0,5 mol.dm⁻³ dochází již k výraznému zahřívání elektrolytu.

4.6.1.4 Závislost absorbance na odtahové průtokové rychlosti

Při studiu vlivu odtahové průtokové rychlosti na hodnotu výsledného absorpčního signálu byla zjištěna podobná závislost zahrnující výrazné maximum jako pro celu 3A. Experiment byl proveden za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu 10,0 ml.min⁻¹, elektrolyt H₂SO₄ o koncentraci 1 mol.dm⁻³ a průtokové rychlosti 2,5 ml.min⁻¹, koncentrace Se 60 ng.ml⁻¹ a hodnota generačního proudu 0,5 A. Průběh této závislosti je na obrázku 4.27.



Obr. 4.27 Závislost absorbance na odtahové průtokové rychlosti pro celu 3B

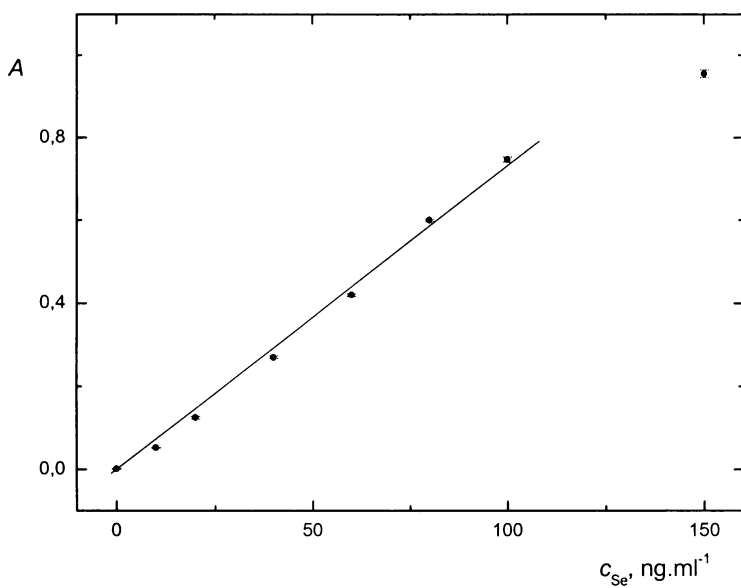
$$I = 0,5 \text{ A}, v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$$

Z proměřené závislosti je patrné, že předchozí optimalizační parametry byly proměřovány mimo optimální hodnotu odtahové rychlosti. Pro další měření byla zvolena optimální odtahová rychlost $5,33 \text{ ml.min}^{-1}$; tím bylo dosaženo výrazně vyšších absorpčních signálů.

4.6.2 Kalibrační závislost

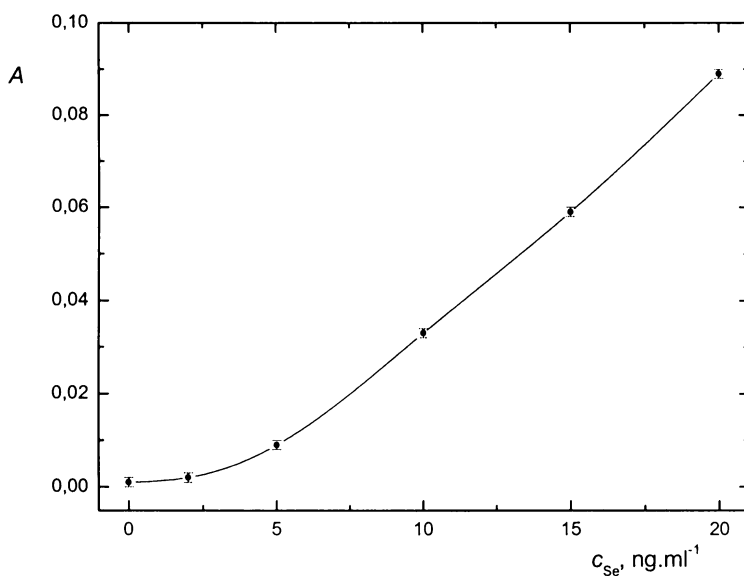
Optimální parametry pro kalibrační měření jsou: průtoková rychlost nosného plynu $10,0 \text{ ml.min}^{-1}$, elektrolyt H_2SO_4 o koncentraci 1 mol.dm^{-3} a průtokové rychlosti $2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, generační proud $0,5 \text{ A}$, odtahová rychlost z anodového prostoru $5,33 \text{ ml.min}^{-1}$. Jako separátor fází byl použit hydrostatický separátor fází bez nuceného odtahu. Pro kalibraci byly připraveny roztoky Se^{IV} o koncentracích 0 až 250 ng.ml^{-1} a 0 až 20 ng.ml^{-1} .

Průběh kalibrační závislosti pro stanovení Se proměřené za výše uvedených podmínek pro koncentrační rozsah 0 až 250 ng.ml^{-1} uvádí obrázek 4.28, pro koncentrační rozsah 0 až 20 ng.ml^{-1} obrázek 4.29.



Obr. 4.28 Kalibrační závislost pro stanovení Se pomocí cely 3B
pro koncentračním rozmezí 0 až 150 ng.ml⁻¹

$I = 0,5 \text{ A}$, $v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{od} = 5,33 \text{ ml.min}^{-1}$



Obr. 4.29 Kalibrační závislost pro stanovení Se pomocí cely 3B
pro koncentračním rozmezí 0 až 20 ng.ml⁻¹

$I = 0,25 \text{ A}$, $v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $v_{el} = 2,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{od} = 3,5 \text{ ml.min}^{-1}$

Z naměřených kalibračních závislostí stanovení Se a dalších měření byly určeny charakteristické parametry pro celu 3B. Tyto parametry jsou shrnuty v tabulce 4.8.

Tabulka 4.8 Základní parametry charakterizující celu 3B

Veličina	Hodnota
LOD (ng.ml ⁻¹)	0,32
LOQ (ng.ml ⁻¹)	1,06
Citlivost (ml.ng ⁻¹)	7,32.10 ⁻³
Opakovatelnost (%)	0,56
Korelační koeficient	0,9988
LDR (ng.ml ⁻¹)	1,06 – 100

Citlivost a korelační koeficient pro LDR (1,06-100 ng.ml⁻¹), opakovatelnost pro 100 ng.ml⁻¹.

4.7 Průtoková cela 3C

Průtoková cela 3C je výsledkem kombinace předchozích cel typů 2C a 3B. Tato cela má elektrodové prostory opět ve tvaru písmena V. Není zde však pouze jeden přívod pro elektrolyt, ale dva; do každého elektrodového prostoru jeden. Další přednostní cely 3C je její skutečná miniaturizace – jak ve vnitřním objemu, tak i v délce elektrod. Při experimentech s předchozími celami bylo zjištěno, že k elektrodové reakci dochází prakticky pouze na krajích elektrod – v místech, kde jsou elektrody nejvíce přiblíženy k sobě. Proto u této cely byly použity elektrody s délkou odpovídající čtvrtině původní délky elektrod. To, že obě elektrody jsou v tomto uspořádání velmi blízko vedle sebe, umožnilo dosáhnout generačního proudu až 0,7 A při vloženém napětí 10,5 V.

4.7.1 Optimalizace experimentálních parametrů

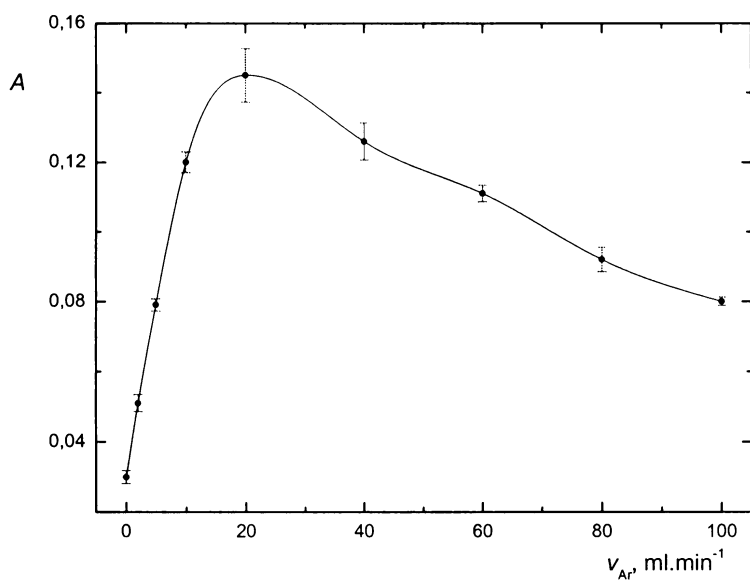
Nejprve byly opět provedeny optimalizační experimenty s touto celou 3C. Proměřené optimalizační závislosti vesměs vykazovaly stejné trendy jako u předchozích cel. Vzhledem k miniaturnímu objemu cely bylo však problematičtější nalézt optimální odtahovou průtokovou rychlost.

Z konstrukčního hlediska při daných rozměrech elektrod je tento typ generační cely téměř limitně miniaturizovaný. Při výrobě generačních cel s ještě menším vnitřním objemem by bylo třeba využít jiné technologie výroby.

4.7.1.1 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

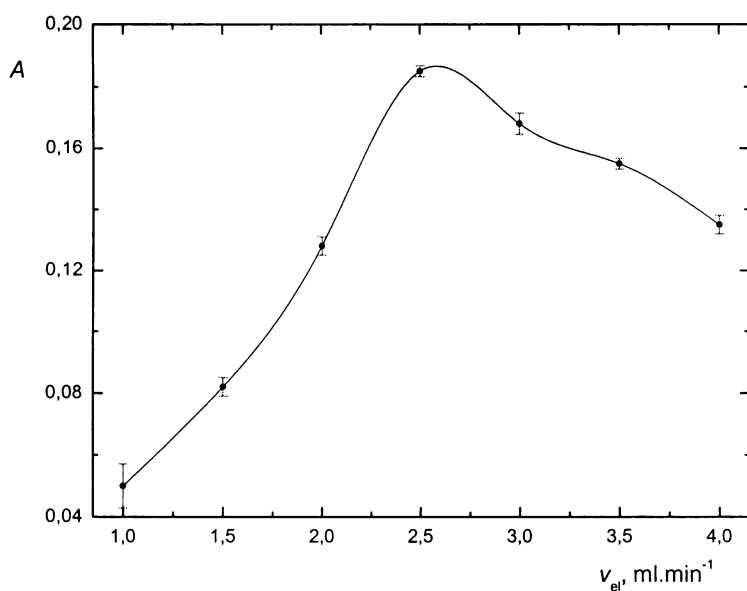
Experiment byl proveden za následujících podmínek: elektrolyt H_2SO_4 o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a průtokové rychlosti $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ pro každý z obou vstupů, generační proud o hodnotě 0,7 A (odpovídající vložené napětí 10,5 V), koncentrace roztoku Se $60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, odtahová rychlost z anodového prostoru $6,86 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Naměřenou závislost ukazuje obrázek 4.30.

U této cely na rozdíl od předchozích dochází k posunu maxima absorpčního signálu do oblasti průtokových rychlostí kolem $20 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.



Obr. 4.30 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu pro celu 3C
 $I = 0,7 A$, $c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, $v_{od} = 6,86 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$

4.7.1.2 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu



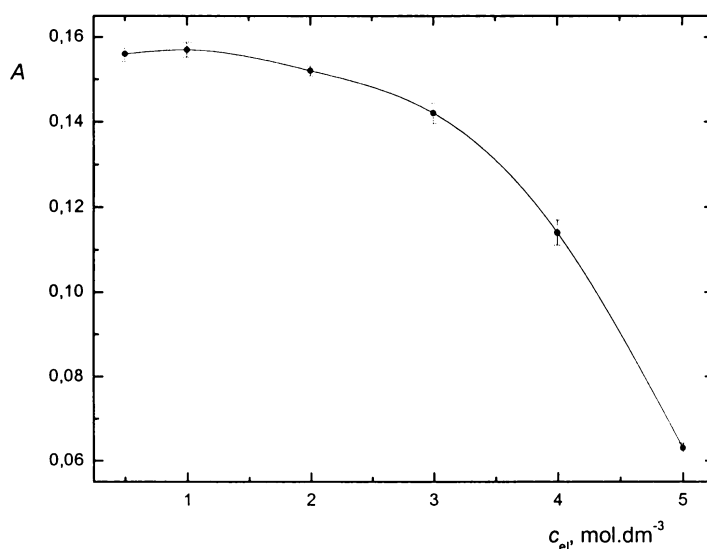
Obr. 4.31 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu celou 3C
 $I = 0,7 A$, $v_{Ar} = 20,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $v_{od} = 3,83 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$

Optimalizace byla provedena za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu $20,0 \text{ ml.min}^{-1}$, generační proud $0,7 \text{ A}$, elektrolyt H_2SO_4 o koncentraci 1 mol.dm^{-3} , koncentrace Se 60 ng.ml^{-1} , odtahová rychlost z anodového prostoru činila $6,86 \text{ ml.min}^{-1}$. Získanou závislost znázorňuje obrázek 4.31.

Jako optimální hodnota průtokové rychlosti elektrolytu generační celou 3C byla zvolena $2,5 \text{ ml.min}^{-1}$. K této hodnotě pak byla zjišťována optimální odtahová rychlost z anodového prostoru.

4.7.1.3 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu

Při měření této závislosti nebylo nutné (na rozdíl od předchozích generačních cel) snižovat hodnotu generačního proudu. Průběh křivky je odlišný od předchozích závislostí (ostatních generačních cel). Závislost má též sestupný charakter; s rostoucí hodnotou koncentrace elektrolytu dochází nejprve k pozvolnému, pak k strmějšímu poklesu absorpčního signálu. Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu je znázorněna na obrázku 4.32. Měření probíhalo za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu $20,0 \text{ ml.min}^{-1}$, elektrolyt H_2SO_4 o průtokové rychlosti $2,5 \text{ ml.min}^{-1}$, koncentrace Se 60 ng.ml^{-1} , generační proud $0,7 \text{ A}$, odtahová rychlost z anodového prostoru $6,86 \text{ ml.min}^{-1}$.

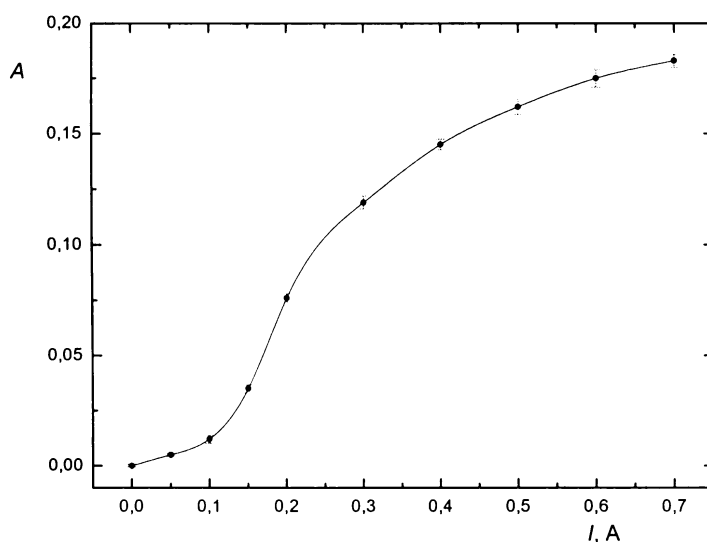


Obr. 4.32 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu pro celou 3C

$$I = 0,3 \text{ A}, v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}, v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, v_{od} = 3,83 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$$

4.7.1.4 Závislost absorpance na velikosti generačního proudu

Tento experiment byl proveden za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu $20,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, elektrolyt H_2SO_4 o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a průtokové rychlosti $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, koncentrace Se $60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, odtahová rychlost z anodového prostoru $6,86 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Změřenou závislost představuje obrázek 4.33.



Obr. 4.33 Závislost absorpance na generačním proudu pro celu 3C

$$v_{Ar} = 20,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{el} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{el} = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, c_{Se} = 60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}, v_{od} = 6,86 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$$

Tento obrázek je typickou závislostí absorpance na velikosti generačního proudu, podobně, jako bylo naměřeno pro celu 2C. Při hodnotách proudu do 0,1 A prakticky elektrolýza neprobíhá a signál není pozorovatelný. Při vyšších hodnotách generačního proudu (0,15 – 0,30 A) je nárůst výrazný a křivka je v této oblasti nejstrmější.

4.7.1.5 Závislost absorpance na odtahové průtokové rychlosti

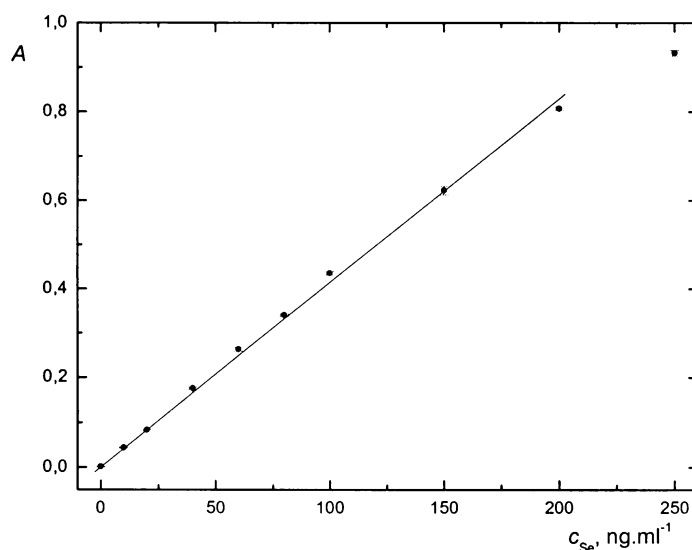
I u této cely byla zjištěna závislost odtahové průtokové rychlosti z anodového prostoru na výsledný absorpční signál. Vzhledem k malému vnitřnímu objemu dochází i ke zúžení intervalu použitelných odtahových rychlostí. Existence obou limitních rychlostí je stejná jako u předchozích cel. Prakticky použitelný interval průtokových rychlostí je od $6,0$ do $7,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Optimální hodnota byla zvolena dle měření $7,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Nejedná se však, jako i v ostatních případech, o průtokovou rychlost elektrolytu proudícího ven z anodového prostoru, ale při této rychlosti dochází k optimálnímu odtahu jak elektrolytu, tak především

plynných produktů elektrodové reakce na anodě. V odpadní hadičce jsou pak pozorovány jednotlivé frakce plynných produktů oddělené elektrolytem.

4.7.2 Kalibrační závislost

Optimální parametry pro kalibrační měření jsou: průtoková rychlost nosného plynu $20,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, průtoková rychlost elektrolytu H_2SO_4 o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ byla $2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, generační proud $0,7 \text{ A}$, odtahová rychlost z anodového prostoru $7,00 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Jako separátor fází byl použit hydrostatický separátor fází bez nuceného odtahu. Pro kalibraci byly připraveny roztoky Se^{IV} o koncentracích 0 až $250 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ a 0 až $20 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$.

Průběh kalibrační závislosti pro stanovení Se proměřené za výše uvedených podmínek pro koncentrační rozsah 0 až $250 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ uvádí obrázek 4.34, pro koncentrační rozsah 0 až $20 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ obrázek 4.35.

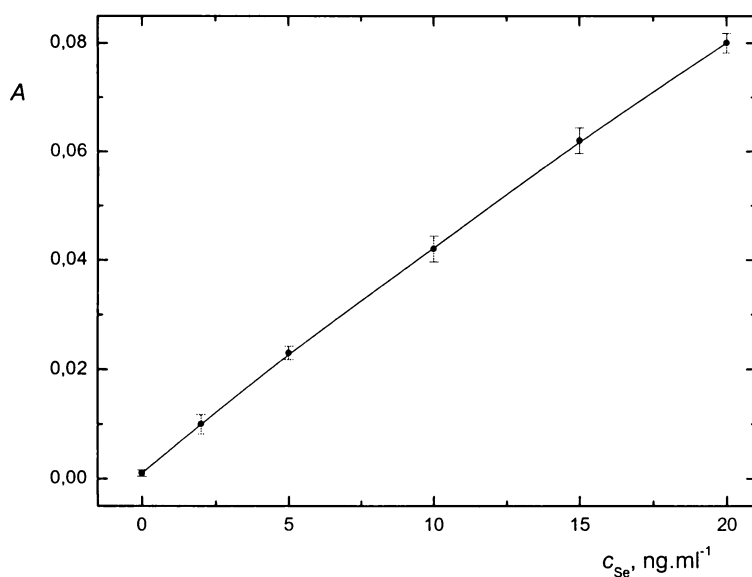


Obr. 4.34 Kalibrační závislost pro stanovení Se pomocí cely 3C

pro koncentračním rozmezí 0 až $250 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$

$$I = 0,7 \text{ A}, v_{Ar} = 20,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{el} = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}, v_{el} = 2,5 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, v_{od} = 7,00 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$$

Pro celu 3C je lineární rozsah do $200 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$. Při hodnotě koncentrace Se $250 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ dochází již k zakřivování kalibrační závislosti.



Obr. 4.35 Kalibrační závislost pro stanovení Se pomocí cely 3C
pro koncentračním rozmezí 0 až 20 ng.ml⁻¹

$$I = 0,7 \text{ A}, v_{Ar} = 20,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_{el} = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}, v_{od} = 7,00 \text{ ml.min}^{-1}$$

Z výše uvedených měření kalibračních závislostí pro stanovení Se byly určeny charakteristické parametry pro celu 3C. Tyto parametry jsou shrnuty v tabulce 4.9.

Tabulka 4.9 Základní parametry charakterizující celu 3C

Veličina	Hodnota
LOD (ng.ml ⁻¹)	0,52
LOQ (ng.ml ⁻¹)	1,73
Citlivost (ml.ng ⁻¹)	$4,14 \cdot 10^{-3}$
Opakovatelnost (%)	0,53
Korelační koeficient	0,9992
LDR (ng.ml ⁻¹)	1,73 – 100

Citlivost a korelační koeficient pro LDR (1,73-100 ng.ml⁻¹), opakovatelnost pro 100 ng.ml⁻¹.

4.8 Srovnání cel 2C, 3A, 3B a 3C s celou TC 1

V tabulce 4.10 jsou srovnány základní experimentální parametry a jsou porovnány s výchozí celou TC 1. Porovnáván je maximální dosažitelný generační proud pro kontinuální generování, průtoková rychlost nosného plynu, průtoková rychlost elektrolytu, koncentrace katolytu a kromě cely TC 1 i odtahová průtoková rychlost nosného plynu.

Tabulka 4.10 Základní parametry charakterizující jednotlivé generační cely

Generační cely	3B	3C	TC 1	3A	2C
Maximální generační proud (A)	0,50	0,70	1,20	0,25	0,40
Průtok. rychlost nosného plynu (ml.min ⁻¹)	10,0	20,0	20,0	10,0	10,0
Průtok. rychlost elektrolytu (ml.min ⁻¹)	2,5	2,5	2,0	2,0	2,5
Koncentrace katolytu (mol.dm ⁻³)	1	1	1	1	1
Odtahová průtok. rychlost (ml.min ⁻¹)	5,3	7,0	---	3,5	1,6

V tabulce 4.11 jsou pak porovnány základní charakteristiky jednotlivých cel. Těmito charakteristikami jsou: meze detekce, meze stanovitelnosti, citlivost stanovení (směrnice kalibračních závislostí pro lineární oblasti), opakovatelnost při nejvyšší hodnotě koncentrace v lineární části kalibrační závislosti, korelační koeficient vztahující se k lineární závislosti a celkový lineární dynamický rozsah.

Tabulka 4.11 Základní parametry charakterizující jednotlivé generační cely

Generační cely	3B	3C	TC 1	3A	2C
Mez detekce (μg.l ⁻¹)	0,32	0,52	0,60	1,50	2,23
Mez stanovitelnosti (μg.l ⁻¹)	1,06	1,73	2,01	5,20	7,44
Citlivost stanovení . 10 ³ (μg ⁻¹ .l)	7,32	4,14	4,86	2,76	1,53
Opakovatelnost (%)	0,56	0,53	0,62	1,78	1,40
Korelační koeficient	0,9988	0,9992	0,9995	0,9985	0,9982
Lineární rozsah (μg.l ⁻¹)	1,06-100	1,73-100	2,01-100	5,20-100	7,44-100

4.9 Průtokové cely TC 3V a TC 3M

Průtokové cely TC 3V a TC 3M byly konstruovány za účelem zvýšení účinnosti generování v porovnání s původní celou TC 1. Protože jsou obě cely velmi podobné, jsou získané výsledky diskutovány společně. Jediný rozdíl mezi celou TC 3V a TC 3M je poloviční délka průtokových žlábků v katodovém i anodovém prostoru. Aby bylo možné účinnosti generování těžkého hydridu vzájemně porovnat s původní tenkovrstvou průtokovou celou TC 1, bylo nutné splnit podmínku, aby do všech cel bylo kontinuálně zaváděno stejné látkové množství analytu.

Konstrukcí jsou obě cely velmi podobné výchozí cele TC 1. Místo jednoho žlábků pro průtok elektrolytu byly použity tři. Tyto žlábků jsou stejně jako u cely TC 1 odděleny nafionovou membránou, aby nedocházelo k promíchávání anodového roztoku (anolytu) a katodového roztoku (katolytu). Proud katolytu i anolytu je rozdělen každý do tří větví. Aby byla zaručena stejná průtoková rychlost všemi kanálky, bylo použito šest čerpacích hadiček v peristaltické pumpě. Každou hadičkou byla zvolena třetinová průtoková rychlost, aby výsledná průtoková rychlosti katodovým (i anodovým) prostorem byla rovna optimální průtokové rychlosti pro tenkovrstvou průtokovou celou TC 1.

4.9.1 Optimalizace experimentálních parametrů při paralelním zapojení

Konstrukce tenkovrstvých průtokových cel se třemi žlábků umožnila použít několik způsobů zapojení jednotlivých žlábků.

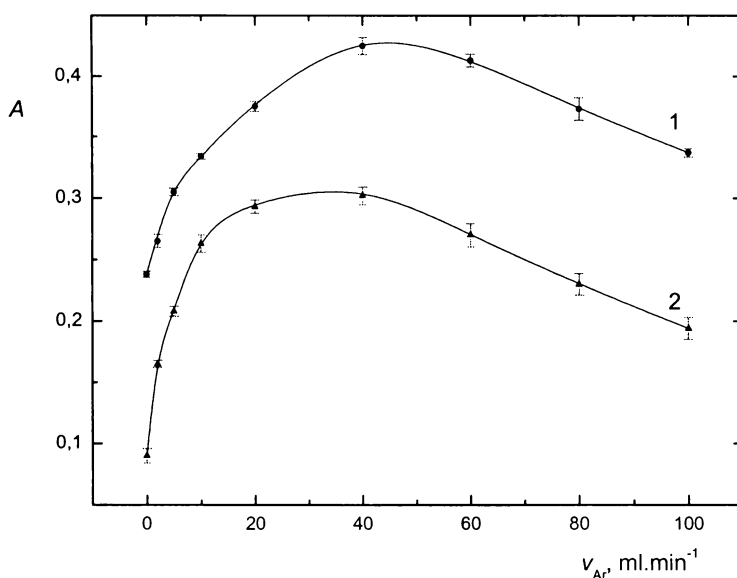
Prvním z vyzkoušených způsobů bylo rozdělení původního proudu na tři shodné proudy protékající paralelně třemi žlábků. Po průchodu žlábků byly tyto proudy opět spojeny a společně s plynnými produkty elektrodových reakcí vedeny do separátoru fází. Elektrolyt proudící anodovým prostorem vždy kopíroval nastavení v katodovém prostoru.

Podobně jako u cely TC 1 byla pro anodový roztok zvolena H_2SO_4 o koncentraci 2 mol.dm^{-3} . Mezi základní optimalizační parametry u těchto cel patří zcela zásadně průtoková rychlost nosného plynu, generační proud a koncentrace elektrolytu. Pro možnost srovnání účinnosti generování s tenkovrstvou celou TC 1 byla volena celková průtoková rychlost elektrolytu generační celou o třech žlábkůch $2,0 \text{ ml.min}^{-1}$. I přes to byla též studována závislost absorpčního signálu na průtokové rychlosti elektrolytu.

4.9.1.1 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu

Jako nosný plyn byl zvolen argon, který byl zaváděn před vstup do elektrolytické generační cely. Celková průtoková rychlost nosného plynu byla rozdělena rovnoměrně do všech tří žlábků. Důkazem rovnoměrnosti průtokových rychlostí byla stejná rychlost proudění plyných frakcí vstupními hadičkami jednotlivých žlábků.

Stanovení závislosti absorbance na celkové průtokové rychlosti nosného plynu generační celou bylo provedeno za následujících podmínek: anolyt H_2SO_4 o koncentraci 2 mol.dm^{-3} a celkové průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml.min}^{-1}$, katolyt HCl o koncentraci 1 mol.dm^{-3} a celkové průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml.min}^{-1}$, generační proud o hodnotě $1,2 \text{ A}$, koncentrace roztoku Se byla 60 ng.ml^{-1} . Naměřenou závislost ukazuje obrázek 4.36.



Obr. 4.36 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu pro cely TC 3V(M)

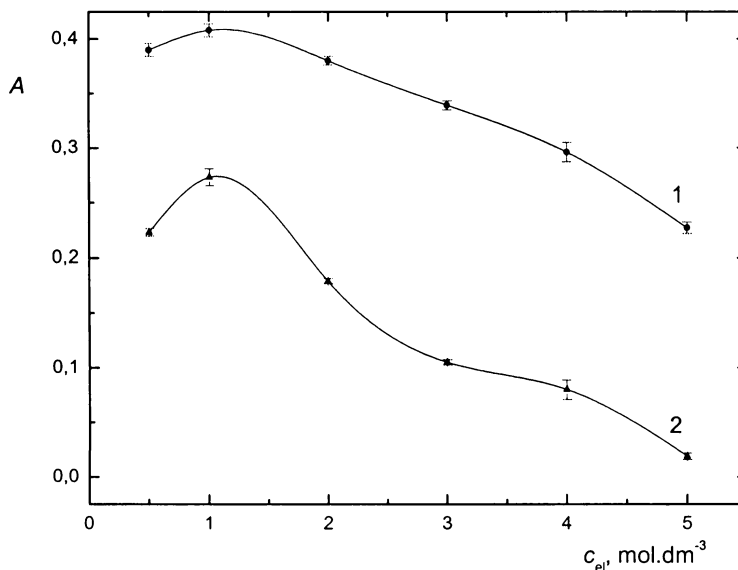
$$I = 1,2 \text{ A}, c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_a = v_k = 2,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{\text{Se}} = 60 \text{ ng.ml}^{-1},$$

1 – TC 3M, 2 – TC 3V

Obě optimalizační křivky jeví podobné průběhy. Optimální celkovou průtokovou rychlost pro oba typy cel lze možno stanovit jako $40,0 \text{ ml.min}^{-1}$. V porovnání s tenkovrstvou průtokovou celou TC 1 nejsou tato maxima tak ostrá. Důvodem je pravděpodobně několikanásobně větší objem vnitřních prostor průtokové cely a větší vývin vodíku.

4.9.1.2 Závislost absorbance na koncentraci katolytu

Závislost signálu na koncentraci katolytu protékajícího generační celou byla proměřena za následujících podmínek: průtoková rychlost nosného plynu $40,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, anolyt H_2SO_4 o koncentraci $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a celkové průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, katolyt HCl o celkové průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, generační proud o hodnotě $1,2 \text{ A}$, koncentrace roztoku Se $60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$. Naměřenou závislost ukazuje obrázek 4.37.



Obr. 4.37 Závislost absorbance na koncentraci elektrolytu pro cely TC 3V(M)

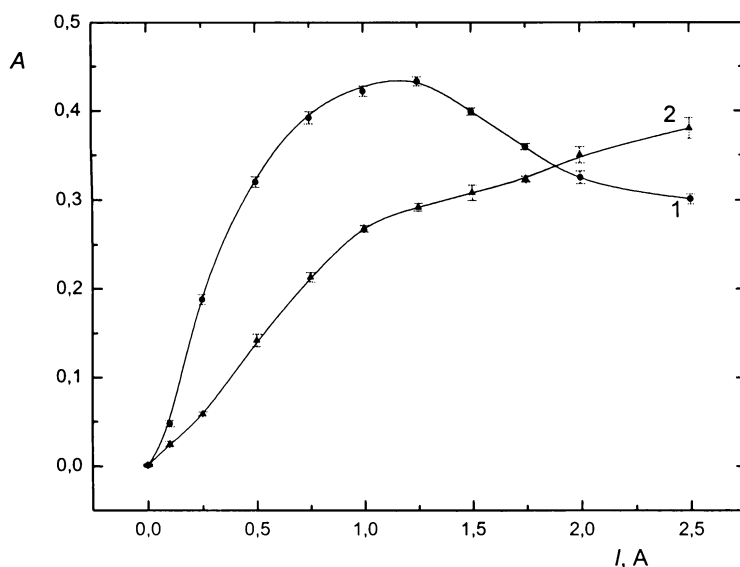
$I = 1,2 \text{ A}$, $v_{Ar} = 40,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_a = 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_a = v_k = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_{Se} = 60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$,

1 – TC 3M, 2 – TC 3V

Na obrázku jsou současně pro obě cely vyneseny závislosti absorbance na koncentraci katolytu. Pro obě cely je optimální koncentrace katolytu (HCl) $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, protože této koncentraci odpovídá na obou křivkách maximum absorpčního signálu.

4.9.1.3 Závislost absorbance na velikosti generačního proudu

Při proměřování závislosti absorbance na hodnotě generačního proudu bylo využito následujících experimentálních podmínek: průtoková rychlost nosného plynu byla $40,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, anolyt H_2SO_4 o koncentraci $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a celkové průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, katolyt HCl o koncentraci $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ o celkové průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, koncentrace roztoku Se $60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$. Naměřenou závislost ukazuje obrázek 4.38.



Obr. 4.38 Závislost absorbance na generačním proudu pro cely TC 3V(M)

$$I = 1,2 \text{ A}, v_{Ar} = 40 \text{ ml.min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_a = v_k = 2,0 \text{ ml.min}^{-1},$$

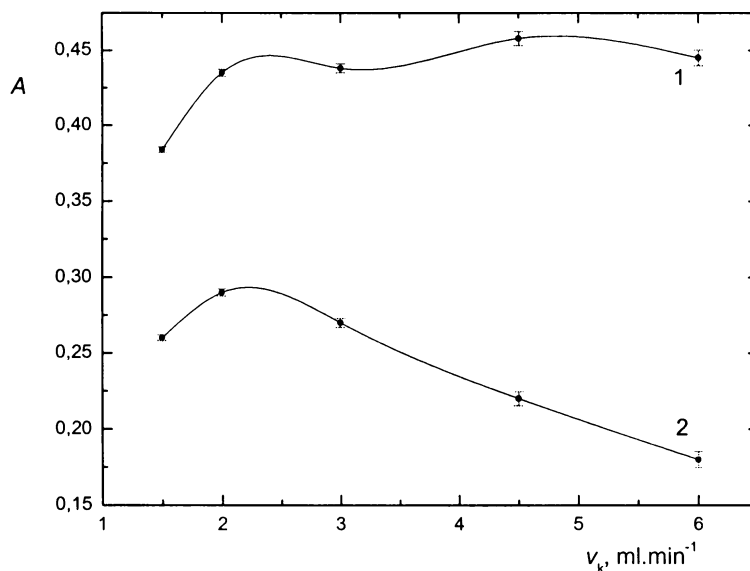
$$c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}, 1 - \text{TC } 3\text{M}, 2 - \text{TC } 3\text{V}$$

Z obrázku je patrné, že již pro nízké hodnoty generačního proudu byl pozorován absorpční signál, který ostře stoupá s rostoucí hodnotou proudu až k hodnotě 1 A. Následující průběh je pro obě cely odlišný. U větší cely (TC 3V) dochází při dalším zvyšování generačního proudu stále k nárůstu signálu, ne však tak výrazně, jako v předchozí části. Při hodnotách nad 2,5 A (odpovídající vložené napětí 12,0 V) docházelo již k zahřívání elektrolytu a hrozila destrukce nafionové membrány a cely. Závislost absorbance na hodnotě generačního proudu pro cely TC 3M dosáhla pro hodnotu proudu 1,25 A maxima a při dalším zvyšování proudu již absorpční signál klesal. Hodnotě 1,25 odpovídalo vložené napětí 6,7 V. Důvodem poklesu mohlo být snížení účinnosti generování narušením těsnosti membrány mezi jednotlivými žlábkami, protože docházelo ke zdatnému zahřívání elektrolytu. Jinou možností je již tak vysoký vývin vodíku, který při průchodu atomizátorem zkracuje dobu pobytu jednotlivých atomů selenu v optické dráze spektrometru. Též lze uvažovat možnost sorpce selenovodíku na povrch spojovacího materiálu. Velmi intenzivní vývin vodíku na olovených elektrodách by též mohl omezovat transport analytu k povrchu elektrody a následnou depozici na její povrch.

4.9.1.4 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu

V poslední fázi optimalizace bylo kontrolováno, zda zvolená průtoková rychlost 2,0 ml.min⁻¹ (optimální hodnota pro celou TC 1) je též optimální průtokovou rychlostí pro obě cely. Jak je vidět z obrázku 4.39, v případě cely TC 3V byl tento předpoklad potvrzen. U cely TC 3M je optimální hodnota průtokové rychlosti kolem 5 ml.min⁻¹. Rozdíl absorpčního signálu mezi touto a původní průtokovou rychlostí však činil pouze asi 0,02 jednotky absorpčního signálu. Prakticky je možné volit libovolnou průtokovou rychlost v intervalu 2 – 6 ml.min⁻¹.

Experiment byl proveden za následujících pracovních podmínek: průtoková rychlost nosného plynu 40,0 ml.min⁻¹, anolyt H₂SO₄ o koncentraci 2 mol.dm⁻³, katolyt HCl o koncentraci 2 mol.dm⁻³, koncentrace roztoku Se 60 ng.ml⁻¹, generační proud 1,2 A.



Obr. 4.39 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu celou TC 3V(M)

$I = 1,2 \text{ A}$, $v_{Ar} = 40,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$, $c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1}$,

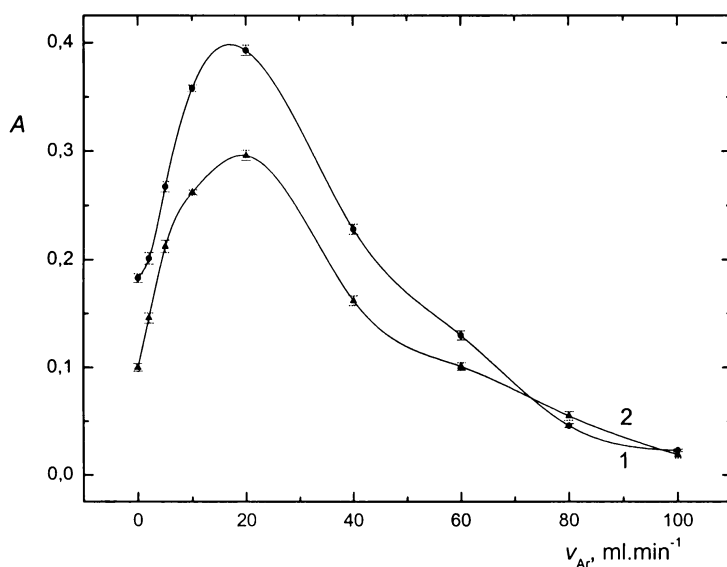
1 – TC 3M, 2 – TC 3V

4.9.2 Optimalizace experimentálních parametrů při sériovém zapojení

Cílem následujícího experimentu bylo zjištění vlivu způsobu průtoku elektrolytů tenkovrstvou generační celou na absorpční signál, tedy, zda by bylo možné dosáhnout vyššího signálu při sériovém zapojení jednotlivých kanálků než při paralelním zapojení. Při tomto způsobu zapojení katolyt o původní průtokové rychlosti proudil od spodního k hornímu konci prvního žlábků a spojovacím PTFE materiálem byl zaváděn do spodního okraje druhého žlábků a podobně i u třetího. Následně z horního konce třetího žlábků byla vedena směs katolytu a plynných produktů do separátoru fází. Za optimálních podmínek (generační proud, koncentrace elektrolytu) byla proměřena pro obě cely závislost absorpčního signálu na průtokové rychlosti nosného plynu, zaváděného před vstup do generační cely.

4.9.2.1 Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytu

Stanovení bylo provedeno za následujících podmínek: anolyt H_2SO_4 o koncentraci 2 mol.dm^{-3} a celkové průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml.min}^{-1}$, katolyt HCl o koncentraci 1 mol.dm^{-3} a celkové průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml.min}^{-1}$, generační proud o hodnotě $1,2 \text{ A}$, koncentrace roztoku Se byla 60 ng.ml^{-1} . Závislost ukazuje obrázek 4.40.



Obr. 4.40 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu pro celu TC 3V(M)

$$I = 1,2 \text{ A}, c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_a = v_k = 2,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{Se} = 60 \text{ ng.ml}^{-1},$$

1 – TC 3M, 2 – TC 3V

Z obrázku je patrné, že průběh závislosti absorpčního signálu na průtokové rychlosti nosného plynu je podobný příslušné závislosti získané pro celu TC 1. Pro obě třížlábkové cely byla shodně stanovena optimální průtoková rychlost nosného plynu při sériovém zapojení $20,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Podstatným závěrem z toho experimentu však je, že při porovnání získaného signálu (pro optimální průtokové rychlosti nosného plynu) při sériovém zapojení nebylo dosaženo vyššího absorpčního signálu než při paralelním zapojení. Toto porovnání ukazuje tabulka 4.12.

Tabulka 4.12 Absorpční signál získaný při paralelním a sériovém zapojení obou třížlábkových cel (pro $60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$)

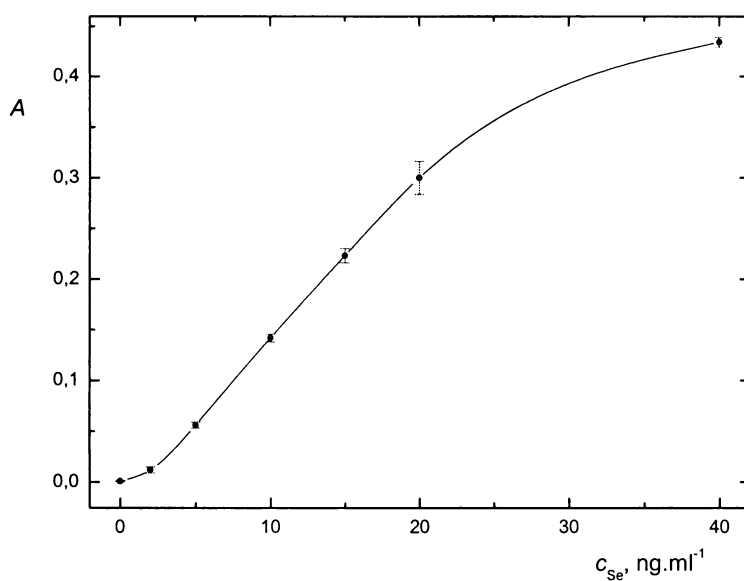
zapojení	paralelní	Sériové
TC 3V	0,310	0,296
TC 3M	0,433	0,393

Na základně výsledků z tabulky 4.11 byly dále změřeny základní charakteristiky třížlábkových cel pouze v paralelním zapojení.

4.9.3 Kalibrační závislost pro celu TC 3V

Kalibrační závislost byla měřena při paralelním zapojení. Pro měření byly připraveny roztoky Se^{IV} o koncentracích 0 až $250 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ a 0 až $20 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$. Optimální podmínky byly převzaty z předcházejících experimentů: anolyt H_2SO_4 o koncentraci $2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a celkové průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, katolyt HCl o koncentraci $1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a celkové průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, generační proud o hodnotě $1,5 \text{ A}$, koncentrace roztoku Se $60 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$, průtoková rychlost nosného plynu $40,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

Průběh kalibrační závislosti pro stanovení Se proměřené za výše uvedených podmínek pro koncentrační rozsah 0 až $40 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ uvádí obrázek 4.41



Obr. 4.41 Kalibrační závislost pro stanovení Se pomocí cely TC 3V
pro koncentračním rozmezí 0 až 40 ng.ml⁻¹

$$I = 1,5 \text{ A}, v_{Ar} = 40,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_a = v_k = 2,0 \text{ ml.min}^{-1}$$

Z naměřených kalibračních závislostí stanovení Se a dalších měření byly určeny charakteristické parametry pro celu TC 3V. Tyto parametry jsou shrnuty v tabulce 4.13.

Tabulka 4.13 Základní parametry charakterizující celu TC 3V

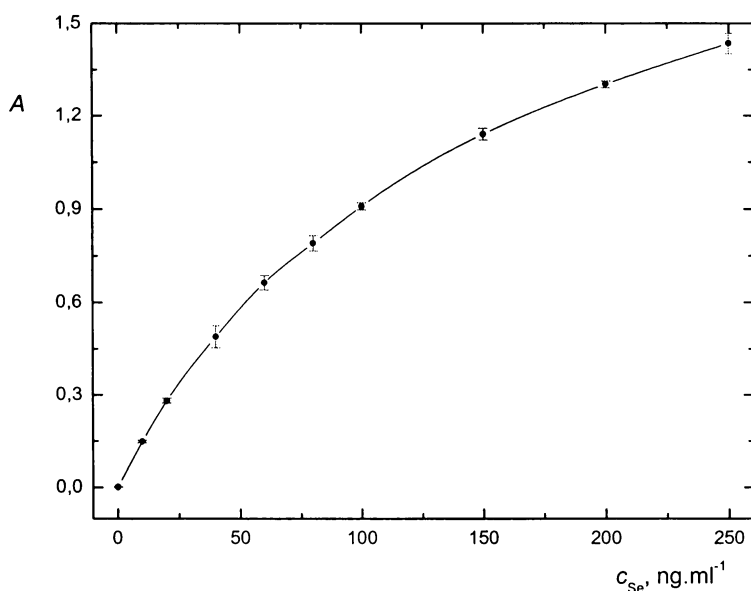
Veličina	Hodnota
LOD (ng.ml ⁻¹)	0,37
LOQ (ng.ml ⁻¹)	1,24
Citlivost (ml.ng ⁻¹)	$1,62 \cdot 10^{-2}$
Opakovatelnost (%)	1,05
Korelační koeficient	0,9999
LDR (ng.ml ⁻¹)	1,24 – 20

Citlivost a korelační koeficient pro LDR (1,24-20 ng.ml⁻¹), opakovatelnost pro 100 ng.ml⁻¹.

4.9.4 Kalibrační závislost pro cely TC 3M

Kalibrační závislost byla opět měřena při paralelním zapojení. Pro měření byly připraveny roztoky Se^{IV} o koncentracích 0 až 250 ng.ml^{-1} a 0 až 20 ng.ml^{-1} . Optimální podmínky byly: anolyt H_2SO_4 o koncentraci 2 mol.dm^{-3} a celkové průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml.min}^{-1}$, katolyt HCl o koncentraci 1 mol.dm^{-3} a celkové průtokové rychlosti $2,0 \text{ ml.min}^{-1}$, generační proud $1,2 \text{ A}$, koncentrace roztoku Se 60 ng.ml^{-1} , průtoková rychlost nosného plynu 40 ml.min^{-1} .

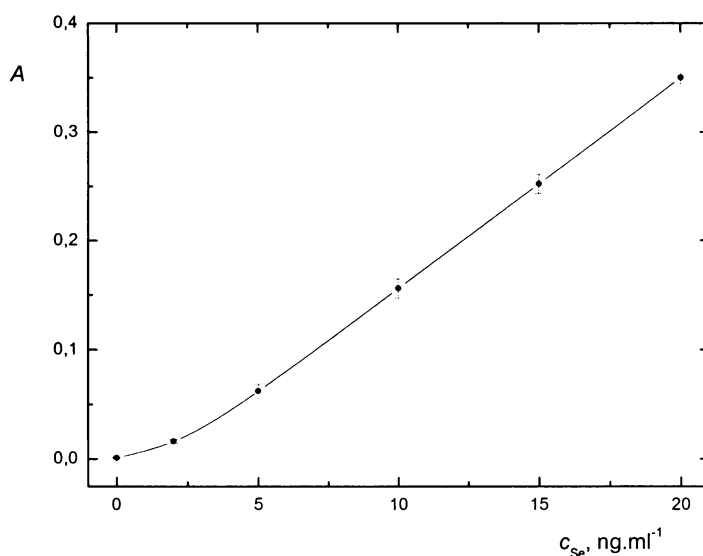
Průběh kalibrační závislosti pro stanovení Se proměřené za výše uvedených podmínek pro koncentrační rozsah 0 až 250 ng.ml^{-1} uvádí obrázek 4.42, pro koncentrační rozsah 0 až 20 ng.ml^{-1} obrázek 4.43.



Obr. 4.42 Kalibrační závislost pro stanovení Se pomocí cely TC 3M

pro koncentračním rozmezí 0 až 250 ng.ml^{-1}

$$I = 1,2 \text{ A}, v_{Ar} = 40,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_a = v_k = 2,0 \text{ ml.min}^{-1}$$



Obr. 4.43 Kalibrační závislost pro stanovení Se pomocí cely TC 3M

pro koncentračním rozmezí 0 až 20 ng.ml⁻¹

$$I = 1,5 \text{ A}, v_{Ar} = 40,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_a = 2 \text{ mol.dm}^{-3}, c_k = 1 \text{ mol.dm}^{-3}, v_a = v_k = 2,0 \text{ ml.min}^{-1}$$

Z naměřených kalibračních závislostí stanovení Se a dalších měření byly určeny charakteristické parametry pro celu TC 3M. Tyto parametry jsou shrnuty v tabulce 4.14.

Tabulka 4.14 Základní parametry charakterizující celu TC 3M

Veličina	Hodnota
LOD (ng.ml ⁻¹)	0,34
LOQ (ng.ml ⁻¹)	1,14
Citlivost (ml.ng ⁻¹)	$1,84 \cdot 10^{-2}$
Opakovatelnost (%)	1,50
Korelační koeficient	0,9996
LDR (ng.ml ⁻¹)	1,14 – 20

Citlivost a korelační koeficient pro LDR (1,14-20 ng.ml⁻¹), opakovatelnost pro 100 ng.ml⁻¹.

4.10 Srovnání cel TC 3V a TC 3M s celou TC 1

Tabulka 4.15 uvádí porovnání základních experimentálních parametrů a jsou srovnány s výchozí celou TC 1. Porovnáván je maximální dosažitelný generační proud pro kontinuální generování, průtoková rychlost nosného plynu, průtoková rychlost elektrolytu, koncentrace katolytu. Pro cely TC 3V a TC 3M jsou tyto hodnoty vztaženy pro paralelní zapojení elektrodových prostor třížlábkových cel.

Tabulka 4.15 Porovnání experimentálních parametrů jednotlivých generačních cel

Generační cely	TC 3M	TC 3V	TC 1
Maximální generační proud (A)	1,2	1,5	1,2
Průtok. rychlost nosného plynu (ml.min ⁻¹)	40,0	40,0	20,0
Průtok. rychlost elektrolytu (ml.min ⁻¹)	4,5	2,0	2,0
Koncentrace katolytu (mol.dm ⁻³)	1	1	1

V tabulce 4.16 jsou srovnány základní charakteristiky jednotlivých cel a jsou porovnány s výchozí celou TC 1. Je tedy patrné, že konstrukcí cel TC 3V a TC 3M bylo dosaženo zvýšení účinnosti generování. Pro celu TC 3M více než dvojnásobně.

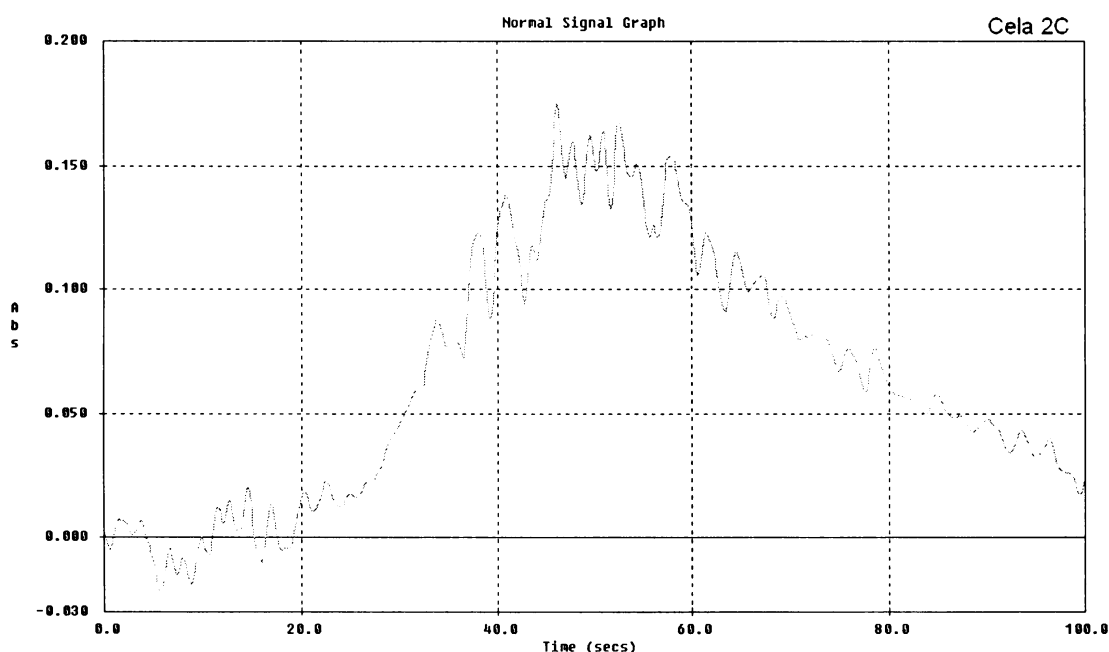
Tabulka 4.16 Základní parametry charakterizující jednotlivé generační cely

Generační cely	TC 3M	TC 3V	TC 1
Mez detekce (μg.l ⁻¹)	0,34	0,37	0,60
Mez stanovitelnosti (μg.l ⁻¹)	1,14	1,24	2,01
Citlivost stanovení . 10 ³ (μg ⁻¹ .l)	18,41	16,18	5,32
Opakovatelnost (%)	1,50	1,05	0,62
Korelační koeficient	0,9996	0,9999	0,9994
Lineární dynam roztah (μg.l ⁻¹)	1,14-20	1,24-20	2,01-100
Absorbance pro 60 ng.ml ⁻¹ (A.U.)	0,664	0,535	0,289

4.11 Charakter signálu při FIA zapojení

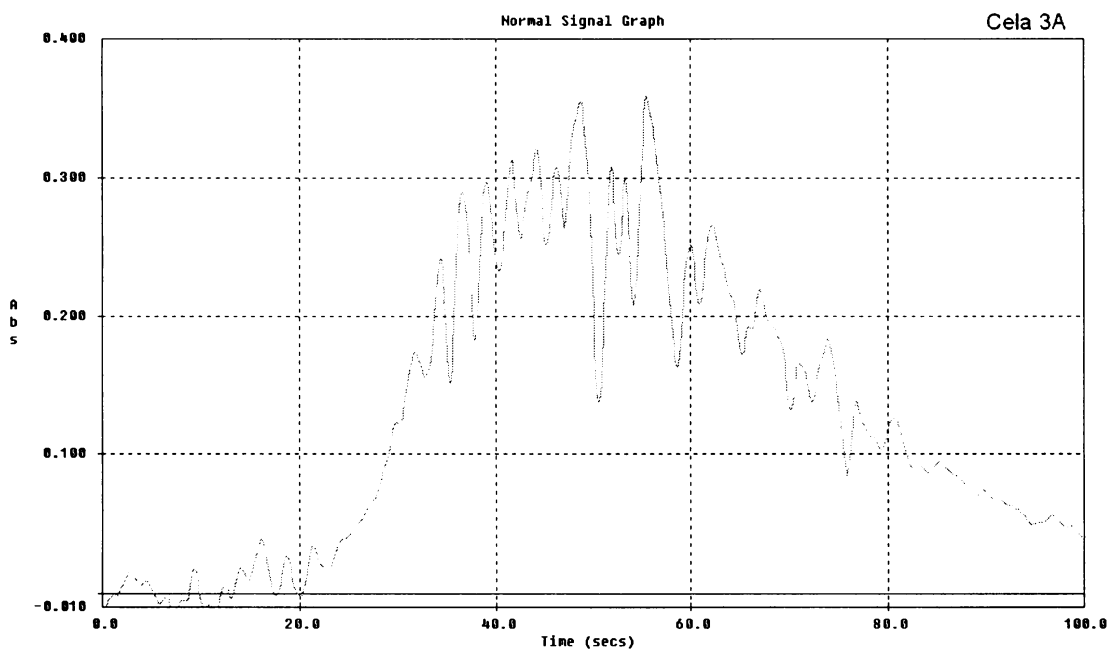
Cílem tohoto experimentu bylo sledovat rychlost vzestupu a poklesu signálu při FIA zapojení a též stabilitu signálu během vzestupu i poklesu. Aby bylo možné všechny elektrolytické cely vzájemně porovnat, byly dodržovány stejné experimentální podmínky. Experiment byl proveden následovně: při konstantní průtokové rychlosti elektrolytu $2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ byl elektrolyt obsahující analyt o koncentraci $100 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}$ čerpán po dobu 30 sekund. Ostatní experimentální parametry byly shodné s optimálními hodnotami pro jednotlivé cely. Signály získané při tomto experimentu jsou znázorněny na následujících obrázcích (obr. 4.44 až obr. 4.51). Obrázky jsou skenované z obrazovky počítače, takže jejich tvar ani uspořádání nebylo možné změnit. Počáteční čas odpovídá vstupu elektrolytu obsahující analyt do příslušné elektrolytické cely. Pro všechny obrázky platí:

$$v_{el} = 2,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{Se} = 100 \text{ ng}\cdot\text{ml}^{-1}, t_d = 30 \text{ s}.$$



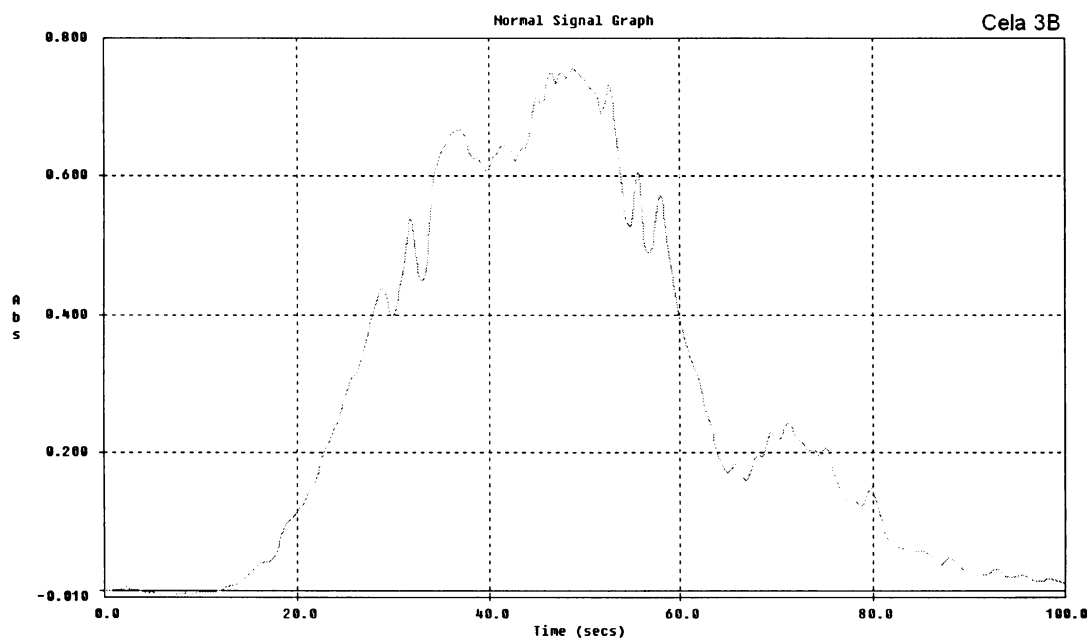
Obr. 4.44 Ukázka signálu pro celu 2C

$$I = 0,4 \text{ A}, v_{Ar} = 10,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}, c_{el} = 1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$$



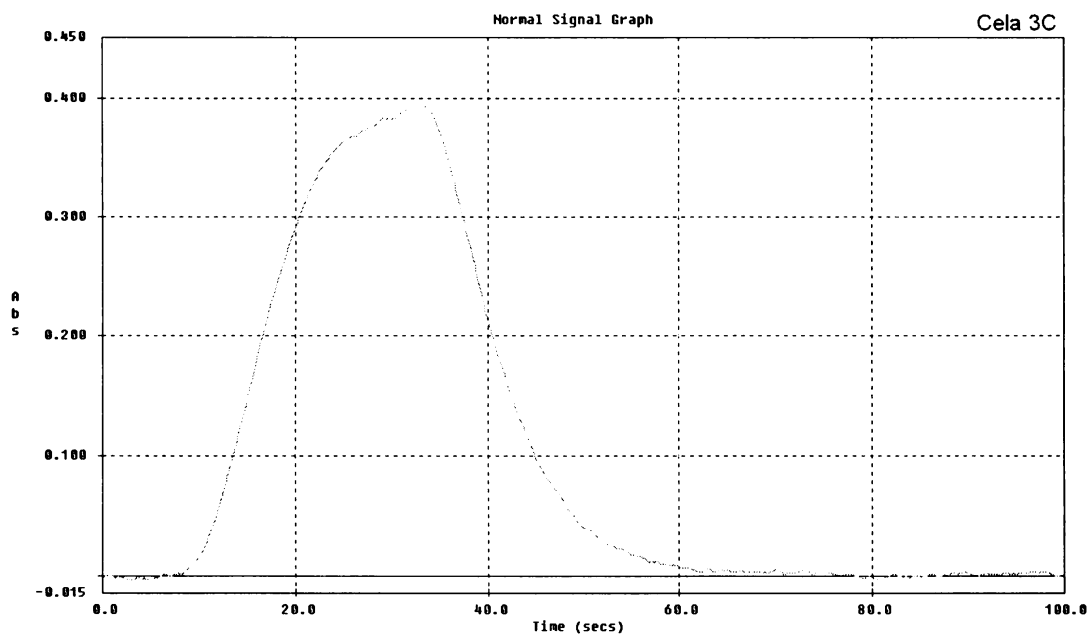
Obr. 4.45 Ukázka signálu pro celu 3A

$$I = 0,2 \text{ A}, v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$$



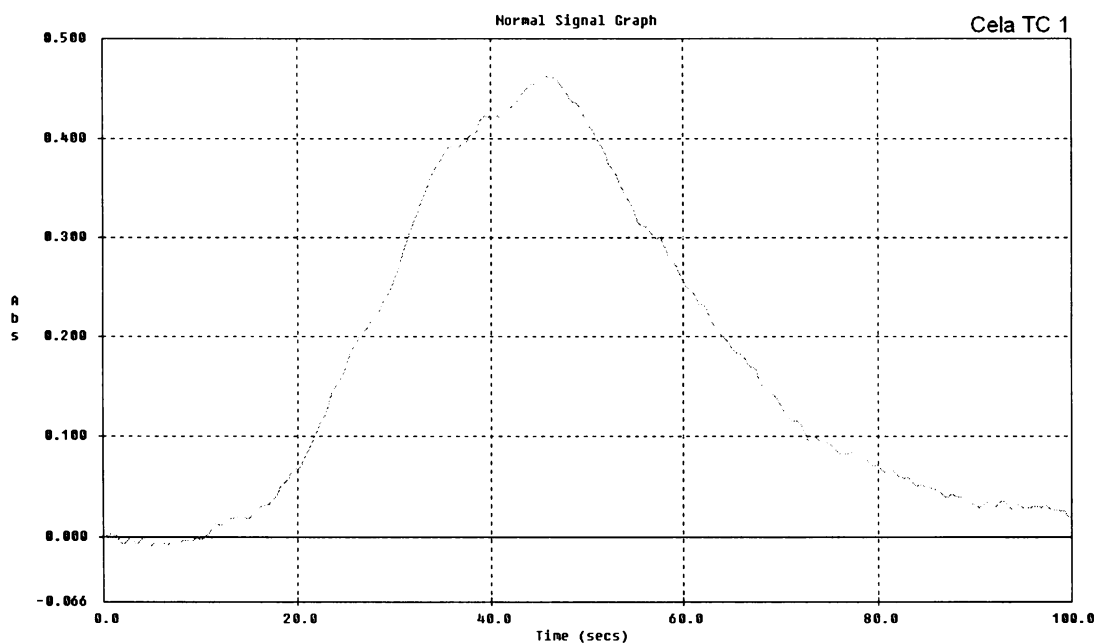
Obr. 4.46 Ukázka signálu pro celu 3B

$$I = 0,5 \text{ A}, v_{Ar} = 10,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$$



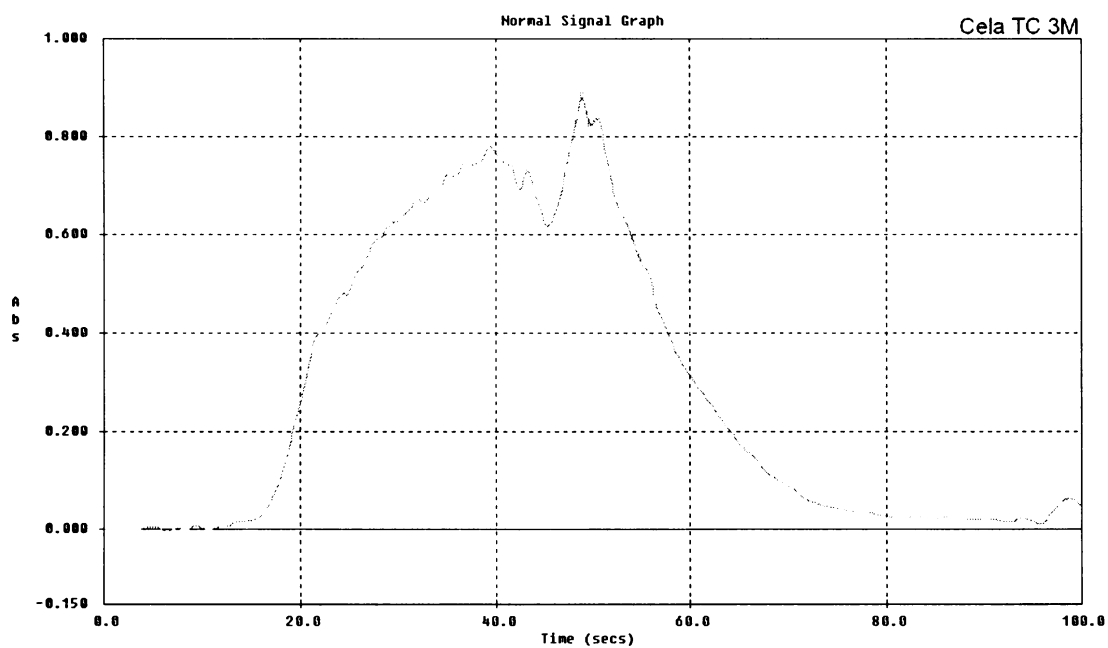
Obr. 4.47 Ukázka signálu pro celu 3C

$$I = 0,7 \text{ A}, v_{Ar} = 20,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

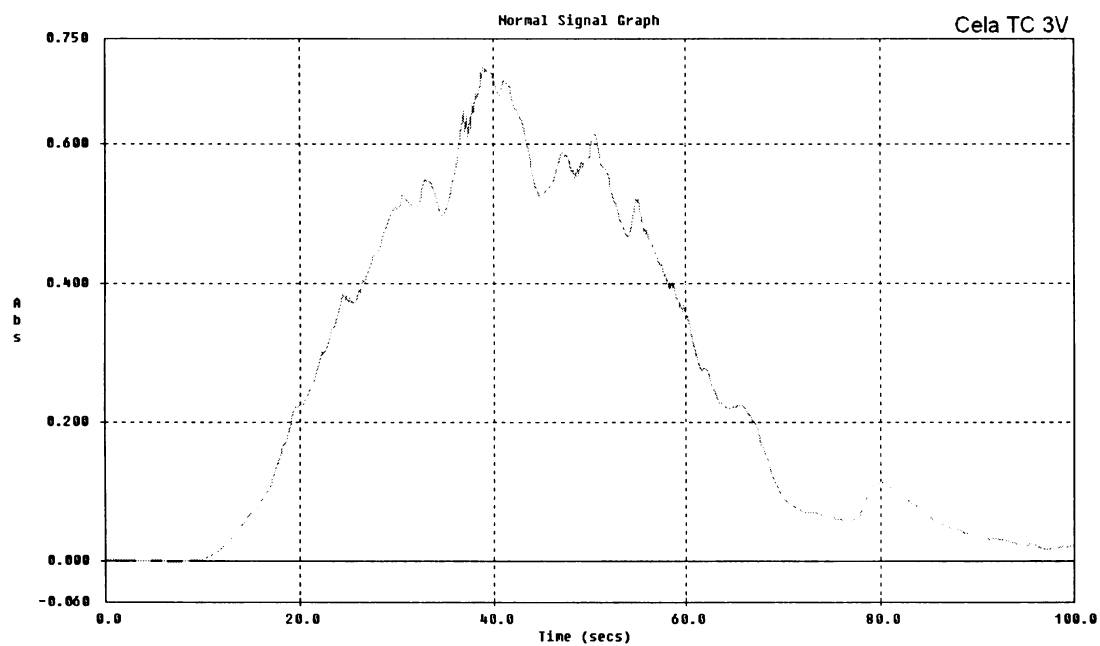


Obr. 4.48 Ukázka signálu pro celu TC 1

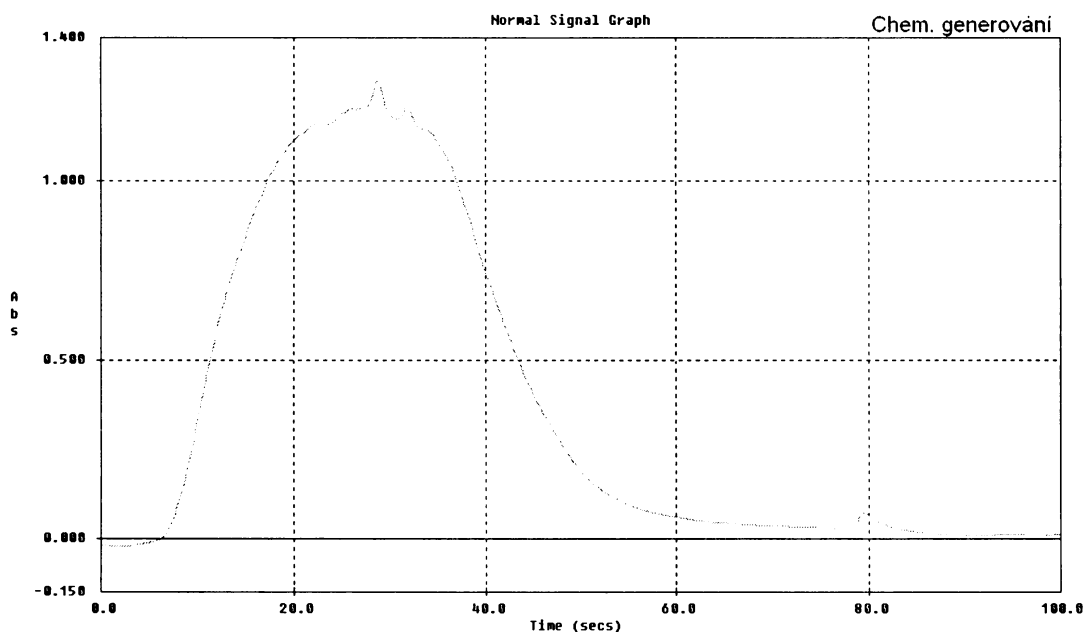
$$I = 1,2 \text{ A}, v_{Ar} = 20,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$$



Obr. 4.49 Ukázka signálu pro celu TC 3M
 $I = 1,2 A$, $v_{Ar} = 40,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$



Obr. 4.50 Ukázka signálu pro celu TC 3V
 $I = 1,5 A$, $v_{Ar} = 40,0 \text{ ml.min}^{-1}$, $c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$



Obr. 4.51 Ukázka signálu pro chemické generování

$$v_{Ar} = 20,0 \text{ ml.min}^{-1}, c_{el} = 1 \text{ mol.dm}^{-3}$$

Jak je patrné z výše uvedených obrázků, píky bez výrazného chvostování a šumu jsou pozorovány pouze u chemického generování, elektrolytické cely TC 1 a 3C. U elektrolytické cely 3C je tato skutečnost významná a je způsobena velmi malým vnitřním objemem. Na grafu pro celu 2C (obr. 4.44) je patrný velmi pozvolný pokles signálu, diskutovaný v odstavci 4.4.2. U elektrolytických cel 2C, 3A, 3B, TC 3M a TC 3V můžeme pozorovat silný šum, který je způsobený kolísáním aktuální koncentrace volných atomů Se v optické ose spektrometru. V těchto celách dochází sice k rovnoměrnému vývoji plynných produktů na površích elektrod, jejich transport do separátoru fází a dále do atomizátoru rovnoměrný není. Plynné produkty se hromadí v horní části katodového prostoru před úzkým výstupem a do separátoru fází proudí až po dosažení určitého objemu (a jemu příslušného tlaku). V tabulce 4.17 jsou uvedeny některé charakteristiky vyplývající z výše uvedených grafů. Vyhodnocována byla doba, za jak dlouho po vstupu analytu do elektrolytické cely došlo k nárůstu signálu. Dále pak byla sledována maximální dosažená hodnota absorbance, hodnota absorbance po 60 a 80 sekundách od vstupu do elektrolytické cely. Pro srovnání je uvedena u příslušných časových okamžiků i relativní absorbance, vztažená na maximální dosaženou hodnotu.

Na základě těchto experimentů se jeví cela 3C jako nejvhodnější pro postkolonové generování těkavých sloučenin s předřazenou HPLC separací, především díky svému minimálnímu vnitřnímu objemu a rychlosti vzestupu a poklesu signálu a nízkému šumu.

Tabulka 4.17 Charakteristiky FIA piků pro jednotlivé elektrolytické cely

	TC 1	2C	3A	3B	3C	TC 3M	TC 3V
$t_{\text{nárůst}}$ (s)	12	25	23	12	8	16	10
t_{max} (s)	47	50	45	48	36	50	40
A_{max}	0,455	0,150	0,290	0,750	0,396	0,820	0,750
A_{60}	0,253	0,125	0,240	0,400	0,012	0,315	0,375
rel. A_{60} (%)	55,60	83,33	82,76	53,33	3,03	38,41	50,00
A_{80}	0,072	0,060	0,110	0,150	0,001	0,020	0,120
rel. A_{80} (%)	15,82	40,00	37,93	20,00	0,25	2,44	16,00

kde: $t_{\text{nárůst}}$ - doba od počátku, kdy došlo k nárůstu signálu.

t_{max} - doba, kdy byl pozorován maximální signál od počátku

A_{max} - maximální dosažená absorbance

A_{60} - absorbance po 60 s od počátku

A_{80} - absorbance po 80 s od počátku

rel. A - relativní absorbance vztažená na maximální dosaženou hodnotu

počátek = okamžik vstupu analytu do elektrolytické cely.

5 ZÁVĚR

Předkládaná diplomová práce je věnována konstrukci a optimalizaci nových typů elektrolytických cel používaných pro generování těkavých sloučenin, zejména As a Se, při kontinuální analýze spojené s AAS jako detekční technikou. Pro všechny experimenty byl jako modelový prvek zvolen Se.

Pro experimenty bylo zhotoveno několik typů elektrolytických cel. U každé z těchto cel byl studován vliv experimentálních parametrů (průtoková rychlost nosného plynu, průtoková rychlost elektrolytu, koncentrace elektrolytu, elektrický generační proud) a při těchto zjištěných optimálních parametrech byly naměřeny základní charakteristiky. Referenční celou pro srovnání dosažených parametrů byla tenkovrstvá průtoková cely TC 1.

Diplomovou práci lze rozdělit do dvou základních částí. V první části byla pozornost věnována konstrukci nových elektrolytických cel za účelem miniaturizace jejich vnitřních prostorů a tím snížení mrtvého objemu celé aparatury, aniž by došlo k poklesu účinnosti generování. Za tímto účelem byly zkonstruovány elektrolytické cely 2A, 2C, 3A, 3B a 3C s odlišnými konstrukčními parametry.

Elektrolytické cely 3B a 3C splnily očekávané předpoklady. U elektrolytické cely 3B, která má poloviční vnitřní objem ve srovnání s tenkovrstvou průtokovou celou TC 1, byl pozorován signál o hodnotě 1,5 násobku signálu získaného celou TC 1 při stejné koncentraci analytu. U elektrolytické cely 3C s třetinovým vnitřním objemem byl pozorován pouze nepatrný pokles signálu v porovnání s celou TC 1. Cely 3C při FIA zapojení vykazovala velmi symetrický pík bez výrazného šumu s rychlým nárůstem i poklesem signálu oproti všem ostatním elektrolytickým celům. Současně bylo pro obě výše uvedené cely dosaženo nižších (pro cely 3B polovičních) hodnot mezi detekce a stanovitelnosti než pro cely TC 1.

V druhé části diplomové práce byly zkonstruovány dvě cely (TC 3V a TC 3M) za účelem zvýšit účinnost generování opět v porovnání s původní celou TC 1. Byly studovány různé způsoby průtoku elektrolytu elektrodovými prostory. Za podmínky přísunu stejného látkového množství za jednotku času byl u obou cel pozorován přibližně dvojnásobný signál než pro cely TC 1. Obě cely tedy splnily očekávaný předpoklad.

Tato diplomová práce svým obsahem obohatila metodu elektrochemického generování těkavých sloučenin o možnosti využití konstrukčně nových typů elektrolytických cel. U nově konstruované tenkovrstvé průtokové cely bylo dosaženo vyšší účinnosti generování těkavých sloučenin. Předností jiných typů cel je miniaturizovaný mrtvý objem oproti doposud

požívaným tenkovrstvým průtokovým celám. Pro jejich minimální mrtvý objem bude výhodné tyto cely využít jako derivatizační jednotky při speciální analýze selenu a jiných hydridotvorných prvků po jejich předchozí separaci na chromatografické koloně. Dále pak bude možné využít AAS s těmito celami jako vysoce selektivní a citlivý detektor v chromatografických metodách.

6 Použitá literatura

- [1] Němcová I.; Čermáková L.; Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*, Praha, Karolinum 2004
- [2] Němcová I.; Engst P.; Jelínek I.; Sejbal J.; Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody II*, Praha, Karolinum 1998
- [3] Berek J.; Opekar F.; Štulík K.: *Elektroanalytická chemie*, Praha, Karolinum 2005
- [4] Dědina J.; Fara M.; Koliňová D.; Korečková J.; Musil J.; Plško E.; Sychra V.: *Vybrané metody analytické atomové spektrometrie*, Česká spektroskopická společnost, Sekce optické atomové spektrometrie, Praha 1987
- [5] Dědina J.; Matoušek T.: *J. Anal. At. Spectrom.* **15**, 301 (2000)
- [6] Siemer D.D.; Hagemann L.: *Anal. Lett.* **8**, 323 (1975)
- [7] Dědina J.; D'Ulivo A.: *Spectrochim. Acta Part B* **52**, 1737 (1997)
- [8] Dědina J.; Salev D. I.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spektrometry*, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, England 1995
- [9] Busheina I.S.; Headridge J.B.: *Talanta* **29**, 519 (1982)
- [10] Ebdon L.; Goodall P.; Hill S.J.; Stockwell P.; Thompson K.C.: *J. Anal. At. Spectrom.* **10**, 317 (1995)
- [11] Denkhaus E.; Beck F.; Bueschler P.; Bernard R.; Golloch A.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **307**, 737 (2001)
- [12] Busheina I.S.; Headridge J.B.: *Anal. Chim. Acta* **142**, 197 (1982)
- [13] Chen H.W.; Brendle I.D.: *Anal. Chem.* **64**, 667 (1992)
- [14] Fara M. a kol.: *Atomová absorpční spektrometrie II*, Spektroskopická společnost JMM, Praha, 2002
- [15] Rigin V. I.; Verkhoturov G. N.: *Zh. Anal. Khim.* **32**, 1557 (1977)
- [16] Brockmann A.; Nonn C.; Golloch A.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **8**, 397 (1993)
- [17] Lin Y. H.; Wang X. R.; Yuan D.X.; Yang P. Y.; Huang B. L.; Zhuang Z. X.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **7**, 287 (1992)
- [18] Ding W. W.; Sturgeon R. E.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **11**, 225 (1996)
- [19] Ding W. W.; Sturgeon R. E.: *Spectrochim. Acta Part B* **51**, 1325 (1996)
- [20] Denkhaus E.; Golloch A.; Kampen T. U.; Nierfeld M.; Telgeher U.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **361**, 733 (1998)
- [21] Schickling C.; Yang J. F.; Broekaert J. A. C.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **11**, 739 (1996)

- [22] Machado L.F.; Jacinto A. O.; Menegario A. A.; Zagatto E. A.; Giné M. F.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **13**, 1343 (1998)
- [23] Pyrol U.; Dworschak A.; Nitschke F.; Neidhart B.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **363**, 495 (1999)
- [24] Šíma J.; Rychlovský P.: *Chem. Listy* **92**, 676 (1998)
- [25] Šíma J.; Rychlovský P.; Dědina J.: *Spectrochim. Acta Part B* **59**, 125 (2004)
- [26] Šíma J.; Rychlovský P.: *Spectrochim. Acta Part B* **58**, 919 (2003)
- [27] Junková G.; Šíma J.; Rychlovský P.: *Chem. Papers* **57**, 192 (2003)
- [28] Hueber D. M.; Winefordner J. D.: *Anal. Chim. Acta* **316**, 129 (1995)
- [29] Ding W. W.; Sturgeon R. E.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **11**, 521 (1996)
- [30] Schamlöffel D.; Neidhart B.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **354**, 866 (1996)
- [31] Červený V.: *Diplomová práce*, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2004
- [32] Šíma J.: *Diplomová práce*, Univerzita Karlova v Praze, Praha 1998
- [33] Laborda F.; Bolea E.; Castillo J. R.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **15**, 103 (2000)
- [34] Yamamoto M.; Takada K.; Kumamaru T.: *Anal. Chem.* **59**, 2446 (1987)
- [35] Wang X. R.; Barnes R. M.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **3**, 1083 (1988)
- [36] Wang X. R.; Barnes R. M.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **3**, 1091 (1988)
- [37] Laborda F.; Gomez M. T.; Jimenez M. S.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **11**, 1121 (1996)
- [38] Denkhaus E.; Golloch A.; Guo X. M.; Juany B.: *J. Anal. At. Spectrom.* **16**, 870 (2001)
- [39] Ding W. W.; Sturgeon R. E.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* **11**, 421 (1996)
- [40] Denkhaus E.; Beck F.; Bueschler P.; Gerhard R.; Golloch A.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **370**, 735 (2001)
- [41] Brdička R.; Dvořák J.: *Základy fyzikální chemie*, Academia, Praha 1977
- [42] Welz B.; Sperling M.: *Atomic Absorption Spectrometry*, 3. přeprac. vyd., WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Germany, 1999
- [43] Bolea E.; Laborda F.; Belarra M. A.; Castillo J. R.: *Spectrochim. Acta Part B* **56**, 2347 (2001)
- [44] Šíma J.: *Disertační práce*, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2002
- [45] Ševčík J. G. K.: *Metodologie měření v analytické chemii*, Praha, Karolinum 1999
- [46] Opekar F.; Jelínek I.; Rychlovský P.; Plzák Z.: *Základní analytická chemie*, Praha, Karolinum 2002
- [47] Eckschlager K.: *Chemometrie*, Praha, Karolinum 1991
- [48] Nesměrák K.: Několik doporučení k psaní diplomových prací. Dostupné z URL: <<http://www.natur.cuni.cz/~analchem/studium.html>> [cit 11. 4. 2007]