

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE  
Přírodovědecká fakulta  
Katedra analytické chemie

---

## RIGORÓZNÍ PRÁCE

Miniaturizace a optimalizace elektrolytických cel  
pro generování těkavých sloučenin pro potřeby  
atomové absorpční spektrometrie

### **Poděkování**

Na tomto místě bych rád poděkoval svému školiteli Doc. RNDr. Petru Rychlovskému, CSc. a Mgr. Václavu Červenému za jejich věcné a odborné připomínky, návrhy a podporu při vypracování této rigorózní práce.

# **Obsah**

Seznam použitých zkratek a symbolů .....	3
1 Obsah rigorózní práce .....	4
2 Elektrochemické generování těkavých sloučenin .....	4
3 Experimentální uspořádání.....	5
3.1 Průtokový systém .....	5
3.2 Zdroj konstantního proudu .....	6
3.3 Separátor fází.....	6
3.4 Nosný plyn .....	6
3.5 Spojovací materiál.....	6
3.6 Elektrolytické cely.....	7
3.6.1 Elektrody .....	7
4 Elektrolytické cely připravené v rámci této práce.....	8
4.1 Cela 2A a 2C .....	9
4.2 Cela 3A a 3B .....	10
4.3 Cela 3C .....	11
4.4 Cela TC 1 .....	12
5 Postup prací .....	13
6 Literatura .....	15
7 Seznam příloh.....	17

## **Seznam použitych zkratek a symbolu**

<i>A</i>	absorbance
AAS	atomová absorpční spektrometrie
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
CFA	kontinuální průtoková analýza
CHG	chemické generování hydridů
EcHG	elektrochemické generování hydridů
ET-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickým atomizátorem
FIA	průtoková injekční analýza
HG	metoda generování hydridů
HPLC	vysokoúčinná kapalinová chromatografie
<i>I</i>	generační proud
ICP-AES	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
LDR	lineární dynamický rozsah kalibrační závislosti
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
MIP-AES	atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem
QF-AAS	atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem
<i>U</i>	elektrické napětí
UV	ultrafialové záření
$v_{el}$	průtoková rychlosť elektrolytu

## **1 Obsah rigorózní práce**

Předkládaná rigorózní práce patří do série příspěvků věnovaných elektrochemickému generování těkavých sloučenin pro potřeby atomové absorpční spektrometrie. Autor se v této práci zabývá konstrukcí nových typů elektrochemických cel pro generování těkavých forem hydridotvorných prvků za účelem miniaturizace jejich vnitřních objemů. Tato miniaturizace je vhodná zejména při spojení techniky generování těkavých sloučenin s detekcí atomovou absorpční spektrometrií spolu s některou ze separačních technik pro účely speciační analýzy. Základem rigorózní práce jsou dvě monotématické původní práce zabývající se zmíněnou problematikou miniaturizace elektrochemických generačních cel využívaných pro generování těkavé formy selenu. Jedna z prací byla publikována v českém odborném časopise a druhá v zahraničním odborném časopise. V poslední části práce jsou uvedeny mezinárodní konference, kde byla zmiňovaná problematika prezentována.

## **2 Elektrochemické generování těkavých sloučenin**

Základem elektrochemického generování je tvorba kovalentních těkavých hydridů prvků čtvrté, páté a šesté hlavní skupiny periodické tabulky prvků<sup>1-3</sup>. V současné době jsou nejčastěji generovanými těkavými sloučeninami pro potřeby atomové absorpční spektrometrie kovalentní hydridy arsenu, antimonu, bismutu, selenu, teluru, germania, cínu a olova<sup>4</sup>.

Elektrochemické generování těkavých sloučenin představuje alternativní techniku přípravy těkavých hydridů vedle dnes velmi rozšířené techniky chemického generování. Při chemickém generování těkavých sloučenin se používá především  $\text{NaBH}_4$  jako chemické redukční činidlo. Použití toho činidla však přináší určité problémy. Jedním z těchto problémů je riziko znečištění vzorku stopovými koncentracemi nečistot pocházejících z připraveného roztoku  $\text{NaBH}_4$ . Další nevýhodou je nestálost redukčního činidla při laboratorní teplotě. Tyto a jiné problémy jsou odstraněny v případě elektrochemického generování těkavých sloučenin, kdy je k redukci analytu použit elektrický proud v prostředí velmi čistých minerálních kyselin. Tím odpadá možnost kontaminace analyzovaného vzorku redukčním činidlem. To umožňuje dosažení velice nízkých hodnot mezí detekce a stanovitelností<sup>5,6</sup>. Další přednosti elektrochemického generování je také úspora drahého redukčního činidla.

Elektrochemické generování těkavých hydridů může být, podobně jako chemické generování, kombinováno s různými analytickými detekčními technikami jako je atomová

absorpční spektrometrie s křemennými atomizátory (QF-AAS)<sup>7-11</sup>, atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickými atomizátory (ET-AAS)<sup>12-14</sup>, atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)<sup>15-17</sup>; atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)<sup>18</sup>, atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem (MIP-AES)<sup>19,20</sup> i hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)<sup>21,22</sup>.

### 3 Experimentální uspořádání

Metoda elektrochemického generování těkavých sloučenin může být stejně jako chemické generování používána jak v technice přímého přenosu hydridu, tak ve spojení s kolekční technikou. Kromě dávkového generování je v praxi možné při přímém přenosu těkavé sloučeniny pracovat technikou kontinuální průtokové analýzy (CFA) a technikou průtokové injekční analýzy (FIA); ve spojení s kolekční technikou pak dávkovým způsobem nebo technikou kontinuální průtokové analýzy.

Hlavní části experimentálního uspořádání pro kontinuální generování těkavé sloučeniny s přímou atomizací jsou:

- průtokový systém
- elektrolytická cela (elektrody)
- zdroj konstantního proudu
- nosný plyn
- separátor fází
- spojovací materiál

#### 3.1 Průtokový systém

Průtokový systém zajišťuje transport roztoku protékajícího katodovým prostorem (katolyt) a anodovým prostorem (anolyt) elektrolytické průtokové cely. Je tvořen vícekanálovou 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.

### **3.2 Zdroj konstantního proudu**

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

### **3.3 Separátor fází**

Jednou z obecných výhod metody generování těkavých hydridů je oddělení analytu (ve formě těkavého hydridu) od kapalné reakční směsi a tedy i od matrice vzorku. Kromě těkavého hydridu se vyvíjí i vodík. K oddělení plynných produktů od kapalné fáze byla navržena řada separátorů fází. Ty můžeme rozdělit do následujících skupin:

- a) Hydrostatický separátor fází - funguje na principu sifonu a je vhodný pro kontinuální generování. Nevýhodou je relativně velký mrtvý objem.
- b) Hydrostatický separátor fází s nuceným odtahem - existuje celá řada technických uspořádání toho separátoru. Výhodou je zamezení vniku kapaliny do atomizátorů. Odtahová rychlosť musí být vyšší než rychlosť přítoku směsi. Nevýhodou je tedy odsávání části plynný produktů (obsahující analyt) do odpadu.
- c) Membránový separátor fází - v dnešní době již není tento typ separátoru moc používán. Důvodem je nízká reprodukovatelnost a časová stabilita membrány.
- d) Sprejový separátor fází - jde spíše o mlžnou komoru. Hlavní oblast využití toho separátoru je při plamenové atomizaci.

### **3.4 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.

### **3.5 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.

### 3.6 Elektrolytické cely

Nejdůležitější částí aparatury pro generování těkavých sloučenin je průtoková elektrolytická cela. Tato cela se obvykle skládá ze dvou navzájem spojených částí, které jsou označovány jako katodový a anodový prostor. Vzhledem k odlišné chemické povaze katodového a anodového roztoku jsou oba prostory nejčastěji odděleny navzájem iontově výměnnou membránou (většinou Nafion)<sup>23-29</sup> nebo skleněnou fritou<sup>10,18</sup> či keramickou porézní trubici<sup>11</sup>. Oddělení obou elektrodových prostor dále zabraňuje pronikání anodických reakčních produktů do katodového prostoru, kde by mohly negativně interferovat se vznikající těkavou sloučeninou. Vzájemné proudění katodového a anodového roztoku v elektrolytické cele může být jak shodné tak i protichůdné. V této rigorózní práci jsou popsány především elektrolytické cely bez iontově výměnné membrány. Obecně bývá nejčastěji používána tenkovrstvá průtoková elektrolytická cela zavedená Linem<sup>9</sup> a Brockmannem<sup>8</sup>. Tyto cely existují v řadě různých modifikací, ale základem cely je vždy katodový a anodový prostor (zhotovený z plexiskla nebo teflonu) různých rozměrů a tvarů, s příslušnými přívodními a výstupními konektory; obě části jsou odděleny iontově výměnnou membránou a k sobě jsou spojeny nejčastěji šrouby nebo pomocí svěrek. Elektrody z různých materiálů, různých tvarů a velikostí jsou společně s elektrickými kontakty upevněny v katodovém i anodovém prostoru. Tento typ průtokové cely může být integrován s membránovým separátorem fází za vzniku kompaktního elektrochemického generátoru. Toto uspořádání vede především ke snížení transportních ztrát.

Jinou konstrukcí průtokové cely je tubulární uspořádání<sup>29,30</sup>, kdy katoda z porézního skelného uhlíku vyplňuje keramickou porézní trubici oddělující katodový a anodový prostor. Anoda ve formě platinového drátku je navinuta na této trubici a celek je upevněn v teflonové trubici; katodou proudí katolyt a prostorem mezi keramickou a teflonovou trubicí pak roztok anolytu. V současnosti je snahou konstruovat generační cely jednak s minimálními vnitřními objemy při zachování dostatečné účinnosti generování (např. pro aplikace spojené s předřazeným separačním procesem)<sup>31-33</sup> a cely s maximální účinností generování<sup>34</sup>.

#### 3.6.1 Elektrody

Elektrolytické průtokové cely se kromě tvaru a velikosti (objemu) elektrodových prostor můžou lišit i použitými elektrodami. Tyto elektrody bývají charakterizovány svým tvarem, rozměrem a mohou být z různého materiálu. U tenkovrstvých elektrolytických cel se podle konstrukce katodového prostoru používají katody ve formě fólií nebo desek<sup>34-36</sup>,

drátu<sup>27</sup>, vlákna<sup>33</sup> nebo granulí<sup>26</sup>. Při použití katody ve tvaru desky může katolyt protékat pouze drážkou vyfrézovanou přímo do bloku materiálu. Při zachování minimálního vnitřního objemu se tak plocha elektrody podstatně zvětší.

V případě tubulárního detektoru protéká katolyt přímo porézní elektrodou<sup>30</sup>, lisovanou práškovou elektrodou<sup>20</sup> nebo na mnoha místech provrtanou trubičkou<sup>29</sup>. Anody bývají opět zhotoveny z fólie nebo drátu.

## 4 Elektrolytické cely připravené v rámci této práce

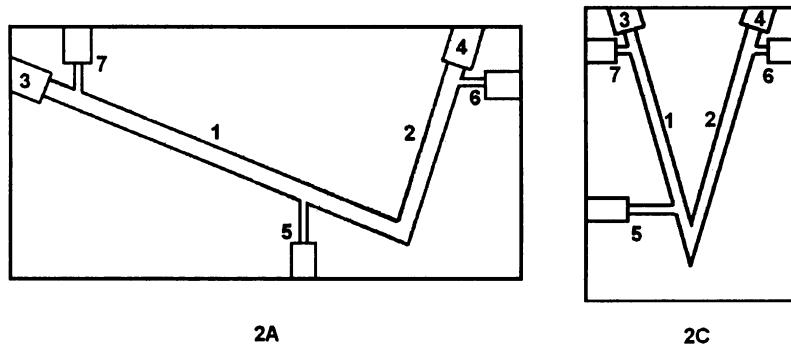
V předkládané práci se vyskytuje několik elektrolytických cel, které byly konstruovány výhradně za účelem miniaturizace katodového prostoru. Jedná se o elektrolytické cely s pracovním označením 2A, 2C, 3A, 3B a 3C. Elektrolytické cely jsou sestaveny obvykle z jediného bloku plexiskla, ve kterém jsou zhotoveny elektrodové prostory. Jednotlivé cely se od sebe liší vzájemnou polohou i velikostí (objemem) elektrodových prostor. V jednom případě byla elektrolytická cela konstruována též z teflonu namísto plexiskla. Avšak nespornou výhodou plexiskla je jeho transparentnost, která je důležitá jak při samotném zhotovení elektrolytické cely tak i pro vizuální sledování reakcí spojených s elektrolýzou. Společnou charakteristikou všech výše uvedených elektrolytických cel je nepřítomnost nafionové membrány, která normálně odděluje katodový a anodový prostor, umožňuje výměnu náboje, ale nedovoluje promíchání obou elektrodových roztoků a též plynných produktů vznikajících při elektrolýze.

Konstrukce bezmembránových generačních cel naopak umožní překonat některé problémy spojené s použitím membrány: omezená velikost generačního proudu, postupné „stárnutí“ membrány a změna jejích mechanických i elektrických vlastností, horší těsnící schopnost. V případě bezmembránových cel je nutné použít jediný elektrolyt, který je společný jak anodovému, tak i katodovému prostoru. Zároveň je nutné vhodnou volbou odtahové rychlosti na výstupu z anodového prostoru zajistit optimální průtok elektrolytu kolem katody, kde dochází k tvorbě těkavé sloučeniny.

V další části práce byly konstruovány i jiné typy elektrolytických cel, u nichž také došlo k výrazné minimalizaci katodového prostoru. Tyto cely však nebyly primárně konstruovány za účelem miniaturizace, ale za účelem zvýšení účinnosti generování těkavé sloučeniny, a proto nejsou v této práci uvedené.

#### 4.1 Cela 2A a 2C

Elektrolytické cely 2A a 2C jsou znázorněny na obrázku 1. U těchto cel je elektrolyt pomocí peristaltického čerpadla zaváděn pouze jedním přívodním kanálkem do elektrodových prostor. Souhrn konstrukčních parametrů uvádí tabulka 1.



Obr. 1 Elektrolytické cely 2A a 2C

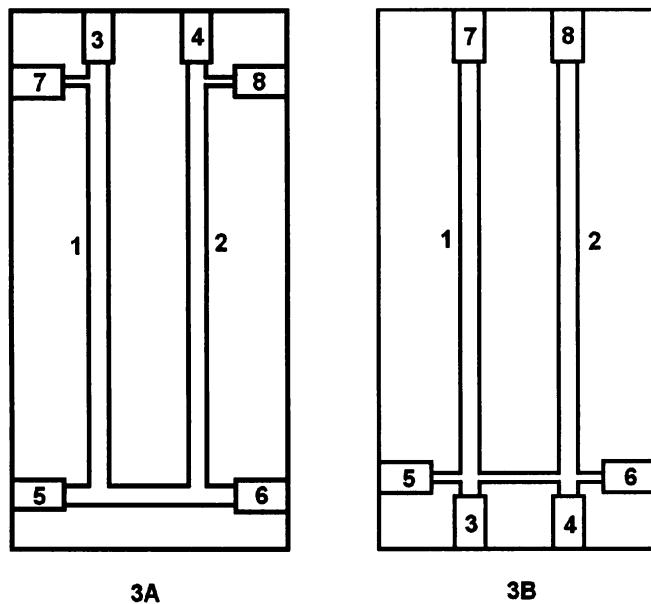
*1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – závit pro upevnění katody, 4 – závit pro upevnění anody, 5 – kanálek se závitem pro přívodní hadičku elektrolytu, 6 – kanálek se závitem pro odvod plynných produktů z anodového prostoru, 7 – kanálek se závitem pro odvod plynných produktů a elektrolytu z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

Tabulka 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 ( $\text{mm}^3$ )		42	29
Objem katodového prostoru ( $\text{mm}^3$ )		523	318
Objem anodového prostoru ( $\text{mm}^3$ )		327	686
Mrtvý objem katodového prostoru ( $\text{mm}^3$ )		481	289

## 4.2 Cela 3A a 3B

Elektrolytické cely 3A a 3B jsou znázorněny na obrázku 2. U těchto cel existuje pro každý elektrodový prostor samostatný kanálek pro přívod elektrolytu. Souhrn konstrukčních parametrů opět uvádí tabulka 2.



Obr. 2 Elektrolytické cely 3A a 3B

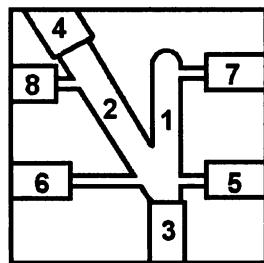
*1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – závit pro upevnění katody, 4 – závit pro upevnění anody, 5 a 6 – místo pro přívodní hadičku elektrolytu, 7 – místo pro odvod plynných produktů a elektrolytu z katodového prostoru, 8 – místo pro odvod plynných produktů a elektrolytu z anodového prostoru*

Tabulka 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 ( $\text{mm}^3$ )		32	32
Objem katodového prostoru ( $\text{mm}^3$ )		339	353
Objem anodového prostoru ( $\text{mm}^3$ )		339	353
Mrtvý objem katodového prostoru ( $\text{mm}^3$ )		307	321

### 4.3 Cela 3C

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



3C

Obr. 3 Elektrolytická cela 3C

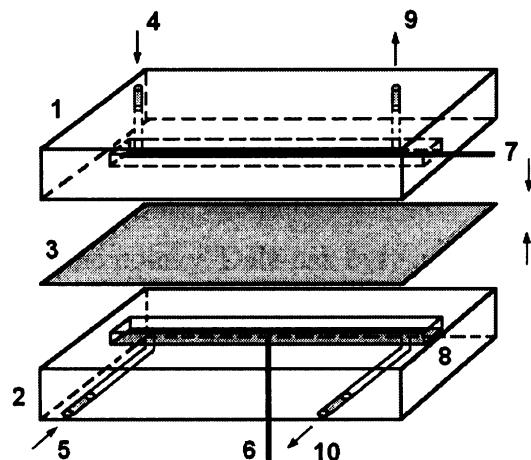
*1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – závit pro upevnění katody, 4 – závit pro upevnění anody, 5 a 6 – místo pro přívodní hadičku elektrolytu, 7 – místo pro odvod plynných produktů a elektrolytu z katodového prostoru, 8 – místo pro odvod plynných produktů a elektrolytu z anodového prostoru*

Tabulka 3 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 ( $\text{mm}^3$ )	7
Objem katodového prostoru ( $\text{mm}^3$ )	214
Objem anodového prostoru ( $\text{mm}^3$ )	226
Mrtvý objem katodového prostoru ( $\text{mm}^3$ )	207

#### 4.4 Cela TC 1

Elektrolytická cela TC 1 je znázorněna na obrázku 4. V této práci je cela TC 1 výchozí celou pro porovnání ostatních elektrolytických cel. Katolyt a anolyt tvoří dva odlišné roztoky oddělené iontově výmennou membránou. Souhrn parametrů uvádí tabulka 4.



Obr. 4 Elektrolytická cela TC 1

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

Tabulka 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 <sup>3</sup> )		345
Objem katodového prostoru (mm <sup>3</sup> )		999
Objem anodového prostoru (mm <sup>3</sup> )		900
Mrtvý objem katodového prostoru (mm <sup>3</sup> )		654

## 5 Postup prací

Nově konstruované elektrolytické cely 2A, 2C, 3A, 3B a 3C jsou novým typem elektrolytických cel určených pro generování těkavých sloučenin, zejména hydridů, které byly zkonstruovány za účelem miniaturizace vnitřního objemu. První fáze konstrukce zahrnovala promyšlení, navržení a narýsování modelu nové cely. Následovalo zhotovení dané cely s příslušnými parametry z vhodného materiálu (plexisklo). Nejdůležitější částí bylo zhotovení elektrodových prostor dle návrhu. Jednalo se zpravidla o prostory válcového tvaru předem určených délek, průměrů a vzájemné polohy. Dále pak byly tyto prostory opatřeny přívodními a odvodními kanálky a závity 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. Podrobněji byly tyto problémy studovány u elektrolytické cely 2A. Při konstrukci dalších elektrolytických cel byl již na tyto problémy brán zřetel.

U všech typů výše zmíněných cel byla nejprve provedena optimalizace experimentálních parametrů, které výrazným způsobem ovlivňovaly výslednou hodnotu dosažené citlivosti stanovení. Mezi tyto parametry patřila průtoková rychlosť nosného plynu (přívod nosného plynu byl umístěn před nebo za generační celu), průtoková rychlosť elektrolytu (jednoho nebo obou), hodnota generačního proudu pro kontinuální průběh elektrolýzy a v poslední řadě též druh a koncentrace elektrolytu (kyseliny). Pro optimalizaci byl vždy použit roztok selenu o koncentraci  $60 \text{ ng.ml}^{-1}$ .

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 patřily: mez detekce (LOD), mez stanovitelnosti (LOQ), lineární dynamický rozsah (LDR), citlivost stanovení a opakovatelnost (%RSD) pro danou koncentraci analytu.

Toto zjištění základních charakteristik nebylo provedeno pro celu 2A, protože už při optimalizačních experimentech vykazovala cela pro  $60 \text{ ng.ml}^{-1}$  analytu výrazně nižší odezvu než referenční cela TC 1 a zároveň nejmenší odezvu 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<sup>-1</sup> 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<sup>-1</sup> Se; bylo zvoleno časové dávkování analytu (30 s při konstantní průtokové rychlosti 2,0 ml.min<sup>-1</sup>; to tedy odpovídá nadávkovanému objemu 1000 µl). Následně byl pozorován náběh i sestup analytického FIA píku, který do jisté míry vypovídá o vhodnosti nově zkonztruované elektrolytické cely jako derivatizační jednotky pro speciační analýzu.

## 6 Literatura

1. Marsh J.: New Edinburgh Phil. J. 21, 229 (1836).
2. Welz B., Sperling M.: *Atomic Absorption Spectrometry*, Third Edition, Wiley, Weinheim 1999.
3. Brindle I. D.: Anal. Bioanal. Chem. 388, 735 (2007).
4. Dědina J., Tsalev D.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley and Sons, Chichester 1995
5. Denkhaus E., Gollock A., Guo X. M., Huang B.: J. Anal. At. Spectrom. 16, 870 (2001).
6. Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: Anal. Bioanal. Chem. 388, 743 (2007).
7. Wang X. O., Zhuang Z. X., Yang P. Y., Huang B. L.: Microchem. J. 51, 88 (1995).
8. Brockmann L., Nonn C., Gollock A.: J. Anal. At. Spectrom. 8, 397 (1993).
9. Lin Y. H., Wang X. R., Yuan D. X., Yang P. Y., Huang B. L., Zhuang Z. X.: J. Anal. At. Spectrom. 7, 287 (1992).
10. Schaumlöffel D., Neidhart B.: Fresenius J. Anal. Chem. 354, 866 (1996).
11. Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: J. Anal. At. Spectrom. 15, 103 (2000).
12. Ding W. W., Sturgeon R. E.: J. Anal. At. Spectrom. 11, 225 (1996).
13. Ding W. W., Sturgeon R. E.: Spectrochim. Acta, Part B 51, 1325 (1996).
14. Denkhaus E., Gollock A., Kampen T. U., Nierfeld M., Telgheder U.: Fresenius J. Anal. Chem. 361, 733 (1998).
15. Rigin V. I.: Zh. Anal. Khim. 33, 1966 (1978).
16. Liang J., Wang Q., Huang B.: Anal. Bioanal. Chem. 381, 366 (2005).
17. Zhang W., Yang X.: Anal. Chim. Acta 611, 127 (2008).
18. Hueber D. M., Winefordner J. D.: Anal. Chim. Acta 316, 129 (1995).
19. Schickling C., Yang J. F., Broekaert J. A. C.: J. Anal. At. Spectrom. 11, 739 (1996).
20. Beinrohr E., Jurica L., Manová A., Schermer: Proc. XIV<sup>th</sup> Seminar on Atomic Spectrochemistry, Universita Košice, 1998, p. 264.
21. Machado L. F., Jacintho A. O., Menegario A. A., Zagatto E. A., Gine M. F.: J. Anal. At. Spectrom. 13, 1343 (1998).
22. Bings N. H., Stefánka Z., Mallada S. R.: Anal. Chim. Acta 479, 203 (2003).
23. Pyell 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-Chem. Zvesti* **57**, 192 (2003).
28. Červený V., Rychlovský P., Netolická J., Šíma J.: *Spectrochim. Acta, Part B* **62**, 317 (2007).
29. Zhang W., Gan W., Lin X.: *Anal. Chim. Acta* **539**, 335 (2005).
30. Bolea E., Laborda F., Castillo J. R., Sturgeon R. E.: *Spectrochim. Acta, Part B* **59**, 505 (2004).
31. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Chem. Listy* **102**, 200 (2008).
32. Schermer S., Jurica L., Paumard J., Beinrohr E., Matysik F-M., Broekaert J. A. C.: *Fresenius J. Anal. Chem.* **371**, 740 (2001).
33. Ozmena B., Matysika F.-M., Bings N. H., Broekaert J. A. C.: *Spectrochim. Acta, Part B* **59**, 941 (2004).
34. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: In Book of Abstracts of Tenth Rio Symposium on Atomic Spectrometry, VentoLeste 2008, p. 250
35. Ding W. W., Sturgeon R. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* **11**, 421 (1996).
36. Guo X., Li S., Huang B.: *Can. J. Anal. Sci. Spectros.* **49**, 327 (2004).

## **7 Seznam příloh**

### **Příloha č.1**

Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Miniaturizace elektrolytických průtokových cel pro elektrochemické generování těkavých sloučenin v metodě AAS, *Chemické Listy* **102**, 200 – 204 (2008).

### **Příloha č.2**

Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Miniaturization of flow-through generation cells for electrochemical hydride generation in AAS, *Central European Journal of Chemistry* (Accepted: 10 March 2009).

### **Příloha č.3**

Červený V., Hraníček J., Rychlovský P.: *New designs of miniaturized flow-through electrolytic cells for electrochemical HG-AAS*. In: *Programm und Vortragskurzfassungen of CANAS '07* (March 18 – 21, 2007, Konstanz, Germany), p. P15, Universität Konstanz 2007.

### **Příloha č.4**

Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: „New electrolytic cells for electrochemical hydride generation in AAS“ in Proceedings of the 4<sup>th</sup> International student conference “Modern Analytical Chemistry” (January 28 – 29, 2007, Prague), p. 118-122, Charles University 2007 (ISBN 978-80-903103-2-2).

# MINIATURIZACE ELEKTROLYTICKÝCH PRŮTOKOVÝCH CEL PRO ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN V METODĚ AAS

JAKUB HRANIČEK\*, VÁCLAV ČERVENÝ  
a PETR RYCHLOVSKÝ

*Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Albertov 2030, 12843 Praha 2  
hranicek.jakub@email.cz*

Došlo 2.11.07, přijato 21.1.08.

**Klíčová slova:** atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování, těkavé hydridy, účinnost, miniaturizace, elektrochemická cela, atomizace

## Úvod

Alternativní metodou k dnes již důkladně prostudovanému chemickému generování těkavých sloučenin<sup>1</sup> je metoda elektrochemického generování. Tato metoda překonává řadu komplikací spojených s chemickým generováním. Pro redukci analytu na hydrid je použit místo chemického redukčního činidla elektrický proud v prostředí velmi čistých minerálních kyselin<sup>2</sup>. Tím odpadá možnost kontaminace roztoku analytu z redukčního činidla (popř. interferujícími ionty), což vede k možnosti dosáhnout nižších mezi detekce a stanovitelnosti. Další výhodou je úspora relativně dražeho redukčního činidla nutného pro chemické generování. Při chemickém generování těkavých sloučenin je možné generovat těkavé sloučeniny některých prvků pouze z nižších oxidačních stavů tohoto prvku. Zredukování vyšších oxidačních stavů na nižší výrazně prodlužuje dobu rutinních analýz. Tento předredukční krok u elektrochemického generování odpadá<sup>3</sup>.

Technika elektrochemického generování těkavých sloučenin je prostředkem pro zavádění vzorku v plynné fázi v atomových spektrálních metodách. Může být také použita jako derivatizační technika při spojení separační techniky (např. kapalinové chromatografie, CZE) s detekcí některou prvkově selektivní spektroskopickou metodou při speciační analýze<sup>4</sup>. Základním požadavkem u této kombinované techniky je co nejmenší mrtvý objem celé aparatury; v daném případě zejména minimální objem elektrolytické cely a separátoru fází. Současně by ovšem nemělo

dojít k výraznému snížení účinnosti generování příslušné těkavé sloučeniny. Tyto dva požadavky jsou však obvykle protichůdné a musí být proto nalezen vhodný kompromis.

Velmi často používanou elektrolytickou průtokovou celou pro generování těkavých sloučenin je tenkovrstvá cela<sup>5,6</sup>, která dnes existuje v řadě modifikací<sup>7–9</sup>. Společným rysem těchto cel je vždy iontově výměnnou membránou oddělený katodový a anodový prostor zhotovený z různého materiálu (plexisklo, teflon, polypropylen). Elektrody mají odlišnou velikost, tvar a mohou být z různých materiálů (olovo, uhlík, platina).

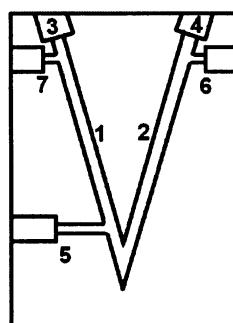
Cílem této práce byla konstrukce a optimalizace dvou různých typů miniaturizovaných elektrolytických průtokových cel s minimálním vnitřním objemem pracujících v režimu kontinuální průtokové analýzy. Jedná se o konstrukčně nové typy bez iontově výměnné membrány.

## Experimentální část

### Konstrukční typy celí

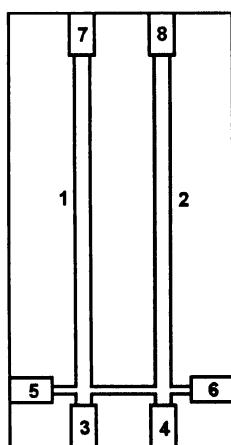
V této práci byly připraveny dva typy elektrolytických průtokových cel s miniaturizovaným katodovým a anodovým prostorem.

Jako první byla vyrobena cela A (obr. 1), která je zhotovena z jediného bloku plexiskla, ve kterém jsou vyvráceny otvory pro katodový a anodový prostor. Tyto prostory svírají vzájemně ostrý úhel ve tvaru písmene V. V katodovém prostoru je umístěna olověná katoda a v anodovém prostoru pak platinová anoda. Elektrolyt obsahující modelový prvek (selen) je zaváděn pouze jedním přívodním kanálkem vyúsťujícím do katodového pro-



Obr. 1. Elektrolytická cela A; 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 plynných produktů z anodového prostoru, 7 – kanálek se závitem pro odvod plynných produktů a elektrolytu z katodového prostoru

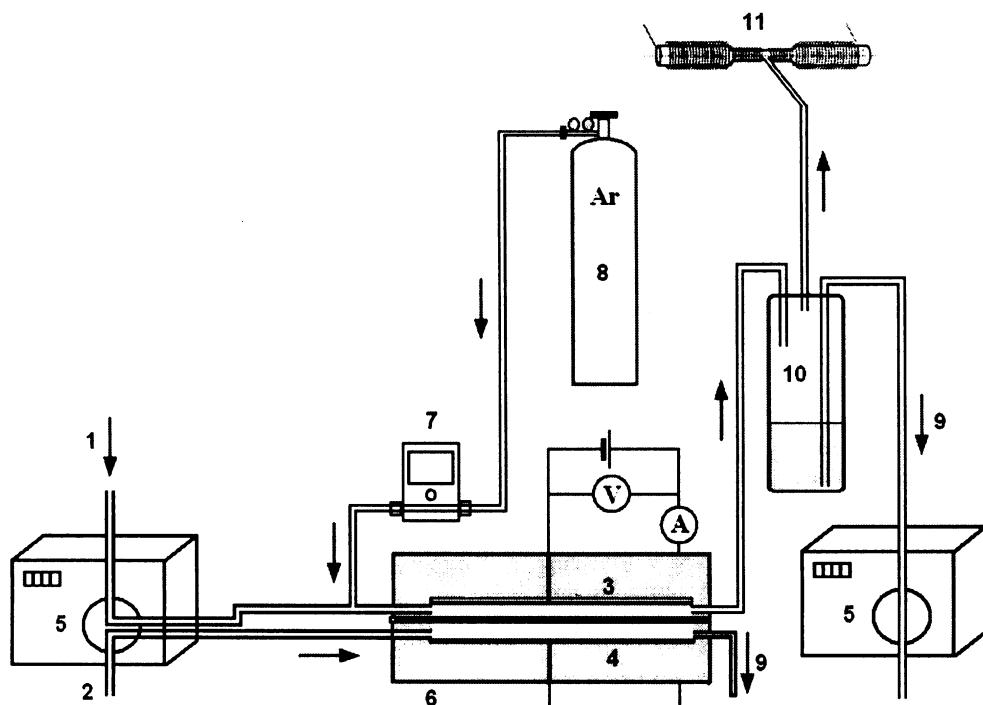
\* Jakub Hraníček získal s touto prací 2. místo v soutěži o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie O cenu firmy Merck 2007.



Obr. 2. Elektrolytická cela B; 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

storu. Oba elektrodové prostory jsou vzájemně propojeny, takže elektrolyt může volně proudit přes katodový prostor i do prostoru anodového. Výhodou tohoto konstrukčního uspořádání je možnost výrazně přiblížit konce obou elektrod k sobě (menší vkládané napětí) aniž by došlo k přerušování kontinuální elektrolýzy nahromaděnými plynnými produkty. Plynné produkty elektrolýzy (včetně elektrolytů) jsou rychle odváděny samostatnými výstupy od elektrod a je jim zamezena sorpce na povrchu okolních stěn. Výstup z anodového prostoru byl zaváděn do odpadu, výstup z katodového prostoru pak do miniaturního separátoru fází vlastní konstrukce, kde docházelo k oddělení kapalné a plynné fáze. Plynná fáze byla dále unášena nosným plynem (argon – 99,998 %) do odporově vyhřívaného křemenného atomizátora ( $950^{\circ}\text{C}$ ) umístěného v optické ose atomového absorpcního spektrometru.

U druhé zkonstruované cely B (obr. 2) jsou elektrodové prostory uspořádány do tvaru písmene U. Oba elektrodové prostory jsou kolmo propojeny kanálkem a mají svůj vlastní přívod a odvod elektrolytu a produktů. Elektrody jsou vsazeny z horní části do příslušných elektrodových prostorů. Anodovým prostorem proudí pouze čistý elektrolyt a katodovým prostorem pak elektrolyt s analytem. Výhodou tohoto uspořádání, oproti cele A, kdy elektrolyt vstupuje do elektrolytické cely dvěma vstupy, je rychlejší vymývání analytu po předchozím měřícím cyklu.



Obr. 3. Schéma aparatury pro kontinuální elektrochemické generování (zde s celou TC); 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

Pro srovnání parametrů nově připravených generačních cel byla použita klasická tenkovrstvá celá s iontově výměnnou membránou TC popsaná již dříve.

Objemy katodového prostoru jednotlivých cel byly následující: cel A 289 mm<sup>3</sup>, cel B 321 mm<sup>3</sup> a cel TC (referenční) 654 mm<sup>3</sup>. Jedná se vždy o objem katodového prostoru zmenšeného o vlastní objem vložené elektrody. U všech cel byla katoda vyrobena z olověného drátu o průměru 1 mm a čistoty 99,999 % (Aldrich, USA). Anoda byla vyrobena z platinového drátu o průměru 1 mm a čistoty 99,99 % (Goodfellow, UK). Schéma zapojení aparatury pro kontinuální elektrochemické generování těkavých sloučenin ve spojení s AAS detekcí je na obr. 3.

### Přístrojové vybavení

Při optimalizaci pracovních parametrů elektrolytických cel a zjištování základních charakteristik stanovení Se byl použit atomový absorpcní spektrometr Solar 939 (Unicam, UK) se Se výbojkou s vysokou září s vlastním napájecím zdrojem (18 mA,  $\lambda_{Se} = 196,0$  nm, šířka spektrálního intervalu 1,0 nm, Photon, Rakousko). Pro čerpání elektrolytu bylo použito programovatelné osmikanálové peristaltické čerpadlo MasterFlex® L/S (Cole-Parmer USA). Jako zdroj konstantního proudu byl použit laboratorní lineární zdroj LPS 303 firmy American Reliance, USA. Jako atomizátor byl použit externě vyhřívaný křemenný atomizátor (délka atomizačního ramene 170 mm, vnitřní průměr 12 mm).

### Chemikálie

Pracovní roztoky Se<sup>IV</sup> o požadované koncentraci byly připravovány řeďením ze standardního roztoku Se<sup>IV</sup> o koncentraci  $1,000 \pm 0,002$  g l<sup>-1</sup> (Analytika, Praha). Pro řeďení všech roztoků byla používána deionizovaná voda připravená zařízením Milli Q<sub>PLUS</sub> firmy Millipore, USA. Kyseliny H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96 %), HCl (37 %) a H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (85 %) byly čistoty Suprapure, firmy Merck, Německo.

### Výsledky a diskuse

Pro optimalizaci pracovních parametrů elektrolytických cel i zjištění základních charakteristik stanovení s těmito celami byl vybrán jako analyt selen. Pracovní parametry i základní charakteristiky byly srovnávány s výsledky získanými s tenkovrstvou elektrolytickou celou TC. Experimenty byly prováděny v režimu kontinuální průtokové analýzy.

### Optimalizace pracovních podmínek

U obou cel byly optimalizovány následující parametry, které mohou výrazným způsobem ovlivnit dosaženou citlivost stanovení: odtahová rychlosť, velikost a umístění elektrod, typ elektrolytu, zavádění nosného plynu, průtoková rychlosť nosného plynu, průtoková rychlosť elektroly-

tu(ù), generační proud a koncentrace elektrolytu (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Ve všech případech byl hodnocen dosažený signál pro koncentraci Se 60 ng ml<sup>-1</sup>.

Při průchodu elektrolytu se stanovovaným prvkem elektrolytickou průtokovou celou dochází na katodě ke kontinuální redukcii analytu až na těkavý hydrid, který je spolu se vznikajícím vodíkem po oddělení kapalné fáze v separátoru fází unášen proudem inertního plynu do atomizátora. Aby se v elektrolytické cele A i B ustavila hydrostatická rovnováha mezi přiváděným a odváděným elektrolytem a plynovými produkty elektrody reakcí, musel být výstup směsi elektrolytu a plynových produktů z anodového prostoru řízen peristaltickým čerpadlem. Pokud byla nastavena malá odtahová rychlosť, docházelo vlivem přetlaku vyvíjejících se plynových produktů na anodě k vytlačování elektrolytu z anodového prostoru do katodového prostoru a k přerušování elektrody reakce. V případě velké odtahové rychlosti nastala podobná situace v katodové části elektrolytické cely. Proto byla nejdříve u elektrolytické cely A nalezena optimální odtahová rychlosť produktu z anodového prostoru (1,6 ml min<sup>-1</sup>). U cely B byla pozorována podobná závislost na odtahové rychlosti z anodového prostoru a byla zjištěna optimální hodnota 5,3 ml min<sup>-1</sup>.

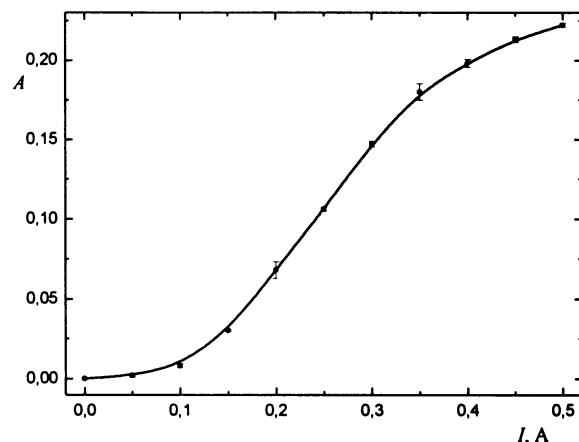
Délka vložené platinové anody nebyla rozhodující pro průběh elektrody reakce. U olověné katody bylo třeba upravit délku tak, aby konec elektrody nezasahoval u obou cel do prostoru mezi přívodním kanálkem pro elektrolyt a místem spojení obou elektrody prostor. Nakonec byla délka katody volena tak, aby její konec zasahoval těsně nad přívodní kanál katolytu. V tomto případě nedocházelo k přerušování elektrolyzy.

Při použití HCl (katolyt běžně používaný v tenkovrstvých generačních celách) jako elektrolytu byl pro roztok Se (60 ng ml<sup>-1</sup>) pozorován nulový signál v obou celách A i B. Důvodem je pravděpodobně plynový chlor vznikající na anodě a částečně pronikající do katodového prostoru a rozkládající vznikající selenovodík. Dále byla vyzkoušena H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> a H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Pro další experimenty byla nadále používána H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (1,0 mol l<sup>-1</sup>), se kterou bylo dosaženo nejvyšší citlivosti stanovení.

Nosný plyn byl zaváděn těsně za výstup z elektrolytické cely. Zavádět nosný plyn před elektrolytou celu se ukázalo nepraktické, protože průchod nosného plynu malými prostory elektrolytické cely způsoboval náhodné přerušování elektrolyzy, což se výrazně projevovalo na zhoršení stability signálu. Závislost signálu na průtokové rychlosti nosného plynu vykazovala shodně u obou typů cel výrazné maximum při průtoku 10,0 ml min<sup>-1</sup>.

Při sledování vlivu průtokových rychlosť elektrolytu nebyly pro obě celty zjištěny významné rozdíly. Pracovní rozsahy průtokových rychlosť mají svou spodní limitní hodnotu; při překročení dojde k přerušení elektrolyzy (pokles hladiny).

Typická závislost absorbance na velikosti vloženého generačního proudu je na obr. 4 (cela A). Při hodnotách



Obr. 4. Závislost absorbance na velikosti generačního proudu pro celu A; průtoková rychlosť nosného plynu  $10,0 \text{ ml min}^{-1}$ , koncentracie elektrolytu  $1 \text{ mol dm}^{-3}$ , průtoková rychlosť elektrolytu  $2,5 \text{ ml min}^{-1}$ , odtahová průtoková rychlosť  $1,6 \text{ ml min}^{-1}$ , dávkovaná koncentracie selenu  $60 \text{ ng ml}^{-1}$

#### Tabulka I

Optimální pracovní podmínky pro stanovení Se technikou hydridové AAS při použití cel A, B a TC

Elektrolytická cela	A	B	TC
Generační proud, A	0,40	0,50	1,20
Průtoková rychlosť nosného plynu, $\text{ml min}^{-1}$	10,0	10,0	20,0
Průtoková rychlosť elektrolytu, $\text{ml min}^{-1}$	2,5	2,5	2,0
Koncentrace katolytu, $\text{mol dm}^{-3}$	1	1	1
Odtahová průtoková rychlosť, $\text{ml min}^{-1}$	1,6	5,3	---

proud do  $0,1 \text{ A}$  ke vzniku hydridu prakticky nedochází, při vyšších hodnotách generačního proudu ( $0,15\text{--}0,35 \text{ A}$ ) je nárůst výrazný a křivka je v této oblasti nejstrmější. V další části pak dochází k mírnému poklesu strmosti křivky. Signál lze zaznamenávat i při vyšších hodnotách než je optimálně zvolená hodnota  $0,4 \text{ A}$ ; elektrolyt se však již velmi zahřívá a dochází k pronikání vodní páry do spojovacího materiálu aparatury a následně až do atomizátoru.

Posledním optimalizovaným parametrem byla koncentrace elektrolytu ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Opět shodně pro obě cely byl zjištěn klesající signál se stoupající koncentrací elektrolytu. Experimentálně bylo zjištěno, že je výhodnější použít vyšší koncentraci elektrolytu v kombinaci s vyšší hodnotou generačního proudu (menší zahřívání elektrolytu).

Optimální pracovní podmínky (zahrnující hodnotu vloženého generačního proudu, průtokovou rychlosť nosného plynu, průtokovou rychlosť elektrolytu, koncentraci

#### Tabulka II

Základní charakteristiky stanovení Se technikou hydridové AAS s elektrochemickým generováním při použití cel A, B a TC

Elektrolytická cela	A	B	TC
Mez detekce, $\text{ng ml}^{-1}$	2,23	0,32	0,60
Mez stanovitelnosti, $\text{ng ml}^{-1}$	7,44	1,06	2,01
Citlivost stanovení, $\times 10^3 \text{ ng ml}^{-1} \text{ ml}$	1,53	7,32	4,86
Opakovatelnost – RSD, %	1,40	0,56	0,62
Korelační koeficient	0,9982	0,9988	0,9995
Lineární dynamický rozsah, $\text{ng ml}^{-1}$	7,44–100	1,06–100	2,01–100

elektrolytu a odtahovou rychlosť) pro celu typu A, B a TC jsou uvedeny v tab. I.

#### Základní charakteristiky stanovení selenu technikou HGAAS s elektrochemickým generováním

Při optimálních pracovních podmínkách byla proměňena pro elektrolytické cely A, B a TC kalibrační závislost pro stanovení Se technikou HGAAS s elektrochemickým generováním selenovodíku v rozsahu koncentrací 0 až  $20 \text{ ng ml}^{-1}$  a 0 až  $250 \text{ ng ml}^{-1}$ . Z kalibračních závislostí a dalších měření byly stanoveny základní parametry charakterizující stanovení Se s nově konstruovanými elektrolytickými celami. Tyto dosažené parametry spolu s parametry získaným s referenční celou TC jsou uvedeny v tab. II.

#### Závěr

Ze srovnání nově připravených elektrolytických průtokových generačních cel pro generování těkavých sloučenin s referenční tenkovrstvou celou vyplývá, že obě cely mají přibližně poloviční objem katodového prostoru ve srovnání s celou TC. Zároveň v nich není použita iontově výmenná nafionová membrána, která velmi často u tenkovrstvých cel způsobuje jejich „stárnutí“ a postupné zhoršování generačních charakteristik cel (deformace membrány, její zanesení...).

U elektrolytické cely A vedla miniaturizace k poklesu citlivosti a zároveň i zhoršení detekčního limitu stanovení Se. U cely B bylo naopak pozorováno zvýšení citlivosti a snížení meze detekce a stanovitelnosti ve srovnání s celou TC.

Další předností nových cel je snížení vkládaného generačního napětí; to vede k výraznému zvýšení životnosti elektrolytických cel (odpadá silné zahřívání elektrolytu

vedoucí až k postupné deformaci celý).

Závěrem lze konstatovat, že nově zkonstruovaná elektrolytická průtoková cela B splňuje požadavek na miniaturizaci katodového prostoru za současného zvýšení citlivosti stanovení. Tato cela má poloviční vnitřní katodový objem ve srovnání s tenkovrstvou průtokovou celou TC a bylo u ní pozorováno 1,5násobné zvýšení citlivosti ve srovnání s klasickou tenkovrstvou celou. Vzhledem k jejímu minimálnímu vnitřnímu objemu bude výhodné tuto celu využít v derivatizační jednotce při speciační analýze selenu a jiných hydridotvorných prvků po jejich předchozí separaci na chromatografické koloně.

*Práce vznikla s podporou grantu A400310507/2005 Grantové agentury Akademie věd ČR a projektu MŠMT č. MSM0021620857.*

#### LITERATURA

1. Dědina J., Tsalev D.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. John Wiley and Sons, Chichester 1995.
2. Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 743 (2007).
3. Denkhaus E., Golloch A., Guo X. M., Huang B.: *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 870 (2001).
4. Červený V., Válková Z., Rychlovský P.: *Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV, Antwerp, 4 – 9 Sept., 2005. Book of Abstracts*, str. 232.

5. 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).
6. Brockmann L., Nonn C., Golloch A.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* 8, 397 (1993).
7. Hueber D. M., Winefordner J. D.: *Anal. Chim. Acta* 316, 129 (1995).
8. Šíma J., Rychlovský P.: *Chem. Listy* 92, 676 (1998).
9. Šíma J., Rychlovský P.: *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 919 (2003).

**J. Hraníček, V. Červený, and P. Rychlovský**  
(Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Science, Charles University, Prague) **Miniaturization of Flow-Through Electrolytic Cells for Electrochemical Generation of Volatile Compound in AAS**

Two types of miniaturized flow-through electrolytic cells, without exchange membranes and with minimal inner volume, for electrochemical hydride generation in AAS were designed. For one of these cells, a higher sensitivity and better limit of detection in Se determination by hydride-generation AAS and electrochemical generation of Se hydride were attained than in the classical thin-layer flow-through cell.

# Miniaturization of flow-through generation cells for electrochemical hydride generation in AAS

Research Article

J. Hraníček\*, V. Červený, P. Rychlovský

Charles University in Prague, Faculty of Science,  
Department of Analytical Chemistry,  
Prague 2 CZ 128 43, Czech Republic

Received 21 November 2008; Accepted 10 March 2009

**Abstract:** The construction and optimization of five new types of miniaturized flow-through electrolytic cells with lead cathode and platinum anode for electrochemical hydride generation in atomic absorption spectrometry (HG-QFAAS) were achieved during this research study. The ion-exchange membrane was not part of these cells and only one carrying electrolyte for both electrode chambers was used. Hydride generation efficiency achieved was either comparable or higher than the one recorded for the classic thin-layer generation cell. The inner volume of the cathode chamber was reduced to a quarter of the classic thin-layer flow-through cell. Compared to the commonly used thin-layer flow-through cell, higher sensitivity ( $7.32 \times 10^3 \text{ dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$ ) and better limit of detection ( $0.32 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) were obtained for selenium determination using two of these new generators.

**Keywords:** Atomic absorption spectrometry • Electrochemical hydride generation • Volatile compounds generation • Hydride generation efficiency • Miniature cells

© Versita Warsaw and Springer-Verlag Berlin Heidelberg.

## 1. Introduction

Hydride generation is one of the most often used techniques for generation of volatile compounds in atomic spectrometry. A separation of an analyte from the liquid matrix and consequently a reduction of matrix interferences are the most important advantages of this technique [1].

There are two main methods of hydride generation. The one that is used most often is chemical hydride generation (CHG). The other one is electrochemical hydride generation (EcHG); this is an alternative method for generation of volatile compounds [1]. Electrochemical hydride generation eliminates several complications associated with chemical hydride generation. For example, besides using a mineral acid of high purity, a reduction of an analyte a chemical hydride generator requires an unstable and expensive solution of sodium borohydride. Additionally, the reducing agent can contaminate the sample. In an electrochemical hydride generator the electric current is used instead of a reducing agent and therefore the probability of sample contamination is lower.

The thin-layer flow-through electrolytic cells are often used in electrochemical hydride generation technique. They are usually made of Plexiglas, teflon or polypropylene. The cathode and anode chambers are usually separated by an ion-exchange membrane [2-15]. If the Nafion ion-exchange membrane is not used, the chambers can be separated using either a glass frit [16,17] or a ceramic porous tube [18]. Electrodes of different types, shapes and made of variety of materials (lead, carbon or platinum) are fitted in the separated cathode and anode compartments [19,20]. A tubular generator is another design used in electrochemical flow-through cells [18,21]. In these cases the cathode made of porous carbon is fitted in a ceramic porous tube and this tube separates the cathode and anode chambers.

A hydride generator can be used as a derivatization unit between the chromatographic column (HPLC) and the element specific detector [22]. This experimental setup is often used for speciation analysis of hydride forming elements [22]. Both previously mentioned methods – chemical hydride generation

\* E-mail: hranicek.jakub@email.cz

and electrochemical hydride generation – can be used as the derivatization technique [23]. In case of chemical hydride generation, UV photo-oxidation and pre-reduction steps are necessary for a conversion of the analyte to a suitable form for this technique.

The basic requirement for the arrangement with chromatographic step is minimization of the whole experimental setup. In case of speciation analysis with derivatization step using electrochemical hydride generation, the most critical part of the whole manifold is the electrolytic cell. The inner volume of the generator should be minimized to suppress the analyte zone dispersion. On the other hand, the efficiency of hydride generation should not be decreased by minimization of the inner volume of electrolytic cell. Both of these requirements are contradictory and it is necessary to optimize the construction to achieve the best result.

The aim of this work was construction and optimization of five new types of flow-through electrolytic cells that provide high generation efficiency for electrochemical hydride generation with minimal inner volume and without the use of an ion-exchange separation membrane. These cells can be used in the continuous flow and flow-injection mode of analysis.

## 2. Experimental Procedures

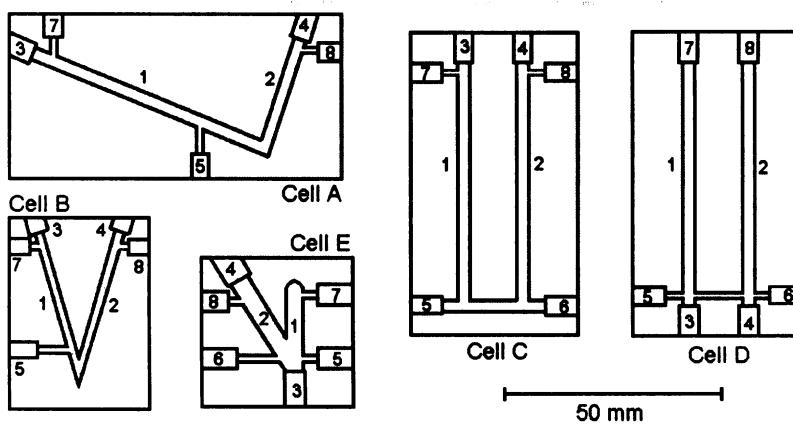
### 2.1. Electrochemical flow-through cells

Five different types of miniaturized flow-through electrolytic cells were constructed (Fig. 1). All of them were made of one piece of Plexiglas in which appropriate electrode chambers were drilled. Each electrode chamber had a thread corresponding to the electrode holder on one side. Electrodes were put into the appropriate chambers of the cell through the electrode

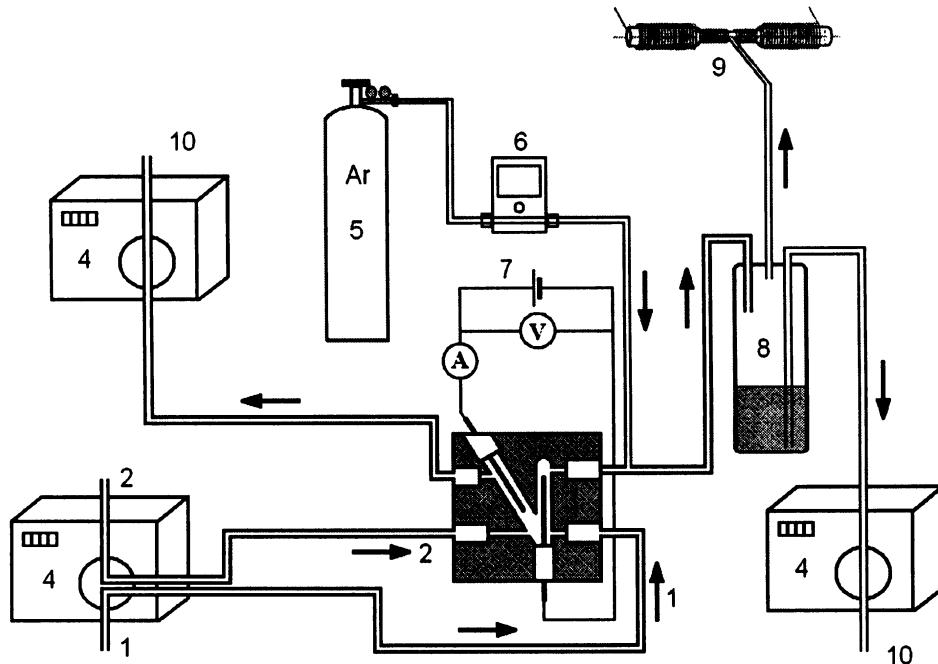
holder and tightened using glue. Nafion ion-exchange membrane was not used to separate the chambers. The other difference from the classic thin-layer flow-through cell is was the use of only one carrying electrolyte in both chambers. The electrolyte was transported via Tygon tubes connected with an inlet and outlet of each of the electrode chambers (it was not the case for cells A and B). The use of transparent Plexiglas as a construction material enabled visual control of manufacturing of cells and monitoring of hydride generation.

At first, only cells A and B were constructed (cell B was already described in literature [24]). The electrode chambers of these cells were in V-position. A lead-wire cathode was placed in the cathode chamber and a platinum-wire anode in the anode chamber. There was only one electrolyte inlet in the cathode chamber. The electrodes were inserted into these cells from the top. The tips of the electrodes were closer in cell B than in cell A. Pure electrolyte (or electrolyte containing an analyte) flowed through the inlet into the cell with a constant flow rate and it was distributed into both of the electrode chambers. The gaseous and liquid products from the cathode were transported by the carrier gas (Ar) to the hydrostatic gas-liquid separator. Generated volatile compounds were separated from a liquid matrix and then transported into the externally heated quartz tube atomizer, placed directly in the optical path of the atomic absorption spectrometer (Fig. 2). The temperature of the quartz tube atomizer was 950°C. The output flow rate from the anode chamber was controlled using a peristaltic pump in such a way that the anode was submerged and the electrolyte mainly flowed through the cathode chamber. Oxygen generated at the platinum anode was carried into waste.

Cells C and D were constructed later (cell D was already described in literature [24]). The electrode



**Figure 1.** New flow-through electrolytic cells: 1 – cathode chamber, 2 – anode chamber, 3 – cathode holder, 4 – anode holder, 5, 6 – electrolyte inlet (pure or containing analyte), 7 – outlet to gas-liquid separator, 8 – waste outlet.



**Figure 2.** Instrumental setup for EcHG-QFAAS with cell E: 1 – catholyte, 2 – anolyte, 3 – flow-through electrolyte cell (type E), 4 – peristaltic pump, 5 – carrier gas, 6 – mass flow controller, 7 – electric current supply, 8 – gas-liquid separator, 9 – quartz tube atomizer, 10 - waste

chambers in cells C and D were parallel, connected by a horizontal coupling. There were two electrolyte inlets in these cells – one to transport pure electrolyte into the anode chamber and the other to transport either pure electrolyte or an analyte into the cathode chamber. As in cells A and B, peristaltic pump was used to control the anode output flow rate. The electrodes were inserted from the top of cell C and from the bottom of cell D.

Finally, cell E was constructed. This cell was a combination of the two previously constructed groups of cells. Cell E was the smallest one with miniature electrode chambers in V-position, miniature electrodes and two electrolyte inlets.

Inner volumes of cathode chambers of newly constructed cells (except cell A) are summarized in Table 1 (TL = common used thin-layer flow-through cell).

**Table 1.** Cathode inner volumes and optimal working parameters of used cells.

Electrolytic cells	D	E	TL	C	B
Cathode inner volume (mm <sup>3</sup> )	214	353	999	339	318
Electrode surface area (mm <sup>2</sup> )	126	29	314	126	117
Generation current (A)	0.50	0.70	1.20	0.25	0.40
Carrier gas flow rate (mL min <sup>-1</sup> )	10.0	20.0	20.0	10.0	10.0
Electrolyte flow rate (mL min <sup>-1</sup> )	2.5	2.5	2.0	2.0	2.5
Electrolyte concentration (mol dm <sup>-3</sup> )	1	1	1	1	1
Anode or withdrawal flow rate (mL min <sup>-1</sup> )	5.3	7.0	--	3.5	1.6

### 2.3 Reagents

All working selenium (Se (IV)) solutions of required concentration were prepared from the standard ( $1.000 \pm 0.002 \text{ g dm}^{-3}$  Se; Analytika, Czech Republic). All electrolytes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , HCl and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) were of research grade quality (Merck, Germany). Deionized distilled water prepared with a Milli-QPLUS (Millipore, USA) system was used for all dilution. Ar of the 99.998% purity was used as a carrier gas.

## 3. Results and discussion

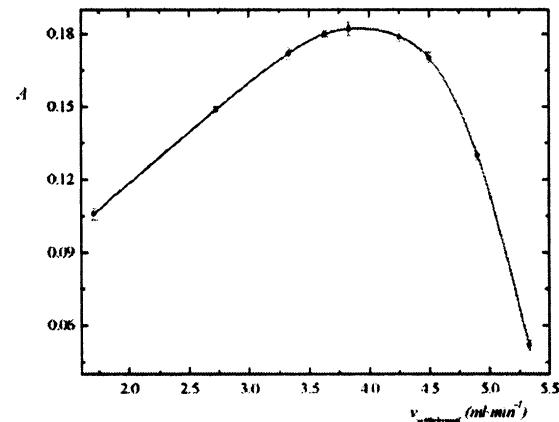
Selenium ( $60 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) was used as a model solution for optimization of working parameters and testing of new types of flow-through electrolytic cells. Attained sensitivity was chosen in all cases as a comparison criterion. Optimized working parameters and basic characteristics for each tested cell were compared with the commonly used thin-layer flow-through cell. A continuous flow mode was used for most of the experiments. Some experiments were done in a flow injection mode.

### 3.1 Working parameters optimization

Working parameters, including shape and material of the electrode, type and concentration of the electrolyte, rate of flow of the electrolyte and the carrier gas, the generation current, the rate of withdrawal flow from the anode chamber etc., were optimized for each newly constructed cell.

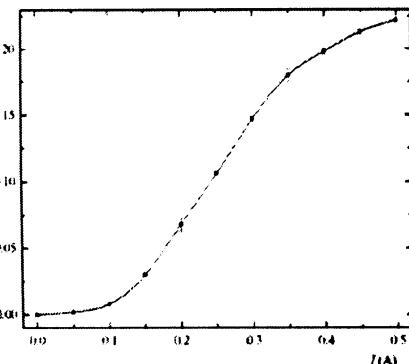
At first, cell A was tested. Technical problems of construction of new cells were eliminated during this test. The first encountered problem was a balance of electrolyte inside the cell. In comparison with the conventional thin-layer electrolytic cell there was no Nafion ion-exchange membrane and the electrolyte flowed freely from one electrode chamber to the other. In order to obtain high generation efficiency it was necessary to ensure that the electrolyte with the analyte flowed directly through the cathode chamber (valid for cells A and B). The volatile compounds and other products of cathode reaction were moved into the gas-liquid separator only if there was a definite overpressure in the cathode chamber. The cathode and anode chambers were connected together and therefore it was necessary to set up the overpressure by peristaltic pump behind the outlet of anode chamber. The output flow rate was set up in such a way that the anode was always submerged and only gaseous products of anodic reaction were transported into the waste.

A flow rate in the anode chamber was also optimized for the other cells. It was necessary to establish a hydrostatic balance between the influent electrolyte, effluent electrolyte and gaseous products formed during electrode reactions by using peristaltic pump that controlled the anodic output flow rate. If the anode flow rate was too low, the electrolyte was forced out of the anode chamber by gaseous products and if the electrolyte level sank under the bottom of the electrode, the electrolysis was discontinued. If the anode flow rate was too high, the same situation was observed in the cathode chamber. To ensure continuous electrolysis in the electrolytic cells, it was necessary to find the optimized anode flow rate (different for each cell) (Fig. 3).

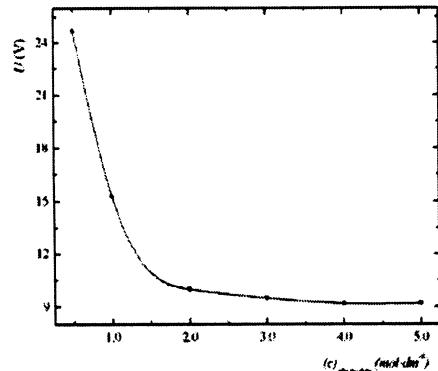


**Figure 3.** The dependence of the absorption signal on withdrawal flow rate for cell D:  $I = 0.25 \text{ A}$ ,  $V_A = 10 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $V_{\text{el}} = 2.0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $c_{\text{el}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $c_{\text{Se}} = 60 \mu\text{g dm}^{-3}$ .

In general, for cells A, B and E the length of the cathode or the anode should be less than the distance from the electrode base to the electrolyte inlet to the cathode (anode) chamber. If the electrode is too long, the gaseous products from the electrode break the liquid column and the electrolysis is stopped. The electrode chambers in cells C and D were connected by a horizontal conjunction of a small diameter. The effect of gaseous bubbles was very significant for these cells, especially for cell C. There were two reasons why gaseous bubbles appeared in the horizontal tube. Firstly those gaseous bubbles appeared if the air was sucked in when the pure electrolyte and the electrolyte containing the analyte were exchanged. The distance between the tips of electrodes was critical for the maximal value of the generation current used to ensure continuous electrolysis. When these tips were farther apart, it was necessary to use a higher electric voltage and the electrolyte was getting warm and finally boiled. That



**Figure 4.** The dependence of absorption signal on the generation current for cell B:  $c_{\text{el}} = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ ,  $v_{\text{Ar}} = 10 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $v_{\text{el}} = 2.5 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $c_{\text{Se}} = 60 \mu\text{g dm}^{-3}$ .



**Figure 5.** The dependence of the applied electric voltage on electrolyte concentration for cell D:  $I = 0.3 \text{ A}$ ,  $v_{\text{Ar}} = 10.0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $v_{\text{el}} = 2.5 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $v_{\text{cd}} = 3.8 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $c_{\text{Se}} = 60 \mu\text{g dm}^{-3}$ .

was the other reason why gaseous bubbles appeared in the horizontal tube.

The dependence of the absorption signal on the flow rate of the electrolyte flowing into the cells was not very significant. These flow rate values had only lower limit if electrolysis was interrupted because of insufficient transport of the electrolyte into the cell. To establish a balance between the influent and effluent electrolyte and the gaseous and liquid products, the optimal flow rate of the influent electrolyte was found and consequently the withdrawal flow rate in the anode chamber was optimized.

Obviously it was necessary to choose an optimal electrolyte. When HCl (typical electrolyte used in conventional thin-layer cells) was used as an electrolyte, there was zero or minimal signal observed for different concentrations of selenium solution. The reason why such a small signal was observed was probably gaseous chlorine generated on the anode surface. The chlorine was consequently infiltrated into the cathode chamber and interfered with generated selenium hydride. When  $\text{H}_3\text{PO}_4$  was tested as an electrolyte the result was also a very small absorption signal. Finally,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  of concentration  $1.0 \text{ mol dm}^{-3}$  was used for all further experiments.

Because of a minimal inner volume and the problems with gaseous bubbles in these cells it was impossible to introduce a carrier gas (Ar) in front of the inlet into the cell as bubbles of carrier gas often interrupted the electrolysis. Due to this fact, it was necessary to introduce the carrier gas in between the cell output and the gas-liquid separator. The releasing of hydride from the cathode surface was very successful and the carrier gas was used only for speeding up the

transport of selenium hydride to the quartz atomizer. In a conventional thin-layer electrolytic cell, the carrier gas was used for better hydride releasing from the cathode surface and for the transport of hydride to the atomizer.

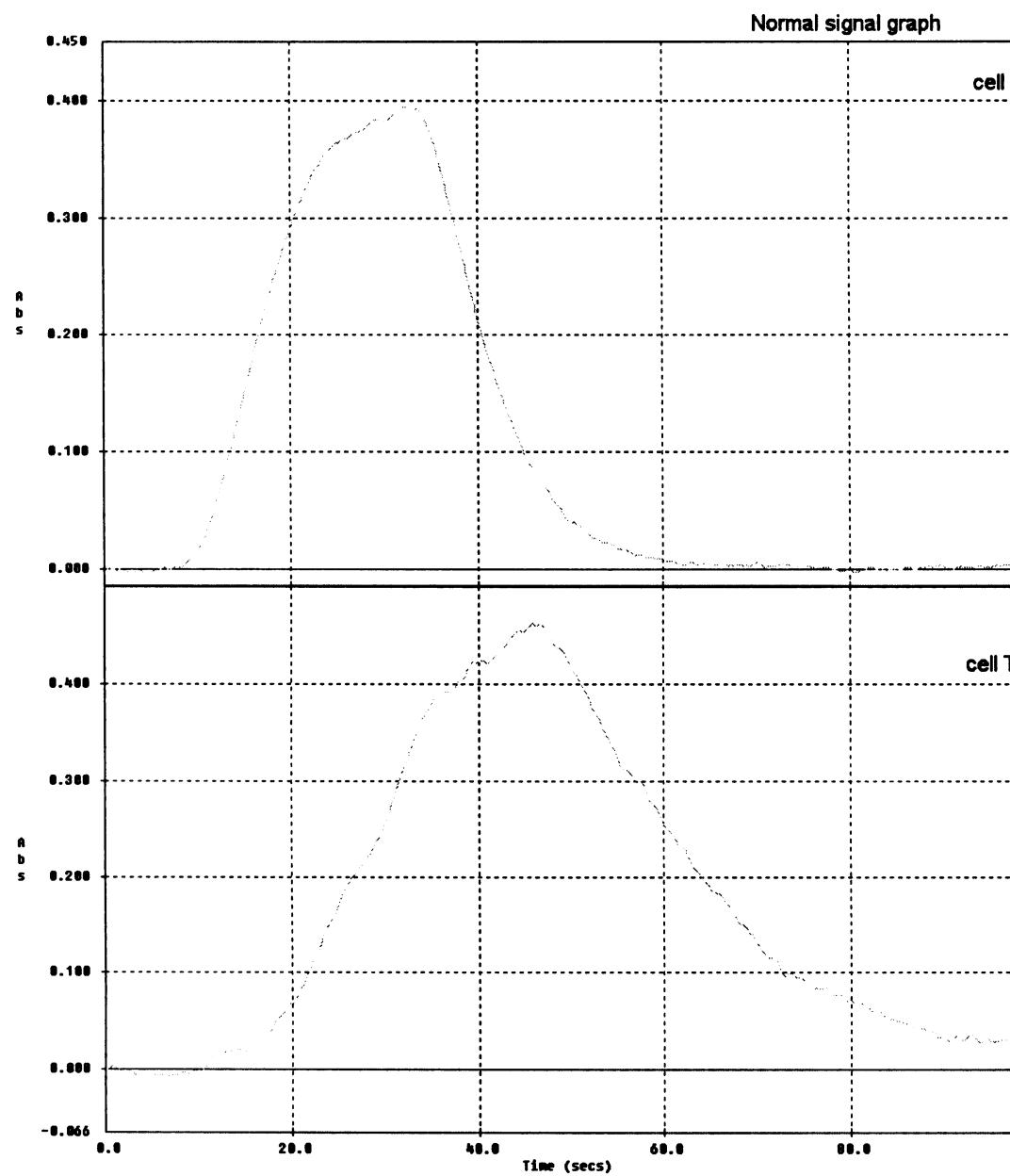
Typical optimal carrier gas flow rates were in the range of  $10.0$  to  $20.0 \text{ mL min}^{-1}$ . In absence of carrier gas the released hydride was transported into the atomizer only by hydrogen simultaneously released on the cathode surface and the accrual of a signal because of the very small change of the analyte concentration. The highest sensitivity was observed when the flow rate of the carrier gas was near the optimal value. The sensitivity decreased when the flow rates were higher than optimal; it was due to increased convection inside the quartz tube atomizer which caused a decrease in the concentration of free atoms of the analyte.

The dependence of the attained sensitivity on the generation current had characteristic shape of the curve for each electrolytic cell (Fig. 4). For low generation current values small absorption signals were obtained. For the current of  $0.15$  to  $0.35 \text{ A}$  (for cell B) the signal upraised and for the current of more than  $0.35 \text{ A}$  the signal increased gradually. For continuous hydride generation it is better to use the current of value lower than the maximal one because the lifetime of the generation cells is prolonged.

Finally, the concentration of the electrolyte ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) was optimized. The curve of the dependence of the absorption signal on the electrolyte concentration is decreasing all over its range. This might lead to a conclusion that very low concentration of the electrolyte should be used in order to obtain signals of high intensity. But if a low concentration of the electrolyte is used the concentration of particles that are able to conduct electric

**Table 2.** Basic characteristics of Se determination.

Electrolyte cells	D	E	TL	C	B
Limit of detection ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )	0.32	0.52	0.60	1.50	2.23
Limit of determination ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )	1.06	1.73	2.01	5.20	7.44
Sensitivity $\times 10^3$ ( $\text{dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$ )	7.32	4.14	4.86	2.76	1.53
Repeatability (%)	0.56	0.53	0.62	1.78	1.40
Correlation coefficient	0.9988	0.9992	0.9995	0.9985	0.9982
Linear dynamic range ( $\mu\text{g dm}^{-3}$ )	1.06-100	1.73-100	2.01-100	5.20-100	7.44-100



**Figure 6.** Time dependence of absorbance signal for cells E and TL in FIA mode:  $I = 0.7 \text{ A}$  (cell E) or  $1.2 \text{ A}$  (cell TL),  $v_A = 20.0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $v_{el} = 2.0 \text{ mL min}^{-1}$ ,  $cSe = 100 \mu\text{g dm}^{-3}$ ,  $cel = 1 \text{ mol dm}^{-3}$ , injected volume  $1000 \mu\text{L}$ .

**Table 3.** Characteristics of FIA signal for each cell.

<b>Electrolytic cells</b>	<b>TL</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>D</b>	<b>E</b>
$t_i$ (s)	12	25	23	12	8
$t_{max}$ (s)	47	50	45	48	36
$A_{max}$	0.455	0.150	0.290	0.750	0.396
$A_{60}$	0.253	0.125	0.240	0.400	0.012
rel. $A_{60}$ (%)	55.60	83.33	82.76	53.33	3.03
$A_{80}$	0.072	0.060	0.110	0.150	0.001
rel. $A_{80}$ (%)	15.82	40.00	37.93	20.00	0.25

$t_i$  - time of first signal change detected  
 $t_{max}$  - time of maximal signal  
 $A_{max}$  - maximal absorbance  
 $A_{60}$  - absorbance  $t = 60$  s  
 $A_{80}$  - absorbance  $t = 80$  s  
 rel. A - relative absorbance for each cell

current is low and it is necessary to use high electric voltage which causes the electrolyte to warm up. This is why it is better to use a higher electrolyte concentration combined with higher electric current to achieve higher generation efficiency. The electric voltage that is used to keep the electric current constant is dependent on the resistance of the electrolyte and on the length of the electrode tip. The dependence of loaded electric voltage on the electrolyte concentration is shown in Fig. 5.

The optimal working parameters and the inner volumes of all cells are given in Table 1 and are compared to the conventional thin-layer electrolytic cell (TL).

In the new constructed cells, the inner volume is several times less than in the conventional thin-layer electrolytic cell. Another typical feature of the new cells is lower generation current necessary for obtaining a signal comparable to the signal for cell TL.

### 3.2 Basic characteristics of selenium determination by EcHG-QFAAS using new types of electrolytic cells

Using optimal working parameters, the calibration curves for low ( $0 - 20 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) and high ( $0 - 250 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) concentrations were measured for cells B, C, D, E and cell TL for selenium determination. Cell A was not suitable for selenium determination because of low generation efficiency. Together with this calibration, the long-term stability of absorption signal corresponding to the specific concentration of the analyte was measured.

Basic characteristics of selenium determination, including limit of detection, limit of determination, sensitivity, repeatability, correlation coefficient, linear dynamic range and other parameters, were obtained by processing these calibrations. For summary of these characteristics see Table 2.

### 3.3 Flow injection mode

All new constructed electrolytic cells were tested in a FIA mode. The speed of signal response dependent on the analyte concentration change was tested. The same electrolyte flow rate,  $2.0 \text{ mL min}^{-1}$ , was used for each cell. The solution of the concentration of  $100 \mu\text{g dm}^{-3}$  Se was batched for the duration of 30 s (corresponding injected volume of Se solution 1 mL). The same experimental conditions were used for each new cell for comparison with the cell TL. Other parameters were concurrent with optimal working parameters. Only for cell E (with very small inner volume), symmetric peak without marked dispersion was obtained (Fig. 6).

Basic characteristics of FIA signals are summarized in Table 3. The lowest time of maximal absorption signal is duly obtained for cell E. In this cell, the absorption signal value has only 3.03% of maximal absorption signal after 60 s. Comparison of a FIA signal for cell E and TL is shown in Fig. 6.

## 4. Conclusion

Five new designs of flow-through electrolytic cells were constructed and tested. These electrolytic cells were able to provide sensitivity either comparable or higher and lower concentration detection limit in comparison with the original thin-layer cell at markedly lower generation electric current values. Compared with the commonly used thin-layer flow-through cell, the higher sensitivity ( $7.32 \times 10^3 \text{ dm}^3 \mu\text{g}^{-1}$ ) and better limit of detection ( $0.32 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) were obtained for selenium determination using two of these new generators (cells D and E). Concentration detection limits obtained by cells D and E for selenium determination with direct detection HG-AAS are comparable or markedly lower than some authors mention ( $0.62 - 17 \mu\text{g dm}^{-3}$ ) [2,3,11,18,25,26].

[1] Thanks to their lower inner volumes (a quarter of the volume in the original thin-layer flow-through cell) and minimal signal zone dispersion (especially for cell E) compared with the commonly used thin-layer flow-through cell, it is possible to use these miniaturized cells as derivatization units after HPLC separation in speciation analysis.

## References

- [1] J. Dědina, D. Tsalev, *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry* (John Wiley and Sons, Chichester, 1995)
- [2] Y.H. Lin, X.R. Wang, D.X. Yuan, P.Y. Yang, B.L. Huang, Z.X. Zhuang, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 7, 287 (1992)
- [3] L. Brockmann, C. Nonn, A. Gollob, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 8, 397 (1993)
- [4] D.M. Hueber, J.D. Winefordner, *Anal. Chim. Acta* 316, 129 (1995)
- [5] J. Šíma, P. Rychlovský, *Chem. Listy* 92, 676 (1998)
- [6] W.W. Ding, R.E. Sturgeon, *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 225 (1996)
- [7] W.W. Ding, R.E. Sturgeon, *Spectrochim. Acta, Part B* 51, 1325 (1996)
- [8] E. Denkhaus, A. Gollob, T.U. Kampen, M. Nierfeld, U. Telgheder, *Fresenius J. Anal. Chem.* 361, 733 (1998)
- [9] C. Schickling, J.F. Yang, J.A.C. Broekaert, *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 739 (1996)
- [10] L.F. Machado, A.O. Jacintho, A.A. Menegario, E.A. Zagatto, M.F. Gine, *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 1343 (1998)
- [11] U. Pyell, A. Dworschak, F. Nitschke, B. Neidhart, *Fresenius J. Anal. Chem.* 363, 495 (1999)
- [12] J. Šíma, P. Rychlovský, J. Dědina, *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 125 (2004)
- [13] J. Šíma, P. Rychlovský, *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 919 (2003)
- [14] V. Červený, P. Rychlovský, J. Netolická, J. Šíma, *Spectrochim. Acta, Part B* 62, 317 (2007)
- [15] W. Zhang, W. Gan, X. Lin, *Anal. Chim. Acta* 539, 335 (2005)
- [16] D. Schaumlöfel, B. Neidhart, *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 866 (1996)
- [17] D.M. Hueber, J.D. Winefordner, *Anal. Chim. Acta* 316, 129 (1995)
- [18] F. Laborda, E. Bolea, J.R. Castillo, *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 103 (2000)
- [19] E. Denkhaus, A. Gollob, X.M. Guo, B. Huang, *J. Anal. Atom. Spectrom.* 16, 870 (2001)
- [20] F. Laborda, E. Bolea, J.R. Castillo, *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 743 (2007)
- [21] B. Ozmena, F.M. Matyska, N.H. Bings, J.A.C. Broekaert, *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 941 (2004)
- [22] D.L. Tsalev, *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 147 (1999)
- [23] V. Červený, P. Rychlovský, XVII<sup>th</sup> Slovak Spectroscopic conference, Technical University Košice 2004, 47
- [24] J. Hraníček, V. Červený, P. Rychlovský, *Chem. Listy* 102, 200 (2008)
- [25] L.F. Machado, A.O. Jacintho, M.F. Gine, *Química Nova* 23, 30 (2000)
- [26] E. Bolea, F. Laborda, J.R. Castillo, *Anal. Sci.* 19, 367 (2003)

## Acknowledgment

The authors thank the Grant Agency of the ASCR (project: A400310507/2005) and MSMT CR (research project: MSM0021620857) for the financial support.

**Programm  
Vortragskurzfassungen**

**CANAS '07**

**Colloquium  
Analytische  
Atomspektroskopie**

**Konstanz, 18.-21. März 2007**



## New designs of miniaturized flow – through electrolytic cells for electrochemical HG - AAS

Vaclav Cerveny, Jakub Hranicek and Petr Rychlovsy

Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry,  
Albertov 2030, CZ-12843 Prague 2, Czech Republic; e-mail: cerveny2@natur.cuni.cz

The miniaturization and construction of new types of flow-through electrolytic cells for electrochemical hydride generation (EcHG) in AAS were investigated in this work. The aim of this study was to achieve high generation efficiency while death volume suppression. This is important for minimization of zone dispersion using a connection of electrochemical hydride generation with chromatographic techniques (HPLC) in speciation analysis. A Contribution of the generation cell to the signal dispersion should be minimal.

Six completely different types of flow-through hydride generation cells with lead cathodes and platinum anodes were constructed. In four of them, Nafion membrane, which was used so far to separation of cathode and anode compartments (and electrolytes), was not incorporated. There is only one carrying electrolyte common to both compartments in these four cells. The H<sub>2</sub>Se generation efficiency which was attained in markedly lower inner volume of these cells was comparable with those obtained using classical thin layer flow-through cell. The speed of signal response on the change of analyte concentration was significantly higher using the monoelectrolytic cells than thin layer cell.

In addition to these 4 cells, two different types of thin layer hydride generation cell were developed. The advantages of variability of connections of these three-groves cells were used for investigation of effects of cathode chamber inner volume, length of a cathode, the way of electrolyte and carrier gas flow rate. Higher values of selenium hydride generation efficiency were obtained with these two new types of cells using markedly lower electric current densities compared to classical thin layer flow-through cell. The application of low electric current density leads to the elongation of a lifetime of generation cells.

*The authors thank The Grant Agency of the ASCR (project: A400310507/2005) and MSMT CR (research project: MSM0021620857) for the financial support.*

# **NEW DESIGNS OF MINIATURE FLOW - THROUGH ELECTROLYTIC CELLS FOR ELECTROCHEMICAL HG - AAS**

Červený, Jakub Hraníček and Petr Rychlovský

*Charles University in Prague, Faculty of Science Department of Analytical Chemistry, Albertov 2030, CZ-12843 Prague 2, Czech Republic; e-mail: cerveny2@natur.cuni.cz*

### **Production**

urization and construction of new types of flow-through electrolytic cells for hydride generation and separation of cathode and anode compartments can be suppressed. This is important for minimization of zone dispersion of hydrides.

The aim of this study was to determine the effect of varying the concentration of the supporting electrolyte on the TGA presentation on the basis of the results of the XRD analysis. A wide range of concentrations of the supporting electrolyte was chosen.

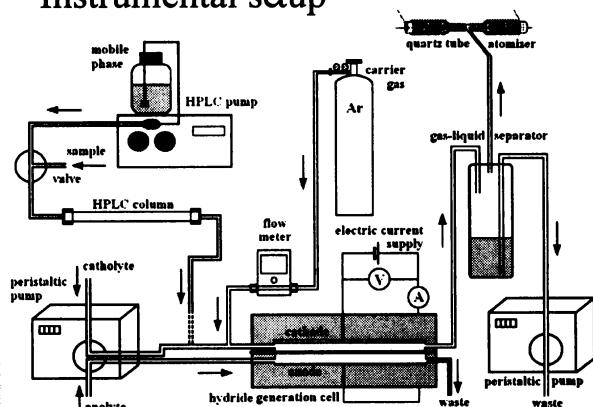
### **Agents**

d solution, of  $\text{Se}^{IV}$  (Analitika, Prague) in appropriate concentrations of HCl ( $0.1-1\text{ M}$ ). Suprapur quality (Merck, Germany) was used as the catalysis solution. Research grade quality (Merck, Germany) was used as the catalyst solution. Distilled water was obtained from the Milli QPLUS system (Millipore, USA).  $99.99\%$  purity.

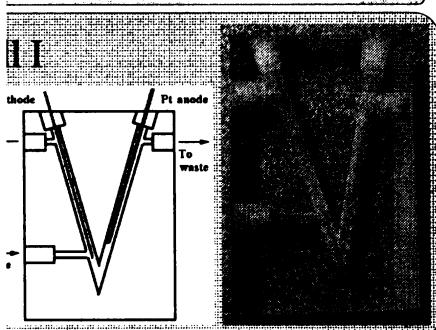
### **rumentation**

AAS detection	
sample introduction	Solar 939 (Unicam; UK)
sp. (Flame, Aspirator)	Se ( $\lambda = 196.0$ nm); $\Delta\lambda=1$ nm
ind. correction	Not used
$\gamma$ beam/ quartz tube atomizer	QTA (RMI, Czech Republic); 250°C
ECDG	
flow system	LPS 303 (I <sub>0</sub> = 3A, U <sub>0</sub> = 30V; Anachem)
detectors	Cet. No. 0750-30 (Cetac Technologies)
sample introduction	with Teflon outlet (Teflon tube)
sample size	PTFE: 0.8 mm ID; mixture

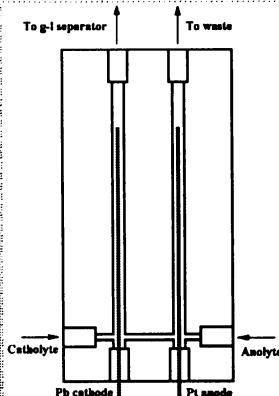
## Instrumental setup



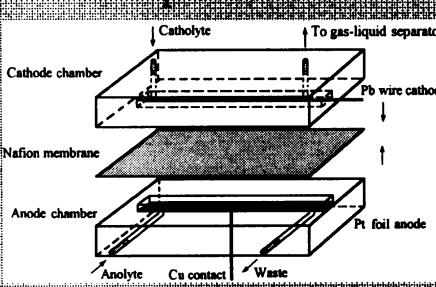
#### **Hydride generation cells:**



Cell II



## Gameplay



## Flexion

Parameter	Comparison cell	Cell I	Cell II
deck size (mm)	2 parts: 136 x 38 x 12	62 x 41 x 26	57 x 33 x 26
chamber volume (ml)	890	325	300
chamber volume (mm <sup>3</sup> )	1100	850	1000
cathode diameter (mm)	2	1	1
surface area (mm <sup>2</sup> )	630	123	123
surface area (mm <sup>2</sup> )	300	123	123

#### Optimized hydride generation parameters

Optimized parameter	Comparison cell	Cell I	Cell II
anode generation current (A)	1.2	0.4	0.5
catholyte	1 mol·dm <sup>-3</sup> HCl	1 mol·dm <sup>-3</sup> HCl	1 mol·dm <sup>-3</sup> HCl
anolyte	2 mol·dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 mol·dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	2 mol·dm <sup>-3</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
flow rate (ml·min <sup>-1</sup> )	2.0	1.3	1.3
current density (A·cm <sup>-2</sup> )	20	10	10

## Acknowledgement:

*We thank to the Grant Agency of the ASCR (project: A4000310507/2005) and MSMT CR (research project: MSM0021620857) for the financial support.*

*Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of  
Analytical Chemistry, Hlavova 2030, 12843, Prague2, Czech Republic*

## **4<sup>th</sup> International Student Conference**

# **“Modern Analytical Chemistry”**

*Prague 28. – 29. 1. 2008*

## ***Book of Proceedings***

Prague 2008

*Published by Prof. Ing. Jiří G.K. Ševčík, DrSc. –  
CONSULTANCY*

*Edited by Opekar František and Svobodová Eva*

**ISBN 80-903103-2-2**

*978 -*

# NEW ELECTROLYTIC CELLS FOR ELECTRO-CHEMICAL HYDRIDE GENERATION IN AAS

Jakub Hraníček, Václav Červený and Petr Rychlovský

*Charles University, Faculty of Science, Hlavova 8, 128 40 Prague 2, Czech Republic; e-mail: hranicek.jakub@email.cz*

## Abstract

The construction and optimization of new types of miniaturized flow-through electrolytic cells for electrochemical hydride generation in atomic absorption spectrometry (HG-AAS) were studied in this work. The aim of this work was to achieve comparable or higher generation efficiency while inner volume suppression. This is important for minimization of zone dispersion by connection of electrochemical hydride generation with chromatographic techniques (HPLC) in speciation analysis. The contribution of the miniaturized electrolytic cells to the signal dispersion should be minimal.

Five different types of miniaturized flow-through electrolytic cells with lead cathode and platinum anode were constructed in this work. In these cells the ion-exchange membrane was not used and therefore there was only one carrying electrolyte used for both of electrode chambers. For two of these cells higher sensitivity and better limit of detection for selenium determination with HG-AAS technique and electrochemical generation of selenium hydride were obtained than for classical thin-layer flow-through cell.

## Keywords

*Atomic absorption spectrometry; electrochemical generation; volatile hydride; efficiency; miniaturization; electrochemical cell; atomization*

## 1. Introduction

Electrochemical generation (EcHG) is an alternative method of generation of volatile compound<sup>1</sup>. This method eliminates many complications coupled with classical method of chemical generation (CHG). For example, for analyte reduction electric current with electrolyte which consists of high pure mineral acids is used instead of alkaline solution of NaBH<sub>4</sub> needed in chemical generation.

The electrochemical generation of volatile compound technique is used as a derivatization technique in connection of separation techniques (HPLC) with detection by element selective spectroscopic method. This experimental formation is often applied in the speciation analysis to determine each form of an element<sup>2</sup>. The important requirement for this formation is minimal inner volume, especially for electrolytic cell. On the other hand, the efficiency should not be declined with decreasing inner volume of electrolytic cell. However, both of these requirements, high efficiency and minimal inner volume, are contradictory and it is necessary to find compromise.

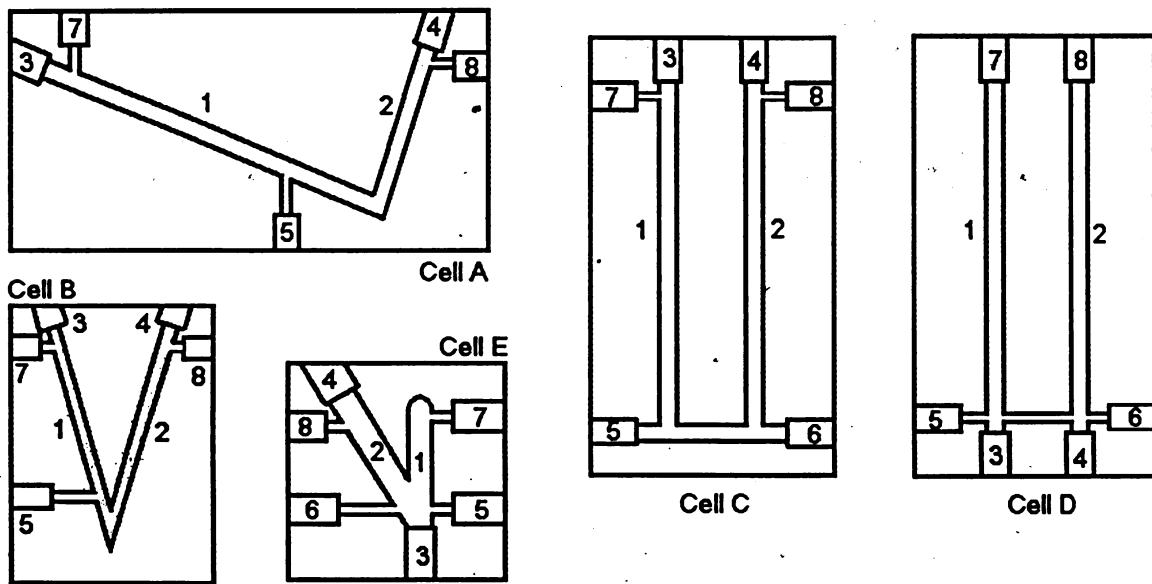
Nowadays the thin-layer models of electrolytic cell<sup>3,4</sup>, usually designed from plexiglass, teflon or polypropylene, are often used and therefore they are sufficiently examined and exist in various modifications<sup>5,6</sup>. There are ion-exchange Nafion membranes used for separation cathode and anode chambers and electrolytes. In the separated compartments there are electrodes of different types, shapes and materials (lead, carbon or platinum).

The aim of this work was construction and optimization of new types of flow-through electrolytic cells for electrochemical hydride generation with minimal inner volume and high efficiency, which are operated in the mode of continual-flow analysis and flow-injection analysis.

## 2. Experimental

### 2.1 Construction types of the cells

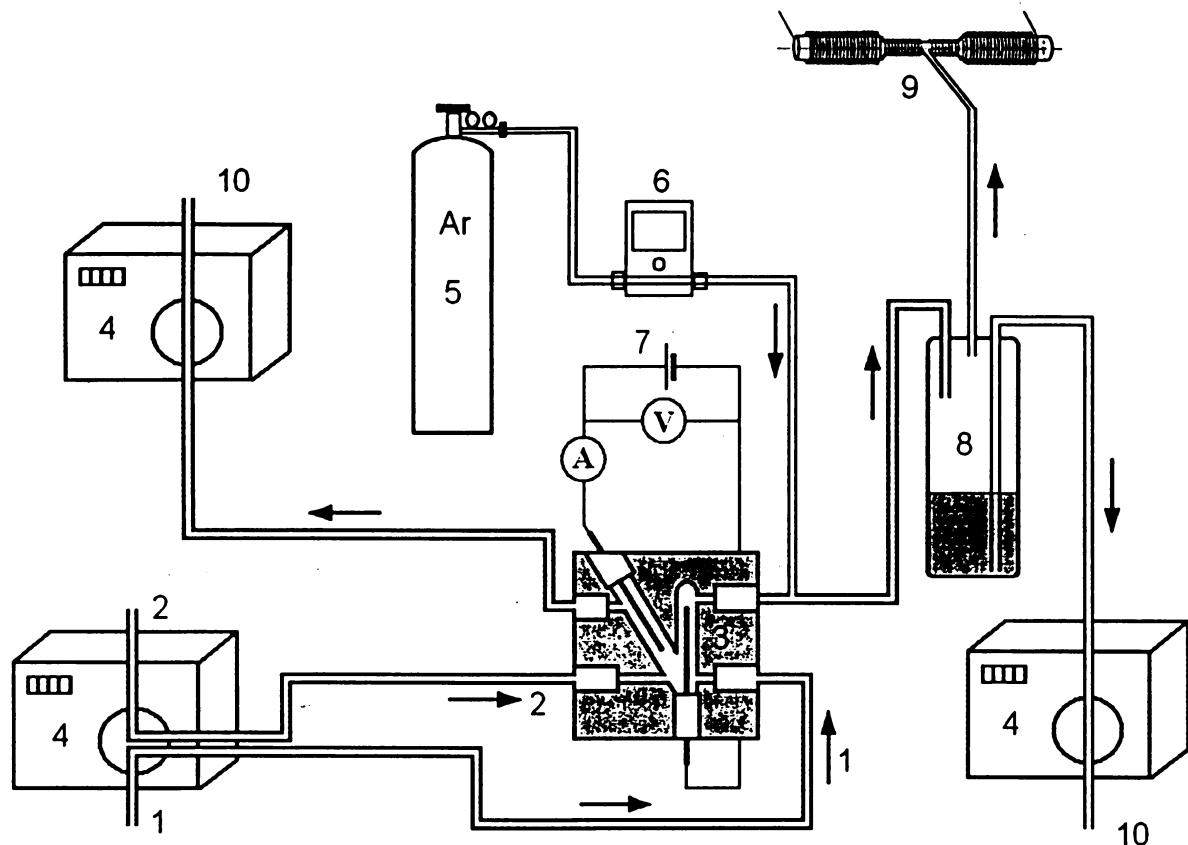
Five types of miniaturized flow-through electrolytic cells were constructed in this work (see Fig.1). All of these new types of cells consist only of one piece of plexiglass with appropriate electrode chambers inside. Since no Nafion membrane is incorporated, there is only one carrying electrolyte which is common to both electrode chambers.



**Fig.1** New flow-through electrolytic cells.

1 – cathode chamber, 2 – anode chamber, 3 – cathode holder, 4 – anode holder, 5,6 – electrolyte inlet (pure or containing analyte), 7 – outlet to gas-liquid separator, 8 – waste outlet

At first cells A and B were constructed. The electrolytic chambers are V-shaped. In the cathode chamber there is a lead-wire cathode and in the anode chamber there is a platinum-wire anode. There is only one electrolyte inlet coming to the cathode chamber, through which the electrolyte flows into the cell. At first pure electrolyte flows through this inlet into the cell and is distributed into each electrolytic chambers. Afterwards electrolyte containing analyte flows into the cell. The products of reaction on the platinum anode are transported out of the cell into waste. Flow volume in anodic chamber is controlled by peristaltic pump so that anode is submerged and electrolyte mainly flows through the cathode chamber. The gaseous and liquid products from the cathode are transported by carrying gas (Ar) to the hydrostatic gas-liquid separator, where volatile compound of analyte (hydride in this case) is separated from liquid matrix and then transported into the externally heated quartz atomizer placed directly in spectral axis of the atomic absorption spectrometer (see Fig.2).



**Fig.2** Instrumental setup for EcHG-AAS with cell E.

1 – catholyte, 2 – anolyte, 3 – flow-through electrolyte cell (type E), 4 – peristaltic pump, 5 – carrier gas, 6 – flow meter, 7 – electric current supply, 8 – gas-liquid separator, 9 – quartz tube atomizer, 10 – waste

In the following phase cells C and D were constructed. The electrode chambers are situated in parallel in these cells, they are connected by horizontal tube and there are two electrolyte inlets – one to transport pure electrolyte into the anode chamber and the other to transport pure electrolyte/electrolyte with analyte into the cathode chamber. As in the previous cells (A, B), there is peristaltic pump to control anode flow volume.

Finally cell E was constructed. This cell is a combination of both previous groups of cells. Cell E is very small with miniature electrode chambers which are V-shaped and there are two electrolyte inlets.

To confront inner volume of newly constructed cells with comparative classic thin-layer cell (TL) see Table 1.

## 2.2 Instrumentation

For working parameters optimization and determination of basic characteristics spectrometer Pye Unicam 939 AA with Sb hollow cathode lamp (8 mA, 196.0 nm, spectral interval 1.0 nm) was used. For electrolyte transport peristaltic pump MasterFlex® L/S was used.

## 2.3 Reagents

All working selenium solutions of required concentration were prepared from analytical grade purity chemicals and standards ( $1.000 \pm 0.002 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$  Se). For all dilution deionized distilled water purified with a Milli-QPLUS system was used. All electrolytes ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  and  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) were of high analytical purity. Ar of the 99.998% purity was used as the carrier gas.

### 3. Results and discussion

Selenium was used as the model element to optimize and prove new type of flow-through electrolytic cells. Optimized working parameters and basic characteristics for each cell were confronted with reference thin-layer flow-through cell.

#### Working parameters optimizations

For each newly constructed cell was necessary to optimize working parameters including shape and material of electrode, type and concentration of electrolyte, electrolyte flow rate, carrier gas flow rate, maximum generation current, anodic flow rate etc. In all of these cases the received signal corresponding with  $60 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$  Se solution was studied.

At first flow rate in anodic chamber was optimized. It was necessary to establish hydrostatic balance between influent and effluent electrolyte and gaseous products formed by electrode reactions using peristaltic pump to control anode flow rate. If anode flow rate was slow, the electrolyte was thrust from the anode chamber by gaseous products and after the electrolyte level fell under the end of electrode the electrolysis stopped. On the other hand, if the anode flow rate was fast, the same situation was observed in the cathode chamber. To ensure continual electrolysis in the electrolytic cells it was necessary to find optimized anode flow rate different for each cell.

When HCl (typical electrolyte used in classical thin-layer cells) was used as the electrolyte, there was no signal observed. The reason why no signal was observed is probably gaseous chlorine generated on the anode and consequently infiltrating into the cathode chamber and interfering with generated selenium hydride. Then  $\text{H}_3\text{PO}_4$  was tested, but also without signal. Finally  $\text{H}_2\text{SO}_4$  was used and the signal was observed. Therefore  $\text{H}_2\text{SO}_4$  of concentration  $1.0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$  was used for further experiments.

In these cells it was impossible to integrate carrier gas (Ar) before inlet into the cell, because small bubble of flowing carrier gas interrupted electrolyze. Due to this, it was necessary to integrate the carrier gas between cell output and gas-liquid separator to speed up transport of selenium hydride into the quartz atomizer. Typical optimal gas flow rate was approximately  $10.0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ .

The dependence of the absorption signal on the electrolyte flow rate is not so significant. This flow rate value has only lower limit when electrolyze is interrupted.

The dependence curve of the absorption signal on the generation current has characteristic shape for each electrolytic cell. For low current values low absorption signals were obtained. From 0.15 to 0.35 A (for cell D) the signal rocketed and after 0.35 A the signal increased gradually and further on decreased slowly. For continual hydride generation it is better to use lower current than maximum value because the electrolyte does not get so warm and the lifetime of the generation cells is prolonged.

Finally the concentration of electrolyte (acid) was optimized. The dependence curve of absorption signal on the electrolyte concentration is downward sloping. As a consequence of this it would seem better to use very low electrolyte concentration to obtain the high signal. But in low concentration electrolyte, there is low concentration of particles able to conduct electric current and it is necessary to use high electric voltage and thus the electrolyte gets very warm. The optimal working parameters and inner volume of all cells are given in Table 1 and are compared with thin-layer electrolytic cell (TL).

**Table 1** Optimal working parameters and inner volume.

Electrolytic cells	E	D	TL	C	B
Maximal generation current (A)	0.50	0.70	1.20	0.25	0.40
Carrier gas flow rate ( $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ )	10.0	20.0	20.0	10.0	10.0
Electrolyte flow rate ( $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ )	2.5	2.5	2.0	2.0	2.5
Electrolyte concentration ( $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ )	1	1	1	1	1
Anode flow rate ( $\text{ml}\cdot\text{min}^{-1}$ )	5.3	7.0	---	3.5	1.6
Inner volume ( $\text{mm}^3$ )	214	353	999	339	318

## Finding basic characteristics of selenium determination by EcHG-AAS using new types of electrolytic cells

Using optimal working parameters, the calibration values for selenium determination by EcHG-AAS for low (0 - 20 µg·dm<sup>-3</sup>) and high (0 - 250 µg·dm<sup>-3</sup>) concentrations were measured for cells B, C, D, E and thin-layer cell. Basic characteristic of selenium determination, including limit of detection, limit of determination, sensitivity, repeatability, correlation coefficient, linear dynamic range and other parameters were obtained by processing these calibrations. For summary of these characteristics see Table 2.

**Table 2 Basic characteristics.**

Electrolyte cells	D	E	TL	C	B
Limit of detection (µg·dm <sup>-3</sup> )	0.32	0.52	0.60	1.50	2.23
Limit of determination (µg·dm <sup>-3</sup> )	1.06	1.73	2.01	5.20	7.44
Sensitivity · 10 <sup>3</sup> (dm <sup>3</sup> ·µg <sup>-1</sup> )	7.32	4.14	4.86	2.76	1.53
Repeatability (%)	0.56	0.53	0.62	1.78	1.40
Correlation coefficient	0.9988	0.9992	0.9995	0.9985	0.9982
Linear dynamic range (µg·dm <sup>-3</sup> )	1.06-100	1.73-100	2.01-100	5.20-100	7.44-100

## 4. Conclusion

New designs of flow through electrochemical cells were constructed and tested. These electrochemical cells enable to obtain sensitivity which is comparable (or higher) to original thin-layer cell at markedly lower generation electric current value. Thanks to their low inner volume (and minimal signal zone dispersion) compared to classical thin-layer flow-through cell it is possible to use these miniaturized cells as derivatization units after HPLC separation in speciation analysis of As or Se.

## Acknowledgment

The authors thank to the Grant Agency of the ASCR (project: A400310507/2005) and MSMT CR (research project: MSM0021620857) for the financial support.

## References

- [1] Dědina J.; Tsalev D.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. John Wiley and Sons, Chichester, 1995.
- [2] Červený V.; Válková Z.; Rychlovský P.: „The application of electrochemical hydride generation as a derivatization step for HPLC-QFAAS determination of selected arsenic species“ in *Book of Abstracts of Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXIV, University of Antwerp*, 200, p. 232.
- [3] Lin Y.H.; Wang X.R.; Yuan D.X.; Yang P.Y.; Huang B.L.; Zhuang Z.X.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* 7 (1992), 287.
- [4] Brockmann L.; Nonn C.; Gollock A.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* 8 (1993), 397.
- [5] Hueber D. M.; Winefordner J. D.: *Anal. Chim. Acta* 316 (1995), 129.
- [6] Šíma J.; Rychlovský P.: *Chem. Listy* 92 (1998), 676.