

UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Katedra analytické chemie

ELEKTROCHEMICKÉ STANOVENÍ THALIA V
TECHNOLOGICKÝCH ROZTOCÍCH

(Electrochemical determination of thallium in technological solutions)

Bakalářská práce

studijního oboru Chemie životního prostředí

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

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracoval samostatně, pod vedením školitele Prof. RNDr. Františka Opekara, CSc. a že jsem všechny použité prameny řádně citoval.

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

V Praze dne 1. května 2009.

Děkuji svému školiteli Prof. RNDr. Františku Opekarovi, CSc. za vedení bakalářské práce a pomoc při řešení problémů.

Obsah

- 1 Anotace
- 2 Úvod
 - 2.1 DIAMO státní podnik
 - 2.2 Produkty těžby a jejich využití
 - 2.3 Thalium
 - 2.3.1 Výskyt thalia
 - 2.3.2 Kvalitativní analýza
 - 2.3.3 Metody separace
 - 2.3.4 Metody stanovení
 - 2.3.4.1 Gravimetrie
 - 2.3.4.2 Titrace
 - 2.3.4.3 Spektrofotometrie v oblasti UV-VIS
 - 2.3.4.4 Spektrometrické metody
 - 2.3.4.5 Elektroanalytické metody
 - 2.3.5 Voltametrie a polarografie
 - 2.3.5.1 Základy voltametrie
 - 2.3.5.2 Polarografie
 - 2.3.5.3 Diferenční pulsní voltametrie – elektrochemická rozpouštěcí analýza
- 3 Experimentální část
 - 3.1 Použité chemikálie
 - 3.2 Aparatura
- 4 Výsledky a diskuse
 - 4.1 Poloha píku thalia
 - 4.2 Doba předběžné elektrolýzy
 - 4.3 Kalibrační závislost
 - 4.4 Opakovatelnost
 - 4.5 Stanovení obsahu thalia ve vzorku kamence hlinito-amonného
- 5 Závěr

Použité zkratky a symboly

A	- absorbance, plocha elektrody
AAS	- atomová absorpční spektrometrie
AES	- atomová emisní spektrometrie
Å	- jednotka iontového poloměru, angstrom
aq	- vodný roztok
A_r	- atomová relativní hmotnost
ASV	- anodická rozpouštěcí voltametrie, <i>anodic stripping voltametry</i>
c	- koncentrace
c_{LOD}	- mez detekce
χ	- absorpční koeficient
CV-AAS	- AAS s generováním studených par
D	- difúzní koeficient
DPV	- diferenční pulsní voltametrie
ϵ	- molární absorpční koeficient
$E_{1/2}$	- půlvlnový potenciál
EDTA	- kyselina ethylendiamintetraoctová
E_{PE}	- potenciál předběžné elektrolýzy
ETA-AAS	- AAS s elektrotermickou atomizací
Φ	- tok záření
F	- Faradayova konstanta
F-AAS	- AAS s plamenovou atomizací
h	- amplituda šumu
HG-AAS	- AAS s generováním těžkých hydridů
HMDE	- visící rtuťová kapková elektroda, <i>hanging mercury drop electrode</i>
κ	- konstanta rovnice limitního proudu
I	- elektrický proud
I_{lim}	- limitní difúzní proud
ICP-MS	- metoda hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
$L_{1,2}$	- interval spolehlivosti
l	- délka kyvety
λ	- vlnová délka
M	- molarita, kov, <i>metal</i>

Mr	- relativní molekulová hmotnost
m	- průtoková rychlost, hmotnost
N	- počet atomů
n	- počet elektronů, látkové množství
PE	- předběžná elektrolýza
R	- elektrický odpor, korelační koeficient
s	- pevné skupenství, <i>solid</i>
SMDE	- statická rtuťová kapková elektroda
SPE	- separace na pevné fázi, <i>solid phase extraction</i>
s_r	- relativní směrodatná odchylka
T	- transmitance
t	- doba kapky, čas
U	- elektrické napětí
UV-VIS	- ultrafialová/viditelná oblast spektra, <i>ultraviolet-visible</i>
V	- objem
z	- oxidační číslo
ZE	- základní elektrolyt
δ	- tloušťka difúzní vrstvy

Předmětové heslo: analytická chemie

Klíčová slova: thalium; voltametrie; elektrochemická rozpouštěcí voltametrie; diferenční pulsní voltametrie; visící rtuťová kapková elektroda; síran hlinito-amonný

1 Anotace

Vodné roztoky síranu hlinito-amonného, které jsou produktem při asanaci přírodního prostředí po hydrologické těžbě některých kovů, jsou využitelné v řadě výrob. K těmto účelům však musí být zbaveny nebezpečných látek. Jednou z nich jsou ionty thalia.

Bakalářská práce charakterizuje různé metody stanovení thalia, popisuje metodu elektrochemické rozpouštěcí voltametrie, kterou je možno stanovit stopové koncentrace thalia v technologických roztocích. Cílem práce je zjistit, zda lze rozpouštěcí voltametrii použít při stanovování stopových koncentrací analytu ve vzorku a nahradit jí tak finančně nákladnější metodu ICP-MS.

2 Úvod

Jednou z největších zátěží pro životní prostředí je bezpochyby těžba nerostných surovin. Při důlních činnostech, jako jsou těžba uranu, uhlí či železných rud, dochází k poškození rozsáhlých území. Nejvíce je zasažena pedosféra a především hydrosféra. Dle charakteru těžby voda v těžební oblasti obsahuje nebezpečné kontaminanty (loužidla, radioaktivní prvky, rozpouštědla), kterých je nutno se zbavit. Po ukončení těžby se pak na vytěženém území zahajují asanační práce, jejichž cílem je vymytí kontaminantů, likvidace a zahlazení následků těžby.

Při získávání uranových rud formou hydrochemické těžby slouží jako loužící činidlo kyselina sírová. Vznikají tak silně kyselé technologické roztoky. V asanačním procesu dochází k tvorbě podvojných solí kyseliny sírové (kamence), které lze dále využít v průmyslových výrobcích. V roztocích těchto dále využitelných produktů se však vyskytují ionty prvků, které jsou toxické.

V České republice se těžební i asanační činností zabývá především společnost s. p. DIAMO, Stráž pod Ralskem.

2.1 DIAMO státní podnik

Tato společnost, jež dostala svůj nynější název v roce 1992, se dlouhodobě zabývá těžbou uranu, barevných kovů a uhlí. V současné době však klade důraz právě na čištění vod a rekultivaci přírody v oblastech, které byly silně zasaženy těžbou v letech 1945-1989. V České republice je nyní těžba uranu téměř ukončena. Poslední oblastí aktivní těžby je Dolní Rožínka na Vysočině. Zde je provoz prodloužen do roku 2012.

Vedle těžebních a sanačních činností je společnost aktivní v oblastech úprav a zpracování nerostů, zeměměřičských prací, hydrogeologického průzkumu atd. Všechny dostupné informace jsou k dispozici na <http://www.diamo.cz/>.

2.2 Produkty těžby a jejich využití

Koncovým produktem těžby uranu je uranový koncentrát - diuranát amonný ($\text{NH}_4\text{U}_2\text{O}_7$, tzv. žlutý koláč). Ten je výchozí látkou pro další zpracování dle typu konečného využití.

Zemská kůra je bohatá na kyslík, železo, hliník, sodík, křemík, hořčík, titan a další. Prvkové složení je velmi proměnlivé, často i na krátkých vzdálenostech. Aplikací těžby pomocí loužidel proto získáváme kromě žádaných sloučenin (uranylsulfáty) také široké spektrum vedlejších produktů. Ty vznikají interakcí látek pod povrchové s látkami z

povrchových technologií. Tyto sekundární produkty jsou v podstatě látky odpadní, nadbytečné.

Je obecnou snahou, aby sekundární produkty byly (pokud to jde) nezávadné pro životní prostředí - pH neutrální, nerozpustné, a nekontaminovaly podzemní vody. Nebo je výhodné přepracovat „odpad“ na artikly dále využitelné. Jako příklad lze uvést Al_2O_3 (korund) sloužící k výrobě brusných materiálů nebo kamence. Kamenec hlinito-amonný vzniká chemickou kolmatací (snížení propustnosti zeminy) ze síranu hlinitého a čpavku. Tyto kamence jsou zpracovávány například na kvalitní nespékavá hnojiva. Jedním z prvků, jehož obsah v těchto materiálech je třeba sledovat, je thalium.

2.3 Thalium

Základní vlastnosti thalia jsou shrnuty v *Tabulce 1*. V přírodě se vyskytuje v oxidačních stavech Tl^+ (stálejší forma) a Tl^{3+} . Thalné ionty vykazují podobné vlastnosti jako sloučeniny stříbra a olova. Thalité ionty mají podobné vlastnosti jako zinek a rtuť. Jsou to silná oxidační činidla. Soli thalia zbarvují plamen zeleně. Rozpustnost závisí jak na mocenství thalia, tak na aniontu sloučeniny. TlOH je ve vodě velmi dobře rozpustný, $\text{Tl}(\text{OH})_3$ není.¹ Ve 100 g vody při 20°C je jeho rozpustnost pouze 6 mg.

Tabulka 1: Vlastnosti thalia¹

Atomové číslo	81
Relativní atomová hmotnost	204,39
Barva	modrobílá
Teplota tání	303 °C
Teplota varu	1457 °C
Relativní hustota při 20°C	11,85 g cm ⁻³
Nejstabilnější izotop	²⁰⁴ ₈₁ Tl
Standardní elektroodový potenciál; $\text{Tl}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Tl}^0$	-0,335 V
Standardní redoxní potenciál; $\text{Tl}^{3+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Tl}^+$	1,25 V
Spektrální emisní čára	276,7 nm
CAS Registry ID	7440-28-0

Thalium patří k nejtoxičtějším kovům. Snadno se vstřebává kůží a epitelem v gastrointestinálním traktu a hromadí se v organismu. Pokud je přítomno v iontové podobě,

dochází k nahrazování draselných iontů ionty thalia, což má za následek např. omezení enzymové aktivity. Mezi charakteristické příznaky otravy patří ztráta vlasů a ochlupení (reverzibilně), suchost kůže, křeče a rychlé hubnutí. Může docházet k ochabování svalů či srdeční arytmii. K nejtoxičtějším sloučeninám patří síran thalný a chlorid thalný. K dalším sloučeninám patří např. TlBr , Tl_2O_3 , Tl_2S , Tl_2CrO_4 nebo TlNO_3 .

Thalium je možno použít jako katalyzátor, ve slitinách, dále při výrobě optických vláken, klenotů, nízkoteplotních teploměrů, barviv a pigmentů nebo při výrobě scintilačních krystalů.²

2.3.1 Výskyt thalia

Thalium se vyskytuje v horninách přirozeně, i když jen ve velmi nízkých koncentracích. Zdrojem thalia jsou minerály crookesit (CuTlAg_2Se) a lorandit (TlAsS_2). Dále je thalium součástí uranové rozpadové řady s poločasem rozpadu 1,3 minuty.

Koncentrace thalia se pohybují od 0,02 do 1,5 mg kg^{-1} . Problematika odstraňování thalia při těžbě uranu tkví především v podobnosti jeho iontového poloměru Tl^+ (1,64 Å) s iontem NH_4^+ (1,46 Å). Do vzniklých roztoků se tak thalium „tlačí“ podobným způsobem, jako je tomu v lidském organismu, kde je thaliem nahrazován ion draslíku K^+ (1,52 Å).

2.3.2 Kvalitativní analýza

Zředěná kyselina chlorovodíková a alkalické chloridy vylučují z roztoků solí thalných bílou, těžkou sraženinu chloridu thalného ($\text{Tl}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{TlCl}$), málo rozpustnou ve studené vodě a zředěných kyselinách. Je dobře rozpustná v horké vodě. Ochlazením se z roztoků vylučují bílé krystalky TlCl ve tvaru krychlíček (mikroskopický důkaz).

Jodid draselný sráží žlutou, krystalickou a velmi nerozpustnou sraženinu ($\text{Tl}^+ + \text{I}^- \rightarrow \text{TlI}$). Reakce je jedním z nejcitlivějších důkazů thalia. Rozpustnost halogenidů thalia klesá od chloridu k iodidu.

V roztocích okyselených kyselinou octovou nebo v roztocích alkalických vzniká působením sulfanu černá sraženina sulfidu thalného ($2 \text{Tl}^+ + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{Tl}_2\text{S} + 2 \text{H}^+$). Z roztoků silně okyselených minerální kyselinou se sulfanem sraženina sulfidu nevyloučí. Sulfid thalný je dobře rozpustný v minerálních kyselinách a nerozpustný v alkalických sulfidech a sulfidu amonném, s nimiž tvoří rovněž černou sraženinu sulfidu.

Reakcí s chromanovým iontem vzniká žlutá sraženina Tl_2CrO_4 , která je za studena špatně rozpustná ve zředěných kyselinách a zředěném amoniaku. Dichroman sráží z kyselých roztoků oranžový dichroman thalný $\text{Tl}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.³

2.3.3 Metody separace

Jelikož analytické metody často neposkytují adekvátní citlivost, aby bylo možno analyt stanovit přímo (příliš nízká koncentrace, vlivy matrice), je často výhodné provést separační a prekoncentrační kroky.

Srážení

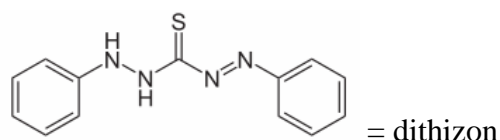
Ionty Tl^+ patří do první analytické třídy kationtů, které se srážejí zředěnou kyselinou chlorovodíkovou. Kvantitativní srážení je založeno na použití sulfidu amonného, chromanů a iodidů, případně thiomocoviny. Nejúčinnější je srážení pomocí chromanů.

Iontová výměna

Thalium (Tl^+) lze separovat např. na katexu Amberlit IR-120 (silně kyselý). Anexy jsou schopné absorbovat thalium z chloridů jako záporně nabitě komplexu. Thalium je pak vymyto 4 M kyselinou chloristou.

Extrakce (rozpuštědlem, SPE)

Jako činidla k extrakci lze použít dithizon nebo diethylether. Extrakce etherem je neúčinnější v prostředí 1-6 M kyseliny bromovodíkové.



2.3.4 Metody stanovení

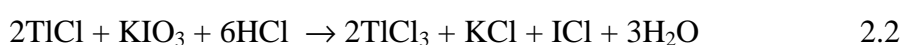
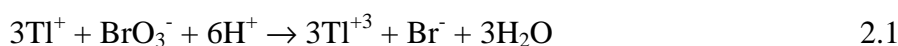
2.3.4.1 Gravimetrie

Ve vázkové analýze převádíme analyt pomocí srážedla na sraženinu a ze známé stechiometrie sloučeniny, molárních hmotností, hmotnosti navážky a sraženiny vypočítáme jeho procentuální zastoupení ve vzorku. Tuto metodu lze využít jen při vysokých koncentracích analytu (hmotnosti řádově v miligramech). Jako srážecí činidla thalia lze použít chromany, jodidy, chlorid hexaaminkobaltitý aj. Přebytečné činidlo odstraníme a sraženinu zvážíme.

2.3.4.2 Titrace

Při titracích reaguje analyt s odměrným roztokem za vzniku produktu, dokud není analyt kvantitativně přeměněn. Indikujeme konec titrace. Klíčová je spotřeba odměrného roztoku a jeho koncentrace.

Mezi využívané metody patří titrace redoxní a komplexotvorné, a to jak přímé, tak zpětné. Jako titrační činidlo slouží EDTA při komplexotvorné reakci. Jinak lze využít bromatometrie (titrace bromičnanem draselným) podle rovnice 2.1 s přidavkem indikátoru (methyloranž) a iodičnanu draselného (indikace konce titrace - fialové zbarvení roztoku) podle rovnice 2.2.



2.3.4.3 Spektrofotometrie v oblasti UV-VIS

Spektrofotometrie využívá k určení koncentrace analytu schopnost látek pohlcovat elektromagnetické záření. Zjišťujeme absorpční (rovnice 2.3) roztoku při určité λ . Vztah mezi absorpční a koncentrací vyjadřuje Lambert-Beerovův zákon (rovnice 2.4). Při stanovování koncentrace nejprve sestojíme kalibrační křivku pomocí sady standardních roztoků o známé koncentraci analytu a proměříme jejich absorpční. Po proměření vzorku odečteme jeho koncentraci z křivky podle naměřené absorpce A .

$$A = -\log T \quad 2.3$$

$$A = l \cdot c \cdot \varepsilon \quad 2.4$$

T – transmitance (podíl vystupujícího a vstupujícího záření v %); l – délka kyvety [cm];
 c – koncentrace [mol dm^{-3}]; ε – molární absorpční koeficient [$\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$]

Thalium lze spektrofotometricky stanovit s přidavkem indikátoru methylvioleť při 630 nm jako komplexní sloučeninu po extrakci z 0,1 M HCl nebo HBr do benzenu nebo toluenu.⁴

Fluorimetrie je metoda zabývající se studiem záření emitovaného molekulami, které přešly do excitovaného stavu díky absorpci záření o vhodné vlnové délce. Předností fluorimetrie je, že pro každou látku jsou charakteristické dvě vlnové délky, excitační a emisní. Proto je oproti spektrofotometrii mnohem selektivnější a citlivější. Měříme intenzitu emitovaného záření.⁵

Fluorimetricky lze thalium stanovit obarvením Rhodaminem B, který poskytuje oranžovo-žluté zbarvení a fluoreskuje při $\lambda = 580 \text{ nm}$.

2.3.4.4 Spektrometrické metody

AAS

Atomová absorpční spektrometrie je optická metoda využívající absorpce elektromagnetického záření volnými atomy prvků. Při absorpci záření – fotonů, se atom převede do vyššího energetického stavu. Metoda se využívá v několika variantách podle způsobu atomizace sledovaného prvku: F-AAS, ETA-AAS, HG-AAS a CV-AAS. Absorbující volné atomy analytu musí být v plynné fázi.⁶

Rovnice 2.5 představuje tvar Lambert-Beerova zákona pro AAS, kde Φ je tok záření po absorpci, Φ_0 je tok vstupujícího monochromatického záření, χ je monochromatický absorpční koeficient, l odpovídá délce prostředí a N vyjadřuje počet volných atomů v základním stavu.

$$\Phi = \Phi_0 \cdot e^{-\chi \cdot l \cdot N} \quad 2.5$$

Porovnáváme signál roztoku vzorku se signálem standardních roztoků. Mez stanovitelnosti metody je asi $0,1 \mu\text{g ml}^{-1}$. Použití ETA-AAS tuto mez snižuje zhruba o 3 řády. Vedle AAS patří v současné době k nejpoužívanějším metodám stopových stanovení metoda ICP-MS.

ICP-MS

Tato metoda patří do kategorie atomové emisní spektrometrie. Předmětem zájmu je záření vysílané atomy nebo ionty při jejich deexcitaci. Analyt je převeden do excitovaného stavu dodáním energie z budícího zdroje. Vyzářené čarové spektrum je rozdělené na jednotlivé vlnové délky. Poloha čar ve spektru udává kvalitativní složení, intenzita čar určuje kvantitativní obsah analytu ve vzorku.

Přístroje pro AES se skládají z budícího zdroje, spektrálního přístroje a detektoru s konečným vyhodnocením signálu. Metoda ICP-MS vyžaduje složité a drahé přístrojové vybavení. Jako budící zdroj slouží indukčně vázaná plazma. Jako detektor signálu je připojen kvadrupólový hmotnostní spektrometr, který separuje ionty podle hmotnosti. Do oblasti MS nedopadají fotony, které by mohly výrazně zvýšit signál pozadí. Rozlišovací schopnost hmotnostního analyzátoru je od 0,5 do 1 hmotnostní jednotky. Kvantitativní analýza se musí provádět buď metodou kalibrační křivky, nebo metodou standardního přídatku.⁷

2.3.4.5 Elektroanalytické metody

Elektrochemické metody jsou ve stopové analýze kovů hojně používané. Nabízejí totiž mnoho modifikací vedoucích ke snížení detekčních limitů a mezí stanovitelnosti, technicky jednoduché a finančně poměrně nenáročné aparatury se snadnou obsluhou i časovou nenáročností.

Obecně se v těchto metodách zabýváme interakcemi v prostředí elektroda-elektrolyt. Patří sem metody založené na měření určité vlastnosti roztoku (elektrický odpor, vodivost) a metody založené na oxido-redukční reakci v elektrochemickém článku.

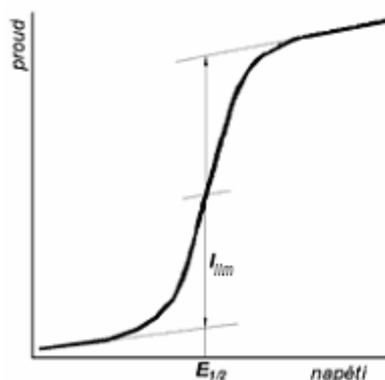
Je-li rozhodujícím kritériem redoxní reakce, mohou nastat dvě možnosti - článkem prochází nebo neprochází elektrický proud. Vlivem průchodu proudu dochází k přeměně analytu, a to buď kvantitativně (coulometrie), nebo jen kvalitativně (voltametrie). Obě možnosti lze využít při stanovení koncentrace analytu ve vzorku.

Důležité je rozdělení metod na absolutní (koncentrace je z experimentálních podmínek stanovena přímo, např. coulometrie, titrace) a komparativní, kdy je metodu nutno předem nakalibrovat. Koncentrace v neznámém vzorku je pak odečtena z kalibrační závislosti mezi známou koncentrací standardu a naměřeným signálem (odezva přístroje). Mezi komparativní metody patří mimo jiné voltametrie, kterou se budeme podrobněji zabývat v následující kapitole a prakticky ji použijeme v experimentální části.

2.3.5 Voltametrie a polarografie

Voltametrie a polarografie jsou metody, při nichž se sleduje závislost proudu procházejícího pracovní elektrodou ponořenou v analyzovaném roztoku na potenciálu, který se na tuto elektrodu vkládá z vnějšího zdroje. Touto závislostí je polarizační křivka (*Obrázek 1*) a analytickým signálem je velikost proudu procházejícího v přítomnosti analytu při vhodném potenciálu elektrodou.⁸ Na pracovní elektrodě dochází k oxidaci, nebo redukci malého množství analytu.

Jedná se o metody komparativní. To znamená, že signál analytu vyvolaný neznámou koncentrací porovnááme se signálem standardu, jehož koncentraci ve vzorku známe. Při praktickém měření lze v zásadě postupovat dvěma způsoby, tj. metodou kalibrační závislosti nebo standardního přídatku.



Obrázek 1: Část polarizační křivky s voltametrickou vlnou s vyznačeným půlvlnovým potenciálem a limitním difúzním proudem

Kalibrační křivka (přímka) je závislost velikosti limitního proudu na koncentraci analytu. Připravíme proto několik standardních roztoků analytu v požadovaném rozsahu koncentrací a proměříme je. Získanými body proložíme regresní křivku či přímku a dostaneme její rovnici. Dosadíme-li do rovnice přímky hodnotu signálu naměřeného pro vzorek, získáme žádanou koncentraci. Všechna měření musí být prováděna za stejných experimentálních podmínek.

Metoda přidavku standardu může být provedena jako jednobodová. Přímo v matrici změříme signál neznámé koncentrace. Poté přidáme do měřeného roztoku známé množství analytu, vypočteme jeho koncentraci v celkovém objemu a opět změříme signál. Rozdíl signálů je vyvolán koncentrací přidavku. Pomocí přímé úměry vypočteme ze změřeného signálu koncentraci analytu ve vzorku.

2.3.5.1 Základy voltametrie

Měření provádíme ve voltametrických celách (polarografická nádoba) ve dvou (indikační a referentní elektroda), nebo tříelektrodevém zapojení (indikační, referentní, pomocná elektroda). Zapojení pomocné elektrody způsobí, že proud prochází pouze mezi pomocnou a indikační elektrodou a nedochází tak k polarizaci referentní elektrody, a tudíž ke zkreslení měření potenciálu. Jako pracovní používáme rtuťové kapkové elektrody a elektrody z tuhých materiálů (Pt, Bi, C, Au). Referentní jsou elektrody II. druhu. Pomocné elektrody tvoří drátek z inertního materiálu (Pt).

Látky reagující na pracovní elektrodě nazýváme depolarizátory, protože snižují stupeň polarizace elektrody (tj. potenciál elektrody se začne lišit od potenciálu rovnovážného, daného Nernstovou rovnicí, kdy článkem neteče proud). Polarizaci lze rozdělit na koncentrační (transport analytu k elektrodě), aktivační (rychlost vlastní elektrodové reakce přenosu náboje) a ohmickou (elektrický odpor článku, $\Delta U = I.R$).

Částice látky (analytu) se k elektrodě pohybují difúzí (tj. z místa vyšší koncentrace do místa s nižší koncentrací), konvekcí (mechanické vlivy, např. míchání) nebo migrací částic v elektrickém poli. Na rozhraní kov-elektrolyt se vytváří elektrická dvojvrstva, součástí které je i Nernstova difúzní vrstva. V ní se částice pohybují výhradně difúzí. Tloušťka této vrstvy (řádově desetiny mm) figuruje ve výpočtu limitního difúzního proudu. Ten je pro nás analytickým signálem.

Analyzovaný roztok musí obsahovat dostatečný nadbytek základního (indiferentního) elektrolytu o koncentraci (o 2-3 řády) vyšší než je koncentrace analytu. Přídavek tohoto roztoku zmenšuje nepřesnost měření. Zajišťuje dostatečnou vodivost, snižuje odpor roztoku (potlačení ohmické polarizace), potlačuje vliv rušivých látek, lze jím upravovat pH atd. Tento elektrolyt také určuje tzv. potenciálové okno, neboli rozsah potenciálů, při kterých lze na dané elektrodě vylučovat analyt, aniž by se základní elektrolyt rozkládal. Omezením potenciálového okna může být potenciál rozkladu materiálu elektrody.

K základním vztahům pro voltametrická měření patří rovnice 2.6 pro výpočet limitního difúzního proudu:

$$I_{lim} = nFADc(A) / \delta \quad 2.6$$

n ...počet vyměňovaných elektronů

F ...Faradayova konstanta (96485 C)

A ...plocha elektrody (cm^2)

D ...difúzní koeficient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

c ...koncentrace látky A v hloubi roztoku (mol dm^{-3})

δ ...tloušťka difúzní vrstvy (cm)

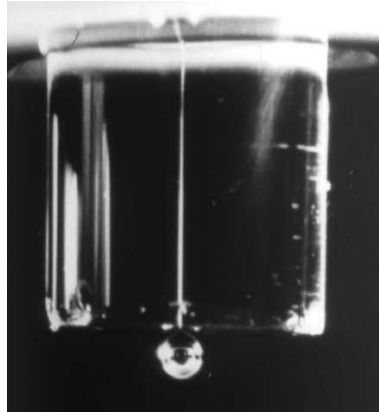
Rovnici 2.6 lze upravit na tvar $I_{lim} = \kappa c(A)$, který vyjadřuje závislost analytického signálu na koncentraci analytu v roztoku.

2.3.5.2 Polarografie

Pojem polarografie je podřazený voltametii a používáme jej v souvislosti se rtuťovou kapkovou elektrodou (Obrázek 2). Objevitelem polarografie je Jaroslav Heyrovský (1922). Mezi výhody rtuti jako materiálu pracovní elektrody patří:

- homogenní, atomicky hladký povrch

- povrch lze rychle a reprodukovatelně obnovovat
- vysoké přepětí vodíku (lze pracovat při velmi negativních potenciálech)
- široké potenciálové okno (-2,6 až + 0,4 V)



Obrázek 2: Rtuťová kapková elektroda

Rtuťová elektroda může mít podobu klasické kapající elektrody. Ta se v současnosti téměř nepoužívá. Častěji se setkáváme se statickou rtuťovou kapkovou elektrodou (SMDE), jejíž kapka je během měření proudu konstantní a v průběhu měření je periodicky obnovována, čímž se odstraní problém s pasivací rtuti. Další formou je visící rtuťová kapková elektroda (HMDE), kdy celé měření probíhá na jedné kapce, která se před dalším měřením mechanicky odklepne a vytvoří se nová kapka. Méně častou formou je rtuťová filmová elektroda sestávající se ze souboru mikroskopických kapiček rtuti.

Jak již bylo řečeno v kap. 2.3.5.1, analytickým signálem je limitní difúzní (elektrolytický, faradaický) proud, jehož závislost na koncentraci analytu popisuje rovnice 2.6. Dalším vztahem tentokrát pro okamžitý proud tekoucí elektrodou je Ilkovičova rovnice 2.7:

$$I = 0,732nFD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}(c^o - c) \quad 2.7$$

n ...počet vyměňovaných elektronů

F ...Faradayova konstanta (96485 C)

D ...difúzní koeficient ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

c^o ...koncentrace látky A v hloubi roztoku (mol dm^{-3})

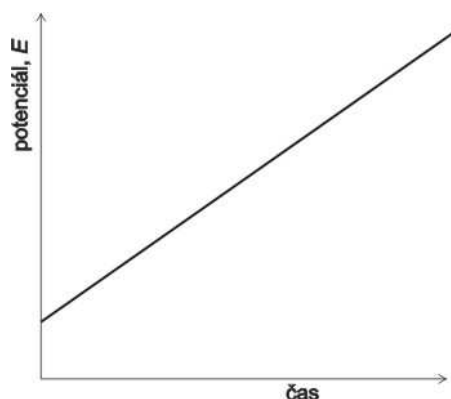
c ...koncentrace látky A u povrchu elektrody (mol dm^{-3})

t ...doba kapky (s)

m ...průtoková rychlost rtuti (mg s^{-1})

Určitý proud naměříme i v případě, že nedochází k reakci depolarizátoru. Takový proud nazýváme nabíjecí (kapacitní, nefaradaický), potřebný k vytvoření a nabití elektrické dvojvrstvy. Tento proud (šum) je v měření nežádoucí, protože zvyšuje hodnotu analytického signálu a stoupá s rostoucím potenciálem. Proto je třeba jej potlačit, např. použitím nestacionárních technik vkládání potenciálu, nebo měřením průchozího proudu ve vhodné chvíli. Kapacitní proud totiž s časem exponenciálně klesá, zatímco faradaický proud klesá podstatně pomaleji a ustálí se na konstantní hodnotě.

Existuje mnoho voltametrických technik vedoucích ke snížení mezí stanovitelnosti a zvýšení přesnosti a citlivosti měření. Potenciál se buď lineárně mění s časem (*Obrázek 3*) a rychlost jeho změny je velmi malá – D.C. voltametrie, křivka má tvar vlny (u stacionární techniky), viz *Obrázek 1*.



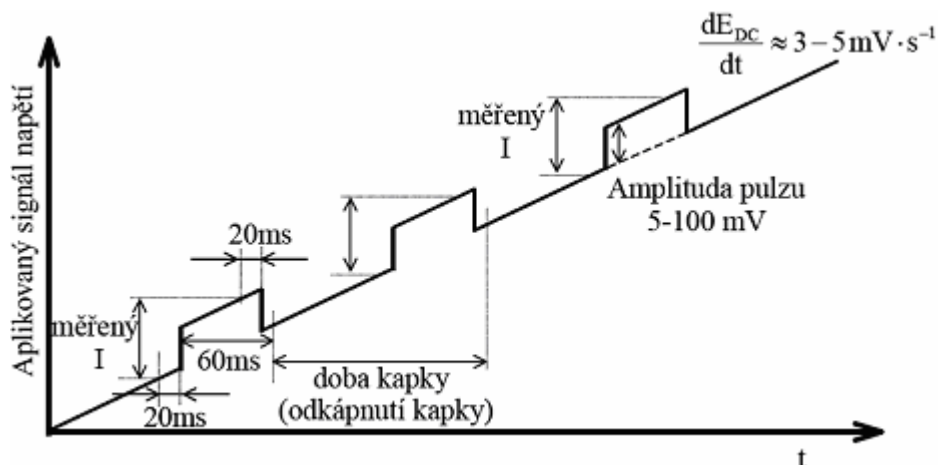
Obrázek 3: Závislost potenciálu na čase při D.C. voltametrii

Použitím nestacionárních technik (square wave, diferenční pulsní voltametrie), kdy na pracovní elektrodu vkládáme napěťové pulsy (*Obrázek 4*) o určité amplitudě a době trvání pulsu, dosáhneme zlepšení poměru signál/šum, tj. potlačení vlivu kapacitního proudu (*Obrázek 5*). Závislost proudu na potenciálu má tvar píku.

V *Tabulce 2* jsou uvedené příklady stanovení stopových množství thalia.

Tabulka 2: Příklady stanovení thalia analytickými metodami

Metoda:	Pracovní elektroda:	Základní elektrolyt:	Mez detekce:
DPV voltametrie ⁹	stříbrná amalgámová	0,4 M octanový pufr	$4 \cdot 10^{-10} \text{ g dm}^{-3}$
ASV voltametrie ¹⁰	bismutová filmová	acetátový pufr + EDTA	$1,2 \cdot 10^{-7} \text{ g dm}^{-3}$
Voltametrie ¹¹	skelná uhlíková	H ₂ O + EDTA	$4,1 \cdot 10^{-7} \text{ g dm}^{-3}$
ETA-AAS ¹¹	atomizace 1800-2000°C	směs s uhlíkovým práškem	$2 \cdot 10^{-8} \text{ g dm}^{-3}$

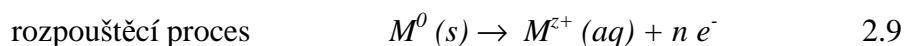
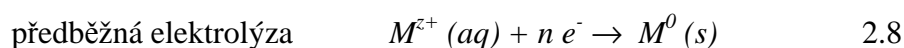


Obrázek 4: Průběh potenciálu vkládaného na kapající rtuťovou elektrodu při DPV

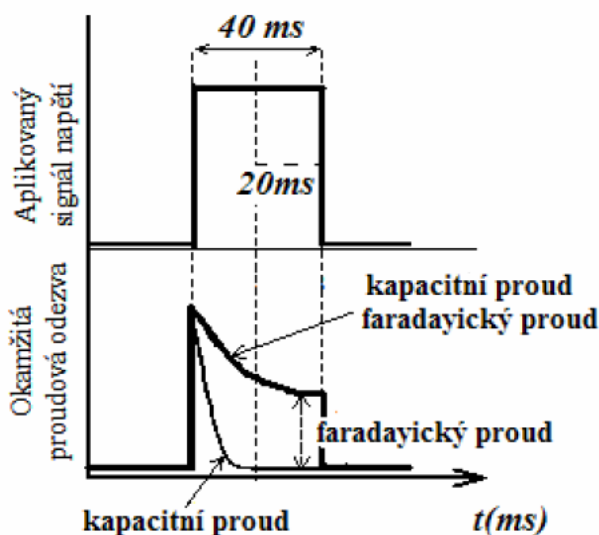
2.3.5.3 Diferenční pulsní voltametrie – elektrochemická rozpouštěcí analýza

Při stanovování stopových koncentrací voltametričnými metodami často samotné použití nestacionárních technik nestačí. Pod zkratkou DPV-HMDE ASV se skrývá v současnosti asi nejlepší modifikace rtuťové kapkové elektrody. Jedná se o anodickou rozpouštěcí voltametrii na visící rtuťové kapkové elektrodě, s předběžným nahromaděním analytu na elektrodě a kontrolou rozpouštěcího procesu pomocí diferenční pulsní voltametrie.

Na počátku měření zjistíme, při jakém potenciálu se analyt vylučuje, poté jej při vhodném konstantním potenciálu nakoncentrujeme na pracovní elektrodu. Při zkoumání podmínek pro stanovení je nejúčelnější ověřit experimentálně vliv E_{PE} na výšku píku a zvolit jej v oblasti, v níž se již dosáhne maximální hodnoty I_{lim} , ale v níž neprobíhají další vedlejší reakce. Potenciál PE volíme přibližně o $0,2/n$ V v zápornější oblasti než je $E_{1/2}$.¹² Dobu předběžné elektrolýzy zjistíme rovněž experimentálně. Po nakoncentrování analytu jej anodicky rozpustíme (zoxidujeme) zpět do roztoku a pomocí DPV zaznameneáme rozpouštěcí pík (voltamogram). Děje znázorňují rovnice 2.8 a 2.9.



Předběžná akumulace se provádí za míchání roztoku, rozpouštění probíhá po klidové době do roztoku klidného, nemíchaného.



Obrázek 5: Průběh kapacitního a nabíjecího proudu při vložení napěťového pulsu

3 Experimentální část

Cílem měření je stanovit koncentraci thalia v pevném vzorku $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ pomocí voltametrie (modifikace DP-HMDE ASV) metodou kalibrační závislosti a zjištěnou hodnotu porovnat s hodnotou získanou metodou ICP-MS ve stejné matrici $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$. Výsledek stanovení thalia metodou ICP-MS byl poskytnut společností Diamo.

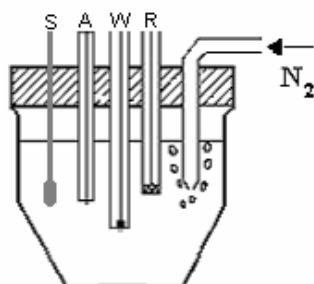
3.1 Použité chemikálie

K přípravě standardních roztoků byl použit síran thalný, čistý (Tl_2SO_4 , $M_r = 504,85$, Pulver 99,95 %, SCHUCHARDT MÜNCHEN). K přípravě 0,01 M základního elektrolytu (ZE) byl použit síran hlinito-amonný, čistý ($\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$, $M_r = 453,33$, LACHEMA n.p. BRNO). Roztoky byly připravovány v deionizované vodě (Milli-Q Plus, Millipore, USA).

3.2 Aparatura

Voltametrické měření bylo prováděno v sestavě Eco-Tribo Polarograph se softwarem Polar Pro 5.1 (EcoTrend Plus, Praha, ČR) pracujícím v operačním systému Windows XP. Měření byla prováděna ve skleněné polarografické nádobce (Obrázek 6) v tříelektrodovém zapojení s referenční argentchloridovou elektrodou -R. Jako pomocná elektroda -A byla použita platinová drátková elektroda (Monokrystaly, Turnov). Pracovní elektrodou -W byla visící rtuťová kapková elektroda s dobou nárůstu kapky 200 ms. Po každém měření byla kapka odtržena mechanickým klepátkem. Roztokem bylo mícháno elektrickým míchadlem -S

s plastovou tyčinkou. Do nádoby byl zaveden přívod inertního plynu (N_2) k odstraňování kyslíku. Všechny roztoky (objem 10 ml) byly probublávány 10 minut tímto plynem.

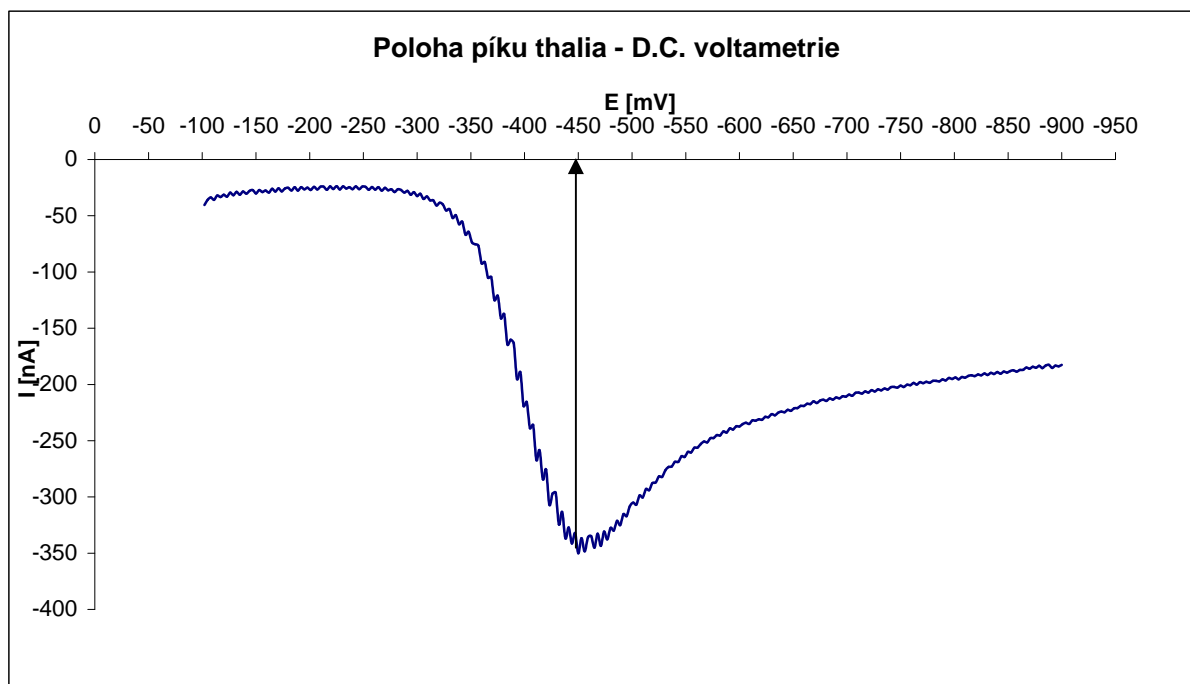


Obrázek 6: Schéma polarografické nádoby

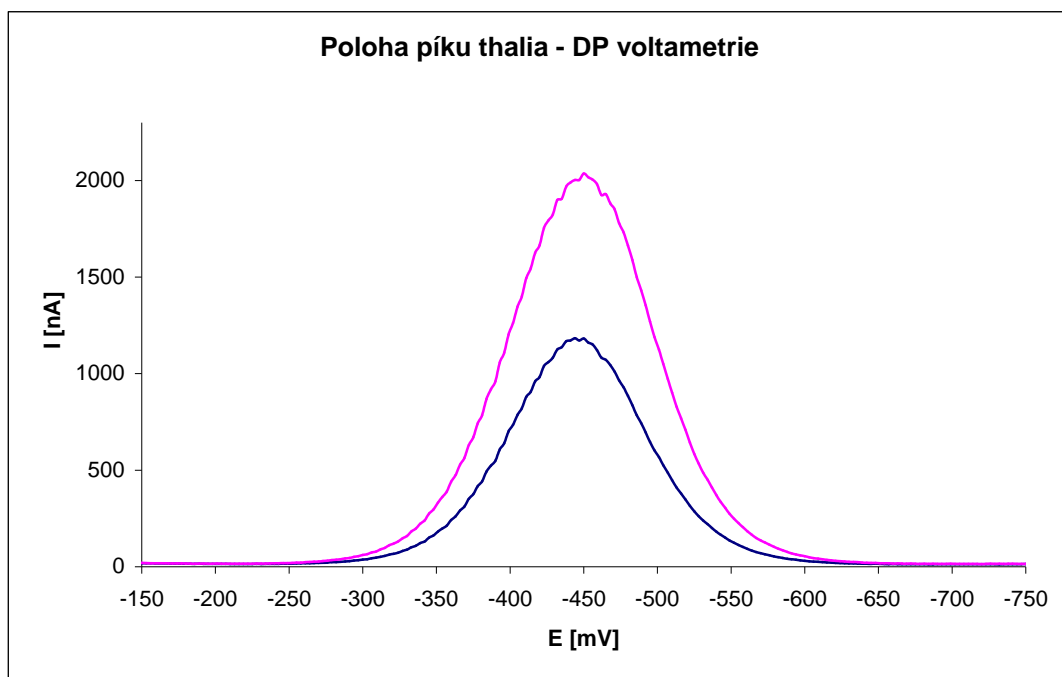
4 Výsledky a diskuse

4.1 Poloha píku thalia

Nejprve byl zjištěn potenciál píku analytu (kvalitativní informace) pomocí D.C. voltametrie (rychlost polarizace 20 mV s^{-1} , oblast potenciálů -100 až -900 mV ; *Obrázek 7*) a DP voltametrie (rychlost polarizace 20 mV s^{-1} , oblast potenciálů -100 až -900 mV , výška pulsu 50 mV , šířka pulsu 80 ms , klidová doba 10 s ; *Obrázek 8*). V obou případech bylo měření prováděno v 10 ml ZE s koncentrací $1 \cdot 10^{-4} \text{ M TI}^+$.



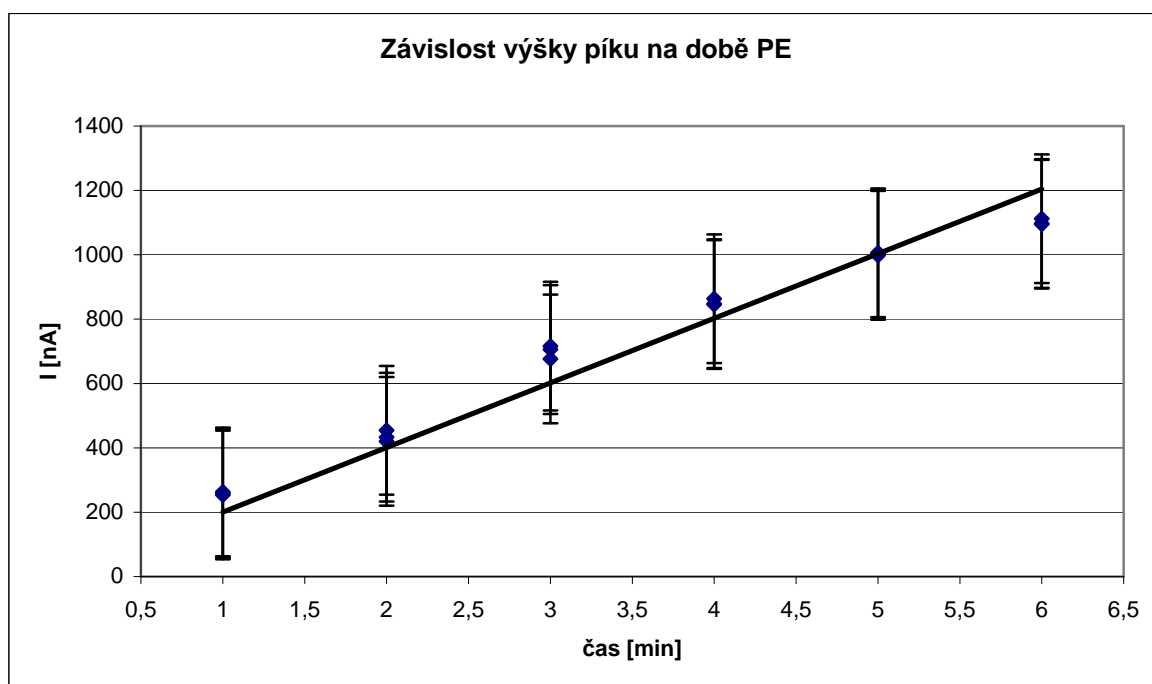
Obrázek 7: Polarografická vlna thalia, D.C. voltametrie, potenciál píku thalia $E_{TI} = -450 \text{ mV}$; ZE $0,01 \text{ M NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$



Obrázek 8: Pík thalia, DP voltametrie, $E_{TI} = -450$ mV; ZE 0,01 M $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$

4.2 Doba předběžné elektrolýzy

Potenciál píku thalia je -450 mV. Jako potenciál PE byla zvolena hodnota -660 mV. Při tomto potenciálu PE byla v intervalu 1-6 minut proměřena závislost analytického signálu redukce $1 \cdot 10^{-6}$ M TI^+ na prodlužující se době PE (metoda DPV-HMDE ASV, oblast potenciálů -100 až -800 mV, $E_{PE} = -660$ mV, 3 měření pro každou dobu PE; Obrázek 9).



Obrázek 9 : Závislost výšky rozpouštěcího píku na době PE při konstantním $E_{PE} = -660$ mV

4.3 Kalibrační závislost

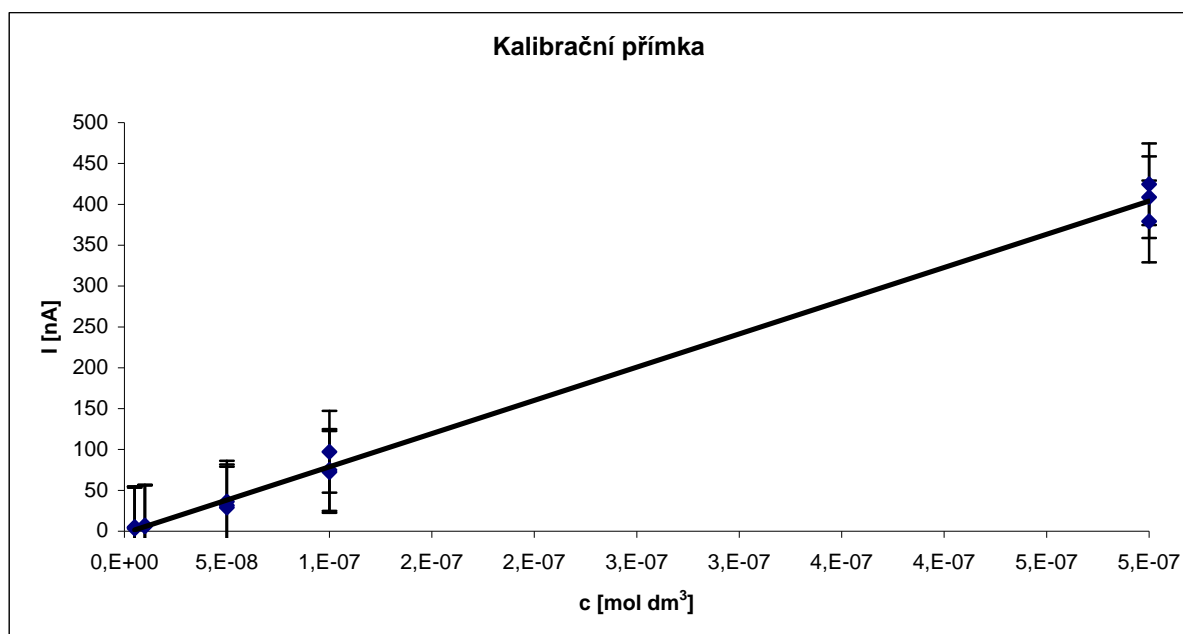
Zvolené experimentální podmínky:

- metoda DPV-HMDE ASV (výška pulsu 50 mV, šířka pulsu 80 ms)
- základní elektrolyt 0,01 M $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$
- potenciál E_{PE} -660 mV
- doba PE 5 minut
- analyzovaný objem 10 ml

Za daných podmínek byla vytvořena pětibodová kalibrační závislost (*Tabulka 3 + Obrázek 10*) v koncentracích $5 \cdot 10^{-9}$, $1 \cdot 10^{-8}$, $5 \cdot 10^{-8}$, $1 \cdot 10^{-7}$ a $5 \cdot 10^{-7}$ mol dm^{-3} Tl^+ . Každá koncentrace byla změřena 3x. Roztoky byly připraveny zvlášť smícháním spočteného množství thalia a doplněním ZE na 10 ml.

Tabulka 3: Kalibrační parametry: Hodnoty mediánů proudu analytu pro dané koncentrace standardních roztoků a jejich směrodatné odchylky (ze 3 měření)

Koncentrace [mol dm^{-3}]	Medián signálu [nA]	Relativní odchylka s_r [%]
$5 \cdot 10^{-9}$	4,716	18,3
$1 \cdot 10^{-8}$	6,520	7,8
$5 \cdot 10^{-8}$	31,61	13,5
$1 \cdot 10^{-7}$	74,92	19,4
$5 \cdot 10^{-7}$	408,7	6,6



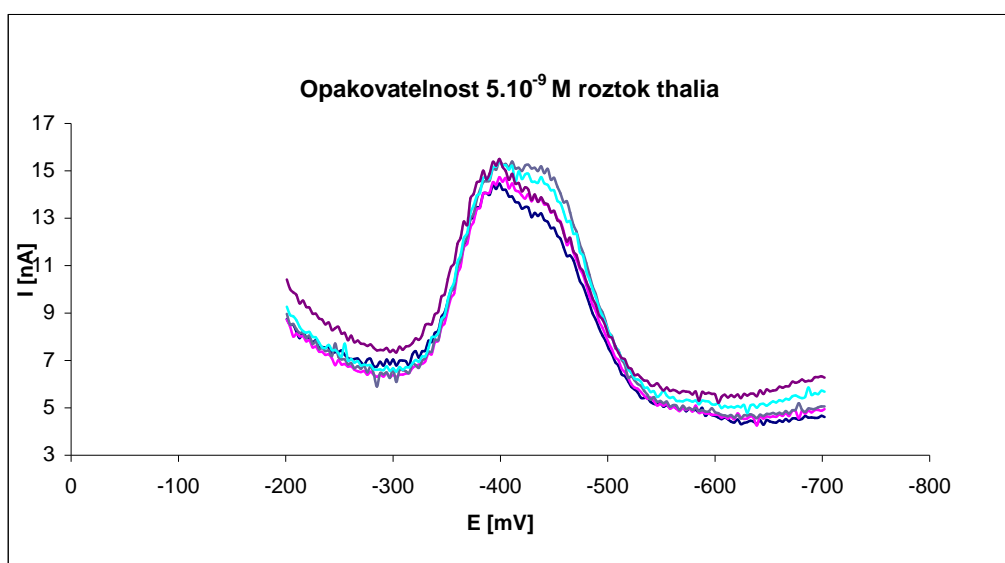
Obrázek 10: Kalibrační závislost v rozmezí koncentrací $5 \cdot 10^{-9}$ – $5 \cdot 10^{-7}$ M Tl^+ ;
 $y = 8,13 \cdot 10^8 x - 2,4$; Korelační koeficient $R = 0,9976$

Experimentálními body bylo možno proložit regresní přímkou s rovnicí 4.1:

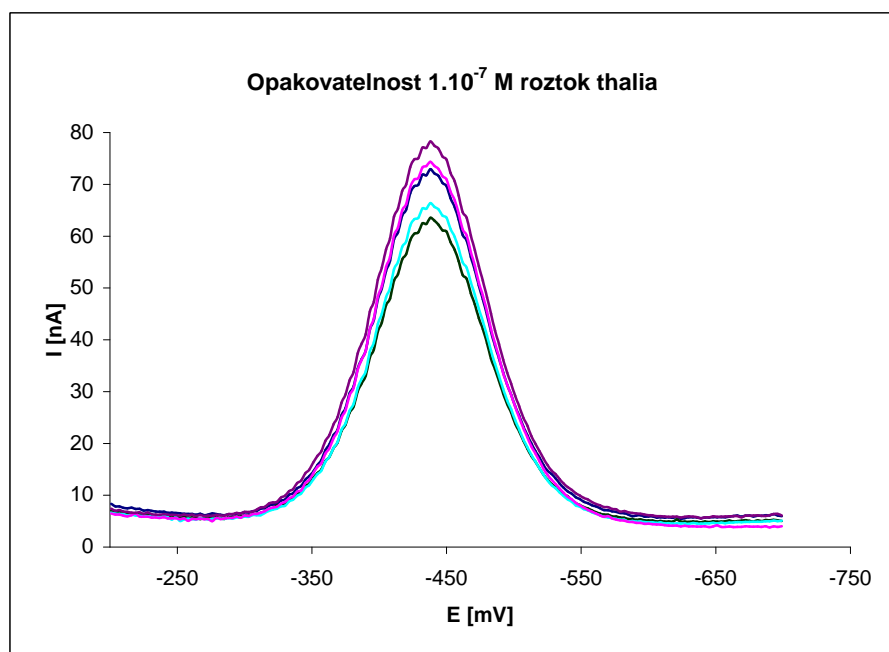
$$I [\text{nA}] = -2,4 (\pm 3,54) + (8,13 \pm 0,15) \cdot 10^8 c [\text{mol dm}^{-3}] \quad 4.1$$

4.4 Opakovatelnost

Opakovatelnost byla provedena na umělých vzorcích pro koncentrace $5 \cdot 10^{-9}$ (Obrázek 11) a $1 \cdot 10^{-7}$ (Obrázek 12) mol dm^{-3} thalia. Každá koncentrace byla proměřena 5x. Výsledek byl vyjádřen v % jako relativní směrodatná odchylka.



Obrázek 11: Opakovatelnost koncentrace $5 \cdot 10^{-9}$ mol dm^{-3} Tl^+ ; $s_r = 6,6 \%$; medián = 8,918 nA



Obrázek 12: Opakovatelnost koncentrace $1 \cdot 10^{-7}$ mol dm^{-3} Tl^+ ; $s_r = 8,2 \%$; medián = 73,82 nA

4.5 Stanovení obsahu thalia ve vzorku kamence hlinito-amonného

Za stejných experimentálních podmínek, za jakých byla vytvořena kalibrační závislost, byl 3x změřen analytický signál thalia v 10 ml 0,01 M analyzovaného vzorku $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ (Obrázek 13). Navážka pro přípravu 0,5 litru tohoto 0,01 M roztoku činila 2,267 g vzorku kamence. Z rovnice kalibrační závislosti jsme vypočetli koncentraci thalia v mol dm^{-3} . Tato koncentrace byla vyjádřena v ppm (Tabulka 4).

Přepoččet byl proveden následujícím způsobem (k výpočtu byl použit medián naměřené koncentrace v mol dm^{-3}):

navážka vzorku kamence: 2,267 g

rozpuštěno v objemu: 500 ml

zjištěná koncentrace: $2,53 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3} = 1,265 \cdot 10^{-8} \text{ mol dm}^{-3}$ v 1 litru

atomová hmotnost thalia: 204,39

hmotnost thalia v navážce: $m = c \cdot V \cdot A_r \rightarrow 0,5 \cdot 2,53 \cdot 10^{-8} = 2,59 \cdot 10^{-6} \text{ g}$

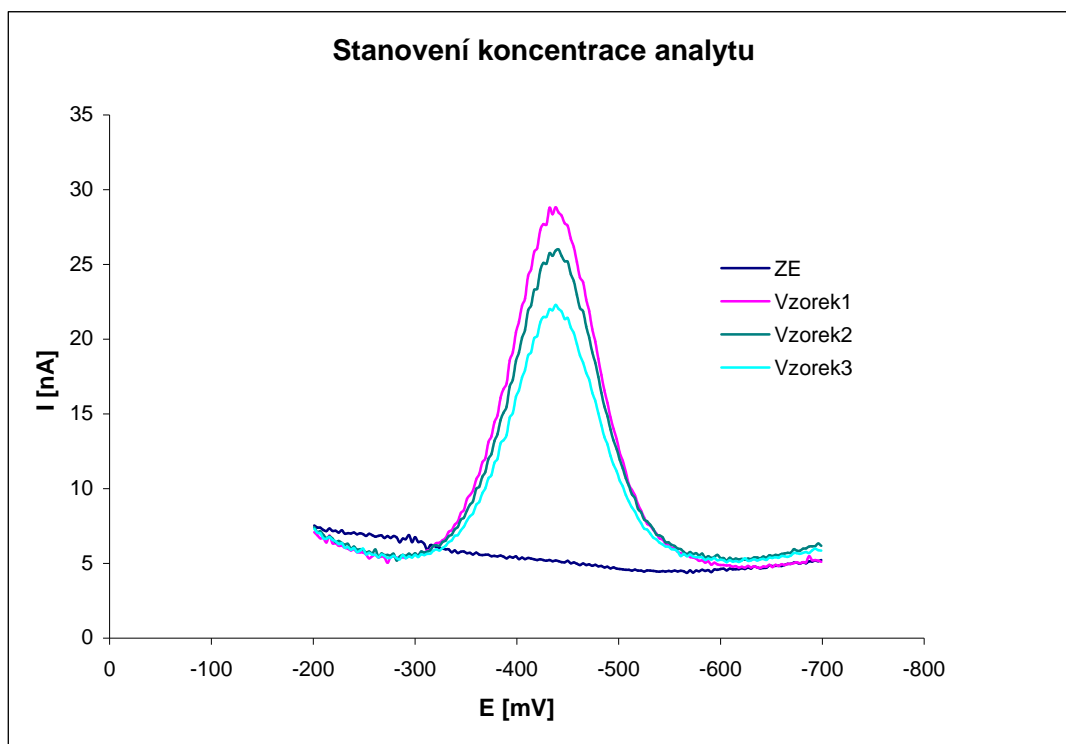
hmotnost thalia v 1 kg kamence: 1,14 mg

hmotnostní koncentrace = 1,14 mg/kg = 1,14 ppm

Metodou DPV-HMDE ASV byla stanovena koncentrace thalia 1,14 ppm s intervalem spolehlivosti $L_{1,2} = 0,47$ ppm. Relativní směrodatná odchylka stanovení obsahu analytu byla $s_r = 18,7$ %. Mez detekce byla stanovena z trojnásobku amplitudy šumu ($h = 0,2$ nA) na $c_{LOD} = 3,69 \cdot 10^{-9} \text{ mol dm}^{-3}$. Koncentrace thalia ve vzorku kamence naměřená metodou ICP-MS byla rovna 1,1 ppm.

Tabulka 4: Hodnoty koncentrací thalia vypočtené z rovnice 4.1

Hodnota I thalia [nA]	$c(\text{TI}^+)$ v roztoku [mol dm^{-3}]	$c(\text{TI}^+)$ v 1 kg kamence [ppm]
23,38	$2,88 \cdot 10^{-8}$	1,30
20,60	$2,53 \cdot 10^{-8}$	1,14
16,86	$2,07 \cdot 10^{-8}$	0,94



Obrázek 13: Voltamogram vzorku analytu

5 Závěr

Cílem bakalářské práce bylo stanovit koncentraci thalia ve vzorku kamence hlinito-amonného elektroanalytickou metodou anodické rozpouštěcí voltametrie (tj. s předběžným nahromaděním analytu na elektrodě a následným anodickým rozpuštěním) na visící rtuťové kapkové elektrodě HMDE. Koncentrace byla zjištěna metodou kalibrační přímky.

Experimentálně byla zjištěna poloha píku thalia okolo -450 mV, potenciál předběžné elektrolýzy $E_{PE} = -660$ mV, doba předběžné elektrolýzy $t_{PE} = 5$ minut.

Nepřesnosti, jejichž důsledkem jsou poměrně vysoké relativní odchylky, byly pravděpodobně způsobeny prací v takto nízkých koncentracích nebo akumulacemi analytu po předchozích měřeních. Těm se lze částečně vyhnout několikerým důkladným vyplachováním nádob a postupem od nižších koncentrací k vyšším.

Výsledná koncentrace byla stanovena na 1,14 ppm, tj. $c = 1,14 \pm 0,47$ mg kg⁻¹, $s_r = 18,7$ %. Detekční limit měření byl $3,69 \cdot 10^{-9}$ mol dm⁻³. Hodnota výsledné koncentrace 1,14 ppm byla porovnána s hodnotou 1,1 ppm ($1,1 \cdot 10^{-3}$ g kg⁻¹), což je koncentrace ve stejném kamenci hlinito-amonném, ale naměřená metodou indukčně vázané plazmy s hmotnostním detektorem (ICP-MS). Hodnoty se velmi dobře shodují. Cíl práce byl tedy splněn s uspokojivými výsledky.

6 Citovaná literatura

1. A. Townshend (ed.), Encyklopedia of analytical science. vol. 9, London, Academic Press (1995), 5132
2. A. K. Das, M. Duta, M. Luisa Cervera, M. de la Guardia, Microchemical Journal 86 (2007), 2-8
3. V. Simon, J. Doležal, Chemická analýza kvalitativní, Karolinum, Praha (1978), 58-90
4. A. Townshend (ed.), Encyklopedia of analytical science. vol. 9, London, Academic Press (1995), 5134
5. J. Káš, M. Kodíček, O. Valentová, Laboratorní techniky biochemie, Praha (2006), 52-54
6. I. Němcová, L. Čermáková, P. Rychlovský, Spektrometrické analytické metody I., Karolinum, Praha (1997), 67
7. I. Němcová, L. Čermáková, P. Rychlovský, Spektrometrické analytické metody I., Karolinum, Praha (1997), 49-66
8. J. Barek, F. Opekar, K. Štulík, Elektroanalytická chemie, Karolinum, Praha (2005), 73
9. B. Yosypchuk, L. Novotný, Voltametrické stanovení Cu, Pb, Cd, Zn a Tl pomocí stříbrné pevné amalgámové elektrody, Chem. Listy 96 (2002), 756-760
10. M. Korolczuk, W. Surmacz, K. Tyszczyk, Determination of Tl in a flow system by anodic stripping voltametry at a bismuth film electrode, Electroanalysis 19 (2007), 2217-21
11. A.K. Das et al., Determination of thallium in water samples, Microchemical journal 86 (2007), 2-8
12. F. Vydra, K. Štulík., E. Juláková, Rozpouštěcí polarografie a voltametrie, SNTL, Praha (1977), 167