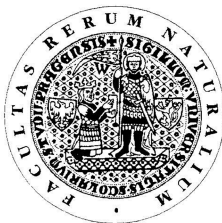


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta
Katedra analytické chemie

Doktorský studijní program analytická chemie

Autoreferát disertační práce



**KONSTRUKCE MINIATURNÍCH PRŮTOKOVÝCH CEL
PRO ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH
SLOUČENIN**

RNDr. Jakub Hraníček

Školitel: Doc. RNDr. Petr Rychlovský, CSc.

Praha 2011

Abstrakt (CZ)

Předkládaná disertační práce přináší nové poznatky z oblasti elektrochemického generování těkavých sloučenin pro potřeby atomových spektrálních metod. Konkrétně je tato práce zaměřena na konstrukci nových typů elektrolytických průtokových cel a jejich testování při elektrochemickém generování těkavých hydridů prvků arsenu, selenu a antimonu ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s křemenným atomizátorem jako detekční technikou.

Jednotlivé elektrolytické cely byly navrženy a konstruovány s cílem dosáhnout minimální vnitřní objem katodového prostoru a současně vysokou účinnost převodu analytů na těkavé hydridy. Jednotlivé elektrolytické cely jsou přehledně rozděleny do jednotlivých konstrukčních skupin a detailně popsány v experimentální části práce.

Jako testovací modelový analyt byl vybrán selen. Pro každou nově zkonstruovanou elektrolytickou celu byly provedeny optimalizace základních pracovních parametrů (typ, koncentrace a průtoková rychlost elektrolytů, generační proud, průtoková rychlost nosného plynu) a při optimálních experimentálních hodnotách byly zjištěny základní charakteristiky stanovení vybraného hydridotvorného prvku metodou elektrochemického generování. Na základě získaných charakteristik byly jednotlivé elektrolytické cely navzájem porovnány. Společně s již dříve zkonstruovanými celami byla zjišťována účinnost elektrochemického generování porovnáním s chemickým generováním. Skutečná účinnost převodu analytu na těkavý hydrid a prostorové rozložení analytu v elektrolytické cele a pracovní aparatuře bylo studováno pomocí experimentů prováděných s radioaktivním izotopem selenu ⁷⁵Se.

Jako další analyt byl vybrán arsen a u všech elektrolytických cel byly opět provedeny optimalizace podmínek a nalezeny charakteristiky stanovení. Na základě dosažených výsledků při stanovení selenu a arsenu byly vybrány dvě elektrolytické cely nejlépe vyhovující kladeným požadavkům. Tyto dvě cely byly dále použity pro stanovení antimonu. V případě antimonu byla pozornost věnována možnostem zvýšení citlivosti stanovení pomocí přídatků čistého kyslíku do experimentální aparatury. Pro všechny tři analyty byla vypracována interferenční studie popisující vliv hydridotvorných prvků navzájem, vliv přechodných kovů a běžných aniontů i kationtů.

Poslední část práce je pak zaměřena na v literatuře doposud nepublikované možnosti elektrochemického generování těkavé formy přechodných kovů. Jako analyty byly vybrány zinek, stříbro a zlato. Úspěšně byly provedeny optimalizace pracovních podmínek a získány základní charakteristiky stanovení těchto prvků. Z předběžné studie vyplynulo, že těkavou formu lze ve všech případech, podobně jako při chemickém generování, charakterizovat jako shluk nano částic příslušného kovu.

OBSAH

OBSAH	- 4 -
CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE	- 5 -
ÚVOD	- 6 -
EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	- 9 -
Konstrukce elektrolytických průtokových cel	- 9 -
VÝSLEDKY A DISKUZE	- 12 -
Charakterizace elektrolytických cel	- 12 -
Účinnost elektrochemického generování	- 13 -
Stanovení selenu a arsenu	- 14 -
Stanovení antimonu	- 15 -
Interferenční studie	- 16 -
Generování těkavých forem přechodných kovů	- 18 -
ZÁVĚR	- 19 -
LITERATURA	- 22 -
ODBORNÝ ŽIVOTOPIS	- 25 -
SEZNAM PUBLIKACÍ	- 27 -

CÍLE DISERTAČNÍ PRÁCE

Hlavním cílem disertační práce byla konstrukce a optimalizace nových typů elektrolytických průtokových cel pro elektrochemické generování hydridů (EcHG) pro účely atomových spektrálních metod. Požadavky kladené na nově zkonstruované elektrolytické cely byly dva: i) miniaturní objem katodové prostoru s vloženou elektrodou a ii) vysoká účinnost generování těkavé sloučeniny.

Druhým cílem bylo provedení experimentů s radioaktivním izotopem ^{75}Se za účelem studia prostorového rozložení analytu v elektrolytické cele, zjištění účinnosti převodu analytu na těkavou formu a sledování adsorpce kapalně nebo plynné formy analytu na některé části experimentální aparatury.

Třetím cílem předkládané práce bylo vypracování metody stanovení ultrastopových koncentrací As, Se a Sb v pitných vodách metodou elektrochemického generování hydridů s nově zkonstruovanými elektrolytickými celami ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií.

Čtvrtým cílem práce pak byla interferenční studie stanovení As, Se a Sb. Byly studovány interferenční vlivy ostatních hydridotvorných prvků, přechodných kovů a běžných aniontů a kationtů.

Posledním cílem disertační práce bylo použití nově zkonstruovaných elektrolytických cel pro studium elektrochemického generování těkavých forem přechodných kovů (Zn, Ag, Au).

ÚVOD

Generování těkavých sloučenin obecně je metoda založená na redukci analytu a následné tvorbě těkavé sloučeniny¹. Největší předností metody generování těkavých sloučenin je převedení analytu na těkavou sloučeninu, která je následně oddělena od kapalné matrice. Tím se ve velké míře omezí interferenční vlivy komponent matrice při stanovení analytu. Další výhodou je možnost zvýšit koncentraci analytu v absorpčním prostředí (u metody AAS), čímž lze zvýšit citlivost stanovení a snížit mez detekce. Nevýhodou této metody je její využitelnost pouze pro prvky snadno převeditelné na vhodné těkavé sloučeniny. Mezi nejvýznamnější těkavé sloučeniny patří především binární hydridy prvků arsenu, selenu, teluru, antimonu, bismutu, germania, cínu a olova^{2,3}. Byly publikovány i práce zaměřené na generování hydridů india⁴ a thalia⁵. Dále byla vyvinuta speciální technika generování studených par elementární rtuť^{6,7}, případně i kadmia⁸. Z analytického hlediska jsou užitečné i těkavé cheláty, alkylderiváty, karbonyly, oxidy nebo halogenidy. V poslední době byly publikovány práce o generování těkavých sloučenin některých drahých a přechodných kovů⁹⁻¹¹.

V současné době je nepoužívanější technikou generování hydridů chemické generování, při němž se využívá jako redukčního činidla tetrahydridoboritanu sodného stabilizovaného alkalickým hydroxidem¹². K redukci analytu a vzniku těkavé sloučeniny dochází v kyselém prostředí. S metodou chemického generování je spojeno několik komplikací, souvisejících s možnostmi kontaminace analyzovaného vzorku nečistotami z redukčního, předredukčního nebo stabilizačního činidla. Tyto komplikace je možné odstranit použitím alternativního způsobu - elektrochemického generování hydridů. Tento způsob generování je založen na redukci analytu průchodem elektrického proudu pouze v prostředí vysoce čistých minerálních kyselin¹³ Jinou možností je

technika fotochemického generování v přítomnosti nízkomolekulárních organických kyselin, které hrají klíčovou roli při redukci analytu¹⁴⁻¹⁶.

Na rozdíl od chemického generování je v případě elektrochemického generování nezbytné zařadit do experimentálního uspořádání elektrolytickou celu¹⁷, v níž dochází k redukci analytu a vzniku těkavé sloučeniny. Získané meze detekce a stanovitelnosti a citlivost stanovení analytu závisí především na účinnosti převodu analytu na těkavou sloučeninu. Tato účinnost přímo souvisí s vlastnostmi elektrolytické cely, zejména s prostorovým uspořádáním elektrodových prostor, s tvarem a materiálem generačních elektrod. V současné době se nejčastěji používá kontinuální experimentální uspořádání, jehož základem je průtokový systém (peristaltická pumpa, hadičky, spojky), zdroj elektrického proudu, nosný plyn, elektrolytická cela a separátor fází.

Elektrolytické cely zkonstruované různými autory lze rozdělit na několik konstrukčních skupin. Jednoznačně nejrozšířenější konstrukční skupinou jsou tenkovrstvé elektrolytické cely, které vychází z modelu elektrolytické cely zavedené Linem a Brockmannem. Elektrolytické cely patřící do této konstrukční skupiny existují v řadě modifikací¹⁸⁻²². Elektrolytické cely tohoto typu se skládají ze dvou částí, katodové a anodové části, v nichž se nachází příslušné elektrodové prostory s vloženými elektrodami. Oba elektrodové prostory jsou navzájem odděleny nejčastěji iontově výměnnou membránou²³⁻²⁵. Tento konstrukční typ elektrolytické cely může být kombinován s membránovým separátorem fází²⁶.

Kromě výše uvedeného konstrukčního typu byly zhotoveny i elektrolytické cely, které neobsahují iontově výměnnou membránu²⁷. Tím se odstraní řada komplikací, spojených především s životností iontově výměnné membrány. V tomto případě je použit pouze jeden elektrolyt, který je společný pro oba elektrodové prostory.

Konstrukčně zcela odlišným typem jsou tubulární elektrolytické cely^{28,29}, které se vyznačují tím, že jeden elektrodový prostor je koncentricky umístěn uvnitř druhého. Využití tubulárního uspořádání elektrodových částí umožňuje dosáhnout rovnoměrného průběhu elektrodových reakcí na povrchu katodového materiálu uvnitř celého katodového prostoru díky rovnoměrnému přenosu elektrického náboje, jak podél celé katody, tak i v libovolném kolmém směru.

U tenkovrstvých a bezmembránových cel se používají elektrody ve formě drátů, desek či granulí, u tubulárních cel ve formě granulí či různých porézních materiálů. Při výběru materiálu katody hraje významnou roli přepětí vodíku. Na jedné straně se využívá platina, odolná vůči interferencím, ale s malou účinností generování, na druhé straně se používá především olovo, slitina olova s cínem a různé formy uhlíku s opačnými vlastnostmi. Anody se obvykle zhotovují z platiny, nejčastěji ve formě drátku.

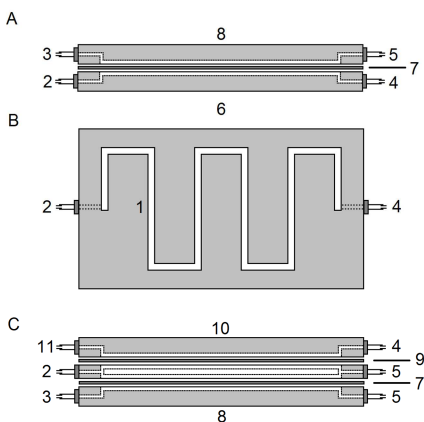
V dnešní době nejuznávanější a nejobjektivnější metodou zjištění účinnosti generování těžké sloučeniny jsou experimenty s radioaktivním izotopem analytu. Pomocí nich lze zjistit celkovou účinnost generování i celkovou distribuci analytu v experimentální aparatuře³⁰. Hodnoty dosažených účinností při elektrochemickém generování hydridů prvků As, Sb a Se jsou uvedeny v práci³¹.

Atomizační interference jsou v metodě elektrochemického generování do značené míry stejné jako v metodě chemického generování². Nejvýznamnější atomizační interference poskytují navzájem hydridotvorné prvky, zejména As, Sb a Se. Novým typem interferencí jsou ty, které jsou spojené s modifikací povrchu elektrody. Z tohoto hlediska jsou významnými interferenty ionty přechodných a drahých kovů známé svými katalytickými účinky a rozkladem těžkých hydridů^{32,33}.

EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Konstrukce elektrolytických průtokových cel

Devět elektrolytických průtokových cel zhotovených v rámci této disertační práce lze rozdělit do dvou konstrukčních skupin. Jednou skupinou jsou **tenkovrstvé elektrolytické cely**, které vycházejí z modelu srovnávací klasické tenkovrstvé cely TL-1. Jsou složeny ze dvou elektrodoových bloků navzájem oddělených iontově výměnnou membránou. Na obr. 1A je znázorněna elektrolytická cela TL-ZV s objemu katodového prostoru 225 mm³. Průběh katodového žlábků, zhotoveného přímo v bloku olova, je patrný z obr. 1B.



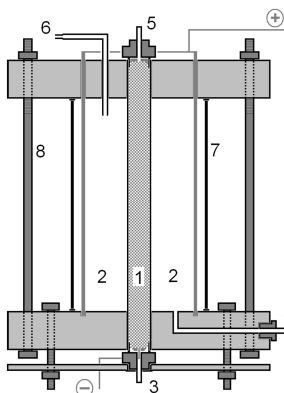
Obr. 1 Schéma tenkovrstvých elektrolytických cel

A: příklad složení elektrolytické cely TL-ZV, boční pohled, B: katodový prostor, C: kombinovaná elektrolytická cely TL-ZC, boční pohled; 1 – olovený kanálek, 2 – vstup pro katolyt, 3 – vstup pro anolyt, 4 – výstup do separátoru fází, 5 – výstup do odpadu, 6 – katodová část, 7 – iontově výměnná membrána, 8 – anodová část, 9 – teflonová membrána, 10 – separační část, 11 – vstup pro nosný plyn

Do této elektrolytické cely se nekládá žádná katoda. Jako katoda slouží stěny a dno žlábků v oloveném bloku. Tato cely byla zhotovena i v menší variantě s objemem katodového prostoru 188 mm³. Poslední konstrukcí byla

kombinovaná elektrolytická cela, na jejíž katodový prostor byl z druhé strany umístěn separační prostor oddělený teflonovou separační membránou (obr. 1C)

Druhou konstrukční skupinu tvoří **tubulární elektrolytické cely**, které mají jeden elektrodový prostor koncentricky umístěn uvnitř druhého. Iontově výměnná membrána je zde ve formě trubice. V této skupině bylo zkonstruováno celkem šest tubulárních elektrolytických cel, lišících se navzájem použitým konstrukčním materiálem, tvarem elektrod či způsobem spojení elektrodových prostor. Nejvýznamnější z nich byla elektrolytická cela TB-5. U této cely bylo obecně dosaženo nejlepších výsledků při generování v rámci skupiny tubulárních cel. Tato elektrolytická cela byla autory přihlášena jako užitný vzor. Její schéma je na obr. 2.



Obr. 2 Schéma tubulární elektrolytické cely TB-5

1 – katodový prostor s porézní olověnou elektrodou, 2 – anodový prostor s dvěma páry platinových elektrod, 3 – vstup do katodového prostoru, 4 – vstup do anodového prostoru, 5 – výstup z katodového prostoru, 6 – výstup z anodového prostoru, 7 – plexisklový plášť anodového prostoru, 8 – mosazné šrouby

U této elektrolytické cely bylo po vložení elektrody ve formě granulovaného olova dosaženo nejmenšího volného objemu katodového

prostoru – 43 mm³. V porovnání s volným objemem katodového prostoru klasické elektrolytické cely TL-1 (654 mm³) došlo k významné miniaturizaci.

Třetí skupinou elektrolytických cel jsou bezmembránové elektrolytické cely, které byly zhotoveny v rámci diplomové práce³⁴. Spolu se dvěma třížlábkovými celami a s nově zkonstruovanými celami byly všechny cely podrobeny experimentům s radioaktivním izotopem ⁷⁵Se za účelem zjištění celkové účinnosti generování selenovodíku.

VÝSLEDKY A DISKUZE

Charakterizace elektrolytických cel

Pro charakterizaci nově zkonstruovaných elektrolytických cel byl vybrán jako analyt selen. Vzhledem k předběžným výsledkům byly pro charakterizaci vybrány všechny tři tenkovrstvé cely a dvě cely tubulární. Pro každou celu byly nejprve optimalizovány pracovní podmínky (především průtoková rychlost nosného plynu, průtoková rychlost a koncentrace katolytu a generační proud) a za optimálních hodnot těchto podmínek byly zjištěny základní charakteristiky stanovení selenu (meze detekce a stanovitelnosti, kalibrační závislost, citlivost a opakovatelnost). Na základě získaných výsledků byly nově zkonstruované elektrolytické cely navzájem porovnány, a to včetně srovnání s klasickou elektrolytickou celou TL-1.

Ukázalo se, že důležitou podmínkou pro měření s nově zkonstruovanými cely je aktivace elektrolytické cely prováděná opakovaným nasáváním koncentrovaného roztoku analytu. Bez aktivace povrchu elektrolytické cely bylo dosaženo velmi nízkých signálů pro koncentrace analytů v řádech desítek $\mu\text{g l}^{-1}$.

V porovnání s celou TL-1 jsou zjištěné optimální hodnoty průtokových rychlostí nosného plynu i elektrolytu u nových elektrolytických cel vyšší, což výrazným způsobem ovlivňuje rychlost nárůstu i poklesu signálu měřeného analytu. Naopak koncentrace elektrolytů zůstává stejná. V případě obou tenkovrstvých elektrolytických cel byla zjištěna výrazně nižší optimální hodnota generačního proudu. U tubulární elektrolytické cely TB-5 byly vyzkoušeny tři různé katodové materiály: olověný drátek, drátek ze slitiny olova a cínu a granulované olovo, které poskytlo při srovnání citlivostí výrazně vyšší hodnoty než předešlé dva materiály.

Porovnáním dosažených citlivostí bylo zjištěno, že u kombinované varianty tenkovrstvé cely byla dosažena v porovnání s klasickou tenkovrstvou celou TL-1 výrazně horší hodnota. Současně díky řadě komplikací, které souvisely především s častým ucpáváním teflonové separační membrány, její krátkou životností a vysokou nereprodukovatelností měření, se používání této kombinované cely neosvědčilo a další experimenty s ní nebyly prováděny. U ostatních čtyřech testovaných elektrolytických cel bylo dosaženo vyšších citlivostí a nižších detekčních limitů než u srovnávací cely. Nejvyšší citlivosti stanovení selenu bylo dosaženo při použití tubulární cely TB-5 a o málo nižší pak u druhé tubulární cely. Na druhou stranu stabilita signálu byla u tubulárních cel horší, pravděpodobně z důvodu porézních vlastností katody. Nejnižších mezí detekce a stanovitelnosti bylo dosaženo u obou variant tenkovrstvých elektrolytických cel TL-ZV a její kratší varianty. Opakovatelnost a LDR byly u všech testovaných cel relativně podobné.

Účinnost elektrochemického generování

Pro tyto experimenty byla z nově zkonstruovaných cel vybrána jedna tenkovrstvá (TL-ZV) a jedna tubulární (TB-5) elektrolytická cela. Dále byly vybrány dvě bezmembránové cely a kratší varianta třížlábkové cely.

Účinnost elektrochemického generování selenu pomocí jednotlivých elektrolytických cel byla nejprve odhadnuta na základě porovnání směrnici kalibračních závislostí jednotlivých elektrolytických cel se směrnici kalibrační závislosti metody chemického generování, jehož účinnost se předpokládá 100 %². Nejvyšší takto zjištěná účinnost byla u třížlábkové cely, dále u tenkovrstvé cely a u tubulární cely (~ 80 %).

Dále byly provedeny experimenty s radioaktivně značeným izotopem selenu ⁷⁵Se, na jejichž základě byla zjištěna účinnost převodu selenu na těkavý

hydrid, celková účinnost stanovení a prostorové rozložení různých forem selenu v elektrolytické cele i celé aparatuře. Vůbec nejnižší zjištěná účinnost, do 20 %, byla pozorována u bezmembránových cel, kde velká část analytu odtéká skrze anodový prostor do odpadu. Naopak vysoká účinnost byla opět potvrzena v případě tenkovrstvé, třížlábkové a tubulární cely (nad 70 %). Důležitou skutečností bylo, že v případě iontově výměnné membrány ve formě folie dochází k významné adsorpci hydridu selenu na jejím povrchu. Naopak v případě membrány ve formě trubice (membrána jiných vlastností) dochází pouze k zanedbatelné adsorpci. Ve všech případech byla pozorována adsorpce selenu na povrchu generační elektrody.

U tenkovrstvé cely TL-ZV a tubulární TB-5 byly provedeny opakované experimenty za účelem zjistit, zda nedochází k postupné akumulaci selenu na různých částech aparatury. Důležitým poznatkem bylo, že množství analytu zachyceného na vstupu do detekčního zařízení i množství analytu přítomného v odpadním roztoku zůstávalo při všech experimentech konstantní. U obou elektrolytických cel byla zjištěna významná absorpce analytu na povrchu elektrody rostoucí při opakovaných experimentech.

Stanovení selenu a arsenu

Vypracovaná metoda stanovení ultrastopových koncentrací selenu a arsenu v pitných vodách metodou elektrochemického generování těkavých hydridů ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s křemenným atomizátorem (EcHG-QF-AAS) s využitím nově zkonstruovaných elektrolytických cel byla publikována v odborném časopise.

V této publikaci jsou uvedeny výsledky stanovení selenu dosažené s využitím nově zkonstruovaných elektrolytických cel, které byly již popsány výše. Významným přínosem práce je rozšíření možností generování těkavých

sloučenin s novými elektrolytickými celami o stanovení arsenu. V případě arsenu byly opět testovány různé konstrukční typy elektrolytických cel tak, aby při daných konstrukčních vlastnostech každé elektrolytické cely bylo dosaženo maximální účinnosti generování hydridu arsenu (vysoká citlivost stanovení). U jednotlivých elektrolytických cel byly optimalizovány pracovní parametry a při optimálních hodnotách byly zjištěny základní charakteristiky stanovení arsenu. Na základě dosažených výsledků byla z každého konstrukčního typu vybrána jedna elektrolytická cely, s níž bylo dosaženo za optimálních pracovních parametrů v rámci daného konstrukčního typu nejvyšší citlivosti stanovení obou analytů. Výsledky optimalizačních experimentů jsou pro vybrané elektrolytické cely a pro oba analyty souhrnně prezentovány v práci formou tabulky. V další tabulce jsou pak shrnuty dosažené charakteristiky stanovení selenu a arsenu pomocí vybraných elektrolytických cel. Na základě získaných charakteristik stanovení a porovnání dosažených citlivostí stanovení s chemickým generováním byly vybrány dvě elektrolytické cely vhodné pro stanovení obou analytů. V rámci práce jsou uvedeny v poslední tabulce výsledky stanovení selenu a arsenu v referenčním materiálu NIST SRM 1643e – Stopová množství prvků ve vodě, s použitím tenkovrstvé elektrolytické cely TL-ZV. Získané výsledky jsou v dobré shodě s certifikovanými hodnotami obou analytů. Na závěr práce jsou pak uvedeny výsledky analýz několika vzorků pitné vody a povrchové vody pomocí obou nově zkonstruovaných elektrolytických cel.

Stanovení antimonu

Obě elektrolytické cely (TL-ZV a TB-5) použité pro stanovení selenu a arsenu v předchozím odstavci byly dále využity pro stanovení antimonu. Obdobně byla nejprve pro každou elektrolytickou cely provedena optimalizační studii popisující vliv relevantních pracovních parametrů na hodnotu dosaženého

signálu antimonu. Průběh optimalizačních závislostí pro obě elektrolytické cely přibližně odpovídal průběhu u ostatních dvou stanovovaných hydridotvorných prvků. Za optimálních podmínek byly pro obě elektrolytické cely získány základní charakteristiky stanovení antimonu a správnost stanovení byla ověřena analýzou referenčního materiálu NIST SRM 1643e. U tohoto analytu byla dále věnována pozornost vlivu přídavku vzduchu a přídavku čistého kyslíku do experimentální aparatury na výslednou citlivost stanovení. Bylo zjištěno, že krátký přídavek čistého kyslíku do experimentální aparatury způsobí krátkodobé výrazné zvýšení signálu antimonu. Byla volena různá místa přivádění kyslíku (před elektrolytickou celu, před separátor fází a před atomizátor) a bylo ověřeno, že jde o efekt spojený s atomizací hydridu. Uvažována je možnost navázání hydridu antimonu na povrchu křemenné trubice atomizátoru během generování a jeho uvolnění s přídavkem čistého kyslíku. Byl sledován též vliv konstantního zavádění kyslíku po celou dobu stanovení; avšak v tomto případě bylo pozorováno pouze mírné zvýšení citlivosti (do 10 %). Odečítání signálu absorpčních píků způsobných přídavkem kyslíku ovšem klade velký důraz na reprodukovatelné provedení experimentu. Efekt zvýšení citlivosti stanovení přídavkem kyslíku byl následně pozorován i při stanovení arsenu a selenu.

Interferenční studie

Důležitou součástí vypracovaných metod stanovení arsenu, selenu a antimonu je také interferenční studie, která byla provedena v další části práce. Postupně byly připravovány modelové vzorky všech tří studovaných analytů v přítomnosti rostoucí koncentrace jednotlivých interferujících látek. Nejprve byly sledovány vzájemné vlivy hydridotvorných prvků. Ukázalo se, že se jedná o významné interferenty, které se projevují v kapalně fázi především konkurenčními reakcemi na povrchu generační elektrody. V případě

hydridotvorných prvků byly provedeny i studie interferenčního vlivu v plynné fázi, kdy byl pomocí dvoukanálové aparatury studován vliv hydridu interferentu na hydrid analytu. Oba vygenerované hydridy v plynné fázi byly v tomto případě spojeny až těsně před vstupem do atomizátoru. Výrazné interferenční vlivy byly pozorovány od koncentrací interferentu řádově vyšších než jsou jejich příslušné povolené limity pro pitné vody. V případě koncentrace interferentu řádově jednotek či desítek mg l^{-1} bylo pozorováno prakticky 100% potlačení signálu. Ze všech třech analytů je vůči ostatním hydridotvorným prvkům nejvíce odolný arsen. Při stanovení arsenu nebyl ani v jednom případě jeho signál zcela potlačen, a to až do koncentrace interferentů 10 mg l^{-1} (= poměr As/inteferent 1:100). Nejvýznamnější vzájemné interference byly pozorovány mezi antimonem a selenem.

Dále byl sledován vliv mědi, niklu a zinku jako zástupců přechodných kovů. V případě mědi bylo významné potlačení signálu pozorováno při koncentracích interferentu řádově desítek mg l^{-1} . V případě chemického generování, které bylo pro porovnání též prováděno, byly zaznamenány výrazně větší interference. V případě elektrochemického generování je redukováná měď vyloučena na povrchu generační elektrody a není uvolněna do roztoku, kde by způsobila rozklad těkavého hydridu. Současně ale dochází k pozvolné modifikaci povrchu elektrody a změně jejích vlastností, zejména v případě vysokých koncentrací mědi v roztoku. V případě niklu bylo pozorováno u všech třech analytů výrazné potlačení signálu již při koncentraci niklu desetin či jednotek mg l^{-1} . Přítomnost zinku v roztoku analytu neovlivnila signál analytu ani při koncentraci desítek mg l^{-1} .

Předposlední skupinou tvořily významné anionty, z nichž byl studován vliv síranů, chloridů a dusičnanů na stanovení všech tří analytů. Ani v jednom případě nebylo pozorováno výrazné ovlivnění signálu analytů, a to ani při koncentraci 500 mg l^{-1} . Obdobně výrazné potlačení signálu analytů nebylo

pozorováno ani v případě sodíku a vápníku přítomných v roztoku, a to až do koncentrace 500 mg l^{-1} .

Generování těkavých forem přechodných kovů

V poslední části práce byla pozornost věnována využití nově zkonstruované elektrolytické cely TL-ZV pro možné generování těkavých forem přechodných kovů. Jako zástupci byly vybrány zinek, stříbro a zlato. Z předběžných experimentů se ukázalo, že ve všech třech případech je možné generovat těkavou formu přechodného kovu a získat měřitelný absorpční signál. Pro všechny tři kovy byly nejprve optimalizovány relevantní pracovní parametry a při optimálních hodnotách byly získány základní charakteristiky stanovení. Nejnižší meze detekce (řádově desetiny mg l^{-1}) a nejvyšší citlivost byla získána v případě zinku. O málo vyšší meze detekce a nižší citlivost byla získána pro stříbro a v případě zlata byly dosaženy o řád horší meze detekce a citlivost. V případě zlata byla pozornost věnována zevrubné charakterizaci vzniklé formy těkavé sloučeniny. Experimenty se zaváděním nosného plynu navíc do separátoru fází skrze keramickou fritu naznačují přítomnosti nano částic zlata.

ZÁVĚR

Hlavním přínosem předkládané disertační práce je konstrukce, charakterizace a využití nových typů elektrolytických cel pro elektrochemické generování hydridů pro potřeby atomových spektrálních metod.

V rámci disertační práce bylo navrženo a zkonstruováno celkem devět elektrolytických průtokových cel dvou konstrukčních skupin (tenkovrstvé a tubulární) s cílem miniaturizovat katodový prostor elektrolytické cely a současně dosáhnout vysoké účinnosti přeměny stanovovaného analytu na těžkavou sloučeninu. V souladu s cíli disertační práce byla u všech zkonstruovaných elektrolytických cel provedena optimalizace a charakterizace stanovení selenu v modelových roztocích deionizované vody. Na základě získaných výsledků byly jednotlivé cely porovnány navzájem i s doposud často používanou klasickou tenkovrstvou elektrolytickou celou. U čtyř nových cel s miniaturním katodovým prostorem se současně podařilo dosáhnout vyšší citlivosti stanovení.

Porovnáním s chemickým generováním a pomocí experimentů s radioaktivním izotopem ^{75}Se byla zjištěna účinnost elektrochemického generování selenu, účinnosti převodu selenu na hydrid a prostorové rozložení různých forem selenu v elektrolytické cele i v celé experimentální aparatuře. U tenkovrstvé elektrolytické cely TL-ZV (objem katodového prostoru 255 mm^3 /limit detekce $0,31 \mu\text{g l}^{-1}$ /účinnost převodu analytu 83 %) a tubulární cely TB-5 ($43 \text{ mm}^3/0,40 \mu\text{g l}^{-1}/70 \%$) bylo dosaženo výrazně lepších výsledků ve srovnání s klasickou elektrolytickou celou TL-1 ($650 \text{ mm}^3/0,60 \mu\text{g l}^{-1}/54 \%$).

V další části byly dvě elektrolytické cely (jedna tenkovrstvá a jedna tubulární) vybrány pro vypracování metody stanovení ultrastopových koncentrací arsenu a selenu v pitných vodách, včetně přípravy vzorků, analýzy

referenčního materiálu a reálných vzorků. Pro arsen bylo dosaženo v případě tenkovrstvé cely limitu detekce $0,07 \mu\text{g l}^{-1}$ a citlivosti stanovení $0,053 \text{ l } \mu\text{g}^{-1}$.

Obě elektrolytické cely byly dále využity pro stanovení antimonu v pitných vodách. S elektrolytickou tenkovrstvou celou bylo dosaženo detekčního limitu $0,36 \mu\text{g l}^{-1}$ a s celou tubulární pak hodnoty $0,72 \mu\text{g l}^{-1}$.

V případě antimonu byla dále pozornost věnována možnostem zvýšení citlivosti stanovení pomocí přídavků čistého kyslíku do experimentální aparatury, kdy za kontinuálního přívodu kyslíku bylo dosaženo zvýšení citlivosti o cca 10 %. Při krátkodobém zavedení kyslíku bylo dosaženo 16x vyšší citlivosti.

Pro všechny tři analyty byla vypracována interferenční studie popisující vzájemný vliv hydridotvorných prvků, vliv přechodných kovů a běžných aniontů a kationtů. V případě hydridotvorných prvků byly studovány i interference z plynné fázi. Ze studie vyplynulo, že i v případě elektrochemického generování s nově zkonstruovanými celami jsou závažnými interferenty při stanovení hydridotvorných prvků ostatní hydridotvorné prvky. Výrazné interference se tak projevují v plynné fázi. Podobně jsou také významnými interferenty přechodné kovy nikl a měď; v tomto případě souvisí interferenční efekt s modifikací povrchu generační elektrody.

V poslední části disertační práce byla pozornost zaměřena na doposud v literatuře nepublikované možnosti elektrochemického generování těžkých forem přechodných kovů. Jako analyty byly vybrány zinek, stříbro a zlato. Úspěšně byly provedeny optimalizace a získány základní charakteristiky stanovení s následujícími detekčními limity: zinek $0,63 \text{ mg l}^{-1}$, stříbro $1,14 \text{ mg l}^{-1}$ a zlato $3,61 \text{ mg l}^{-1}$. Z předběžné studie vyplynulo, že těžkou formu lze ve všech případech charakterizovat jako shluk nano částic daného kovu.

Závěrem práce lze konstatovat, že vytyčené cíle disertační práce byly úspěšně splněny. Pomocí nových elektrolytických cel byly detailně studovány

možnosti stanovení arsenu, selenu a antimonu, včetně praktických analýz a interferenční studie. Dále byly zevrubně nastíněny možnosti elektrochemického generování tekavých forem přechodných kovů. Výsledky získané v této poslední části disertační práce budou podkladem pro publikace v odborných časopisech.

LITERATURA

- [1] Welz B.; Sperling M.: Atomic Absorption Spectrometry. Third Edition, John Wiley and Sons, Weinheim, 1999
- [2] Dědina J.; Tsalev D. I.: Hydride Generation Atomic Absorption Spektrometry, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, England 1995
- [3] Denkhaus E.; Beck F.; Bueschler P.; Bernard R.; Golloch A.: Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium, and tin - mechanistic aspects and figures of merit. *Fresenius J. Anal. Chem.* 370, 735-743 (2001)
- [4] Busheina I.S.; Headridge J.B.: Determination of indium by hydride generation and atomic absorption spectrometry. *Talanta* 29, 519-520 (1982)
- [5] Arbab-Zavar M. H., Chamsaz M., Yousefi A., Ashraf N.: Electrochemical hydride generation of thallium. *Talanta* 79, 302-307 (2009)
- [6] Thompson K.C.; Reynolds G.D.: Atomic-fluorescence determination of mercury by cold vapour technique. *Analyst* 96, 771-& (1971)
- [7] Ebdon L.; Goodall P.; Hill S.J.; Stockwell P.; Thompson K.C.: Atomic-fluorescence of mercury by cold vapour technique. *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 317-320 (1995)
- [8] Busheina I.S.; Headridge J.B.: Determination of cadmium, indium and zinc in nickel-base alloys by atomic-absorption spectrometry with introduction of solid samples into furnace. *Anal. Chim. Acta* 142, 197-205 (1982)
- [9] Pohl P., Prusisz B.: Chemical vapor generation of noble metals for analytical spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 753-762 (2007)
- [10] Matoušek T.: The efficiency of chemical vapour generation of transition and noble metals. *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 763-767 (2007)
- [11] Ma H., Fan X., Zhou H., Xu S.: Preliminary studies on flow-injection in situ trapping of volatile species of gold in graphite furnace and atomic absorption spectrometric determination. *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 33-41 (2003)
- [12] Komárek J.: Atomová absorpční spektrometrie, Masarykova Univerzita, Brno 2000
- [13] Rigin V. I., Verkhoturov G. N.: Atomic-absorption determination of arsenic after preliminary electrochemical reduction. *Zh. Anal. Khim.* 10, 1557-1560 (1977)
- [14] Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: UV Vapor Generation for Determination of Selenium by Heated Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chemistry* 75, 2092-2099 (2003)

- [15] He, Y.; Hou, X.; Zheng, Ch.; Sturgeon, R. E.: Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic chemistry. *Anal Bioanal Chem* 388, 769-774 (2007)
- [16] Wu, P.; He, L.; Zheng, Ch.; Hou, X.; Sturgeon, R. E.: Applications of chemical vapor generation in non-tetrahydroborate media to analytical atomic spectrometry. *J. Anal. At Spectrom.* 25, 1217-1246 (2010)
- [17] Brockmann L., Nonn C., Golloch A.: New concept for hydride generation technique – electrochemical hydride generation. *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 397-401 (1993)
- [18] Lin Y. H., Wang X. R., Yuan D. X., Yang P. Y., Huang B. L., Zhuang Z. X.: Flow-injection electrochemical hydride generation technique for atomic-absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 287-291 (1992)
- [19] Schaumlöffel D., Neidhart B.: A FIA-system for As(III)/As(V)-determination with electrochemical hydride generation and AAS-detection. *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 866-869 (1996)
- [20] Hueber D. M., Winefordner J. D.: A flowing electrolytic hydride generator for continuous sample introduction in atomic spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 316, 129-144 (1995)
- [21] Šíma J., Rychlovský P.: Design of a combined cell for the electrochemical generation of volatile compounds in the atomic absorption spectrometric method. *Chem. Listy* 92, 676-679 (1998)
- [22] Šíma J., Rychlovský P.: Electrochemical selenium hydride generation with in situ trapping in graphite tube atomizers. *Spectrochim. Acta Part B* 58, 919-930 (2003)
- [23] Ding W. W., Sturgeon R. E.: Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of arsenic and selenium in sea water by graphite furnace atomic absorption with in situ concentration. *Spectrochim. Acta Part B* 51, 1325-1334 (1996)
- [24] Machado L. F., Jacintho A. O., Menegario A. A., Zagatto E. A., Gine M. F.: Electrochemical and chemical processes for hydride generation in flow injection ICP-MS: determination of arsenic in natural waters. *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 1343-1346 (1998)
- [25] Pyell U., Dworschak A., Nitschke F., Neidhart B.: Flow injection electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry (FI-EHG-AAS) as a simple device for the speciation of inorganic arsenic and selenium. *Fresenius J. Anal. Chem.* 363, 495-498 (1999)
- [26] Šíma J., Rychlovský P.: Design of a combined cell for the electrochemical generation of volatile compounds in the atomic absorption spectrometric method. *Chem. Listy* 92, 676-679 (1998)
- [27] Hranáček J., Červený V., Rychlovský P.: Miniaturization of flow-through generation cells for electrochemical hydride generation in AAS. *Cent. Eur. J. Chem.* 7, 675-682 (2009)

- [28] Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: Tubular electrolytic hydride generator for continuous and flow injection sample introduction in atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 103-107 (2000)
- [29] Zhang WB., Gan WE., Lin XQ.: Electrochemical hydride generation atomic fluorescence spectrometry for the simultaneous determination of arsenic and antimony in Chinese medicine samples. *Anal. Chim. Acta* 539, 335-340 (2005)
- [30] Šíma J., Rychlovský P., Dědina J.: The efficiency of the electrochemical generation of volatile hydrides studied by radiometry and atomic absorption spectrometry *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 125-133 (2004)
- [31] Červený V., Rychlovský P., Hraníček J., Šíma J.: Electrochemical Generation of Volatile Compounds for Spectral Analytical Methods. *Chem. Listy* 103, 652-660 (2009)
- [32] Ding W. W., Sturgeon R. E.: Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of total antimony in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry with in situ concentration. *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 225-230 (1996)
- [33] Bolea E., Laborda F., Belarra M. A., Castillo J. R.: Determination of Ultratrace Selenium and Arsenic in Drinking Water by Electrochemical Hydride Generation Coupled with Quartz Furnace - Atomic Absorption Spectrometry *Spectrochim. Acta, Part B* 56, 2347-2360 (2001)
- [34] Hraníček J.: Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2007

ODBORNÝ ŽIVOTOPIS

Jméno a příjmení: Jakub Hraníček
Narozen: 4.11.1982 v Pelhřimově

Vzdělání

1998-2002 Gymnázium Pelhřimov
2002-2007 Univerzita Karlova v Praze, PřF, obor analytická chemie,
získán titul Mgr.
2007-2009 Mimořádné studium za účelem získání pedagogické
způsobilosti k výuce chemie na SŠ
2009 získán titul RNDr. (Univerzita Karlova v Praze, PřF)
2007-nyní Univerzita Karlova v Praze, PřF, obor analytická chemie,
předpokládané ukončení prosinec 2011

Zaměstnání

2008-nyní Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra
analytické chemie, pozice asistent/odborný asistent se
zaměřením na atomové spektrální metody (v současné době
asistent s pracovním úvazkem 1,0)

Odborné zaměření

Technika elektrochemického generování (EcG) těkavých sloučenin hydridotvorných prvků pro potřeby atomových spektrálních metod. Konstrukce miniaturních elektrolytických cel za účelem dosažení maximální účinnosti generování těkavých sloučenin hydridotvorných prvků, především arsenu, selenu a antimonu. Využití nově zkonstruovaných elektrolytických cel pro generování těkavých sloučenin méně běžných analytů (bismut, tellur, thalium) a jejich stanovení v reálných vzorcích pitných a odpadních vod. Využití techniky EcG při generování nanočástic zlata, stříbra, zinku, mědi a dalších prvků. Využití techniky sekvenční injekční analýzy ve spojení se spektrofotometrickou detekcí při stanovení farmaceuticky významných látek.

Grantové projekty

Členem řešitelského kolektivu v grantových projektech

GAAV A400310507: Speciační analýza atomovou fluorescenční a atomovou absorpční spektrometrií založená na generování hydridů

GAČR 521/09/1150: Zhodnocení speciací a biodostupných forem vybraných rizikových prvků v půdě s produkcí plodin exponované prachovými částicemi v okolí dálnice

Členství ve vědeckých společnostech

Česká společnost chemická (od r. 2007)

Spektroskopická společnost JMM

Pedagogické aktivity

Podíl na 3 přednáškách, 4 praktických cvičeních a 1 týdenní exkurze, vedení studentů bakalářského a magisterského studia

Kurzy

Využití spektrálních technik v bezpečnostních technologiích, 31.5.2010, Litomyšl, Spektroskopická společnost Jana Marka Marci

SEZNAM PUBLIKACÍ

Publikace v impaktovaných časopisech

1. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Miniaturizace elektrolytických průtokových cel pro elektrochemické generování těžkých sloučenin v metodě AAS, *Chem. Listy* **102**, 200 – 204 (2008).
2. Červený V., Rychlovský P., Hraníček J., Šíma J.: Elektrochemické generování těžkých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod, *Chem. Listy* **103**, 652-660 (2009).
3. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Miniaturization of flow-through generation cells for electrochemical hydride generation in AAS, *Cent. Eur. J. Chem.* **7**, 675-682 (2009).
4. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Stanovení ultrastopových koncentrací selenu a arsenu v pitných vodách metodou ECHG-QFAAS. *Chem. Listy* **104**, 1196 – 1203 (2010).

Konferenční abstrakta - přednášky

1. Červený V., Hraníček J. and Rychlovský P.: *Postcolumn electrochemical hydride generation used for speciation analysis of arsenic compounds*. In: *Proceedings of the 3rd International student conference “Modern Analytical Chemistry”*. (January 29 – 30, 2007, Prague), p. 188-196, Charles University 2007 (ISBN 80-86238-96-2)
2. Červený V., Hraníček J., Rychlovský P.: *Miniaturizace průtokových elektrochemických cel pro generování těžkých sloučenin*. In: *13. Spektroskopická konference* (18. - 21. června 2007, Lednice), p. 20, Spektroskopická společnost JMM 2007 (ISBN: 80-903732-2-4).
3. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *New electrolytic cells for electrochemical hydride generation in AAS*. In: *Proceedings of the 4th International student conference “Modern Analytical Chemistry”* (January 28 – 29, 2008, Prague), p. 118-122, Charles University 2008 (ISBN 978-80-903103-2-2).
4. Červený V., Hraníček J., Rychlovský P.: *Analysis Of Selected Arsenic Species Using HPLC Connected With Electrochemical Hydride Generation And Quartz Furnace Atomic Absorption Detection*. In: *Book of Abstracts – Tenth Rio Symposium on Atomic Spectrometry* (September 7 – 12, 2008, Salvador, Bahia, Brazil), p. 103 (ISBN 978-85-99768-28-0).
5. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Comparison of generation efficiency of H₂Se in newly constructed electrolytic cells using ⁷⁵Se radiotracer*. In: *Proceedings of the 5th International*

Students Conference "Modern Analytical Chemistry". Nesměrák K. (ed.). Prague, Charles University in Prague 2009, p. 24–28. (ISBN 978-80-86561-41-7)

6. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Interferenční vliv významných složek matrice vzorku na stanovení selenu metodou EcHG-QFAAS s použitím tubulárního generátoru* In: *Sborník 14. Česko-slovenské spektroskopické konference* (31.5. – 3.6. 2010, EŠC Litomyšl, Česká republika), přednáška [K-4] (ISBN 978-80-7395-282-2)
7. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Determination of arsenic and selenium in drinking water in ultratrace concentrations by electrochemical hydride generation coupled with QFAAS* In: *Chemik 9/2010 Supplement (53. Zjazd PTChem i SITPChem* (14. – 18. 9. 2010, Gliwice, Poland), abstract S05_WS_2 (Wykłady Sekcyjne), p. 96. (PL ISSN 0009-2886)

Konferenční abstrakty – poster

1. 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.
2. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *New design of flow-through electrochemical cell for electrochemical HG-AAS*. In: *13. Spektroskopická konference* (18. - 21. června 2007, Lednice), p. 64, Spektroskopická společnost JMM 2007 (ISBN: 80-903732-2-4).
3. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *New design of flow-through electrochemical cell for electrochemical HG-AAS*. In 59. *Zjazd chemikov* (2. – 6. září 2007, Vysoké Tatry), *ChemZi* 3/1 2007, str. 170 (ISSN 1336-7242).
4. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *New designs of high efficiency flow-through electrolytic cells for electrochemical HG AAS*. In: *Book of Abstracts – Tenth Rio Symposium on Atomic Spectrometry* (September 7 – 12, 2008, Salvador, Bahia, Brazil). p. 250 (ISBN 978-85-99768-28-0).
5. Bártová L., Červený V., Hraníček J., Rychlovský P.: *Electrochemical and chemical generation of volatile form of cadmium for quartz furnace atomic absorption spectrometry*. In: *Programm und Kurzfassungen der Beiträge of CANAS '09* (March 22 – 25, 2009, Freiberg, Germany), p. 57, Technische Universität Bergakademie Freiberg.

6. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Preparation and optimization of tubular electrolytic cells used for electrochemical generation of volatile compounds*. In: *Programm und Kurzfassungen der Beiträge of CANAS '09* (March 22 – 25, 2009, Freiberg, Germany), p. 91, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
7. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Comparison of hydride generation efficiency for different constructions of electrolytic flow-through cells for electrochemical HG-AAS*. In: *Electronic book of abstracts, CSI XXXVI* (August 30 – September 3, 2009, Budapest, Hungary), p. 241 (ISBN 978-963-9319-97-4).
8. Červený V., Bártová L., Hraníček J., Rychlovský P.: *Electrochemical and chemical generation of volatile form of cadmium for quartz furnace atomic absorption spectrometry*. In: *Electronic book of abstracts, CSI XXXVI* (August 30 – September 3, 2009, Budapest, Hungary), p. 237 (ISBN 978-963-9319-97-4)
9. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Stanovení ultrastopových koncentrací arsenu a selenu v pitných vodách metodou ECHG-QFAAS*. In: *ChemZi 5/9 2009* (7. – 11. září 2009, Tatranské Matliare, Slovensko), str. 123 (ISSN 1336-7242).
10. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Antimony determination by electrochemical hydride generation with tubular electrolytic cell in AAS* In: *Program & Abstracts European Symposium on atomic spectrometry* (5. – 8. 9. 2010, Wrocław University of Technology, Poland), abstract P 58, p. 116 (ISBN 978-83-927602-6-9)
11. Červený V., Hraníček J., Rychlovský P., Száková J., Sysalová J.: *Arsenic and chromium speciation in soils and samples of urban particulate matter* In: *Program & Abstracts European Symposium on atomic spectrometry* (5. – 8. 9. 2010, Wrocław University of Technology, Poland), abstract P 32, p. 90 (ISBN 978-83-927602-6-9)
12. Červený V., Hraníček J., Růžková P., Rychlovský P.: *Continuous electrochemical generation of volatile form of cadmium with in-situ trapping in graphite furnace* In: *Program & Abstracts European Symposium on atomic spectrometry* (5. – 8. 9. 2010, Wrocław University of Technology, Poland), abstract P 53, p. 111 (ISBN 978-83-927602-6-9)

13. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Chemical interferences of major matrix components in electrochemical HG-QFAAS with tubular electrolytic cell* In: Book of Abstracts Eleventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry (24-29 October, 2010 - Mar del Plata, Argentina), p. 195
14. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P., Száková J., Sysalová J.: *Chromium and arsenic speciation in urban particulate matter sample* In: Book of Abstracts Eleventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry (24-29 October, 2010 - Mar del Plata, Argentina), p. 150
15. Červený V., Kováčová D., Hraníček J., Rychlovský P.: *Omezení transportních ztrát při stanovení kadmia technikou elektrochemického generování jeho těkavé formy zaváděné do křemenného atomizátoru AAS*. In: ChemZi 7/13 2011 (5. – 9. září 2011, Tatranské Matliare, Slovensko), str. 143 (ISSN 1336-7242).
16. Hraníček J., Linhart O., Červený V., Rychlovský P.: *Electrochemical generation of volatile form of silver in atomic absorption spectrometry*. In: ChemZi 7/13 2011 (5. – 9. září 2011, Tatranské Matliare, Slovensko), str. 151 (ISSN 1336-7242).
17. Hraníček J., Koblrová A., Červený V., Rychlovský P.: *Electrochemical generation of volatile form of zinc in atomic absorption spectrometry*. In: Book of Final Program, Euroanalysis 2011 „Challenges in Modern Analytical Chemistry“ (11-15 September 2011 – Congress Center SAVA, Belgrade, Serbia), p. 57, poster AS15
18. Hraníček J., Průša L., Červený V., Rychlovský P.: *Electrochemical generation of volatile form of gold in atomic absorption spectrometry*. In: Book of Programme, IMA 2011 The 7th International Conference on Instrumental Methods of Analysis (18-22 September 2011 – Cania Crete, Greece), p. 15, poster PP203 (electronic Books of Abstracts)
19. Hraníček J., Průša L., Červený V., Rychlovský P.: *Electrochemical generation of volatile form of gold in atomic absorption spectrometry*. In: Book of Program in electronic version, 14. Austrian Chemistry Days (26-29 September 2011 – Johannes Kepler University Linz, Austria), poster PO-10

Užité vzory

1. PUV 2010-23550. Hraníček J., Rychlovský P.: *Tubulární elektrolytická průtoková cely pro elektrochemické generování těkavých hydridů. Č. zápisu 22139 (2011-04-28)*

Ocenění

1. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Miniaturizace průtokových elektrolytických cel pro generování těkavých sloučenin. Soutěž o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie O cenu firmy Merck 2007 (5. – 6. února 2007), str. 35 – 39 (ISBN 978-80-86238-03-06) 2. místo*
2. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Stanovení ultrastopových koncentrací arsenu a selenu v pitných vodách metodou ECHG-QFAAS In: ChemZi 5/9 2009 (61. Zjazd chemikov, 7. – 11. září 2009, Tatranské Matliare, Slovensko), str. 118 (ISSN 1336-7242). 1. místo Cena Shimadzu za rok 2009*

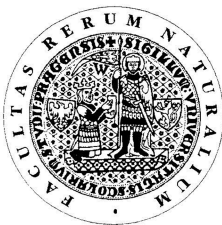
CHARLES UNIVERSITY IN PRAGUE

Faculty of Science

Department of analytical chemistry

Ph.D. study program: analytical chemistry

Summary of the Ph.D. Thesis



CONSTRUCTION OF MINIATURE FLOW-THROUGH CELLS FOR ELECTROCHEMICAL GENERATION OF VOLATILE COMPOUNDS

RNDr. Jakub Hraníček

Supervisor: Doc. RNDr. Petr Rychlovský, CSc.

Prague 2011

Abstract (EN)

The presented dissertation thesis summarizes the new results of electrochemical generation of volatile compounds usable in atomic spectral methods. The main aim of this work is to develop and to characterize new types of electrolytic flow-through cells and to examine their possibilities of determination of arsenic, selenium and antimony by using the electrochemical hydride generation technique coupled with atomic absorption spectrometry with a quartz tube atomizer.

Individual electrolytic cells were designed and constructed to comply with two important requirements. The cathode chamber of the electrolytic cell should have a minimal inner volume and a high efficiency of analyte conversion to the volatile hydride. Constructed electrolytic cells are divided into the construction groups and described in the experimental part.

Selenium was chosen as the first analyte. The relevant working parameters (such as type, concentration and flow rate of electrolytes, generation current and carrier gas flow rate) were optimized for each newly constructed electrolytic cell. Under the optimal working parameters, the basic characteristics of selenium determination were found out by using electrochemical hydride generation. The electrolytic cells were compared to each other and with the classical electrolytic cell according to the achieved basic characteristics of selenium determination.

Afterwards the hydride generation efficiency was estimated for the cells newly constructed in this thesis and for the cells constructed in the diploma thesis as well. The efficiency was found out by comparing the sensitivity of selenium determination with chemical determination. Subsequently the experiments with radioactive isotope ^{75}Se were carried out to point out the spatial analyte distribution in the electrolytic cells, to investigate the analyte adsorption and to obtain the real generation efficiency of volatile hydride.

The second studied analyte was arsenic. The optimization and characterization of arsenic determination was carried out for all electrolytic cells.

Based on the previous results two electrolytic cells (thin-layer and tubular) were chosen to perform the determination of antimony in drinking water. In the case of antimony, the possibilities of increasing the sensitivity of determination by addition of pure oxygen into the experimental apparatus were studied. The interference study was carried out for all three analytes. The interference study describes the mutual influences of other hydride forming elements, further the influences of a few transition metals and common anions and cations.

The last part of this work is focused on the possibilities of electrochemical generation of volatile forms of transition metals. These possibilities have not been published in the literature yet. Zinc, silver and gold were chosen for these experiments. The optimization and description of analyte determination were successfully carried out for all analytes. Preliminary studies showed that the volatile forms of analytes in all cases could be identified as a cluster of nano particles.

TABLE OF CONTENT

TABLE OF CONTENT	- 4 -
OBJECTIVES OF THE THESIS	- 5 -
INTRODUCTION	- 6 -
EXPERIEMENTAL	- 9 -
Construction of flow-through electrolytic cells	- 9 -
RESULTS AND DISCUSION	- 12 -
Characterization of the electrolytic cells	- 12 -
Electrochemical generation efficiency	- 13 -
Detemination of selenium and arsenic	- 14 -
Determination of antimony	- 15 -
Interference study	- 16 -
Generation of volatile form of transition metals	- 18 -
CONCLUSION	- 19 -
REFERENCES	- 21 -
CURRICULUM VITAE	- 24 -
LIST OF PUBLICATIONS	- 26 -

OBJECTIVES OF THE THESIS

The main aim of the thesis was to design and to construct new types of flow-through electrolytic cells used for the electrochemical hydride generation (EcHG) for atomic spectroscopy. The cells were constructed to achieve *i)* the miniature inner volume of the cathode chamber with inserted electrode and *ii)* high generation efficiency of volatile compounds. It was necessary to optimize the relevant working parameters of selenium hydride generation and to find out the basic characteristics of selenium determination using the newly constructed electrolytic cells coupled with atomic absorption spectrometry as a detection technique.

The second aim of this thesis was to perform the experiments with radioactive isotope ^{75}Se to study the spatial distribution of analyte in the electrolytic cell, to determine the efficiency of the analyte conversion to the volatile form and to study the possibility of analyte adsorption in the liquid or gaseous form.

The third aim of the work was to develop the method for As, Se and Sb determination at ultra-trace level in drinking water by electrochemical hydride generation. Developed method included the validation study (basic characteristics), the analysis of the certified reference material and real samples.

The fourth aim was to perform the interference study for As, Se and Sb determination. The study included the interference effects of other hydride forming elements, transition metals and common anions and cations.

The last aim of this thesis was to apply newly constructed electrolytic cells to study the electrochemical generation of volatile forms of transition metals (Zn, Ag, Au).

INTRODUCTION

The generation of volatile compounds (VCG) is a method based on an analyte reduction and on a conversion to the volatile compounds¹. The biggest advantage of this method is the analyte conversion into the volatile compound which can be respectively easily separated from the liquid matrix. Thanks to this, many significant matrix interferences on the analyte determination are sufficiently reduced. The possibility of increasing the analyte concentration in the detector (in atomic absorption spectrometry) is another advantage that allows the higher sensitivity of determination and lower limits of detection. The disadvantage of this method is based on its limited applicability. It can be used only for the elements easily converting into the volatile compounds. The most important volatile compounds are the binary hydrides of arsenic, selenium, tellurium, antimony, bismuth, germanium, tin and lead^{2,3}. A few works focused on the generation of indium⁴ and thallium⁵ hydrides were also published. A special technique was developed for cold vapor generation of elemental mercury^{6,7} and cadmium⁸. From other analytical useful volatile compounds the volatile chelates, alkyl derivatives, carbonyls, oxides or halides should be mentioned. The works focused on the generation of volatile compounds of some transition and noble metals have been published recently⁹⁻¹¹.

Nowadays the most common technique of the hydride generation is the chemical hydride generation (CHG), which is based on the analyte reduction by the chemical reduction agent (sodium tetrahydridoborate stabilized by an alkaline hydroxide)¹². The reduction of the analyte and the formation of volatile compounds occur in the acid solution. The chemical generation technique involves a number of complications associated with contamination of the analyzed sample by impurities from the reduction agent. These complications can be removed if an alternative method, electrochemical hydride generation is

used. This generation technique is based on the analyte reduction by the electric current in the presence of high pure mineral acids¹³. An alternative generation technique is the photochemical generation in the presence of low molecular weight organic acids¹⁴⁻¹⁶.

A flow-through electrolytic cell¹⁷ is the most important part of the experimental set-up of the electrochemical generation technique. In the electrolytic cell the analyte is reduced and converted into the volatile compound (hydride). The limits of detection and quantification and the sensitivity of the analyte determination depend on the efficiency of analyte conversion into the volatile compound. This efficiency strongly depends on the properties of electrolytic cell (the shape and the material of the generation electrodes). Nowadays, the common experimental setups work in continuous mode based on a flow system (peristaltic pump, tubings and connectors), linear power supply, carrier gas, electrolytic cell and gas/liquid separator.

Many electrolytic cells, constructed by different authors, can be divided into the several construction groups. Definitely the most common construction group is based on the thin-layer electrolytic cell introduced by Lin and Brockmann¹⁷. The electrolytic cells from this structural group exist in different modifications¹⁸⁻²². These electrolytic cells consist of two parts – cathode and anode chamber. Both chambers with an appropriate electrode are separated by the ion-exchange membrane²³⁻²⁵. These electrolytic cells can be integrated with the membrane separator²⁶.

The second construction group includes the electrolytic cells²⁷ without an ion-exchange membrane. This construction eliminates many complications associated with the life time of the membrane. In this case, it is possible to use only one electrolyte which is common to both electrode chambers.

The third construction type is completely different. It includes the tubular electrolytic cells^{28,29}, which have one electrode chamber (usually

cathode chamber) settled concentrically inside another electrode chamber. In these electrolytic cells, it is possible to use the porous cathode. The electrode reactions can take place uniformly on the cathode surface. If the cathode chamber is filled by the porous cathode material, the inner cathode volume should be minimized significantly.

The cathodes in the form of wires or plates are used in the case of thin-layer electrolytic cells and electrolytic cells without membrane. The cathode chamber of the tubular electrolytic cells contains the granulated or various porous cathode materials. The properties of cathode materials depend on the hydrogen overvoltage. The platinum is resistant to the much interference, but it has low generation efficiency. On the other hand, the cathodes made from lead, lead-tin alloy and various forms of carbon have opposite properties. The anodes are typically used in the form of a platinum wire.

Nowadays the most objective approach to determine the generation efficiency of volatile compounds is based on the experiments with radioactive isotope of the analyte. On the base of these experiments it can be expressed the efficiency of analyte conversion, the real generation efficiency of volatile compound and the spatial distribution of the analyte in the electrolytic cell³⁰. The generation efficiencies of arsenic, selenium and antimony hydrides are mentioned in the publication³¹.

Atomization interferences in the method of the electrochemical hydride generation are the same as in the method of the chemical generation². The most significant atomization interferences are caused by the other hydride forming elements. In the electrochemical hydride generation there is a new types of interferences, which are associated with the modification of the electrode surface. For instance, transition metals are the significant interferents. These metals are known because of their catalytic effects. They also decompose the volatile hydrides^{32,33}.

EXPERIMENTAL

Construction of flow-through electrolytic cells

Nine flow-through electrolytic cells made in this thesis can be divided into two construction groups. The first group is named **thin-layer electrolytic cells**. The cells in this group are based on the model of classical thin-layer cell (TL-1). This cell is used in this thesis as a comparative cell. The cells in this group are composed of two electrode blocks separated by ion-exchange membrane. Fig. 1A shows the electrolytic cell TL-ZV whose cathode chamber volume is approximately 225 mm^3 . The detail of cathode chamber with groove made in the block of lead is evident from Fig. 1B.

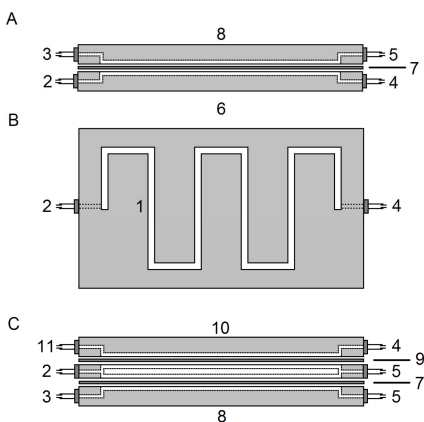


Fig. 1 Construction of the thin-layer electrolytic cell

A: thin-layer electrolytic cell TL-ZV, side view, B: cathode chamber, C: combined electrolytic cell TL-ZC, side view; 1 – lead groove, 2 – catholyte inlet, 3 – anolyte inlet, 4 – outlet to g/l separator, 5 – outlet to waste, 6 – cathode chamber, 7 – ion-exchange membrane, 8 – anode chamber, 9 – separation membrane, 10 – separation chamber, 11 – carrier gas inlet

In this case, the cathode surface is presented by the walls and bottom of the lead groove and thanks to this it is not necessary to put the wire cathode into

the cell. Also the smaller version of this cell (cathode chamber 188 mm^3) was constructed. The last cell of this group is a combined electrolytic cell, where the separation chamber is placed on the other side of the cathode chamber than anode chamber (Fig. 1C).

The second group includes six constructions of **tubular electrolytic cells**. These cells have usually cathode chamber settled concentrically inside the anode chamber. Ion-exchange membrane is presented by tube. The most important example of these cells is a tubular electrolytic cell TB-5 shown in the Fig 2. The best results were obtained by using this construction.

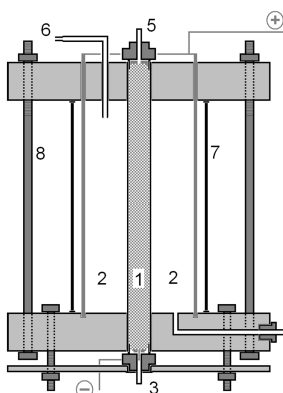


Fig. 2 Construction of tubular electrolytic cell TB-5

1 – cathode chamber with granulated lead cathode, 2 – anode chamber with two pairs of platinum wire anodes, 3 – catholyte inlet, 4 – anolyte inlet, 5 – outlet to g/l separator, 6 – outlet to waste, 7 – plexiglas cover of anode chamber, 8 – brass screws

The smallest inner volume (43 mm^3) of the cathode chamber with granulated lead cathode inserted inside was achieved in the case of this cell. This cathode volume was minimized significantly, in comparison with the inner volume (654 mm^3) of the cathode chamber of conventional classical thin-layer electrolytic cell (TL-1).

The third group of electrolytic cells is named without-membrane electrolytic cells. The cells of this group have been made earlier in the diploma thesis³⁴. These cells were examined, together with two thin-layer three-grooved electrolytic cells and with two newly constructed cells, by using the experiments with radioactive isotope ^{75}Se in order to determine the overall efficiency of selenium hydride generation.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of the electrolytic cells

Selenium was chosen as the suitable analyte for the characterization of the newly constructed electrolytic cells. Because of the preliminary results, three thin-layer electrolytic cells and two tubular electrolytic cells have been selected for the further experimental work. Initially the optimization of relevant working parameters (such as a carrier gas flow rate, concentration and flow rate of catholyte and generation current) was performed for each electrolytic cell. Under the optimized working conditions the basic characteristics (such as a limit of detection and quantification, sensitivity, repeatability and linear dynamic range) were measured. The electrolytic cells were compared to each other and with the classical electrolytic cell (TL-1) according to achieved basic characteristics of selenium determination.

It was shown that the activation is an important condition for measurements with newly constructed cells. The activation is performed by repeated (at least 10 times) aspirating of the analyte solution of higher concentration (approximately 1 mg l^{-1}). Without the activation no analytical signal was observed for the concentration of $10 - 100 \text{ } \mu\text{g l}^{-1}$.

The optimal values of carrier gas flow rate and electrolyte flow rate are higher in comparison with classical electrolytic cell TL-1. Thanks to this, the increase and decrease of the absorption signal is significantly faster. On the other hand, the optimal values of the electrolyte concentration remain the same for all cells. The important exception was observed in the case of both electrolytic cells. The optimal values of the generation current were shifted to the lower levels (between 0.2 and 0.3 A). Three electrode materials were tested in the cathode chamber of the tubular electrolytic cell – lead wire, lead/tin alloy

and granulated lead. The significant higher sensitivity of selenium determination was observed if granulated lead was used.

Unfortunately, the sensitivity of selenium determination obtained by using the combined thin-layer cell was the worst one in comparison with all other electrolytic cells. This combined cell was eliminated for all further experiments due to many serious complications, which were connected with the live time of the separation membrane, and its variable separation ability.

In the other four tested electrolytic cells the higher sensitivity and lower detection limits were achieved than in the case of the comparison cell. The highest sensitivity of the selenium determination was achieved by using tubular electrolytic cell TB-5 and slightly lower sensitivity was achieved for the second tubular cell. On the other hand, the stability of the signal by using the tubular electrolytic cell was worse because of the properties of porous cathode material. The lowest limit of detection and quantification was achieved in the case of both thin-layer electrolytic cells (TL-ZV and its shorter version). Repeatability and linear dynamic range were similar for all tested cells.

Electrochemical generation efficiency

Five electrolytic cells were used to investigate their generation efficiency. From the newly constructed cells the thin-layer cell TL-ZV and tubular cell TB-5 were chosen. The small version of the three-grooved cell and two cells from the group of without-membrane electrolytic cells were chosen too.

The efficiency of selenium hydride generation for selected electrolytic cells was preliminarily found out by comparing the sensitivity of selenium determination with the sensitivity of selenium determination by chemical hydride generation. The generation efficiency of chemical hydride generation is

nearly 100%². For tested cells the highest efficiency was obtained for three-grooved electrolytic cell, then for the thin-layer electrolytic cell and finally for the tubular electrolytic cell (~ 80%). Further experiments were performed with radioactive isotope of selenium ⁷⁵Se. These experiments were carried out to point out the spatial analyte distribution in the electrolytic cells, to investigate the analyte adsorption and to obtain the real generation efficiency of volatile hydride. Very low-level efficiency, about 20%, is characteristic of all electrolytic cells without ion-exchange membrane. Due to a large amount of the analyte flows through the anode chamber to the waste. On the other hand, high generation efficiency was observed in the case of thin-layer, tubular and three-grooved electrolytic cells (over 70%). The significant adsorption of selenium on the surface was detected in the case of ion-exchange membrane used in the form of films. The negligible adsorption of selenium was observed in the case of membrane in the form of tube. In all cases the adsorption was detected on the surface of generation electrode.

For thin-layer cell TL-ZV and tubular cell TB-5 repeated experiments were performed. The main aim was to find out a gradual accumulation of selenium in various forms onto the different parts of experimental set-up. An important result is that the amount of analyte captured on the entry into the detection equipment and the amount of analyte detected in the waste solution were the same in all experiments. The significant increasing of the analyte adsorption was observed on the cathode surface in both electrolytic cells.

Determination of selenium and arsenic

This part of the dissertation thesis describes the method published in the scientific journal. This paper is about developed method for arsenic and selenium determination at ultra-trace concentrations in drinking water by

electrochemical generation of volatile hydrides coupled with atomic absorption spectrometry with quartz tube atomizer (EcHG-QF-AAS) using newly constructed electrolytic cells.

This article presents the results describing the selenium determination by using newly constructed electrolytic cells. These results have been already mentioned above. An important part of this article is description of the determination of arsenic. In the case of arsenic all electrolytic cells were tested again to find out the cell with highest generation efficiency of arsenic hydride (highest sensitivity of determination). All cells were optimized and characterized according to the procedure described in the case of selenium. Based on the results, only one electrolytic cell was chosen from each constructed group. For final arsenic and selenium determination, only two suitable cells were selected: thin-layer TL-ZV and tubular cell TB-5. In the last part of the article the reference material NIST SRM 1643e (Trace elements in the water) was analyzed using the cell TL-ZV. The obtained results are in good correspondence with certified values of both analyzed analytes. Finally the analysis of several samples of drinking water and surface water using both electrolytic cells was performed.

Determination of antimony

Both electrolytic cells (TL-ZV and TB-5) successfully used for the determination of arsenic and selenium in the previous work were also used for the determination of antimony. Firstly, it was necessary to optimize relevant working parameters of antimony determination, according to the procedure described in the case of selenium. The obtained optimal values of different parameters were similar as in the case of selenium and arsenic determination for both electrolytic cells. Under the optimal conditions, the calibrations and other

experiments were performed to find out the basic characteristics of antimony determination. The concentration of analyte was measured in the standard reference material NIST SRM 1643e to verify an accuracy of the determination.

In this analyte, there were studied the possibilities of sensitivity increased firstly by addition of air and pure oxygen. It was found out that a short addition of pure oxygen into the experimental set-up would cause a significant increase in short-time signal of antimony. The pure oxygen was inserted into the different parts of experimental set-up (before the electrolytic cell, before the gas-liquid separator and before atomizer). The largest effect was observed in the third case. One of the possible explanations is that the volatile form of antimony (hydride) is particularly adsorbed on the quartz surface and it is released by small amount of pure oxygen. Other explanation is based on the changing atomization conditions in quartz tube atomizer. This effect increases more than 16 times the sensitivity of the antimony determination. Only a slight increase of sensitivity (up to 10%) was observed in the case of continuous addition of pure oxygen during the measurement. The effect of the increasing sensitivity by the oxygen addition was subsequently observed also in the arsenic and selenium determination.

Interference study

Interference study is an important part of the developed method for the determination of arsenic, selenium and antimony in drinking water, described above. The study is based on the signal measurement of the analyte solutions with the increasing concentration of different interferents.

At the beginning the mutual interferences of other hydride forming elements (As, Sb and Se) were studied. In these cases the significant interference effects were observed. The interferences in the liquid phase should be explained simply as competitive reactions on the surface of generation

electrode. The interferences in the gaseous phases were also studied by using a two-channel peristaltic pump. During the hydride generation of an appropriate analyte the gaseous hydride of interferent was introduced before the entrance of the atomizer. Significant interferences were observed in all cases of the higher interferent concentrations than their permissible limits for drinking water. The 100% of signal suppression was observed in the case of interference concentrations of units or tens of mg l^{-1} . The least significant interferences were observed for arsenic as the tested analyte. Its signal was not completely suppressed even up to the interference concentration of 10 mg l^{-1} . The most serious mutual interferences were observed between selenium and antimony.

The influences of transition metals (represented by copper, nickel and zinc respectively) were also studied. In the case of copper the significant signal suppression was observed from the interferent concentrations of 10 mg l^{-1} . The chemical generation was also performed to compare the results of interference study. The presence of copper caused more significant interference in the chemical generation. It was observed in the case of electrochemical generation, that the copper was reduced on the electrode surface. The copper is deposited on the electrode surface and it is not released into the solution, where it could cause the decomposition of the volatile hydride of the analyte. The copper reduced on the cathode surface changes its properties. This effect is especially observed in the case of high concentration of copper in the solution.

The significant interferences effects were also observed in the case of nickel even at the concentration of 0.1 mg l^{-1} . The similar signal suppression was also observed for all three analytes. The presence of zinc in the solution caused no signal suppression up to zinc concentration 10 mg l^{-1} .

Finally, the influences of common anions and cations were studied. The sulphates, the chlorides and the nitrates were chosen to represent the common anions. During those experiments no significant influences on the analytical

signal were observed up to interferent concentration of 500 mg l⁻¹. The similar results of significant signal suppression were observed in the case of the sodium and the calcium presented in the solution.

Generation of volatile form of transition metals

The last part of the work was devoted to the study of possibilities of electrochemical generation of volatile form of transition metals with new constructed electrolytic cell TL-ZV. Zinc, silver and gold represent the transition metals. Preliminary experiments showed that in all three cases it was possible to generate electrochemically a volatile form of transition metals and to use the atomic absorption spectrometry with a quartz tube atomizer as a detection technique. The relevant working parameters were firstly optimized for all three metals. Under the optimal working parameters, the basic characteristics of determination of all three transition metals were carried out. The lowest detection limit (about 0.1 mg l⁻¹) and the highest sensitivity were obtained in the case of zinc. A little higher limit of detection and lower sensitivity were obtained for silver. The sensitivity of gold determination was the worst of all three analytes. The preliminary experiments in the case of gold were performed to identify the volatile form of analyte. The experiments with the carrier gas introduced to the gas/liquid separator through a ceramic frit indirectly indicate the presence of nano particles of gold.

CONCLUSION

The merit of this dissertation thesis consists in the design, construction, characterization and application of new types of flow-through electrolytic cells for electrochemical hydride generation for the atomic spectral methods. The nine electrolytic cells were designed and constructed in this thesis. These electrolytic cells are divided into two constructed groups. All constructed cells have a minimal inner volume of cathode chamber (with inserted electrode) and high conversion efficiency of the analyte to the volatile compound. According to the objectives of this thesis, the optimization and determination of selenium in deionized water were performed. The electrolytic cells were compared to each other and with the classical electrolytic cell on the base of the achieved basic characteristics of selenium determination.

Chemical generation and experiments with radioactive isotope ^{75}Se were performed to estimate the hydride generation efficiency, conversion efficiency and to investigate the spatial analyte distribution in the electrolytic cell. The best results were obtained for the electrolytic cell TL-ZV (cathode volume chamber 255 mm^3 /limit of detection 0.31 mg l^{-1} /analyte conversion efficiency 83%) and for the tubular cell TB-5 ($43\text{ mm}^3/0.40\text{ mg l}^{-1}/70\%$) compared to the classical electrolytic cell TL-1 ($650\text{ mm}^3/0.60\text{ mg l}^{-1}/54\%$).

The second studied analyte was arsenic. The optimization and characterization of arsenic determination were carried out for all electrolytic cells. Finally, two electrolytic cells (TL-ZV and TB-5) were selected for the development of selenium and arsenic determination at ultra-trace level in drinking water. This method includes the procedure of sample preparation, the analysis of reference material and real samples. The determination of arsenic by the cell TL-ZV is characterized by the detection limit of 0.07 mg l^{-1} and by the sensitivity 0.053 l mg^{-1} .

Based on the previous results two electrolytic cells (TL-ZV and TB-5) were chosen to perform the determination of antimony in drinking water. The detection limit was $0.36 \mu\text{g l}^{-1}$ for the cell TL-ZV and $0.72 \mu\text{g l}^{-1}$ for the cell TB-5. In the case of antimony, the possibilities of increasing the sensitivity of antimony determination by addition of pure oxygen into the experimental apparatus were studied. The sensitivity was 16 times higher in the case of short-time addition of pure oxygen.

The interference study was worked out for all three analytes. The interference study describes the mutual influences of other hydride forming elements. The interferences in the gaseous form were studied as well. Further the higher influences of a few transition metals (Cu and Ni) were observed. These elements changed the cathode surface and the generation efficiency. Common anions and cations caused no interferences.

The last part of this work was focused on the study of possibilities of electrochemical generation of volatile forms of the transition metals. These possibilities have not been published in the literature yet. Zinc, silver and gold were chosen for these experiments. The optimizations were performed successfully. The determination limits obtained under the optimal working parameters were 0.63 mg l^{-1} for zinc, 1.14 mg l^{-1} for silver and 3.61 mg l^{-1} for gold. Preliminary studies showed that the volatile forms of the analytes in all cases could be identified as a cluster of nano particles of the metals.

In conclusion, it should be noted that all the objectives of this dissertation thesis were fulfilled successfully. New electrolytic cells with specific requirements were constructed. The determination of arsenic, selenium and antimony, including interference study was performed. The possibilities of electrochemical generation of volatile forms of transition metals were studied. The results obtained in this thesis will be used for publication in impacted journals.

REFERENCES

- [1] Welz B.; Sperling M.: Atomic Absorption Spectrometry. Third Edition, John Wiley and Sons, Weinheim, 1999
- [2] Dědina J.; Tsalev D. I.: Hydride Generation Atomic Absorption Spektrometry, John Wiley and Sons Ltd, Chichester, England 1995
- [3] Denkhaus E.; Beck F.; Bueschler P.; Bernard R.; Golloch A.: Electrolytic hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of antimony, arsenic, selenium, and tin - mechanistic aspects and figures of merit. *Fresenius J. Anal. Chem.* 370, 735-743 (2001)
- [4] Busheina I.S.; Headridge J.B.: Determination of indium by hydride generation and atomic absorption spectrometry. *Talanta* 29, 519-520 (1982)
- [5] Arab-Zavar M. H., Chamsaz M., Yousefi A., Ashraf N.: Electrochemical hydride generation of thallium. *Talanta* 79, 302-307 (2009)
- [6] Thompson K.C.; Reynolds G.D.: Atomic-fluorescence determination of mercury by cold vapour technique. *Analyst* 96, 771-& (1971)
- [7] Ebdon L.; Goodall P.; Hill S.J.; Stockwell P.; Thompson K.C.: Atomic-fluorescence of mercury by cold vapour technique. *J. Anal. At. Spectrom.* 10, 317-320 (1995)
- [8] Busheina I.S.; Headridge J.B.: Determination of cadmium, indium and zinc in nickel-base alloys by atomic-absorption spectrometry with introduction of solid samples into furnace. *Anal. Chim. Acta* 142, 197-205 (1982)
- [9] Pohl P., Prusisz B.: Chemical vapor generation of noble metals for analytical spectrometry. *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 753-762 (2007)
- [10] Matoušek T.: The efficiency of chemical vapour generation of transition and noble metals. *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 763-767 (2007)
- [11] Ma H., Fan X., Zhou H., Xu S.: Preliminary studies on flow-injection in situ trapping of volatile species of gold in graphite furnace and atomic absorption spectrometric determination. *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 33-41 (2003)
- [12] Komárek J.: Atomová absorpční spektrometrie, Masarykova Univerzita, Brno 2000
- [13] Rigin V. I., Verkhoturov G. N.: Atomic-absorption determination of arsenic after preliminary electrochemical reduction. *Zh. Anal. Khim.* 10, 1557-1560 (1977)
- [14] Guo, X.; Sturgeon, R. E.; Mester, Z.; Gardner, G. J.: UV Vapor Generation for Determination of Selenium by Heated Quartz Tube Atomic Absorption Spectrometry. *Analytical Chemistry* 75, 2092-2099 (2003)

- [15] He, Y.; Hou, X.; Zheng, Ch.; Sturgeon, R. E.: Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic chemistry. *Anal Bioanal Chem* 388, 769-774 (2007)
- [16] Wu, P.; He, L.; Zheng, Ch.; Hou, X.; Sturgeon, R. E.: Applications of chemical vapor generation in non-tetrahydroborate media to analytical atomic spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 25, 1217-1246 (2010)
- [17] Brockmann L., Nonn C., Golloch A.: New concept for hydride generation technique – electrochemical hydride generation. *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 397-401 (1993)
- [18] Lin Y. H., Wang X. R., Yuan D. X., Yang P. Y., Huang B. L., Zhuang Z. X.: Flow-injection electrochemical hydride generation technique for atomic-absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 287-291 (1992)
- [19] Schaumlöffel D., Neidhart B.: A FIA-system for As(III)/As(V)-determination with electrochemical hydride generation and AAS-detection. *Fresenius J. Anal. Chem.* 354, 866-869 (1996)
- [20] Hueber D. M., Winefordner J. D.: A flowing electrolytic hydride generator for continuous sample introduction in atomic spectrometry. *Anal. Chim. Acta* 316, 129-144 (1995)
- [21] Šíma J., Rychlovský P.: Design of a combined cell for the electrochemical generation of volatile compounds in the atomic absorption spectrometric method. *Chem. Listy* 92, 676-679 (1998)
- [22] Šíma J., Rychlovský P.: Electrochemical selenium hydride generation with in situ trapping in graphite tube atomizers. *Spectrochim. Acta Part B* 58, 919-930 (2003)
- [23] Ding W. W., Sturgeon R. E.: Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of arsenic and selenium in sea water by graphite furnace atomic absorption with in situ concentration. *Spectrochim. Acta Part B* 51, 1325-1334 (1996)
- [24] Machado L. F., Jacintho A. O., Menegario A. A., Zagatto E. A., Gine M. F.: Electrochemical and chemical processes for hydride generation in flow injection ICP-MS: determination of arsenic in natural waters. *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 1343-1346 (1998)
- [25] Pyell U., Dworschak A., Nitschke F., Neidhart B.: Flow injection electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry (FI-EHG-AAS) as a simple device for the speciation of inorganic arsenic and selenium. *Fresenius J. Anal. Chem.* 363, 495-498 (1999)
- [26] Šíma J., Rychlovský P.: Design of a combined cell for the electrochemical generation of volatile compounds in the atomic absorption spectrometric method. *Chem. Listy* 92, 676-679 (1998)
- [27] Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Miniaturization of flow-through generation cells for electrochemical hydride generation in AAS. *Cent. Eur. J. Chem.* 7, 675-682 (2009)

- [28] Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: Tubular electrolytic hydride generator for continuous and flow injection sample introduction in atomic absorption spectrometry. *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 103-107 (2000)
- [29] Zhang WB., Gan WE., Lin XQ.: Electrochemical hydride generation atomic fluorescence spectrometry for the simultaneous determination of arsenic and antimony in Chinese medicine samples. *Anal. Chim. Acta* 539, 335-340 (2005)
- [30] Šíma J., Rychlovský P., Dědina J.: The efficiency of the electrochemical generation of volatile hydrides studied by radiometry and atomic absorption spectrometry *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 125-133 (2004)
- [31] Červený V., Rychlovský P., Hraníček J., Šíma J.: Electrochemical Generation of Volatile Compounds for Spectral Analytical Methods. *Chem. Listy* 103, 652-660 (2009)
- [32] Ding W. W., Sturgeon R. E.: Evaluation of electrochemical hydride generation for the determination of total antimony in natural waters by electrothermal atomic absorption spectrometry with in situ concentration. *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 225-230 (1996)
- [33] Bolea E., Laborda F., Belarra M. A., Castillo J. R.: Determination of Ultratrace Selenium and Arsenic in Drinking Water by Electrochemical Hydride Generation Coupled with Quartz Furnace - Atomic Absorption Spectrometry *Spectrochim. Acta, Part B* 56, 2347-2360 (2001)
- [34] Hraníček J.: Diplomová práce, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2007

CURRICULUM VITAE

First name and surname: Jakub Hraníček

Date and place of birth: 4.11.1982 in Pelhřimov

Education

1998-2002 Grammar school in Pelhřimov
2002-2007 Charles University in Prague, Faculty of Science, magister study of analytical chemistry
2007-2009 Especial pedagogical study - qualification for chemistry education on the secondary school
Since 2007 Ph.D. studies, Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry
2009 RNDr. degree at Charles University in Prague, Faculty of Science
2010 Ph.D. examination in analytical, physical and inorganic chemistry

Employment

Since 2008 Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry, asistent, specialized on the atomic spectral method (since X.2011 full time)

Specialization

- the electrochemical generation of volatile compounds for the application in the atomic spectral methods
- the design and construction of the miniature electrolytic cells with maximum generation efficiency of volatile compounds of hydride forming elements (especially arsenic, selenium and antimony)
- application of newly constructed electrolytic cells for the electrolytic generation of volatile compounds of uncommon analytes (bismuth, tellurium,

thallium) and their determination in real samples of water, drinking water and waste water

- electrochemical generation of volatile form (nanoparticles) of gold, silver, zinc, copper and other elements.

- sequential injection analysis (SIA) technique coupled with spectrophotometric and spectrofluorimetric detection for determination of pharmaceutical compounds

Grant Projects

Member of research team of the following grant projects

GAAV A400310507: Speciation analysis by hydride generation atomic fluorescence and atomic absorption spectrometry

GAČR 521/09/1150: Assessment of species and bioavailable forms of selected risk elements in soil with crop production exposed to particulate matter near highway

Membership in Scientific Societies

Czech Chemical Society (since 2007)

IMM Spectroscopic Society

Pedagogical activities

3 lectures, 4 practical laboratory and one-week chemical excursion, supervisor of many bachelor and magister students.

Other activities

Applications of spectral techniques in security technologies, 31st May, 2010, Litomyšl, Ioannes Marcus Marci Spectroscopic Society.

LIST OF PUBLICATIONS

Papers in impacted journals

1. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Miniaturizace elektrolytických průtokových cel pro elektrochemické generování těkavých sloučenin v metodě AAS, *Chem. Listy* **102**, 200 – 204 (2008).
2. Červený V., Rychlovský P., Hraníček J., Šíma J.: Elektrochemické generování těkavých sloučenin pro potřeby spektrálních analytických metod, *Chem. Listy* **103**, 652-660 (2009).
3. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Miniaturization of flow-through generation cells for electrochemical hydride generation in AAS, *Cent. Eur. J. Chem.* **7**, 675-682 (2009).
4. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Stanovení ultrastopových koncentrací selenu a arsenu v pitných vodách metodou EcHG-QFAAS. *Chem. Listy* **104**, 1196 – 1203 (2010).

List of oral conference contributions

1. Červený V., Hraníček J. and Rychlovský P.: *Postcolumn electrochemical hydride generation used for speciation analysis of arsenic compounds*. In: *Proceedings of the 3rd International student conference “Modern Analytical Chemistry”*. (January 29 – 30, 2007, Prague), p. 188-196, Charles University 2007 (ISBN 80-86238-96-2)
2. Červený V., Hraníček J., Rychlovský P.: *Miniaturizace průtokových elektrochemických cel pro generování těkavých sloučenin*. In: *13. Spektroskopická konference* (18. - 21. června 2007, Lednice), p. 20, Spektroskopická společnost JMM 2007 (ISBN: 80-903732-2-4).
3. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *New electrolytic cells for electrochemical hydride generation in AAS*. In: *Proceedings of the 4th International student conference “Modern Analytical Chemistry”* (January 28 – 29, 2008, Prague), p. 118-122, Charles University 2008 (ISBN 978-80-903103-2-2).
4. Červený V., Hraníček J., Rychlovský P.: *Analysis Of Selected Arsenic Species Using HPLC Connected With Electrochemical Hydride Generation And Quartz Furnace Atomic Absorption Detection*. In: *Book of Abstracts – Tenth Rio Symposium on Atomic Spectrometry* (September 7 – 12, 2008, Salvador, Bahia, Brazil), p. 103 (ISBN 978-85-99768-28-0).
5. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Comparison of generation efficiency of H₂Se in newly constructed electrolytic cells using ⁷⁵Se radiotracer*. In: *Proceedings of the 5th International*

Students Conference "Modern Analytical Chemistry". Nesměrák K. (ed.). Prague, Charles University in Prague 2009, p. 24–28. (ISBN 978-80-86561-41-7)

6. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Interferenční vliv významných složek matrice vzorku na stanovení selenu metodou EcHG-QFAAS s použitím tubulárního generátoru* In: *Sborník 14. Česko-slovenské spektroskopické konference* (31.5. – 3.6. 2010, EŠC Litomyšl, Česká republika), přednáška [K-4] (ISBN 978-80-7395-282-2)
7. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Determination of arsenic and selenium in drinking water in ultratrace concentrations by electrochemical hydride generation coupled with QFAAS* In: *Chemik 9/2010 Supplement (53. Zjazd PTChem i SITPChem* (14. – 18. 9. 2010, Gliwice, Poland), abstract S05_WS_2 (Wykłady Sekcyjne), p. 96. (PL ISSN 0009-2886)

List of conference contributions

1. 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.
2. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *New design of flow-through electrochemical cell for electrochemical HG-AAS*. In: *13. Spektroskopická konference* (18. - 21. června 2007, Lednice), p. 64, Spektroskopická společnost JMM 2007 (ISBN: 80-903732-2-4).
3. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *New design of flow-through electrochemical cell for electrochemical HG-AAS*. In 59. *Zjazd chemikov* (2. – 6. září 2007, Vysoké Tatry), *ChemZi* 3/1 2007, str. 170 (ISSN 1336-7242).
4. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *New designs of high efficiency flow-through electrolytic cells for electrochemical HG AAS*. In: *Book of Abstracts – Tenth Rio Symposium on Atomic Spectrometry* (September 7 – 12, 2008, Salvador, Bahia, Brazil). p. 250 (ISBN 978-85-99768-28-0).
5. Bártová L., Červený V., Hraníček J., Rychlovský P.: *Electrochemical and chemical generation of volatile form of cadmium for quartz furnace atomic absorption spectrometry*. In: *Programm und Kurzfassungen der Beiträge of CANAS '09* (March 22 – 25, 2009, Freiberg, Germany), p. 57, Technische Universität Bergakademie Freiberg.

6. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Preparation and optimization of tubular electrolytic cells used for electrochemical generation of volatile compounds*. In: *Programm und Kurzfassungen der Beiträge of CANAS '09* (March 22 – 25, 2009, Freiberg, Germany), p. 91, Technische Universität Bergakademie Freiberg.
7. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Comparison of hydride generation efficiency for different constructions of electrolytic flow-through cells for electrochemical HG-AAS*. In: *Electronic book of abstracts, CSI XXXVI* (August 30 – September 3, 2009, Budapest, Hungary), p. 241 (ISBN 978-963-9319-97-4).
8. Červený V., Bártová L., Hraníček J., Rychlovský P.: *Electrochemical and chemical generation of volatile form of cadmium for quartz furnace atomic absorption spectrometry*. In: *Electronic book of abstracts, CSI XXXVI* (August 30 – September 3, 2009, Budapest, Hungary), p. 237 (ISBN 978-963-9319-97-4)
9. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Stanovení ultrastopových koncentrací arsenu a selenu v pitných vodách metodou ECHG-QFAAS*. In: *ChemZi 5/9 2009* (7. – 11. září 2009, Tatranské Matliare, Slovensko), str. 123 (ISSN 1336-7242).
10. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Antimony determination by electrochemical hydride generation with tubular electrolytic cell in AAS* In: *Program & Abstracts European Symposium on atomic spectrometry* (5. – 8. 9. 2010, Wrocław University of Technology, Poland), abstract P 58, p. 116 (ISBN 978-83-927602-6-9)
11. Červený V., Hraníček J., Rychlovský P., Száková J., Sysalová J.: *Arsenic and chromium speciation in soils and samples of urban particulate matter* In: *Program & Abstracts European Symposium on atomic spectrometry* (5. – 8. 9. 2010, Wrocław University of Technology, Poland), abstract P 32, p. 90 (ISBN 978-83-927602-6-9)
12. Červený V., Hraníček J., Růžková P., Rychlovský P.: *Continuous electrochemical generation of volatile form of cadmium with in-situ trapping in graphite furnace* In: *Program & Abstracts European Symposium on atomic spectrometry* (5. – 8. 9. 2010, Wrocław University of Technology, Poland), abstract P 53, p. 111 (ISBN 978-83-927602-6-9)

13. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Chemical interferences of major matrix components in electrochemical HG-QFAAS with tubular electrolytic cell* In: Book of Abstracts Eleventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry (24-29 October, 2010 - Mar del Plata, Argentina), p. 195
14. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P., Száková J., Sysalová J.: *Chromium and arsenic speciation in urban particulate matter sample* In: Book of Abstracts Eleventh Rio Symposium on Atomic Spectrometry (24-29 October, 2010 - Mar del Plata, Argentina), p. 150
15. Červený V., Kováčová D., Hraníček J., Rychlovský P.: *Omezení transportních ztrát při stanovení kadmia technikou elektrochemického generování jeho těkavé formy zaváděné do křemenného atomizátoru AAS*. In: ChemZi 7/13 2011 (5. – 9. září 2011, Tatranské Matliare, Slovensko), str. 143 (ISSN 1336-7242).
16. Hraníček J., Linhart O., Červený V., Rychlovský P.: *Electrochemical generation of volatile form of silver in atomic absorption spectrometry*. In: ChemZi 7/13 2011 (5. – 9. září 2011, Tatranské Matliare, Slovensko), str. 151 (ISSN 1336-7242).
17. Hraníček J., Koblrová A., Červený V., Rychlovský P.: *Electrochemical generation of volatile form of zinc in atomic absorption spectrometry*. In: Book of Final Program, Euroanalysis 2011 „Challenges in Modern Analytical Chemistry“ (11-15 September 2011 – Congress Center SAVA, Belgrade, Serbia), p. 57, poster AS15
18. Hraníček J., Průša L., Červený V., Rychlovský P.: *Electrochemical generation of volatile form of gold in atomic absorption spectrometry*. In: Book of Programme, IMA 2011 The 7th International Conference on Instrumental Methods of Analysis (18-22 September 2011 – Cania Crete, Greece), p. 15, poster PP203 (electronic Books of Abstracts)
19. Hraníček J., Průša L., Červený V., Rychlovský P.: *Electrochemical generation of volatile form of gold in atomic absorption spectrometry*. In: Book of Program in electronic version, 14. Austrian Chemistry Days (26-29 September 2011 – Johannes Kepler University Linz, Austria), poster PO-10

Utility models

1. PUV 2010-23550. Hraníček J., Rychlovský P.: *Tubulární elektrolytická průtoková cely pro elektrochemické generování těkavých hydridů. Č. zápisu 22139 (2011-04-28)*

Awards

1. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Miniaturizace průtokových elektrolytických cel pro generování těkavých sloučenin. Soutěž o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytická chemie O cenu firmy Merck 2007 (5. – 6. února 2007), str. 35 – 39 (ISBN 978-80-86238-03-06) 2nd prize*
2. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Stanovení ultrastopových koncentrací arsenu a selenu v pitných vodách metodou ECHG-QFAAS In: ChemZi 5/9 2009 (61. Zjazd chemikov, 7. – 11. září 2009, Tatranské Matliare, Slovensko), str. 118 (ISSN 1336-7242). 1st Shimadzu prize 2009*