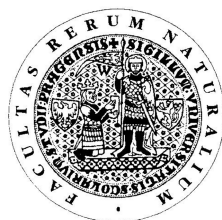


UNIVERZITA KARLOVA V PRAZE

Přírodovědecká fakulta

Studijní program: Klinická a toxikologická analýza



Bc. Darina Kováčová

OMEZENÍ TRANSPORTNÍCH ZTRÁT PŘI STANOVENÍ KADMIA
TECHNIKOU ELEKTROCHEMICKÉHO GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH
SLOUČENIN

Reducing of Transport Loses by the Determination of Cadmium
Using Electrochemical Generation of Volatile Compounds

Diplomová práce

Vedoucí diplomové práce: RNDr. Václav Červený, Ph.D.

Praha 2011

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

Prohlášení

Prohlašuji, že jsem tuto závěrečnou práci zpracovala samostatně a že jsem uvedla všechny použité informační zdroje a literaturu. Tato práce ani její podstatná část nebyla předložena k získání jiného nebo stejného akademického titulu.

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

V Praze dne 26. srpna 2011.

Poděkování

Na tomto místě bych ráda poděkovala RNDr. Václavu Červenému, Ph.D. za čas, který mi věnoval, za odborné vedení diplomové práce a za poskytnuté rady a připomínky. Děkuji také rodině a přátelům, kteří mně při psaní diplomové práce podporovali.

Abstrakt

Cílem práce bylo omezit transportní ztráty při stanovení Cd technikou elektrochemického generování těkavých sloučenin ve spojení s AAS. V první části práce byly nalezeny optimální podmínky pro analytické stanovení Cd pomocí elektrochemického generování jeho těkavé formy.

Druhá část práce byla zaměřena na omezení kondenzace kadmia na chladných stěnách přívodní trubice k atomizátoru. Byly zkonstruovány 2 úspěšné varianty přímého spojení separátoru fází s nuceným odtahem a křemenného atomizátoru. Tím došlo k významnému zkrácení transportní cesty pro těkavou formu Cd. Lepších výsledků bylo dosaženo s variantou, která obsahovala ve spodní části separátoru fází fritu pro další přívod nosného plynu (Ar). Dalšího snížení transportních ztrát této těkavé formy Cd bylo dosaženo pomocí vyhřívání vedení plynné fáze mezi separátorem fází a atomizátorem na 310°C.

Pomocí těchto dvou vylepšení aparatury bylo dosaženo cca trojnásobné zvýšení citlivosti stanovení Cd technikou elektrochemického generování jeho těkavé formy a detekcí AAS. Bylo dosaženo i odpovídajícího snížení meze detekce ($0,064 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$).

Klíčová slova:

stanovení Cd, atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování těkavých sloučenin, křemenný atomizátor, omezení transportních ztrát v plynné fázi

Abstract

The aim of this work was to reduce transport losses during the determination of Cd by using electrochemical generation of volatile compounds connected to AAS. Firstly, optimum experimental conditions were found for analytical determination of Cd using electrochemical generation of its volatile form.

The second part of this work was focused on avoiding of cadmium condensation on cold inner walls of inlet tube of the quartz atomizer. The two successful devices connecting directly the separator of gas from the liquid phase and the quartz atomizer were constructed. Thus, the transporting way for volatile form of Cd was made as short as possible. Better results were achieved using the device which contains sintered glass in the bottom part of the gas-liquid separator for further inlet of carrier gas (Ar). Further reducing of transport losses of the volatile form of Cd was achieved using a heating of the inlet tube of the atomizer on 310°C.

Thanks to these two improvements of the apparatus ca three times higher sensitivity was reached using the technique of electrochemical generation of volatile form of Cd and AAS detection. Also corresponding depression of the limit of detection ($0,064 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$) was got.

Keywords:

Determination of Cd, atomic absorption spectrometry, elektrochemical generation of volatile compounds, quartz atomizer, reducing of transport losses in the gaseous phase

Obsah

Obsah.....	6
Seznam zkratk a symbolů.....	8
1 Úvod.....	10
<i>1.1 Cíl diplomové práce.....</i>	<i>10</i>
2 Teoretická část.....	11
<i>2.1 Metody stopové prvkové analýzy.....</i>	<i>11</i>
<i>2.2 Atomová absorpční spektrometrie.....</i>	<i>11</i>
<i>2.3 Generování těkavých sloučenin.....</i>	<i>15</i>
<i>2.3.1 Chemické generování těkavých sloučenin.....</i>	<i>15</i>
<i>2.3.2 Elektrochemické generování těkavých sloučenin.....</i>	<i>17</i>
<i>2.3.2.1 Reakční mechanismus elektrochemického generování.....</i>	<i>18</i>
<i>2.3.2.2 Účinnost elektrochemického generování těkavých sloučenin.....</i>	<i>19</i>
<i>2.3.3 Experimentální uspořádání při elektrochemickém generování těkavých sloučenin.....</i>	<i>20</i>
<i>2.3.3.1 Průtokový systém.....</i>	<i>20</i>
<i>2.3.3.2 Elektrochemický generátor těkavých sloučenin – průtoková cela.....</i>	<i>21</i>
<i>2.3.3.3 Generační elektrody.....</i>	<i>23</i>
<i>2.3.3.4 Zdroj konstantního proudu.....</i>	<i>24</i>
<i>2.3.3.5 Separátor fází.....</i>	<i>24</i>
<i>2.3.3.6 Nosný plyn.....</i>	<i>26</i>
<i>2.3.3.7 Spojovací materiál.....</i>	<i>27</i>
<i>2.3.3.8 Atomizátor.....</i>	<i>27</i>
<i>2.4 Význam stanovení kadmia.....</i>	<i>28</i>
<i>2.5 Statistické zpracování výsledků.....</i>	<i>29</i>
<i>2.5.1 Měření.....</i>	<i>29</i>
<i>2.5.2 Šum.....</i>	<i>30</i>
<i>2.5.3 Kalibrace.....</i>	<i>30</i>
<i>2.5.4 Statistické odhady.....</i>	<i>31</i>
<i>2.5.5 Mez detekce a mez stanovitelnosti.....</i>	<i>33</i>

2.5.6 Opakovatelnost.....	33
2.5.7 Použité počítačové programy.....	34
3 Experimentální část.....	35
3.1 Použité chemikálie.....	35
3.2 Používané přístroje a příslušenství.....	35
3.3 Elektrolytická cela.....	37
3.4 Aparatury použité k měření.....	38
4 Výsledky měření a diskuse.....	41
4.1 Práce se základní aparaturou.....	41
4.1.1 Vliv velikosti vkládaného generačního proudu.....	41
4.1.2 Vliv průtoku nosného plynu.....	42
4.1.3 Vliv koncentrace HCl.....	43
4.1.4 Vliv průtokové rychlosti elektrolytů.....	44
4.1.5 Optimální podmínky elektrochemického generování těžké formy Cd.....	45
4.1.6 Kalibrační závislost.....	46
4.2 Základní aparatura – vyhřívání vedení plynné fáze.....	47
4.2.1 Vyhřívání izolovaným odporovým drátem.....	47
4.2.2 Vyhřívání Kanthalovým odporovým drátem.....	49
4.2.3 Kalibrační závislost.....	50
4.3 Vyhřívání vedení plynné fáze v aparatuře se separátorem fází s fritou.....	51
4.3.1 Optimalizace průtoku nosného plynu.....	51
4.3.2 Optimalizace vyhřívání přívodního ramene atomizátoru.....	56
4.3.3 Kalibrační závislost.....	56
4.4 Diskuze výsledků.....	57
4.4.1 Vzájemné porovnání výsledků této práce.....	57
4.4.2 Porovnání výsledků této práce s předchozí prací.....	58
5 Závěr.....	59
6 Literatura.....	60

Seznam zkratek a symbolů

<i>A</i>	absorbance
AAS	atomová absorpční spektrometrie (atomový absorpční spektrometr)
AES	atomová emisní spektrometrie
AFS	atomová fluorescenční spektrometrie
anolyt	roztok protékající anodovým prostorem elektrolytické cely
ASV	adsorpční rozpouštěcí voltametrie
<i>c</i>	koncentrace anolytu v adsorpčním prostředí
<i>c_A</i>	koncentrace anolytu (H ₂ SO ₄)
CFA	kontinuální průtoková analýza
<i>c_k</i>	koncentrace katolytu (HCl)
DPV	diferenční pulzní voltametrie
EcHG	elektrochemické generování hydridů
ET-AAS	atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací
FIA	průtoková injekční analýza
F-AAS	atomová absorpční spektrometrie s plamenovou atomizací
HCL	výbojka s dutou katodou
HG-AAS	atomová absorpční spektrometrie s generováním těkavých sloučenin
<i>I</i>	použitý generační elektrický proud
ICP	indukčně vázané plazma
katolyt	roztok protékající katodovým prostorem elektrolytické cely
<i>l</i>	délka absorpčního prostředí
LDR	lineárně dynamický rozsah
LOD	mez detekce
LOQ	mez stanovitelnosti
MS	hmotnostní spektrometrie
NAA	neutronová aktivační analýza
R	korelační koeficient
<i>t_{atom}</i>	atomizační teplota
<i>v_{Ar}</i>	průtoková rychlost nosného plynu(argon)zaváděného před generační celu
<i>v_{Ar fritu}</i>	průtoková rychlost nosného plynu (argon) zaváděného přes fritu
<i>v_{el}</i>	průtoková rychlost elektrolytu

β_c	účinnost konverze analytu na těkavou sloučeninu
β_g	účinnost generování těkavé sloučeniny
β_p	účinnost převodu generované těkavé sloučeniny z kapalné do plynné
β_t	účinnost transportu těkavé sloučeniny
κ	atomový absorpční koeficient
φ	intenzita záření prošlého analytem
φ_0	intenzita záření nezeslabeného analytem

1 Úvod

1.1 Cíl diplomové práce

Tato diplomová práce navazuje na dřívější projekty věnované elektrochemickému generování těkavých sloučenin ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií vypracované na Univerzitě Karlově v Praze, Přírodovědecké fakultě, Katedře analytické chemie.

Cílem práce bylo omezit transportní ztráty v plynné fázi prokázané v předchozích pracích při stanovení kadmia technikou elektrochemického generování těkavých sloučenin ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií. V první části práce byly sledovány vlivy jednotlivých experimentálních parametrů elektrochemického generování na analytický signál Cd a byly nalezeny optimální podmínky pro analytické stanovení Cd. Druhá část práce byla zaměřena na omezení transportních ztrát analytu v plynné fázi. Byly navrženy dva nové separátory plynné a kapalně fáze, které tvořily jeden celek s křemenným atomizátorem, s cílem dosáhnout maximální odezvy. Byly zkoumány vybrané parametry (mez detekce, citlivost apod.) stanovení za účelem porovnání použitých dvou typů separátorů fází a vlivu vyhřívání různých částí vedení plynné fáze.

2 Teoretická část

2.1 Metody stopové prvkové analýzy

Na analytické metody jsou kladeny vysoké nároky, je vyžadována především vysoká citlivost (meze detekce a meze stanovitelnosti v řádu jednotek ppb či ppt, tedy $\mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ či $\text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$), vysoká reprodukovatelnost, opakovatelnost a robustnost analytického procesu.

Stopová analýza je samostatným, progresivním a výrazně specifickým odvětvím moderní analytické chemie. Hlavní uplatnění nachází stopová analýza v environmentální, klinické a toxikologické analýze, při sledování biochemických pochodů a testování čistoty speciálních materiálů. Jako stopový obsah složky ve vzorku můžeme označit obsah nižší než 0,01 %.

Mezi metody stopové a ultrastopové prvkové analýzy patří atomová absorpční spektrometrie (AAS), atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), atomová fluorescenční spektrometrie (AFS) [1] a neutronová aktivační analýza (NAA) [2]. Z elektrochemických metod sem patří převážně adsorpční rozpouštěcí voltametrie (ASV) a elektroanalytické metody za nestacionárních podmínek, např. diferenční pulzní voltametrie (DPV) [3].

2.2 Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) patří mezi nejvýznamnější metody anorganické prvkové analýzy. Umožňuje analyzovat přes 60 (převážně kovových) prvků periodické tabulky. Mezi hlavní výhody atomové absorpční spektrometrie patří vysoká citlivost, selektivita, poměrně dobrá odolnost vůči interferenci matrice a cenová dostupnost.

Největší rozmach zaznamenala AAS v 60. – 80. letech 20. století, od této doby však prodělala značný vývoj směřující ke zvýšení citlivosti stanovení.

Principem metody je absorpce záření volnými atomy v plynném stavu, které vznikají v atomizátorech. Elektromagnetické záření (o určité vlnové délce, tedy fotony určité energie) vhodného zdroje je absorbováno volnými atomy stanovovaného prvku

v základním energetickém stavu. Energetická hodnota fotonů je charakteristická pro určitý druh atomů a počet absorbovaných fotonů je mírou množství stanovovaných atomů.

Neabsorbované záření prochází monochromátorem a dopadá na fotonásobič. Vzniklý proudový signál je po zesílení registrován jako absorbance, nejčastěji s digitálním záznamem. Vhodným reservoárem volných atomů jsou plameny, křemenné trubice nebo elektrotermické atomizátory.

K vlastnímu měření se používá atomový absorpční spektrometr, který se skládá z čtyř základních částí: zdroje záření (zdroj spektrálních čar prvku, který je stanovován), absorpčního prostředí s volnými atomy stanovovaného prvku vzorku v plynném stavu, monochromátoru pro výběr vhodné čáry ze spektra a detektoru.

Současné spektrometry ve srovnání s předchozími generacemi spektrometrů dosahují výrazně vyšší citlivosti, nižšího šumu, umožňují účinně separovat vliv matrice, umožňují rovněž multiprvkovou analýzu a např. i analýzu některých nekovových prvků.

Zdroj záření – elektromagnetické záření, které má být atomy sledovaného prvku absorbováno, musí mít vysokou zářivou energii soustředěnou do úzkého spektrálního intervalu, pozadí musí být minimální. Toto nejlépe splňují čárové zdroje realizované spektrálními výbojkami s parami kovů, zejména výbojky s dutou katodou (HCL) nebo vysokofrekvenční bezelektrodové výbojky. HCL jsou nejpoužívanějšími zdroji primárního záření. Dutá katoda je vyrobena přímo z vysoce čistého sledovaného kovu nebo je tímto prvkem alespoň pokryta. Pro korekci nescifické absorpce pozadí je používána deuteriová výbojka.

Absorpční prostředí – je realizováno atomizátorem, což je systém, který je schopen převést stanovované prvky z roztoku vzorku (výjimečně i z pevné fáze) do plynného atomárního stavu. Atomizaci je možné provádět v plameni, elektrotermicky nebo v křemenných atomizátorech. Optický systém – vede paprsek ze zdroje záření skrz absorpční prostředí do disperzního prvku, který izoluje příslušný spektrální interval a po výstupu z disperzního prvku fokusuje záření na detektor. Je tvořen polopropustnými zrcadly, dutými zrcadly a čočkami, rovinnou odraznou mřížkou a štěrbinami vymezujícími jednu jedinou spektrální čáru stanovovaného prvku o dané spektrální šířce. Díky tomu při použití AAS prakticky nedochází k spektrálním interferencím.

Detektor – nejčastěji fotonásobič, střídavě měří intenzitu dopadajícího, atomizátorem prošlého, monochromatického záření a intenzitu pozadím zeslabeného

záření z deuteriové výbojky. Vlastní signál je pak rozdíl intenzit těchto dvou paprsků a platí pro něj Lambertův-Beerův zákon:

$$A = -\log \frac{\phi}{\phi_0} = \kappa \cdot c \cdot l, \quad (1)$$

kde A je absorbance, ϕ_0 je intenzita záření nezeslabeného analytem, ϕ je intenzita záření prošlého analytem, κ je atomový absorpční koeficient, c je koncentrace analytu v absorpčním prostředí a l je délka absorpčního prostředí.

V nejnovějších AAS spektrometrech se používá již kontinuální zdroj elektromagnetického záření (xenonová výbojka v „hot-spot“ režimu s vysokým zářivým tokem), polychromátor a plošný detektor s vysokým rozlišením, což údajně dovoluje provádět tzv. pravou korekci pozadí.

O shodě signálu měřeného vzorku a standardu o stejné koncentraci může rozhodovat vliv interferencí. Rozlišujeme dva druhy: interference spektrální a interference nespektrální. Spektrální interference se vyskytují při absorpci záření jinými částicemi než volnými atomy analytu a jsou ve své podstatě aditivní. Jsou způsobeny nedokonalou izolací absorpčního signálu analytu a interferentu.

Nespektrální interference lze přisoudit vlastnostem vzorku a přítomnosti doprovodných složek, tj. rušících prvků matrice. Tyto rušivé vlivy nejsou aditivní, mohou tedy vyvolat jak kladné tak záporné chyby a náhodně může dojít i k jejich vzájemné eliminaci. Dále se dělí na interference v kondenzované fázi a na interference v plynné fázi. Interference v kondenzované fázi negativně ovlivňují rychlost a účinnost převodu analytu do plynné fáze, interference v plynné fázi jsou způsobeny přítomností interferujících prvků nebo aerosolu [4].

Metody atomové absorpční spektrometrie můžeme rozdělit podle způsobu atomizace do tří základních skupin:

AAS s plamenovou atomizací (F-AAS)

AAS s elektrotermickou atomizací (ET-AAS)

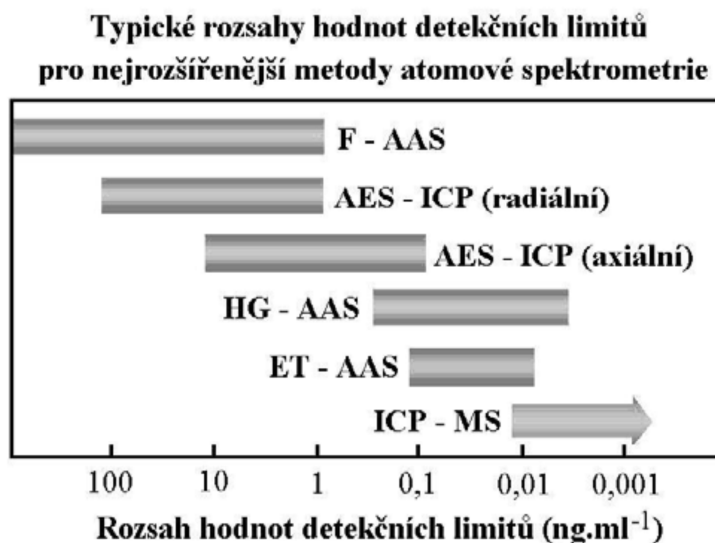
AAS s generováním těkavých sloučenin (HG-AAS).

Plamenová atomizace se vyznačuje vysokou rychlostí analýzy a nízkými pořizovacími a provozními náklady. Její nevýhodou je poměrně vysoký detekční limit, není tedy vhodná pro ultrastopové analýzy.

AAS má velký význam ve spojení s elektrotermickou atomizací, která se vyznačuje vysokou citlivostí. Elektrotermická atomizace je ideální pro ultrastopovou analýzu různých prvků. Nevýhodou je delší doba analýzy, vyšší vliv interferencí a vyšší pořizovací a provozní náklady. Je to jediná technika atomizace v AAS, která umožňuje reprodukovatelně analyzovat i pevné vzorky.

Generování těkavých sloučenin spojuje výhody plamenové a elektrotermické atomizace. Je to metoda citlivá, umožňuje zkoncentrování analytu v absorpčním prostředí. Umožňuje separaci analytu od kapalné matrice vzorku, tj. omezení interferencí. Pomocí této metody je ovšem možné stanovit pouze ty prvky, které lze převést na těkavou sloučeninu [4].

Porovnání spektrometrických metod podle obvykle dosahovaných mezí detekce je uvedeno na Obr. 2.1.



Obr. 2.1: Porovnání mezí detekcí nejběžnějších atomových spektrálních metod [5]

2.3 Generování těkavých sloučenin

Již více než 100 let je známo, že reakcí atomárního vodíku s některými prvky čtvrté, páté a šesté skupiny vznikají kovalentní těkavé hydridy. Nejčastějšími generovanými těkavými sloučeninami jsou kovalentní hydridy arsenu, antimonu, bismutu, selenu, teluru, germania, cínu a olova. Běžně se provádí generování studených par rtuti [10], byly generovány těkavé formy kadmia [11, 12] a některých přechodných a drahých kovů [13]. Mezi další využívané těkavé sloučeniny lze zařadit těkavé cheláty, alkylderiváty, karbonyly, oxidy či halogenidy.

Generování těkavých sloučenin může být spojeno s různými detekčními technikami, s atomovou absorpční spektrometrií, s atomovou emisní spektrometrií či s ICP-MS [6, 8]. Těkavý hydrid lze rovněž generovat na výstupu z chromatografické kolony. Generování těkavých sloučenin lze také použít jako derivatizační techniku v plynové a kapalinové chromatografii [8, 9, 10], kde pak atomový spektrometr slouží jako vysoce selektivní a citlivý detektor [10].

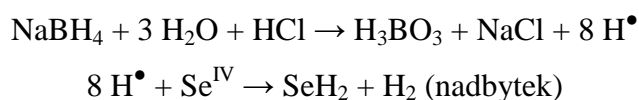
Proces generování těkavých sloučenin zahrnuje převod analytu na těkavou formu, její převedení z kapalně do plynné fáze a transport proudem nosného plynu do detekčního zařízení. Těkavou sloučeninu lze generovat procesem chemické nebo elektrochemické redukce. Techniky generování těkavých sloučenin se dělí na metody přímého přenosu a na kolekční metody. Mezi metody přímého přenosu řadíme kontinuální průtokovou analýzu (CFA), průtokovou injekční analýzu (FIA) a dávkové uspořádání experimentu. Mezi kolekční metody řadíme záchyt v absorpčním médiu, kolekci tlakovou, kolekci vymražováním [6] a tzv. in-situ traping.

2.3.1 Chemické generování těkavých sloučenin

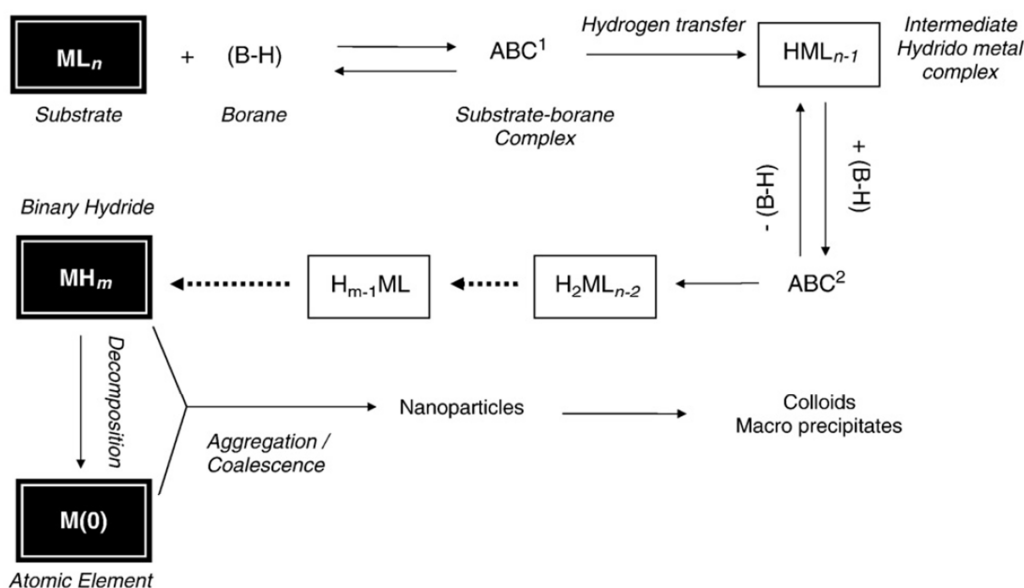
Generování těkavých sloučenin je známo již více jak 100 let (Marshova zkouška, Gutzeitova zkouška) [4, 6]. Generování arsenovodíku v metodě AAS bylo poprvé realizováno z roztoku vzorku okyseleného HCl po přidání Zn [4, 7]. Tento způsob je zatížen řadou nevýhod. Při použití zinku jako redukčního činidla je možné stanovit pouze As, Sb a Se. Značné množství analytu je zachyceno na povrchu Zn nebo vůbec

nezreaguje a účinnost uvolnění hydridu je velmi nízká. Velkým omezením při rutinní praktické analýze je možnost použít dávkové uspořádání.

Tento způsob byl nahrazen redukčním systémem NaBH₄/HCl. Těkavá sloučenina a atomární vodík v nadbytku je produkován reakcí silného redukčního činidla s minerální kyselinou. Výhodami tohoto způsobu generování jsou vyšší výtěžek, kratší reakční čas, menší kontaminace a možnost provádět analýzu v průtokovém režimu. Dlouhou dobu se předpokládalo, že takto tvořené těkavé formy analytů vznikají (jako v předchozím případě) mechanismem „nascentního vodíku“. Jako příklad této teorie mohou být uvedeny dvě rovnice popisující vznik selenovodíku reakcí s NaBH₄:



Novější teorii popisující a zobecňující mechanismus tvorby těkavých forem analytů publikoval italský autor D'Ulivo a kol. [14]. Navržené a mnohými experimenty potvrzené schéma je uvedeno na Obr. 2.2:



Obr. 2.2: Obecné reakční schéma chemického generování hydridů a jiných těkavých forem. \mathbf{M} = prvek tvořící těkavou formu (hydridotvorný prvek) nebo přechodný kov; \mathbf{L} = ligand (substituent); \mathbf{ABC} = komplex substrátu a boranu; $(\mathbf{B-H})$ = boranový komplex obsahující alespoň jednu vazbu B-H [14]

V každém případě je vývin vodíku velmi intenzivní, vznikající hydrid je unášen do atomizátoru. Využívá se inertního plynu pro zvýšení průtokové rychlosti a snížení transportních ztrát. Nevýhodou této techniky je cena redukčního činidla NaBH_4 a jeho nestabilita (za laboratorní teploty a v neutrálním a kyselém prostředí se rozkládá, proto se připravuje v roztoku KOH nebo NaOH), pro přesná stanovení je potřeba připravovat roztok denně čerstvý. Lze jej získat maximálně v 99% čistotě, což sebou přináší možnost kontaminace vzorku a slepého pokusu.

Problémem chemického generování je jeho omezení jen na některé oxidační stavy analyzovaných prvků. Mnohdy je nutné předřadit redukční krok, kterým je analyt převeden z vyššího oxidačního stavu do nižšího. Příkladem může být redukce Se^{VI} na čtyřmocnou formu reakcí s HCl o koncentraci 4 mol.dm^{-3} po dobu 25-30 minut při teplotě $95\text{-}100^\circ\text{C}$ [15].

2.3.2 Elektrochemické generování těkavých sloučenin

Elektrochemické generování překonává většinu výše uvedených komplikací – pro redukcí analytu na hydrid je použit elektrický proud v prostředí velmi čistých minerálních kyselin namísto chemického redukčního činidla. Tím odpadá možnost kontaminace roztoku analytu z redukčního činidla, což vede k možnosti dosáhnout nižších mezí detekce a stanovitelnosti [6]. Další výhodou je úspora relativně drahého redukčního činidla, které je potřeba k chemickému generování. Proto je elektrochemické generování těkavých forem analyzovaných prvků vhodnou alternativou ke generování chemickému.

Elektrochemické generování těkavých sloučenin se provádí v dávkovém uspořádání, v režimu průtokové injekční nebo kontinuální průtokové analýzy.

Elektrochemicky lze generovat se srovnatelnou účinností těkavou formu z různých oxidačních stavů analyzovaného prvku. Tato technika může být také použita jako derivatizační krok při spojení separační techniky s detekcí některou prvkově selektivní spektroskopickou metodou při speciální analýze.

2.3.2.1 Reakční mechanismus elektrochemického generování

Představa o podstatě mechanismu elektrochemického generování vychází ze tří podobě jdoucích procesů, které probíhají na povrchu generační elektrody, která je ponořena do roztoku obsahujícího stanovovaný analyt [16].

V prvním kroku dochází k depozici analytu na povrch katody a k jeho redukcii, druhým krokem je reakce mezi redukováným analytem a vodíkem generovaným na povrchu katody za vzniku příslušného hydridu, třetím krokem je desorpce vzniklého těkavého produktu z povrchu elektrody. Ten je proudem současně vznikajícího vodíku a nosného plynu veden do separátoru fází, kde dochází k oddělení plynného produktu od kapalně matrice. Plynná fáze je transportována do atomizátoru, jehož trubicí prochází měřicí paprsek atomového absorpčního spektrometru.

První krok reakce probíhá v kyselém prostředí a jde o reakci přenosu náboje. Účinnost tohoto kroku závisí na velikosti aktivního povrchu elektrody a na velikosti dosaženého negativního potenciálu na katodě. Negativnějšího potenciálu je možné dosáhnout na elektrodách s největším přepětím vodíku. U elektrodových materiálů roste přepětí vodíku za podmínek elektrochemického generování hydridů v řadě: Pt < Au < Ag < skelný uhlík < Cd < slitina Hg-Ag < Pb < slitina Pb-Sn.

Pro druhý krok existují dva různé mechanismy reakce mezi redukováným analytem a vodíkem: mechanismus elektrokatalytický a mechanismus elektrochemický. Mechanismy se rozlišují podle velikosti přepětí vodíku na dané elektrodě. Jde-li o katody s nízkým přepětím vodíku (Pt, Pd, Au, Ag), probíhá reakce mechanismem elektrokatalytickým. U elektrod, na jejichž povrchu je velké přepětí vodíku (Cd, Hg, Pb), probíhá reakce mechanismem elektrochemickým.

Elektrokatalytický mechanismus předpokládá reakci deponovaných vodíkových atomů s nasorbovanými redukovánými atomy hydridotvorného prvku. Elektrochemický mechanismus předpokládá deprotonizaci H_3O^+ iontů na povrchu katody s velkým přepětím vodíku. Tvorba hydridů probíhá redukcí hydridotvorného prvku deponovaného na povrchu elektrody a následnou reakcí s H_3O^+ ionty z katolytu přes řadu meziproductů.

U elektrod se střední hodnotou přepětí vodíku probíhají pravděpodobně oba mechanismy současně.

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

2.3.2.2 Účinnost elektrochemického generování těkavých sloučenin

Celková účinnost β_g elektrochemického generování těkavé sloučeniny zahrnuje všechny tři kroky procesu, tj. redukci analytu v kapalně fázi na hydrid (účinnost konverze β_c), jeho převedení do plynné fáze (účinnost fázového přechodu β_p) a transport hydridu do atomizátoru (účinnost transportu β_t). Matematicky lze vztah těchto účinností vyjádřit vzorcem [6]:

$$\beta_g = \beta_c \cdot \beta_p \cdot \beta_t \quad (2)$$

Účinnost elektrochemického generování těkavé sloučeniny daného analytu je obecně závislá na použité koncentraci průtokového generátoru a nastavených pracovních podmínkách. Významný vliv na dosaženou účinnost generování těkavých sloučenin mají koncentrace kyseliny v elektrolytech, průtoková rychlost vzorku a nosného plynu a velikost generačního elektrického proudu.

Zvýšit účinnost generování těkavých forem kadmia, zlata, stříbra, ... je možné například snížením transportních ztrát modifikací separátoru fází a povrchu přírodních hadiček, například povrchově aktivní látka může usnadnit uvolňování těkavé formy z kapalně do plynné fáze v separátoru fází.

2.3.3 Experimentální uspořádání při elektrochemickém generování těkavých sloučenin

Aparatura pro elektrochemické generování těkavých sloučenin je tvořena generátorem těkavých sloučenin, průtokovým systémem, stabilizovaným zdrojem elektrického proudu, separátorem plynné a kapalné fáze, zásobníkem s nosným plynem, spojovacím materiálem.

V případě dávkového uspořádání experimentu je možné provádět vyčerpávající elektrolyzu a registrovat a integrovat signál měnící se v čase. Ještě vyšší citlivosti stanovení je možné dosáhnout s kolekcí tlakem nebo vymrazováním, kdy je zóna analytu přicházející do detektoru soustředěna do kratšího časového úseku.

Častější je využití průtokového uspořádání elektrochemického generování těkavých sloučenin, které lze využít jak v kontinuálním módu, tak v módu průtokové injekční analýzy. V kontinuálním módu průtokového uspořádání lze rovněž využít prekoncentrace tlakem nebo vymrazováním. Pro větší četnost prací v odborné literatuře bude v následujících kapitolách popisováno zejména průtokové uspořádání experimentů.

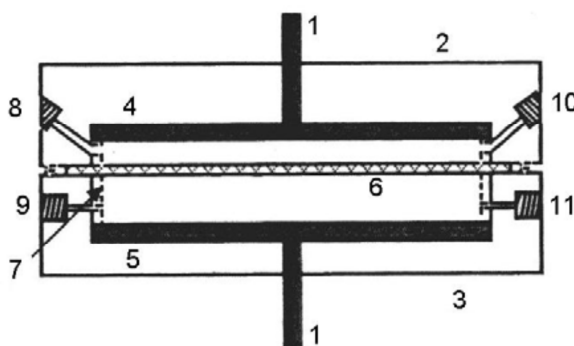
2.3.3.1 Průtokový systém

Průtokový systém zajišťuje reprodukovatelný transport tekutin do a z generátoru těkavých sloučenin. Jedná se o roztoky elektrolytů protékajících katodovým prostorem (katolyt) a anodovým prostorem (anolyt) generátoru těkavých sloučenin, meziprodukty a produkty elektrodoových a jiných reakcí, a nosný plyn. Průtokový systém se nejčastěji realizuje multikanálovou peristaltickou pumpou s příslušnými čerpacími a transportními hadičkami, ventily a průtokoměry a spojovacím vedením. Vzorek může být buď injektován do proudu katolytu dávkovacím ventilem s dávkovací smyčkou příslušného objemu, nebo solenoidovým ventilem z dalšího kanálu (doba sepnutí ventilu při dané průtokové rychlosti určuje nadávkovaný objem) nebo je kontinuálně přiváděn dalším kanálem s katolytem nebo místo katolytu. Roztok anolytu může být čerpán buď kontinuálně nebo může být recirkulován [17, 18, 19].

2.3.3.2 Elektrochemický generátor těkavých sloučenin – průtoková cela

Cela bývá složena ze dvou částí, označovaných jako katodový a anodový prostor, podle jimi protékajících roztoků. Tyto dvě části jsou od sebe odděleny iontově výměnou membránou (Nafion 117, Nafion 112, Nafion 417,..) [17, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25]. Membrána zabraňuje smísení vznikajících produktů. Nejčastěji se používá typ tenkovrstvé průtokové cely zkonstruované Linem a Brockmannem [26]; dnes je možné se setkat s různými jejími modifikacemi. Katodový a anodový prostor bývá vymezen různými materiály (plexisklo, teflon, polypropylen), prostory mohou být různých rozměrů a tvarů. Součástí cely jsou přívodní a odvodní kanálky s příslušnými konektory. Obě desky s příslušnými prostory, oddělené iontově výměnou membránou, jsou spojeny pomocí šroubů.

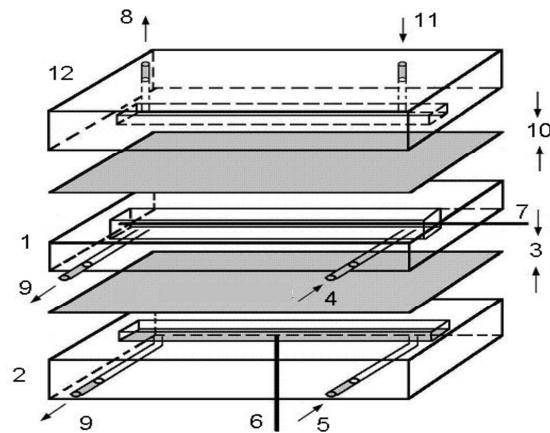
Původní konstrukce tenkovrstvé průtokové cely podle Brockmana je zobrazena na Obr. 2.3



Obr. 2.3: Tenkovrstvá průtoková elektrolytická cela podle Brockmanna [26]

1 – kontakt, 2 – deska s katodovým prostorem, 3 – deska s anodovým prostorem,
4 – katoda, 5 – anoda, 6 –nafionová membrána, 7 – těsnění, 8 – přívod katolytu,
9 – přívod anolytu, 10 – odvod katolytu, 11 – odvod anolytu

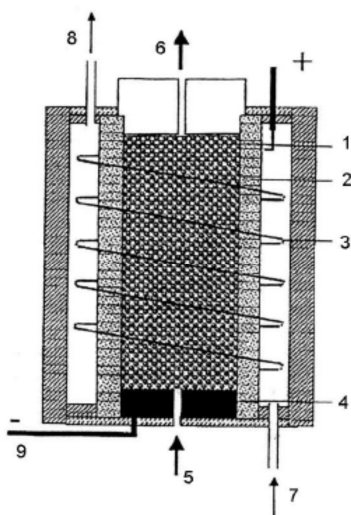
Dalším typem cely je kompaktní cely s integrovaným membránovým separátorem fází [28], která je uvedena na Obr. 2.4



Obr. 2.4: Tenkovrstvá průtoková cely s integrovaným membránovým separátorem fází [28]

1 – deska s katodovým prostorem, 2 – deska s anodovým prostorem, 3 – nafionová membrána, 4 – přívod katolytu, 5 – přívod anolytu, 6 – platinová anoda s měděným kontaktem, 7 – katoda z olověného drátku, 8 – odvod do atomizátoru, 9 – odvod do odpadu, 10 – teflonová membrána, 11 - přívod nosného plynu, 12 – separátor fází

Jiným typem konstrukce průtokové cely, zobrazeným na Obr. 2.5, může být generátor v tubulárním uspořádání [29]. Katoda z porézního skelného uhlíku vyplňuje keramickou porézní trubicí oddělující katodový a anodový prostor. Anoda ve formě platinového drátku je navinuta kolem trubice a celek je upevněn v teflonové trubicí. Katolyt proudí skrz porézní katodu a anolyt pak prostorem mezi keramickou a teflonovou trubicí.



Obr. 2.5: Příčný řez průtokovým tubulárním generátorem [29]

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

2.3.3.3 Generační elektrody

V elektrolytických průtokových celách se používají elektrody z různých materiálů a nejrůznějších tvarů a rozměrů. U tenkovrstvých cel se podle konstrukce katodového prostoru používají katody ve formě folií, desek, drátů či granulí. Při použití katody ve tvaru desky může katolyt protékat pouze drážkou vyfrézovanou přímo do bloku materiálu.

Nejdůležitější při konstrukci elektrochemické generační cely je správná volba materiálu elektrod. Ideální katodový materiál by měl poskytovat vysokou účinnost generování těkavé sloučeniny, měl by mít velký povrch, být inertní, neměl by se účastnit chemických nebo elektrochemických reakcí probíhajících na jeho povrchu. Volba anody je jednoduchá, používá se platina díky své inertnosti v silném oxidačním prostředí vznikajícího kyslíku či chloru při elektrolýze anolytu. Jako katodový materiál se nejčastěji používá platina, dále pak olovo a skelný uhlík [27]. Výběr správného katodového materiálu závisí na daném analytickém problému, žádný z materiálů není

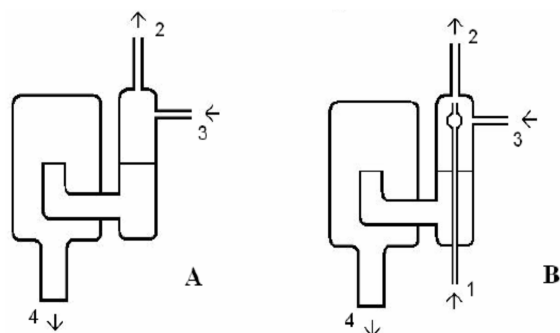
univerzální. Olovo poskytuje nejvyšší účinnost generování hydridů v různých maticích, ale generování je zatíženo interferencemi v kapalně fázi v přítomnosti vyšších koncentrací různých doprovodných prvků v matici. Uhlík poskytuje nižší účinnost generování než olovo. Platina poskytuje nejmenší účinnost generování hydridů, ale také nejmenší interferenční efekty různých prvků v matici vzorku.

2.3.3.4 Zdroj konstantního proudu

Jako zdroj konstantního proudu a napětí lze použít jakýkoliv stabilizovaný laboratorní zdroj s potřebným výstupním příkonem.

2.3.3.5 Separátor fází

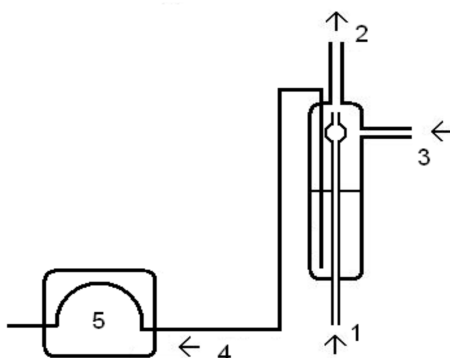
K oddělení plynné fáze, tj. těkavé sloučeniny a nadbytku vodíku, od kapalně fáze slouží separátor fází. Používané separátory fází mohou být rozděleny do tří základních skupin - na separátory hydrostatické, separátory s nuceným odtahem a separátory membránové. Nejčastěji využívané jsou separátory hydrostatické [30], dva takové jsou uvedeny jako příklad na Obr. 2.6. Fungují na principu sifonu a je vhodný pro kontinuální generování. Nevýhodami jsou nemožnost pracovat s vyšším přetlakem a poměrně velký vnitřní objem.



Obr. 2.6: Hydrostatický separátor fází obyčejný (A), s možností zavedení inertního plynu (B) [40]

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

Další typ separátoru je hydrostatický separátor s nuceným odtahem (Obr. 2.7). Odstraňuje nedostatky hydrostatického separátoru, vyžaduje však zapojení dalšího čerpadla na odsávání odpadního roztoku. Odtahová rychlost musí být v rovnováze s rychlostí přítoku směsi, aby nedošlo k odčerpávání plynných produktů do odpadu nebo vniknutí kaplné fáze do atomizátoru.

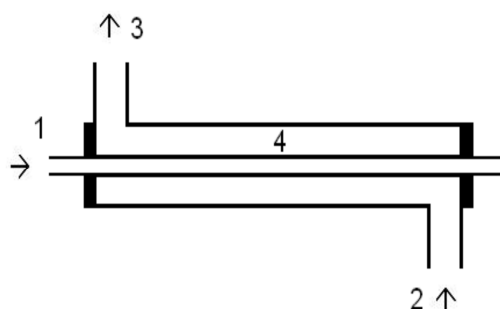


Obr. 2.7 Separátor fází s nuceným odtahem [40]

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

Třetím typem separátoru je membránový separátor (Obr. 2.8). Je založen na difúzi plynů skrz porézní membránu, která bývá zhotovena z teflonu nebo ze silikonu.

Výhodou těchto separátorů je odstranění jemného aerosolu, který se s předchozími typy separátorů může dostávat až do atomizátoru.



Obr. 2.8 Membránový separátor fází [41]

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

Posledním typem separátoru je sprejový separátor, je využíván při plamenové atomizaci.

2.3.3.6 Nosný plyn

Jako nosný plyn se (jak u chemického, tak i u elektrochemického genrování) používá nejčastěji argon nebo dusík. Nosný plyn se může zavádět buď před vstup katolytu do katodového prostoru nebo za výstup z katodového prostoru, poslední možností je zavedení do separátoru fází nebo až do atomizátoru. Úkolem nosného plynu zavedeného před vstup elektrolytické generační cely je urychlení desorpce vznikajícího těkavého produktu z povrchu elektrody. V ostatních případech slouží inertní nosný plyn k usnadnění převodu těkavé formy analytu produktů z kapalné do plynné fáze a k urychlení přenosu vzniklého hydridu do atomizátoru.

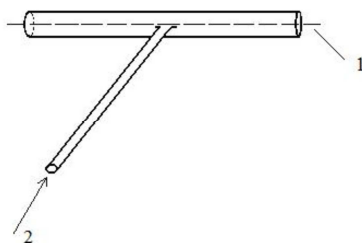
2.3.3.7 Spojovací materiál

Nejčastěji se používá teflon. Veškeré spojovací vedení by mělo být co nejkratší z důvodu minimalizování transportních ztrát, které vznikají soprcí na povrchu neinertního materiálu.

2.3.3.8 Atomizátor

Atomizaci těkavých sloučenin je možné provádět v plameni, elektrotermicky nebo v křemenných atomizátorech. Hydridový atomizátor je zařízení, které převádí těkavou sloučeninu (hydrid) do formy volných atomů. Nejčastěji používané jsou křemenné atomizátory (Obr. 2.9), grafitové elektrotermické atomizátory a kovové (wolframové) elektrotermické atomizátory [31, 32, 33].

Křemenný atomizátor je obvykle realizován trubicí ve tvaru T, jejíž atomizační rameno je umístěno v optické ose spektrometru. Atomizace hydridů v křemenných atomizátorech probíhá pravděpodobně radikálovým mechanismem.



Obr. 2.9: Křemenný, externě vyhřívaný atomizátor těkavých sloučenin [31]

1 – optická osa, 2 – vstup plynné fáze

2.4 Význam stanovení kadmia

Kadmium bylo objeveno v roce 1871 v Německu. Jedná o mimořádně kumulativní jed. Má velmi vysoký akumulací koeficient, detoxikace je proto pomalá a hrozí nebezpečí chronických otrav. Nachází se v organismu každého z nás - průměrný člověk má v sobě asi 50 mg kadmia. O tom, zda se bude kadmium spolupodílet na chronických zdravotních obtížích nebo ne, rozhoduje pouze míra jeho koncentrace v těle. Denní příspěvek kadmia z různých zdrojů představuje více než jeden mikrogram. U kuřáků nebo pasivních kuřáků jsou tyto údaje i více jak dvojnásobné.

Jedovatost kadmia spočívá především v inhibici sulfohydriových enzymů a v jeho konkurenci s vápníkem, železem, zinkem a mědí. Kadmium zasahuje do metabolismu cukrů, tlumí sekreci inzulínu a vede ke zvýšení hladiny cukrů v krvi a k vylučování glukózy močí. Dochází k poškození ledvinových kanálků, což následně znemožňuje vstřebávání vápníku a fosfátů. Nedostatek těchto minerálů má za následek měknutí kostí, doprovázené silnými bolestmi. Právě měknutí kostí je jedním z hlavních průvodních jevů otrav kadmíem. Často postižené bolí páteř a dlouhé kosti, především v nohou.

Nejvážnějším účinkem kadmia je ohrožení reprodukčních orgánů člověka. Kadmium ohrožuje funkčnost a kvalitu spermií, poškozuje zárodečný epitel varlat. Je také prokazatelně karcinogenní a jeho vysoký obsah v organismu zvyšuje riziko vzniku rakovinného bujení. Negativně působí i na nervovou soustavu.

Přijaté kadmium se z organismu vylučuje jen velmi pozvolna a obtížně, jeho většina se přitom koncentruje především v ledvinách a v menší míře i v játrech. Po vstřebání do krevního oběhu se kadmium naváže na albumin (protein geneticky kódovaný). Ten je takto vázaný dopraven do jater, kde stimuluje syntézu proteinu metallothioneinu (tento protein je opět geneticky kódovaný). Komplex kadmium – metalothionein je přepraven do ledvin a filtrován v glomerulech, ale je reabsorbován v jiné části ledvin. Kadmium-metalothionein komplex je pak degradován zažívacími enzymy (kódovanými geneticky), které oddělují z komplexu kadmium a to je pak vylučováno močí. Jedná se o složitý proces, na který není lidský organismus ideálně vybaven. Pokud se v ledvinách vyskytne větší množství kadmia, než je vylučovací systém ledvin schopen zpracovat, může se objevit problém a ledviny jsou chronicky

poškozeny. Bylo prokázáno, že kadmium může v ledvinách setrvat až desítky let. Právě ty jsou při chronické otravě kadmii nejvíce ohroženy.

Při jednorázové vysoké dávce kadmia se dostávají bolesti břicha, průjem a zvracení.

Významným zdrojem je spalování fosilních paliv a komunálního odpadu. Zdrojem emisí kadmia do vod jsou odpadní vody z galvanického pokovování a z výroby Ni-Cd baterií. Do půdy se dostává hlavně atmosférickou depozicí městských průmyslových aerosolů, hnojením fosfátovými hnojivy kontaminovanými kadmii. Nejvýznamnějším přírodním zdrojem kadmia jsou výbuchy podmořských sopek [34, 35].

Nemoc itai-itai, v překladu „bolí-bolí“, je případ hromadné intoxikace kadmii v prefektuře Toyama v Japonsku. Otrava se projevovala především selháním ledvin a měknutím kostí a byla provázena velkými bolestmi, díky nimž vznikl název pro nemoc. Kadmium se dostávalo z těžebních závodů do řek, jejichž vodou byla zavlažována rýžová pole [36].

Je třeba vyvinout účinnou, citlivou, rychlou a přesnou metodu stanovení tohoto prvku v biologických a ekologických materiálech. Vybírat lze z mnoha klasických a moderních analytických metod. Generování hydridů a detekce atomovou absorpční spektrometrií je velmi populární, jelikož dosahuje velmi nízkých detekčních limitů a může být provedena separace analytu z matrice. Nevýhodou této metody je omezení na prvky tvořící těkavé formy (např. As, Bi, Ge, Hg, In, Pb, Sb, Se, Sn, Te) a ještě méně jich lze pohodlně převést na těkavé hydridy při pokojové teplotě. Vývoj nových generačních systémů pro stanovení dalších prvků se stal důležitou oblastí výzkumu v atomové spektrometrii.

2.5 Statistické zpracování výsledků

2.5.1 Měření

Při měření vyjadřujeme kvantitativně, tj. číselnou formou a v určitých jednotkách, úroveň jisté kardinální veličiny, která charakterizuje vlastnost daného systému. Hodnota

naměřené veličiny může sama o sobě vyjadřovat požadovanou informaci. Častěji nastává případ, kdy se tato veličina musí převést definovaným způsobem na požadovanou informaci. Hodnota požadované veličiny se obvykle vypočítává ze souboru výsledků různých měření [37].

Důležitou vlastností měřicího zařízení je citlivost, která je definována jako změna odezvy výstupu se změnou měřené veličiny, jak ukazuje následující vztah:

$$S = \frac{dy}{dx} \quad (3)$$

kde y značí odezvu a x měřenou veličinu.

2.5.2 Šum

Během měření se můžeme setkat s několika typy šumů. Tzv. bílý šum je označován jako druh šumu, jehož součet negativních a pozitivních výchylek v dostatečně dlouhé době je roven nule. Tzv. náhodný šum je takový šum, jehož suma je nenulová. Při dalším typu šumu vykazuje jeho suma časovou závislost v následných intervalech pozorování. Tento typ se označuje jako drift [38].

2.5.3 Kalibrace

Kalibrace je závislost mezi měřenou veličinou a požadovanou informací. Nejčastěji se využívá při instrumentální analýze, kdy se z intenzity signálu y zjistí odpovídající obsah stanovované složky (analytu) x_A . Kalibrace se provádí pomocí standardů se známým obsahem analytu nebo pomocí referenčních materiálů se známým celkovým složením.

Kalibrační závislost lze vyjádřit příslušnou regresní závislostí. Pokud je tvar této závislosti znám, nebo je z teorie předpokládán, jde pouze o hledání parametrů této závislosti. Pokud tento tvar znám není, hledá se vhodný model pro jeho vyjádření. V

této práci je nejčastěji používána lineární závislost dvou proměnných. Jedná se o jednoduchou lineární regresi popsanou vztahem:

$$y_i = \alpha + \beta x_i + \varepsilon_i \quad (4)$$

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

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

$$\beta = b = \frac{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right) \left(\sum_{i=1}^n y_i \right) - n \sum_{i=1}^n x_i y_i}{\left(\sum_{i=1}^n x_i \right)^2 - n \sum_{i=1}^n x_i^2} \quad (5)$$

$$\alpha \approx a = \frac{1}{n} \left(\sum_{i=1}^n y_i - b \sum_{i=1}^n x_i \right) \quad (6)$$

Horní mez lineárního dynamického rozsahu bývá dána vlastnostmi měřicího systému, dolní mez pak mezi stanovitelnosti.

2.5.4 Statistické odhady [37, 39]

Ze souboru výsledků získaných opakovaným měřením jednoho vzorku lze odhadnout střední hodnotu pomocí aritmetického průměru \bar{x} :

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i \quad (7)$$

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

Aritmetický průměr je nestranný, velmi vydatný ukazatel odhadu očekávané hodnoty, který téměř úplně odstraní vliv náhodných chyb. Není však, zejména pro menší n , příliš robustní. Pro malý počet n ($n < 7$) je robustnějším odhadem medián x . Medián je střední hodnota z výběru seřazeného podle velikosti. Pro sudé n se medián počítá jako aritmetický průměr dvou prostředních hodnot. Charakteristikou náhodné chyby (přesnosti výsledků) měření je tzv. směrodatná odchylka s :

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \quad (8)$$

Druhou možností odhadu přesnosti výsledků je rozpětí R , které je méně vydatné a málo robustní:

$$R = x_{\max} - x_{\min} \quad (9)$$

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

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

$$s_r = k_n \cdot R \quad (10)$$

kde k_n je tabelovaný koeficient pro dané n .

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

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} \quad (11)$$

Pro vyjádření hodnoty relativní směrodatné odchylky v procentech pak platí:

$$s_r(\%) = 100 \frac{s}{\bar{x}} \quad (12)$$

2.5.5 Mez detekce a mez stanovitelnosti

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

Mez detekce je nejmenší koncentrace analytu ve vzorku, kterou můžeme danou analytickou metodou detekovat. Podle definice IUPAC je mez detekce koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný trojnásobku směrodatné odchylky ($3s$) signálu nulového vzorku.

Mez stanovitelnosti je nejmenší koncentrace analytu ve vzorku, kterou můžeme danou analytickou metodou stanovit s ještě přijatelnou přesností. Podle definice IUPAC je mez stanovitelnosti koncentrace analytu, které odpovídá signál rovný desetinásobku směrodatné odchylky ($10s$) signálu nulového vzorku.

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

2.5.6 Opakovatelnost

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

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

(13)

2.5.7 Použité počítačové programy

Pro zpracování naměřených výsledků byl používán následující software: Microsoft Word 2010, Microsoft Excel 2010 (Microsoft Corporation, USA); Microcal Origin 6.0 Profesional (Microcal Software Inc., USA).

3 Experimentální část

3.1 Použité chemikálie

Používaný roztok Cd^{II} v příslušné koncentraci HCl byl připravován ze základního standardního roztoku Cd^{II} ($1,000 \pm 0,002 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$) v 2,0% HNO_3 (Analytika, ČR).

Pro přípravu roztoků katolytu a anolytu byly používány kyseliny HCl Suprapure (Merck, Darmstadt) a H_2SO_4 research grade (Merck, Německo).

Pro přípravu všech roztoků byla používána deionizovaná voda připravená zařízením Milli QPLUS firmy Millipore (U.S.A.).

Používaným nosným plynem byl argon čistoty 99,998% (Linde Technoplyn, ČR).

K čištění platinové katody byla používána zředěná kyselina dusičná (Merck, Německo).

3.2 Používané přístroje a příslušenství

V experimentální práci byl používán atomový absorpční spektrometr Unicam Solaar 939 (Unicam, U.K.).

Zdrojem primárního záření pro stanovení kadmia byla výbojka s dutou katodou (Cathodeon, U.K.). Pracovní vlnová délka byla 228,8 nm, šířka spektrálního intervalu byla nastavena na 0,5 nm. Výbojka byla napájena proudem 6 mA. Ke korekci nespecifické absorpce pozadí sloužila deuteriová výbojka.

Pro atomizaci byl používán externě vyhříváný křemenný atomizátor (Obr. 2.9) spojený se dvěma typy křemenných separátorů fází. Délka atomizačního ramene byla 160 mm a vnitřní průměr trubice 11 mm. Do středu atomizačního ramene je nataveno přívodní rameno délky 70 mm a vnitřního průměru 4 mm.

Atomizátor byl vyhříván elektrickou vyhřívací jednotkou EHA 10 (RMI, ČR).

Elektrolytická cela byla vyrobena z plexiskla. Katodový prostor byl od anodového oddělen membránou z Nafionu® 117 (Aldrich, U.S.A.). Podrobnější informace o elektrochemickém generátoru těkavé formy Cd jsou uvedeny samostatně v kapitole 3.3.

Jako zdroj stejnosměrného proudu byl používán laboratorní lineární zdroj LPS 303 firmy American Reliance, Taiwan (maximální nastavitelný proud 3,0 A, maximální napětí 30,0 V).

K čerpání elektrolytů a vzorku sloužila programovatelná osmikanálová peristaltická pumpa MasterFlex® L/S (Cole-Parmer, U.S.A.). K odčerpávání roztoku ze separátoru fází s nuceným odtahem byla použita čtyřkanálová peristaltická pumpa – Stavebnicové čerpadlo SC4 (ČSAV, Praha).

Roztoky elektrolytů a dalších chemikálií byly čerpány hadičkami „Tygon“ různých vnitřních průměrů.

K oddělení kapalné a plynné fáze byly používány dva druhy separátorů fází s nuceným odtahem. První separátor fází (Obr. 3.1) byl nataven přímo na přívodní trubici křemenného atomizátoru. V druhém případě byl separátor fází vyroben ze skla, aby do jeho spodní části bylo možné zatavit fritu, skrz níž byl zrealizován přívod Ar. Nehybné a těsnící spojení s atomizátorem pak bylo umožněno zábrusem (viz Obr. 3.2).

Vyhřívání přívodní trubice k atomizátoru bylo realizováno odporovým drátem Kanthal, $R = 4,2 \text{ ohm/m}$, průměr = 0,65 mm (ELCHEMCo s.r.o., ČR).



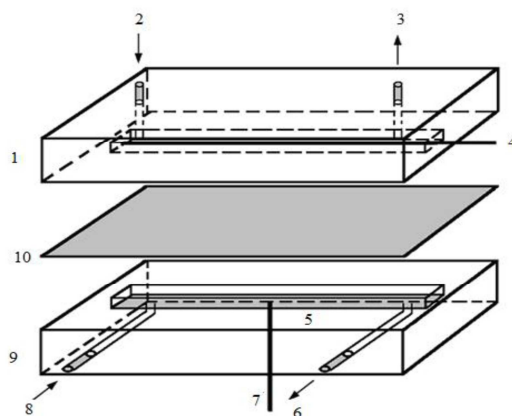
Obr. 3.1 Křemenný atomizátor se separátorem fází s nuceným odtahem



Obr. 3.2 Křemenný atomizátor se separátorem fází s nuceným odtahem a s fritou

3.3 Elektrolytická cela

Jako generátor těkavé formy kadmia byla použita tenkovrstvá elektrolytická cela (Obr. 3.3). Cela je tvořena anodovým a katodovým prostorem. Jedná se o dva stejně velké bloky plexiskla, ve kterých jsou vyfrézovány žlábkové dutiny o vnitřních objemech 900 μl . Jsou navzájem odděleny iontově výměnnou membránou z Nafionu® 117 a jsou vzájemně pevně spojeny pomocí šesti šroubů. Jako katodový materiál byl použit olověný drátek (průměr 1 mm, povrch 345 mm^2 , 99,99%, GoodFellow, Velká Británie). Toto uspořádání zajistilo velký povrch elektrody v daném objemu katodového prostoru. Jako anodový materiál byl použit platinový plíšek (99,99%, povrch 300 mm^2 , Safina, ČR).



Obr 3.3: Elektrochemický průtokový tenkovrstvý generátor tekavé formy kadmia

1 – katodový prostor, 2 – přívod katolytu, 3 – odtok k separátoru fází, 4 – olověná katoda, 5 – paltinová anoda, 6 – odtok do odpadu, 7 – měděný kontakt, 8 – přívod anolytu, 9 – anodový prostor, 10 – iontově výměnná membrána (Nafion® 117)

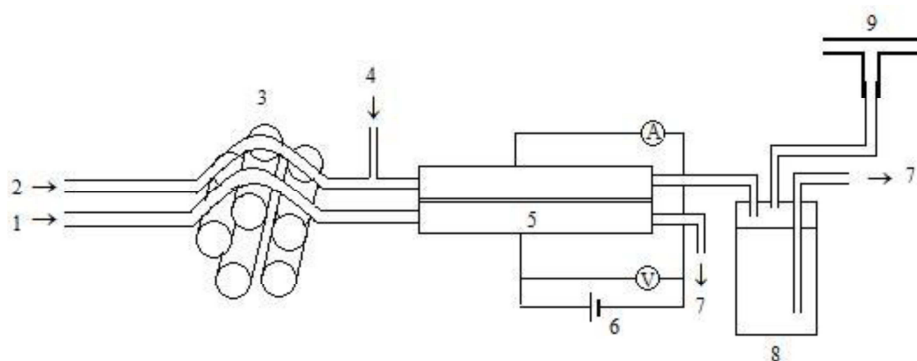
3.4 Aparatury použité k měření

Při měření byly používány dvě aparatury. Schéma zapojení první aparatury pro elektrochemické generování tekavé formy kadmia je zobrazeno na Obr. 3.4. Katolyt (roztok HCl) i anolyt (roztok H₂SO₄) jsou stejnou rychlostí přiváděny do elektrolytické průtokové cely pomocí peristaltického čerpadla. Přívod nosného plynu (argon) je zapojen do proudu katolytu před průtokovou celou. V generační cele dochází působením elektrického proudu ke vzniku tekavé formy kadmia a vodíku. Reakční směs je dále odváděna do separátoru fází s nuceným odtahem (Obr. 3.1), kde dochází k oddělení plynné fáze od kapalné. Plynná fáze je proudem nosného plynu vedena do křemenného atomizátoru (vyhříváného na 950 °C), kde dochází k atomizaci kadmia. Kapalná fáze je ze separátoru odčerpávána do odpadu.

Druhá v pořadí byla používána aparatura (Obr. 3.5) se separátorem fází s nuceným odtahem a s fritou (Obr. 3.2). Oproti předchozímu zapojení byl ještě navíc do separátoru fází zaváděn nosný plyn skrz fritu.

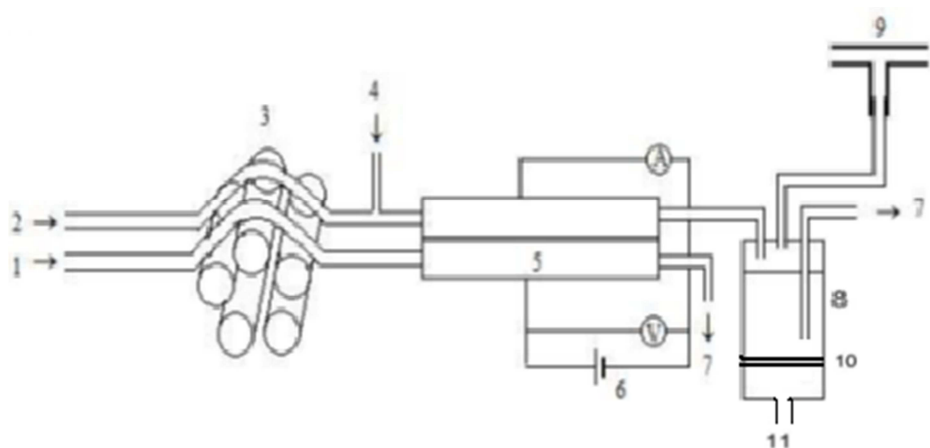
Dalším krokem v omezování transportních ztrát vygenerované těkavé formy Cd v plynné fázi byla realizace vyhřívání veškerého transportního vedení mezi separátorem fází a atomizátorem. Nejprve byl použit odporový drát vodivě izolovaný keramickou tkaninou, kterým byla vyhřívána přívodní trubice k atomizátoru i separátor fází zároveň.

Druhý způsob vyhřívání byl realizován odporovým drátem, kdy byla vyhřívána jen přívodní trubice k atomizátoru. Tato uspořádání byla odzkoušena s oběma separátory fází.



Obr. 3.4: Schéma základní aparatury použité pro elektrochemické generování těkavé formy kadmia

1 – přívod anolytu (H_2SO_4), 2 – přívod katolytu (HCl /vzorku), 3 – peristaltické čerpadlo, 4 – přívod nosného plynu (Ar), 5 – elektrolytická průtoková cela, 6 – zdroj konstantního elektrického proudu, 7 – odpad, 8 – separátor fází s nuceným odtahem, 9 – externě vyhříváný křemenný atomizátor



Obr. 3.5: Schéma aparatury pro elektrochemické generování při použití separátoru fází s fritou

1 – přívod anolytu (H_2SO_4), 2 – přívod katolytu (HCl /vzorku), 3 – peristaltické čerpadlo, 4 – přívod nosného plynu (Ar), 5 – elektrolytická průtoková cela, 6 – zdroj konstantního elektrického proudu, 7 – odpad, 8 – separátor fází s nuceným odtahem, 9 – externě vyhřívaný křemenný atomizátor, 10 – frit, 11 – přívod nosného plynu (Ar)

4 Výsledky měření a diskuze

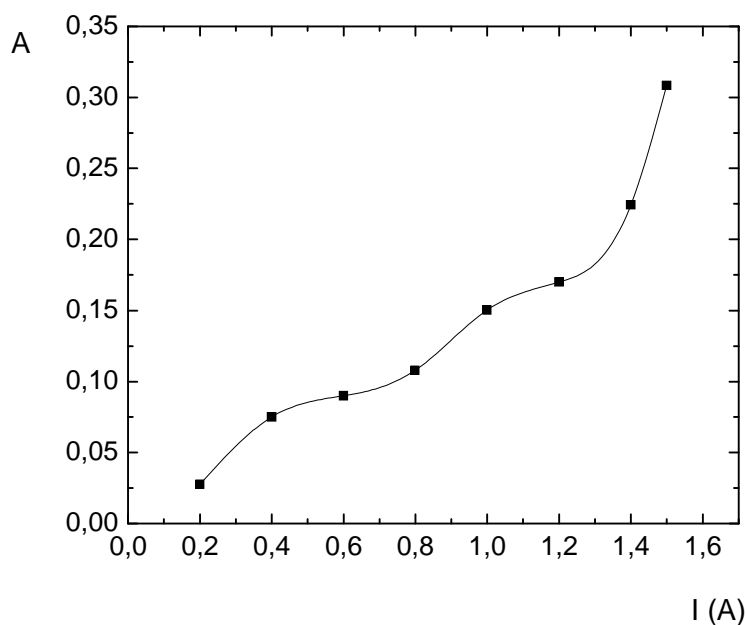
Všechny experimenty popsané v této práci byly provedeny v kontinuálním uspořádání s on-line atomizací. Byl vyhodnocován analytický signál vyjádřený jako rozdíl absorbance ustáleného stavu a absorbance základní linie.

V první části práce byly zjišťovány optimální podmínky pro techniku EcHG-AAS s použitím základní aparatury (viz Obr. 3.4) bez vyhřívání, druhá část práce byla zaměřena na porovnání obou typů separátorů fází a zhodnocení vlivu vyhřívání různých částí vedení plynné fáze.

4.1 Práce se základní aparaturou

4.1.1 Vliv velikosti vkládaného generačního proudu

Velikost vloženého proudu má (spolu s průtokem nosného plynu) nejvýznamnější vliv na velikost získaného signálu. Závislost absorbance Cd na velikosti vkládaného elektrického proudu je znázorněna na Obr. 4.1. S rostoucí hodnotou generačního proudu se zvyšuje hodnota absorbance. Signál Cd byl měřen jen do hodnoty elektrického proudu 1,5 A. Při použití vyšších proudů docházelo k silnému zahřívání elektrolytů a tím zkracováním životnosti generační cely. Jako optimální hodnota pro další experimenty byla zvolena hodnota 1,5 A.



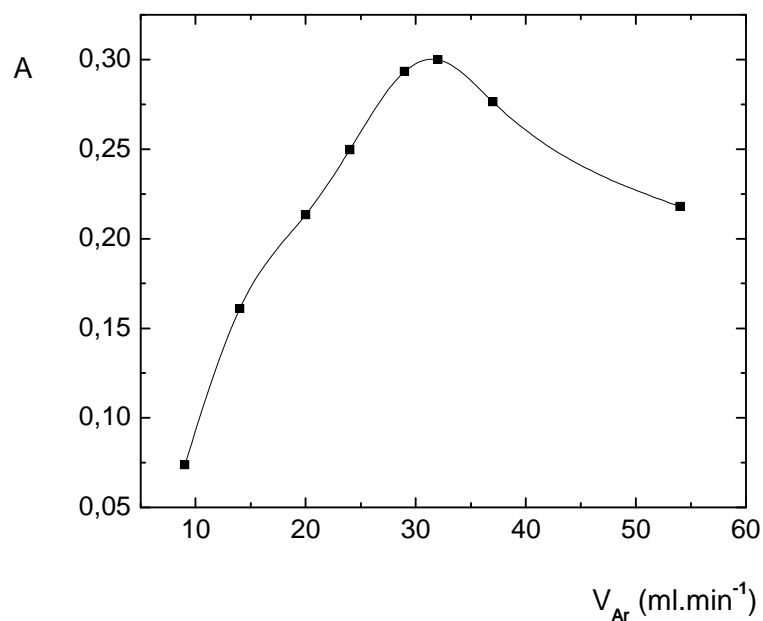
Obr. 4.1. Závislost absorbance na vloženém elektrickém proudu

Podmínky měření: $V_{el} = 3,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_K(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{Cd}^{II}) = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_{Ar} = 25 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$

4.1.2 Vliv průtoku nosného plynu

Druhým nejvýznamnějším parametrem, který ovlivňuje analytický signál, je průtoková rychlost nosného plynu. Argon byl zaváděn před generační celou v rozsahu 9 až $54 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Průběh závislosti absorbance na průtokové rychlosti Ar je vidět na Obr. 4.2. Signál roste až do hodnoty $32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, dosáhne maxima a dále pozvolna klesá.

Jako optimální byl zvolen průtok $32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.

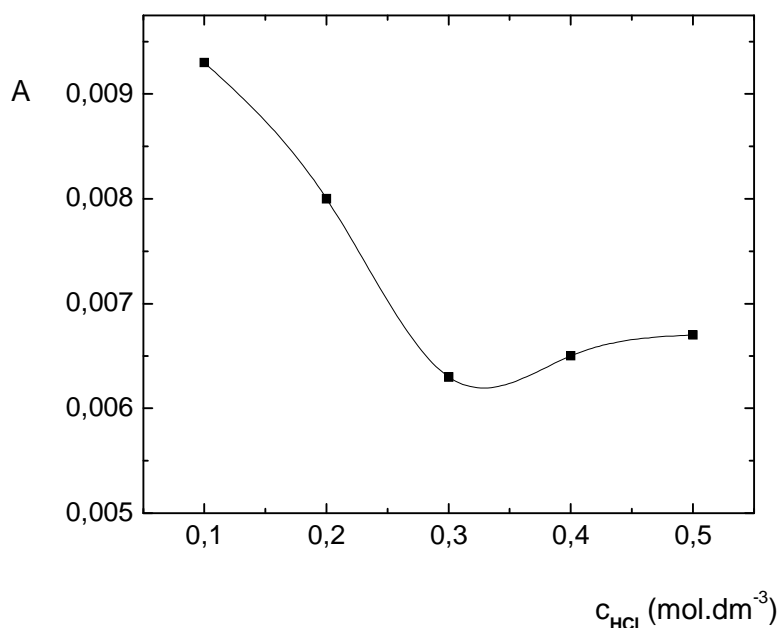


Obr. 4.2: Zavislost absorbance na prútoku nosného plynu

Podmínky měření: $v_{el} = 3,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_K(\text{HCl}) = 0,5 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{Cd}^{II}) = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$

4.1.3 Vliv koncentrace HCl

Dále byl studován vliv koncentrace HCl v katodovém roztoku na signál kadmia při elektrochemickém generování jeho těkavé formy. Tuto závislost znázorňuje obrázek 4.3. Se zvyšující se koncentrací HCl signál nejprve prudce klesá, od 0,3M dále pozvolně roste. Jako optimální pro další měření byla zvolena nejnižší možná koncentrace $c_K = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, kdy byl katolyt ještě dostatečně vodivý a bylo ještě možné provádět elektrolýzu.



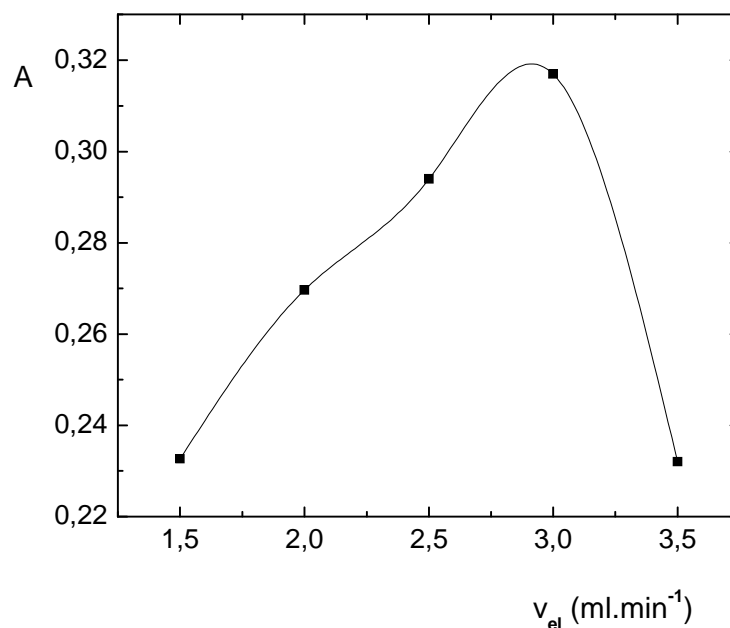
Obr. 4.3 Závislost absorbance na koncentraci HCl v katolytu

Podmínky měření: $v_{el} = 3,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
 $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{Cd}^{II}) = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$

4.1.4 Vliv průtokové rychlosti elektrolytů

Dalším úkolem bylo studium vlivu průtokové rychlosti katolytu na dosažený analytický signál kadmia. Při vyšších průtokových rychlostech vzorku (katolytu) lze předpokládat vzhledem ke zvýšenému přísunu analytu do generátoru vyšší analytické signály. Z Obr. 4.4 je vidět, že maximální hodnota absorbance byla zjištěna při průtokové rychlosti asi $3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, při dalším zvyšování průtoku již docházelo ke snižování účinnosti generování a tedy k následnému poklesu naměřených hodnot absorbance.

Jako optimální pro další měření byla zvolena průtoková rychlost $v_{el} = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$.



Obr. 4.4: Závislost absorbance na průtokové rychlosti elektrolytů

Podmínky měření: $v_{Ar} = 32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_K(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{Cd}^{II}) = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$

4.1.5 Optimální podmínky elektrochemického generování těkavé formy Cd

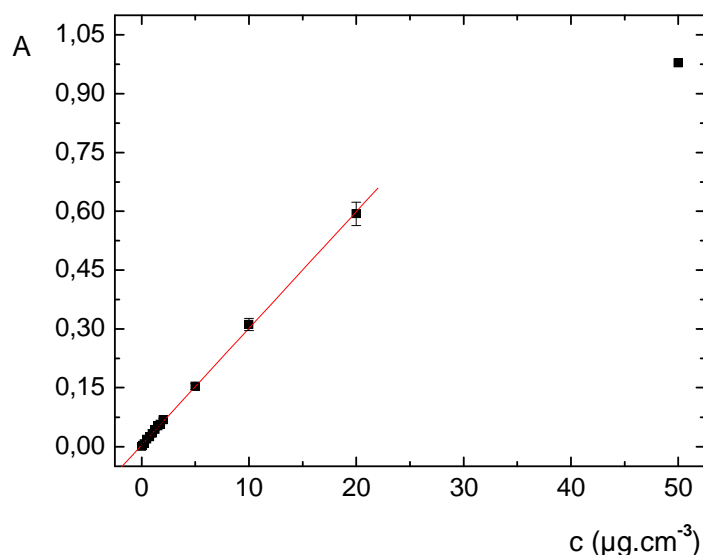
V Tab. 4.1 jsou shrnuty zjištěné optimální podmínky pro elektrochemické generování těkavé formy kadmia. Dále byla proměřena kalibrační závislost, byla zjištěna hodnota opakovatelnosti a hodnoty meze detekce a meze stanovitelnosti.

Tab. 4.1 Optimální podmínky kontinuálního generování těkavé formy kadmia

Velikost generačního elektrického proudu	1,5 A
Průtok nosného plynu (argon)	32 ml·min ⁻¹
Průtoková rychlost elektrolytů	3 ml·min ⁻¹
Koncentrace katolytu (HCl)	0,1 mol·dm ⁻³
Koncentrace anolytu (H ₂ SO ₄)	2 mol·dm ⁻³
Atomizační teplota	950°C

4.1.6 Kalibrační závislost

Kalibrační závislost byla proměřena za optimálních experimentálních podmínek (viz. Tab. 4.1) v rozsahu 0 mg·dm⁻³ až 50 mg·dm⁻³. Kalibrace je lineární pouze do koncentrace 20 mg·dm⁻³. Tato lineární část je znázorněna na Obr. 4.5. V lineární části kalibrace byla určena mez detekce a mez stanovitelnosti, zjištěna citlivost stanovení a opakovatelnost (vyjádřená jako RSD v %).



Obr. 4.5 Kalibrační závislost pro stanovení Cd^{II} základní aparaturou

Podmínky měření: $v_{el} = 3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 32 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$,
 $c_K(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$

Hodnoty meze detekce, meze stanovitelnosti, opakovatelnosti a citlivosti stanovení jsou uvedeny v Tab. 4.2.

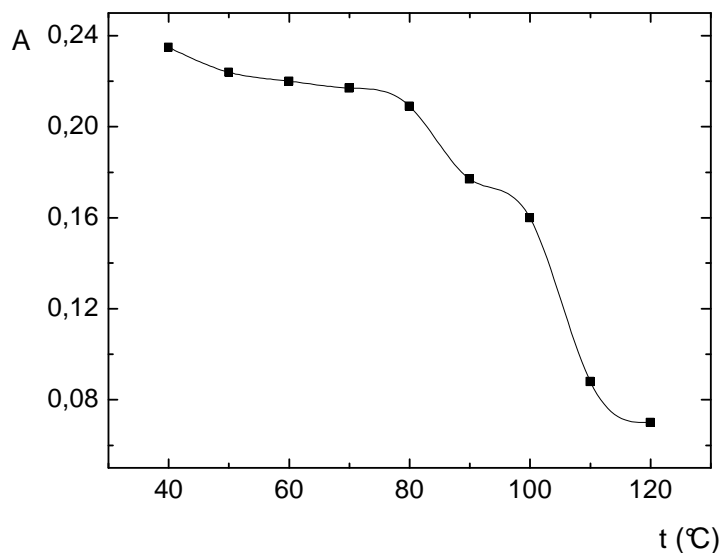
Tab. 4.2 Základní charakteristiky stanovení kadmia technikou EcHG-AAS

LOD [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	0,185
LOQ [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	0,632
Opakovatelnost měření [%]	7,12
Citlivost [$\text{ml} \cdot \mu\text{g}^{-1}$]	0,00452
Korelační koeficient	0,99967
LDR [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	LOQ – 20,0

4.2 Základní aparatura – vyhřívání vedení plynné fáze

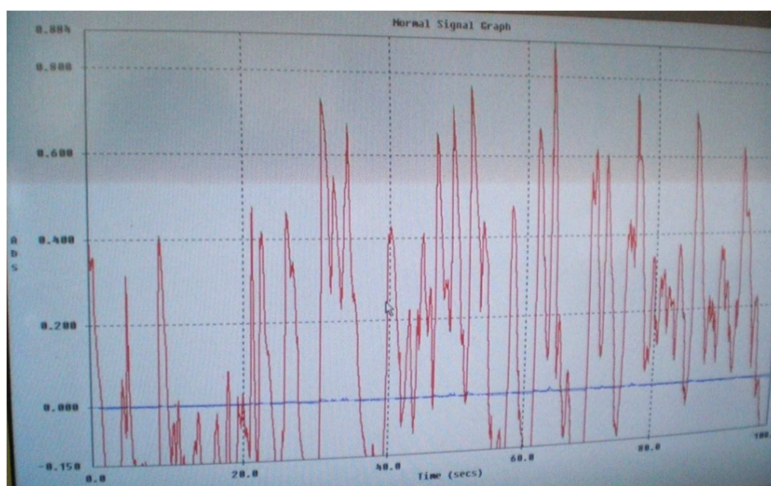
4.2.1 Vyhřívání izolovaným odporovým drátem

Pro další omezení transportních ztrát těkavé formy Cd v základní aparatuře byly zkoumány vlivy vyhřívání různých částí separátoru fází i přívodního ramene atomizátoru na základní aparatuře (Obr. 3.4). Toto vyhřívání bylo nejprve realizováno odporovým drátem vodivě izolovaným keramickou tkaninou. Teplota byla volena od 40 °C do 120 °C a jak je vidět z Obr. 4.6, se zvyšující se teplotou signál nejen klesal, ale zároveň, čím vyšší teplota byla nastavena, tím obtížnější bylo vyhodnocení počítačového záznamu. Při teplotách nad 120 °C byl šum signálu tak velký (viz Obr. 4.7), že jej nebylo možné vyhodnotit.



Obr. 4.6. Závislost absorpance na teplotě při vyhřívání separátoru fází i přívodního ramene atomizátoru odporovým drátem izolovaným keramickou tkaninou

Podmínky měření: $v_{Ar} = 32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_K(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_{el} = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c(\text{Cd}^{II}) = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$,
 $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$



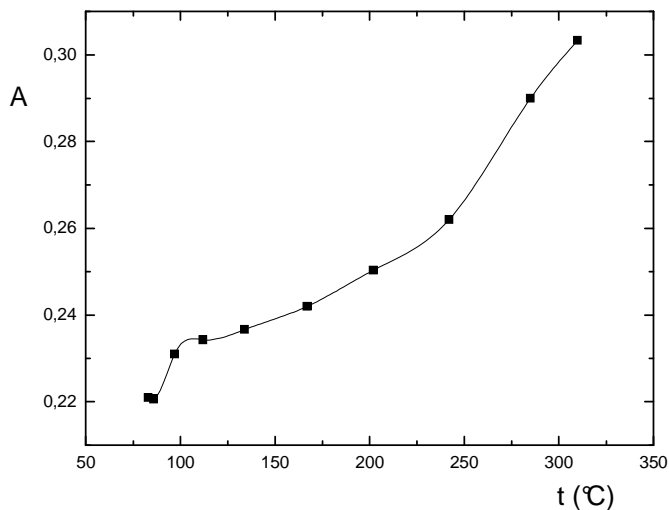
Obr. 4.7 Počítačový záznam signálu vzorku kadmia při vyhřívání separátoru fází i přívodního ramene atomizátoru odporovým drátem izolovaným keramickou tkaninou

Podmínky měření: $v_{Ar} = 32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_K(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_{el} = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c(\text{Cd}^{II}) = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$,
 $t = 130^\circ\text{C}$, $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$

Proto bylo následně experimentálně zjištěno, že nevyhodnotitelné záznamy způsobuje zahřívání kapalná fáze v separátoru fází bez rozdílu, zda obsahuje Cd či nikoliv.

4.2.2 Vyhřívání Kanthalovým odporovým drátem

Pro další experimenty se ukázal odporový drát izolovaný keramickou tkaninou pro svou mohutnost jako nevhodný. Byl tedy vyměněn za tenčí Kanthalový odporový drát, kterým bylo vyhříváno pouze přívodní rameno atomizátoru. Byla proměřena závislost elektrického proudu (do hodnoty 1,6 A) na teplotě, od hodnoty 1,7 A byl signál velmi těžko vyhodnotitelný, následně byla proměřena závislost absorbančního signálu Cd pro modelový vzorek na teplotě přívodního ramene atomizátoru (Obr. 4.8), pro další použití byla vybrána jako optimální teplota 310 °C při elektrickém proudu 1,6 A.



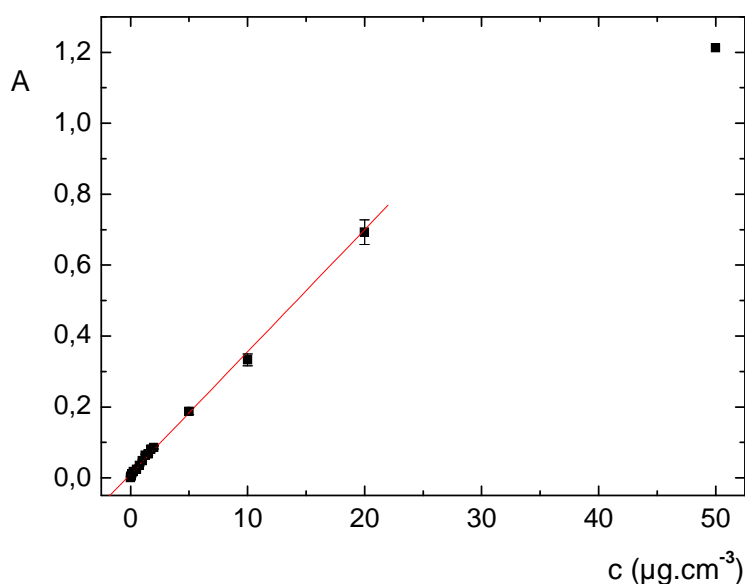
Obr. 4.8 Závislost absorbančního signálu Cd na teplotě přívodního ramene atomizátoru

Podmínky měření: $v_{Ar} = 32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_K(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $v_{el} = 3 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c(\text{Cd}^{II}) = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,6 \text{ A}$,
 $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$

4.2.3 Kalibrační závislost

Za optimálních experimentálních podmínek (teplota vyhřívání přívodního ramene atomizátoru $t = 310^\circ\text{C}$ a dále viz. Tab. 4.1) byla proměřena kalibrační závislost v rozsahu $0 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ až $50 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Kalibrace je lineární do koncentrace $20 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, jak je znázorněno na Obr. 4.9. V lineární části kalibrace byla určena mez detekce a mez stanovitelnosti, zjištěna citlivost stanovení a opakovatelnost (vyjádřená jako % RSD).

Hodnoty meze detekce, meze stanovitelnosti, citlivosti stanovení a opakovatelnosti jsou uvedeny v tabulce 4.3.



Obr. 4.9 Kalibrační závislost absorbance na koncentraci Cd^{II} při vyhřívání odporovým drátem

Podmínky měření: $v_{el} = 3,0 \text{ ml}\cdot\text{ml}^{-1}$, $v_{Ar} = 32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
 $c_K(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$,
 $t = 310^\circ\text{C}$

Tab. 4.3 Základní charakteristiky stanovení kadmia technikou EcHG-AAS

LOD [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	0,083
LOQ [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	0,283
Opakovatelnost měření [%]	6,40
Citlivost [$\text{cm}^3\cdot\mu\text{g}^{-1}$]	0,01119
Korelační koeficient	0,99925
LDR [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	LOQ – 20,0

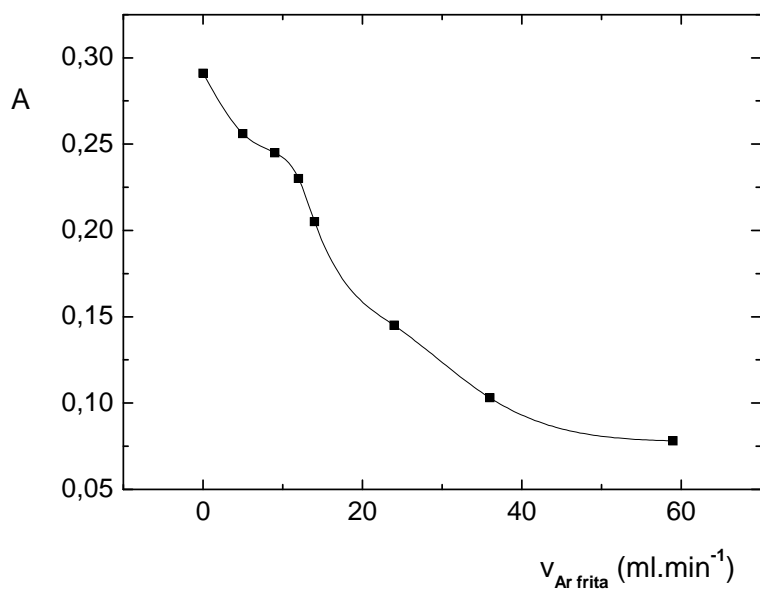
4.3 Vyhřívání vedení plynné fáze v aparatuře se separátorem fází s fritou

Pro účely této práce bylo třeba ještě vyzkoušet druhou verzi separátoru plynné a kapalně fáze, tj. verzi skleněnou s fritou, skrz níž měl zespondu probublávat nosný plyn přítomnou kapalnou fází, jako další nástroj napomáhající zvýšení účinnosti převodu těkavé formy Cd do plynné fáze a dále transportu této těkavé formy do atomizátoru.

Nejprve byly optimalizovány podmínky pro zavádění nosného plynu, teprve potom byl zkoumán vliv vyhřívání jako u předchozího typu separátoru fází.

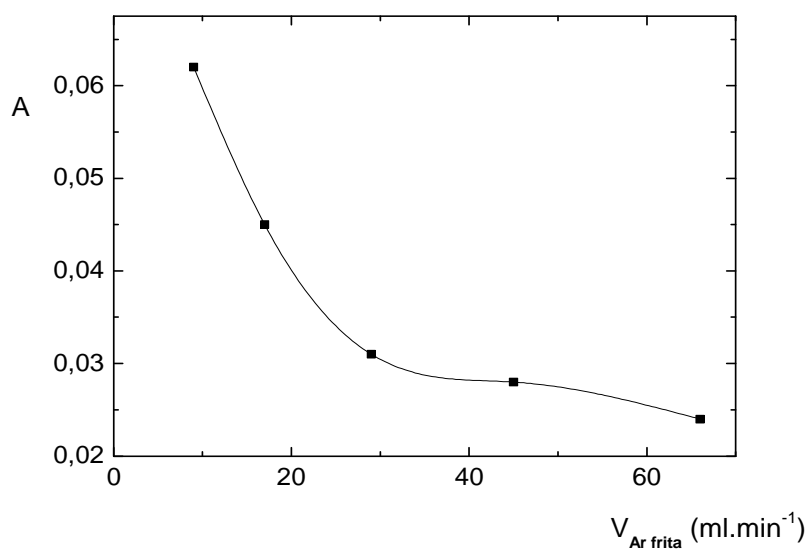
4.3.1 Optimalizace průtoku nosného plynu

Při současném zavádění nosného plynu před generační celu optimální průtokovou rychlostí ($v_{\text{Ar}} = 32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$) byla studována závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu zaváděného do separátoru fází přes fritu ($v_{\text{Ar fritu}}$). Tuto závislost ukazuje Obr. 4.10. Vzhledem ke snižujícímu se signálu Cd při zvyšování průtoku Ar tímto přívodem bylo vyzkoušeno vypnout přívod nosného plynu před generační celu a sledovat jen vliv nosného plynu zaváděného přes fritu, viz. Obr. 4.11.



Obr. 4.10 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu zaváděného do separátoru fází přes fritu

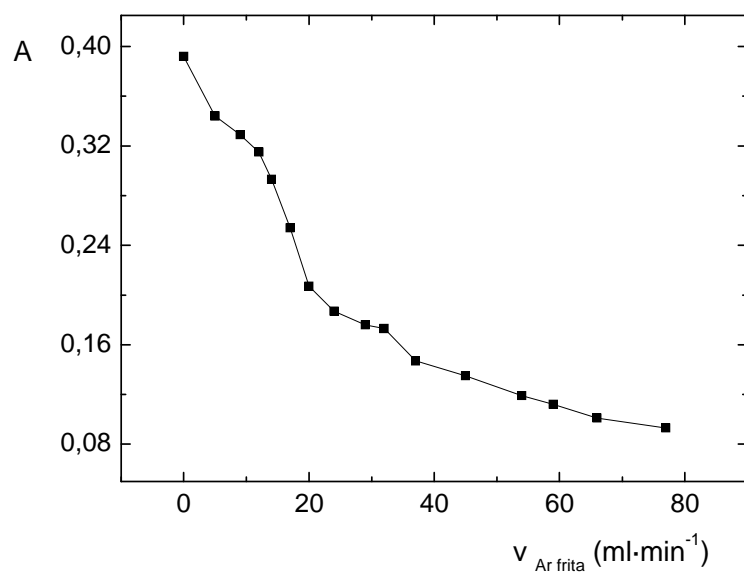
Podmínky měření: $v_{el} = 3,0\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_K(\text{HCl}) = 0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{Cd}^{II}) = 10\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5\text{ A}$, $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$,
 $v_{Ar} = 32\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$



Obr. 4.11 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu zaváděného jen do separátoru fází přes fritu

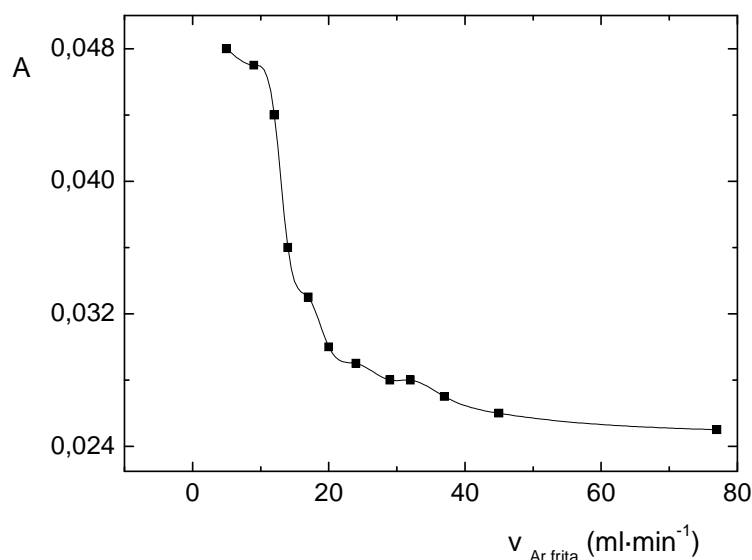
Podmínky měření: $v_{el} = 3,0\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_K(\text{HCl}) = 0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{Cd}^{II}) = 10\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5\text{ A}$, $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$,
 $v_{Ar} = 0\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

Tyto dvě optimalizace byly provedeny ve stejném pořadí i v případě vyhřívání přívodního ramene atomizátoru odporovým drátem, při cca 310 °C, viz. Obr. 4.12, Obr. 4.13.



Obr. 4.12 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu zaváděného do separátoru fází přes fritu při vyhřívání odporovým drátem

Podmínky měření: $v_{el} = 3,0 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $c_K(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$,
 $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, $c(\text{Cd}^{II}) = 10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$,
 $v_{Ar} = 32 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, $t = 310^\circ\text{C}$



Obr. 4.13 Závislost absorbance na průtokové rychlosti nosného plynu zaváděného do separátoru fází přes fritu při vyhřívání odporovým drátem

Podmínky měření: $v_{el} = 3,0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $c_K(\text{HCl}) = 0,1 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$,
 $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c(\text{Cd}^{II}) = 10 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5 \text{ A}$, $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$,
 $v_{Ar} = 0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $t = 310^\circ\text{C}$

Z grafů je patrné, že nejvyššího signálu bylo dosaženo při optimální průtokové rychlosti nosného plynu před generační celou $32 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$ a průtokové rychlosti nosného plynu přes fritu $0 \text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$. Zároveň byl tento signál vyšší, než v případě normálního separátoru fází s nuceným odtahem. To může být vysvětleno katalytickým uvolňováním těkavé formy Cd na velkém povrchu frity.

Jako poslední možnost bylo vyzkoušeno, jaký vliv bude mít záměna přívodu a odtahu ze separátoru fází s fritou. Byly provedeny stejné optimalizace jako v předchozím experimentu (Obr. 4.10 – Obr. 4.13) a zvýšení signálu se neprojevovalo, naopak, čím více nosného plynu přes fritu protékalo, tím hůře vyhodnotitelný záznam byl. Závislosti z těchto experimentů jsou velmi podobné předchozím.

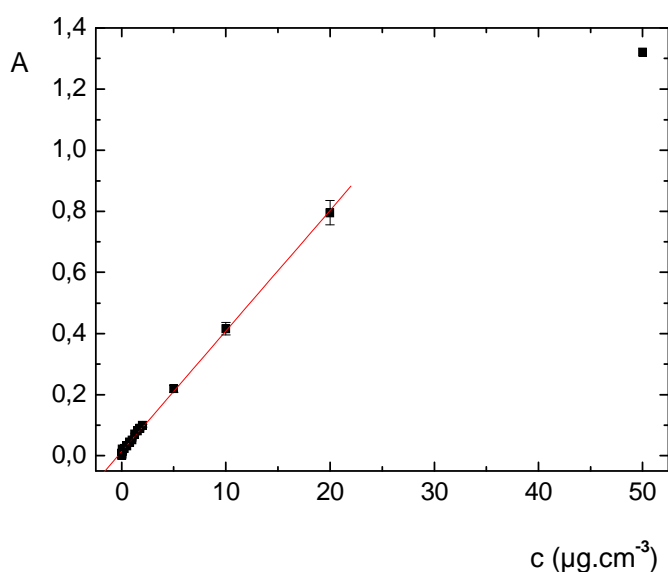
4.3.2 Optimalizace vyhřívání přívodního ramene atomizátoru

Na vyhřívání separátoru fází s fritou byla vybrána teplota, která byla zvolena jako optimální z vyhřívání předešlého typu separátoru fází, tj. teplota 310 °C, viz. Obr. 4.8.

4.3.3 Kalibrační závislost

Kalibrační závislost byla proměřena za optimálních experimentálních podmínek ($v_{Ar\ frita} = 0\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $t = 310^\circ\text{C}$ a dále viz. Tab. 4.1) v rozsahu $0\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ až $50\text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Lineární část kalibrace je znázorněna na Obr. 4.14. V lineární části kalibrace byla určena mez detekce a mez stanovitelnosti, zjištěna citlivost stanovení a opakovatelnost (vyjádřená jako % RSD).

Konkrétní hodnoty těchto parametrů jsou uvedeny v Tab. 4.4



Obr. 4.14 Kalibrační závislost absorpance na koncentraci Cd^{II} při vyhřívání odporovým drátem

Podmínky měření: $v_{el} = 3,0\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$, $v_{Ar} = 32\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$,
 $c_K(\text{HCl}) = 0,1\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $c_A(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0\text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$, $I = 1,5\text{ A}$, $t_{atom} = 950^\circ\text{C}$,
 $t = 310^\circ\text{C}$, separátor s fritou, $v_{Ar\ frita} = 0\text{ ml}\cdot\text{min}^{-1}$

Tab. 4.4 Základní charakteristiky stanovení kadmia technikou EcHG-AAS

LOD [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	0,064
LOQ [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	0,221
Opakovatelnost měření [%]	5,4
Citlivost [$\text{ml}\cdot\mu\text{g}^{-1}$]	0,0146
Korelační koeficient	0,9989
LDR [$\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$]	LOQ – 20,0

4.4 Diskuse výsledků

4.4.1 Vzájemné porovnání výsledků této práce

Základní charakteristiky stanovení Cd technikou EcHG-AAS jsou pro všechny tři varianty aparatury shrnuty ještě jednou v Tab. 4.5. To umožňuje vzájemné porovnání výsledků získaných v této práci.

Citlivost stanovení Cd byla za pomoci vyhřívání přívodního ramene atomizátoru při použití základní aparatury (separátor s nuceným odtahem bez frity) zvýšena přibližně dvaapůlkrát. Při použití stejného způsobu vyhřívání a separátoru fází s fritou dokonce cca třikrát oproti základnímu uspořádání. Tomu odpovídá také přibližně trojnásobné snížení meze detekce.

Tab. 4.5 Základní charakteristiky stanovení kadmia technikou EcHG-AAS

Parametr \ aparatura	I.	II.	III.
LOD [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	0,185	0,083	0,064
LOQ [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	0,632	0,283	0,221
Opakovatelnost měření [%]	7,12	6,40	5,4
Citlivost [$\text{ml} \cdot \mu\text{g}^{-1}$]	0,00452	0,01119	0,0146
Korelační koeficient	0,99967	0,99925	0,9989
LDR [$\mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$]	LOQ – 20,0	LOQ – 20,0	LOQ – 20,0

I. Separátor s nuceným odtahem – bez vyhřívání (základní aparatura)

II. Separátor s nuceným odtahem – vyhříván

III. Separátor s fritou – vyhříván

4.4.2 Porovnání výsledků této práce s předchozí prací

V předchozí diplomové práci s podobným tématem zkoumala Bc. Pavla Růžková vliv přídatku povrchově aktivní látky (tenzidu Triton X-100) a také vliv zavádění Ar skrz fritu do separátoru fází na citlivost stanovení Cd. Přídavek tenzidu měl za následek zvýšení citlivosti o 64%. Optimální průtok Ar skrz fritu byl podle ní $2 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ a dosáhla tím zvýšení citlivosti stanovení o dalších cca 22 %. Nejvyšší citlivost stanovení, které Bc. Pavla Růžková dosáhla, byla $0,0253 \text{ ml} \cdot \mu\text{g}^{-1}$ a mez detekce $0,21 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$.

Z těchto údajů jasně vyplývá, že pomocí vyhřívání vedení plynné fáze je možno i bez přídatku tenzidu dosáhnout přibližně 3krát menší meze detekce, tj. $0,064 \mu\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, což je jistě velký pokrok, avšak hodnoty získané v této práci pro citlivost a opakovatelnost byly poněkud horší (těsně nad 5%).

5 Závěr

Pro účely této diplomové práce byly zkonstruovány 2 úspěšné systémy přímého spojení separátoru fází s nuceným odtahem a křemenného atomizátoru. Lepších výsledků bylo dosaženo s variantou, která obsahovala ve spodní části separátoru fází fritu pro další přívod nosného plynu. Tím došlo k významnému zkrácení transportní cesty pro těkavou formu Cd.

Dalším úspěšným prvkem pro snížení transportních ztrát této těkavé formy Cd bylo vyhřívání vedení plynné fáze mezi separátorem fází a atomizátorem. Pomocí těchto dvou vylepšení aparatury bylo dosaženo přibližně trojnásobné zvýšení citlivosti stanovení Cd technikou elektrochemického generování jeho těkavé formy a detekcí AAS. Bylo též dosaženo odpovídajícího (cca trojnásobného) snížení meze detekce.

6 Literatura

- [1] Němcová I., Čermáková L., Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody I*, Praha, Karolinum 2004
- [2] Němcová I., Engst P., Jelínek I., Sejbal J., Rychlovský P.: *Spektrometrické analytické metody II*, Praha, Karolinum 1998
- [3] Barek J., Opekar F., Štulík K.: *Elektroanalytická chemie*, Praha, Karolinum 2005
- [4] Welz B., Sperling M.: *Atomic Absorption Spektrometry*, Third Edition, WILEY Verlag GmbH, Weinheim 1999
- [5] AAS, FAAS, ICP or ICP-MS? (An elementary overview of elemental analysis), Thermo Electron, Franclin, USA 2000
- [6] Dědina J., Tsalev D.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spektrometry*, Wiley and Sons, Chichester, 1995
- [7] Holak W.: Gas-sampling technique for arsenic determination by atomic absorption spectrophotometry. *Analytical chemistry* **41** (1969), 1712 – &.
- [8] Bings N.H., Stefánka Z., Mallada S.R.: Flow injection electrochemical hydride generation inductively coupled plasma time-of-flight mass spektrometry for the simultaneous determination of hydride forming elements and its application to the analysis of fresh wate samples. *Analytica chimica acta* **479** (2003), 203 – 214.
- [9] Ebdon L., Hill S., Ward R.W.: Directly coupled chromatography – atomic spectroscopy .2. Directly coupled chromatography atomic spectroscopy – a review. *Analyst* **112**, (1987), 1 – 16.
- [10] Tsalev D.: Hyphenated vzpour generation atomic absorption spectrometric techniques. *Journal of analytical atomic spektrometry* **14** (1999), 147 – 162.
- [11] Sanz-Medel A., Valdés-Hevia y Temprano M.C., García N.B., Fernández de la Campa M.R.: Generation of cadmium atoms at room temperature using vesicles and its application to cadmium determination by cold vapour atomic spektrometry. *Analytical Chemistry* **67/13**, (1995) 2216 – 2223.
- [12] Sanz-Medel A., Valdés-Hevia y Temprano M.C., García N.B., Fernández de la Campa M.R.: The use of surfactants to obtain cadmium atoms at room temperature and its application for the cold vapour AAS determination of the metal. *Analytical proceedings*. **32/2**, (1995) 49 – 52.

- [13] Feng Y.L., Lam J.W., Sturgeon R.E. Expanding the scope of chemical vapor generation for noble and transition metals. *Analyst* **126** (2001), 1833 – 1837.
- [14] D'Ulivo, A. a kol.: Mechanism of generation of volatile species by aqueous boranes towards the clarification of most controversial aspects. *Spectrochimica Acta Part B* (2010), 360-375
- [15] Fara, M. a kol.: *Atomová absorpční spektrometrie II*, Spektroskopická společnost JMM, Praha 2002
- [16] Denkhaus E., Beck F., Bueschler P., Gerhard 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 Journal of Analytical Chemistry* **370** (2001), 735 – 743.
- [17] Brockmann L., Nonn C., Golloch A.: New concept for hydride generation technique electrochemical hydride generation. *Journal of analytical atomic spectrometry* **8** (1993), 397 – 401.
- [18] Lin Y.H., Wang X.R., Yuan D.X., Yang P.Y., Huang B.L., Zhuang Z.X.: Flowinjectionelectrochemical hydride generation technique for atomic absorption spectrometry. *Journal of analytical atomic spectrometry* **7** (1992), 287 – 291.
- [19] 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. *Journal of analytical atomic spectrometry* **11** (1996), 225 – 230.
- [20] 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. *Spectrochimica Acta Part B* **51** (1996), 1325 – 1334.
- [21] Denkhaus E., Golloch A., Kampen T.U., Nierfeld M., Telgheder U.: Electrolytic hydride generation electrothermal atomic absorption spectrometry – in situ trapping of As on different pre-conditioned end-heated graphite tubes. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry* **361** (1998), 733 – 737.
- [22] Schickling C., Yang J.F., Broekaert J.A.C.: Optimization of electrochemical hydride generation coupled to microwave-induced plasma atomic emission spectrometry for the determination of arsenic and its use for the analysis of biological tissue samples. *Journal of analytical atomic spectrometry* **11** (1996), 739 – 745.

- [23] Beinrohr E., Jurica L., Manová A., Schermer, Proceedings of XIVth Seminar on Atomic Spectrochemistry, High Tatras, Podbanské, 1988, p. 264
- [24] Machado L.F., Jacintho A.O., Menegario A.A., Zagatto E.A., Giné M.F.: Electrochemical and chemical processes for hydride generation in flow injection ICP-MS: determination of arsenic in natural waters. *Journal of analytical atomic spectrometry* **13** (1998), 1343 -1346.
- [25] Pyell U., Dworschak A., Nitschke F., Neidhart B.: Flow injection electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry (FI-EHGAAS) as a simple device for the speciation of inorganic arsenic and
- [26] Brockmann A., Nonn C., Golloch A.: New koncept for hydride generation technique – electrochemical hydride generation. *Journal of analytical atomic spectrometry* **8** (1993), 397 – 401.
- [27] Ding W. W.; Sturgeon R. E.: Interference of copper and nickel on electrochemical hydride generation. *Journal of analytical atomic spectrometry* **11** (1996), 421 – 425
- [28] Yamamoto M., Takada K., Kumamaru T.: Membrane gas-liquid separátor for flow-injection hydride generation atomic absorption spektrometry. *Analytical Chemistry* **59** (1987), 2446 – 2448.
- [29] Laborda F., Bolea E., Castillo J.R.: Tubular electrolytic hydride generátor for continuous and flow injection Hample introduction in atomic absorption spektrometry. *Journal of analytical atomic spektrometry* **15** (2000), 103 -107.
- [30] Krenzelok M.; Rychlovsky P.: Comparison of hydride generátor gas-liquid phase separátor systéme for continuous hydride generation in atomic absorption spektrometry. *Collection of Czechoslovak chemical communications* **63** (1998), 164 – 181.
- [31] Dědina J., Matoušek T.: Multiple microflame – a new approach to hydride atomization for atomic absorption spektrometry. *Journal of analytical atomic spektrometry* **15** (2000), 301 – 304.
- [32] Siemer D.D., Hagemann L.: Improved hydride generation atomic absorption apparatus for selenium determination. *Analytical Letters* **8** (1975), 323 – 337.
- [33] Dědina J., D'Ulivo A.: Argon, shielded, highly fuel-rich, hydrogen-oxygen diffusion microflame – a new hydride atomizer. *Spectrochimica Acta Part B* **52** (1997), 1737 – 1746.
- [34] <http://www.eurochem.cz/polavolt/anorg/systemat/cd/toxikol.htm> (cit.12.4.2010)

- [35] <http://www.lenntech.com/periodic/elements/cd.htm#Cadmium> (cit.12.4.2010)
- [36] <http://www.vesmir.cz/clanek/kadmium-japonsko-a-syndrom-itai-itai>
- [37] Eckschlager K.: *Chemometrie*, Praha, Karolinum 1991
- [38] Ševčík, J. G. K.: *Metodologie měření v analytické chemii*, Univerzita Karlova, Vydavatelství Karolinum, Praha, 1996
- [39] Opekar F.; Jelínek I.; Rychlovský P.; Plzák Z.: *Základní analytická chemie*, Praha, Karolinum 2002
- [40] Bártová L.: *Diplomová práce*, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2009
- [41] Růžková P.: *Diplomová práce*, Univerzita Karlova v Praze, Praha 2010