

UŽITNÝ VZOR

(11) Číslo dokumentu:

22139

(19)
ČESKÁ
REPUBLIKA



ÚŘAD
PRŮMYSLOVÉHO
VLASTNICTVÍ

(21) Číslo přihlášky: **2010 - 23550**

(22) Přihlášeno: **01.12.2010**

(47) Zapsáno: **28.04.2011**

(13) Druh dokumentu: **U1**

(51) Int. Cl.:

G01J 3/28 (2006.01)

G01J 3/00 (2006.01)

C25B 9/08 (2006.01)

(73) Majitel:

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Praha, CZ

(72) Původce:

Hraníček Jakub RNDr., Pelhřimov, CZ

Rychlovský Petr Doc. RNDr. CSc., Lomnice nad Popelkou, CZ

(54) Název užitého vzoru:

**Tubulární elektrolytická průtoková cela pro elektrochemické generování
těkavých hydridů**

CZ 22139 U1

Tubulární elektrolytická průtoková cela pro elektrochemické generování těkavých hydridů

Oblast techniky

Předkládané technické řešení se týká konstrukce tubulární elektrolytické průtokové cely určené pro elektrochemické generování těkavých hydridů, zejména pro účely ultrastopové analýzy v atomových spektrálních metodách.

Dosavadní stav techniky

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je již přes půl století jednou z nejdůležitějších technik prvkové analýzy. Umožňuje stanovení řady prvků periodického systému v oblasti stopových koncentrací. Její výhodou je vysoká selektivita a pro řadu prvků dostatečná citlivost stanovení a v porovnání s ostatními atomovými spektrometrickými metodami pak nízké provozní náklady. Nevýhodami klasické AAS je velmi omezená možnost simultánního stanovení více prvků, riziko interferencí v komplikovaných maticích a nedostatečná citlivost metody pro ultrastopovou analýzu.

Pro stanovení prvků, které lze převést na těkavé sloučeniny, se s výhodou používá technika obecně nazývaná generování těkavých sloučenin, která umožňuje snadné oddělení analytu od rušivých složek matrice vzorku jeho převedením do plynné fáze a nabízí možnost zakoncentrování analytu v plynné fázi před vlastní analýzou, což vede k několikařádovému snížení detekčního limitu daného stanovení. Pomocí techniky generování hydridů (HG) jakožto těkavých sloučenin lze tedy eliminovat některé výše zmiňované nevýhody AAS [Welz B., Sperling M.: *Atomic Absorption Spectrometry*, Third Edition, Wiley, Weinheim 1999].

Nejčastěji generovanými těkavými sloučeninami pro potřeby stopové prvkové analýzy přístroji pro atomovou spektroskopii jsou v současné době kovalentní hydridy arsenu, antimonu, bismutu, selenu, telluru, germania, cínu a olova [Brindle I. D.: *Anal Bioanal Chem* 388, 735 (2007); Dědina J., Tsalev D.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, Wiley and Sons, Chichester 1995; Bolea E., Laborda F., Castillo J. R., Sturgeon R. E.: *Spectrochim. Acta, Part B* 59, 505 (2004); Jiang X., Gan W., Han S., He Y.: *Spectrochim. Acta, Part B* 63, 710 (2008)]. Generování těkavých hydridů jako technika zavádění analytu, který je separovaný od matrice vzorku, může být spojena s různými detekčními technikami.

Metodu generování těkavých hydridů můžeme také použít jako derivatizační techniku v plynové a kapalinové chromatografii a atomový spektrometr pak jako vysoce selektivní a citlivý detektor [Tsalev D. L.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 147 (1999)].

V současné době je zdaleka nejčastěji používaným redukčním činidlem při chemickém generování těkavých hydridů NaBH_4 . Reakce probíhá v prostředí silné minerální kyseliny, obvykle HCl . Jinou možností přípravy těkavých hydridů je jejich elektrochemické (elektrolytické) generování. Elektrochemické generování těkavých hydridů představuje alternativní techniku, kdy redukční činidlo je nahrazeno průchodem elektrického proudu v prostředí pouze velmi čistých minerálních kyselin. Tím odpadá možnost kontaminace analyzovaného vzorku redukčním činidlem. To umožňuje dosáhnout velice nízké hodnoty mezí detekce a stanovitelnosti [Denkhaus E., Golloch A., Guo X. M., Huang B.: *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 870 (2001); Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 743 (2007)]. Nezanedbatelnou předností je také úspora drahého redukčního činidla, které je nestálé a musí být každý pracovní den připravováno čerstvé.

Elektrochemické generování těkavých hydridů může být, podobně jako chemické generování, kombinováno s různými analytickými detekčními technikami (QF-AAS, AFS, ICP-AES, ICP-MS).

Metoda elektrochemického generování těkavých hydridů může být stejně jako chemické generování používána jak v technice přímého přenosu hydridu, tak ve spojení s kolekční technikou. Kromě dávkového generování je možné při přímém přenosu těkavého hydridu pracovat techni-

kou kontinuální průtokové analýzy (CFA) a technikou průtokové injekční analýzy (FIA); ve spojení s kolečkové technikou pak dávkovým způsobem nebo technikou kontinuální průtokové analýzy.

5 Experimentální aparatura pro kontinuální elektrochemické generování je tvořena generátorem
 10 těkavých sloučenin (elektrolytická průtoková cela), zdrojem konstantního proudu (libovolný
 stabilizovaný laboratorní zdroj, který je schopný dodat potřebný příkon), průtokovým systémem
 (nejčastěji je realizován multikanálovou peristaltickou pumpou), separátorem plynné a kapalné
 fáze (hydrostatické separátory, separátory fází s nuceným odtahem, separátory membránové),
 zásobníkem nosného plynu s regulátorem průtoku (nosným plynem bývá argon nebo dusík; je
 15 přiváděn na vstup elektrochemického generátoru, případně až do atomizátoru) a spojovacím ma-
 teriálem. Veškeré spojovací vedení by mělo být co nejkratší z důvodu zamezení transportních
 ztrát způsobených nejčastěji sorpcí těkavého hydridu na povrchu neinertního materiálu; nej-
 vhodnějším spojovacím materiálem je teflon.

15 Průtoková elektrolytická cela pro elektrochemické generování těkavých hydridů je nejdůležitější
 součástí experimentální aparatury. Bývá obvykle složena ze dvou částí, které jsou označovány
 jako katodový a anodový prostor. Tyto dvě části bývají nejčastěji navzájem odděleny iontově
 výměnnou membránou (většinou Nafion 117) [Šíma J., Rychlovský P.: Spectrochim. Acta, Part
 B 58, 919 (2003); Červený V., Rychlovský P., Netolická J., Šíma J.: Spectrochim. Acta, Part B
 20 62, 3 17 (2007)] nebo skleněnou fritou [Hueber D. M., Winefordner J. D.: Anal. Chim. Acta 316,
 129 (1995)], či keramickou porézní trubicí [Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: J. Anal. At.
 Spectrom. 15, 103 (2000)]. Tento separující prvek od sebe odděluje roztoky katolytu a anolytu,
 které proudí oběma prostory, a jeho úkolem je zabránit anodickým reakčním produktům difun-
 dovat do katodového prostoru generátoru. Elektrody z různých materiálů, různých tvarů a veli-
 kostí jsou společně s elektrickými kontakty upevněny v katodovém i anodovém prostoru.

25 V literatuře je popsána řada odlišných forem a konstrukcí elektrolytických cel. Podle jejich kon-
 strukce obsahují i různé druhy elektrod. U tenkovrstvých elektrolytických cel se podle konstruk-
 ce katodového prostoru používají katody ve formě fólií nebo desek, drátu [Hraniček J., Červený
 V., Rychlovský P.: Chem. Listy 102, 200 (2008)], vlákná [Liang J., Wang Q., Huang B.: Anal.
 Bioanal. Chem. 381, 366 (2005)] či granulí.

30 Kromě tenkovrstvých elektrolytických cel byla zkonstruována i tubulární elektrolytická cela, v
 níž protéká katolyt nejčastěji přímo porézní elektrodou. Jako katodový materiál je používáno
 nejčastěji olovo, v nejnovějších publikacích i slitina olova s cínem [Arbab-Zabar M. H.,
 Chamsaz M., Youssefi A., Aliakbari M.: Anal. Chim. Acta 576, 215 (2006)], platina, dále pak
 skelný uhlík, retikulární skelný uhlík a pyrolytický grafit. Jako anoda se prakticky výhradně po-
 35 užívá platina.

V současné době jsou známy dvě konstrukce tubulární elektrolytické cely pro generování těka-
 vých hydridů. Jednou z nich je elektrolytická tubulární cela [Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.:
 J. Anal. At. Spectrom. 15, 103 (2000)], ve které je použita keramická porézní trubice o vnitřním
 40 průměru 7 mm a délce 15 mm. Katoda je v tomto uspořádání z porézního skelného uhlíku, který
 vyplňuje keramickou porézní trubicí oddělující katodový a anodový prostor. Anoda ve formě
 platinového drátku je navinuta na této trubicí a celek je koncentricky upevněn v teflonové trubi-
 ci; katodou proudí katolyt a prostorem mezi keramickou a teflonovou trubicí pak roztok anolytu.
 V jiném článku [Bolea E., Laborda F., Castillo J. R., Sturgeon R. E.: Spectrochim. Acta, Part B
 45 59, 505 (2004)] jsou porovnány v tubulárním uspořádání jednotlivé katodové materiály. Mezi
 porovnávanými materiály bylo granulované olovo, retikulární skelný uhlík, stříbro a amalgamo-
 vané stříbro. Pro většinu hydridotvorných prvků bylo dosaženo vysoké účinnosti (přes 80 %) v
 případě použití granulovaného olova a retikulárního uhlíku jako katodového materiálu. Druhou
 známou konstrukcí tubulární elektrolytické cely [Zhang W., Gun W., Lin X.: Anal. Chim. Acta
 50 539, 335 (2005)] je cela, v níž je jako katoda použita provrtaná grafitová trubička (vnitřní průměr
 6 mm, vnější průměr 8 mm, délka 28 mm) a jako anoda je použit platinový drátek, navinutý na

grafitové trubičce, celek je pak koncentricky upevněn v teflonovém válci. Obě elektrody jsou odděleny kationtově výměnnou membránou (výrobce Huanyu Co., Čína).

Jako katolyt se nejčastěji pro generování hydridů As, Se a Sb používají zředěné roztoky minerálních kyselin (HCl, H₂SO₄) o koncentraci 0,5 až 2,0 mol/l. Anolytem obvykle bývá roztok H₂SO₄ se stejnou koncentrací jako katolyt. Průtokové rychlosti elektrolytů v tenkovrstvých celách se zpravidla pohybují v intervalu 0,5 až 2,0 ml/min. Pro ostatní typy elektrolytických cel bývají průtokové rychlosti vyšší.

Účinnost generování těkavé sloučeniny nejvíce ovlivňuje velikost generačního proudu, která se podle konkrétní konstrukce elektrochemického průtokového generátoru pohybuje v intervalu 0,4 až 3,0 A.

Dosažená mez detekce a mez stanovitelnosti při analýze daného hydridotvorného prvku technikou elektrochemického generování závisí obecně na typu elektrochemické cely, na materiálu a velikosti aktivní plochy katody, experimentálních podmínkách a detekčním systému. Dosažená citlivost ve srovnání s chemickým generováním je zpravidla nepatrně horší; zato mez detekce, mez stanovitelnosti a opakovatelnost bývá lepší. Lineární rozsah kalibrace je podobný jako v případě chemického generování.

Elektrochemické generování těkavých sloučenin bylo zatím využito především pro analýzu obsahu As, Se a Sb ve vodách (pitné, povrchové a mořské) [Bings N. H., Stefánka Z., Mallada S. R.: Anal. Chim. Acta 479, 203 (2003)], v biologických vzorcích (krev, moč) a dalších materiálech (doplňky stravy, „čínská medicína“) [Zhang W., Gan W., Lin X.: Anal. Chim. Acta 539, 335 (2005)]. Často se elektrochemické generování těkavých sloučenin používá pro rychlé současné stanovení hydridotvorných prvků (většinou ve spojení s ICP-MS). V poslední době je technika elektrochemického generování těkavých sloučenin využívána také při speciální analýze hydridotvorných prvků buď sekvenčně nebo jako derivatizační technika po HPLC separaci.

Předkládané technické řešení si klade za cíl navrhnout konstrukci tubulární průtokové cely, která by umožňovala snadnou výměnu kterékoliv části elektrolytické cely a přitom dosáhnout vysoké účinnosti elektrochemického generování těkavých hydridů, což zvýší citlivost stanovení a sníží mez detekce.

Podstata technického řešení

Předmětem předkládaného technického řešení je tubulární elektrolytická průtoková cela pro elektrochemické generování těkavých hydridů, v níž jsou koncentricky uspořádány katodový a anodový prostor, přičemž katodový prostor je uvnitř anodového prostoru, jejíž podstata spočívá v tom, že katodový prostor je oddělen od anodového prostoru iontově výměnnou membránou, katoda je tvořena olovem ve formě granulí a v anodovém prostoru je alespoň jedna tyčová anoda uspořádána rovnoběžně s podélnou osou cely. Podélnou osou cely je míněna osa procházející podélně středem válcovitého katodového prostoru, a procházející středem podstav katodového prostoru.

Ve výhodném provedení technického řešení je anodový prostor zvnějšku vymezen válcem z vhodného materiálu, kterým může být například teflon či plexisklo.

S výhodou jsou anody vyrobeny z platiny a jsou nejméně dvě, výhodněji čtyři.

S výhodou je iontově výměnnou membránou nafionová membrána.

V rámci řešení předloženého problému byly zkoumány různé konstrukce elektrolytické průtokové cely pro generování hydridů a bylo zjištěno, že pro dosažení maximální účinnosti generování není důležité zajistit pouze maximální kontakt analytu s povrchem elektrody, ale že další nutnou podmínkou je, aby analyt unášený roztokem elektrolytu byl účinně transportován až k povrchu elektrody. Splnění druhé podmínky je možné geometrickým uspořádáním povrchu elektrody. Zároveň je důležité zajistit, aby elektrodová reakce na povrchu elektrody probíhala pokud možno co nejrovnoměrěji.

Ze všech zkoumaných konstrukčních typů elektrolytických průtokových cel vyhovuje výše uvedeným podmínkám nejlépe tubulární elektrolytická cela podle předkládaného technického řešení, které umožňuje vytvoření katodového prostoru s minimálním volným vnitřním objemem a maximální účinností převodu analytu z kapalně fáze na těkavý hydrid. Obě charakteristiky jsou splněny v případě, kdy je jako katoda použito olovo ve formě granulí, s výhodou granulí o průměrné velikosti 0,5 až 1 mm, umístěných uvnitř iontově výměnné membrány ve tvaru trubice. Trubice má s výhodou malý vnitřní objem (například průměr trubice 2,2 mm). Katodový prostor naplněný olověnými granulami umožňuje dosáhnout nízkého volného objemu katodového prostoru (řádově desítky μl) a v kombinaci s vysokou průtokovou rychlostí nosného plynu (80 ml min^{-1} , vyplývající z optimalizačních závislostí) umožňuje toto dosáhnout vysoké účinnosti elektrochemického generování těkavých hydridů analytů a rychlé odezvy signálu analytu. To vše se projeví ve snížení meze detekce a zvýšení citlivosti stanovení.

Rovnoměrný průběh elektrodových reakcí na povrchu je zajištěn několika platinovými anodami paralelně vedenými podél nafionové membrány oddělující katodový a anodový prostor.

Využití tubulárního uspořádání elektrodových částí umožňuje dosáhnout rovnoměrného průběhu elektrodových reakcí na povrchu katodového materiálu uvnitř celé katody díky rovnoměrnému přenosu elektrického náboje jak podél celé katody, tak i v libovolném kolmém směru. Porézní materiál katody umožňuje elektrolytu protékat dutinami uvnitř katody a tím zefektivnit transport elektrolytu k povrchu elektrody. V kombinaci s prostorově rovnoměrně probíhajícími elektrodovými procesy tak lze dosáhnout vysoké účinnosti (více než 90 %) převodu analytu na těkavou sloučeninu.

Výhodou popsaného uspořádání tubulární generační cely, v porovnání např. s klasickou tenkovrstvou elektrolytickou celou, je možnost použít vyšší hodnoty generačního proudu (do 2 A) při současně nízké hodnotě elektrického napětí vloženého na elektrody (méně než 10 V). Tím nedochází k výraznému zahřívání roztoků elektrolytů způsobeného odporem prostředí a životnost nafionové membrány a tím i celé elektrolytické cely se prodlužuje.

Další výhodou navrženého technického řešení je to, že v případě potřeby může být libovolná součást elektrochemické cely bez větší námahy a časových ztrát vyměněna. To je důležité zejména v případě mechanického poškození nafionové membrány nebo v případě znečištění povrchu elektrody vysokou koncentrací interferující látky. Jednotlivé části jsou běžně dostupné a je možné je mít připravené pro případ výměny.

Seznam vyobrazení

Obr. 1 schematicky znázorňuje provedení tubulární elektrolytické průtokové cely podle příkladu 1 v podélném řezu.

Obr. 2 ukazuje závislost absorbance na velikosti průtokové rychlosti nosného plynu pro tubulární elektrolytickou celu při stanovení selenu metodou EcHG-QFAAS. Parametry měření: generační proud 0,5 A, koncentrace katolytu $1,0 \text{ mol dm}^{-3}$, průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, dávkovaná koncentrace selenu 60 ng ml^{-1} .

Obr. 3 ukazuje kalibrační závislost stanovení arsenu metodou EcHG-QFAAS s použitím tubulární elektrolytické cely. Parametry měření: průtoková rychlost nosného plynu 60 ml min^{-1} , generační proud 0,7 A, koncentrace katolytu $0,5 \text{ mol dm}^{-3}$, průtoková rychlost elektrolytu $3,5 \text{ ml min}^{-1}$, dávkovaná koncentrace selenu 60 ng ml^{-1} .

Příklady provedení technického řešení

Příklad 1

Konstrukce tubulární elektrolytické průtokové cely

Příklad konstrukce tubulární elektrolytické průtokové cely je vysvětlen s pomocí výkresu na obr. 1. Střední část 2 tubulární cely obsahuje dva elektrodové prostory 4, 5. Vnější anodový prostor 4 je ohraničen válcem 6 zhotoveným z plexiskla délky 30 mm o vnějším průměru 15 mm. Tento válec 6 tvoří plášť tubulární cely a vymezuje vnější část anodového prostoru 4. Uprostřed tohoto válce 6 je koncentricky vložena trubička 7 délky 55 mm (vnější průměr 2,74 mm, vnitřní průměr 2,18 mm) vyrobená z Nafionu® a vymezující hranici mezi oběma elektrodovými prostory 4, 5. Tato trubička 7 zasahuje i do ostatních částí tubulární cely. Kolem této trubičky 7 jsou paralelně umístěny čtyři drátky (platina, drát o průměru 0,3 mm, čistota 99,9 %) sloužící jako anody 8. Vnitřní část nafionové trubičky 7 vymezuje katodový prostor 5. V katodovém prostoru 5 je vložena elektroda (olovo, granule průměr 1 mm, čistota 99,5 + %) sloužící jako katoda 9.

Střední část 2 tubulární cely se nachází mezi dvěma čtvercovými bloky (40 × 40 × 13 mm) tvořící vrchní 1 a spodní 3 část tubulární cely. Oba bloky jsou zhotovené z plexiskla a navzájem spojeny pomocí čtyř mosazných šroubů 21 délky 60 mm a průměru 5 mm. Válec 6 ohraničující vnější část anodového prostoru 4 je vložen mezi oba bloky. Vzájemným stažením obou bloků pomocí mosazných šroubů 21 je tento válec 6 fixován. Na rozhraní válce 6 a bloků se nachází gumová těsnění kruhového tvaru 23 o průměru 15 mm. Nafionová trubička 7 prochází skrze oba bloky.

Uprostřed bloku tvořícího spodní část 3 tubulární cely se nachází kruhový otvor 10 průměru 2,8 mm pro průchod nafionové trubičky 7. Spodní část nafionové trubičky 7 je ukončena spojkou 11b, na jejíž druhou část lze připojit transportní hadičky tvořící součást celé aparatury. Nafionová trubička 7 je nasunuta na jeden z obou rozšiřujících se konců spojky 11b a pomocí plastové desky 12 a mosazných šroubů 22 délky 40 mm a průměru 4 mm natlačena do kruhového otvoru 10 spodního bloku. Tím dojde k utěsnění mezi katodovým prostorem 5, anodovým prostorem 4 a okolním prostorem tubulární cely. Spojkou 11b prochází kontakt 19 (olověný drátek délky 30 mm, průměru 1 mm, čistoty 99,99 %) zajišťující vodivé spojení mezi externím přívodem konstantního proudu a katodou 9 uvnitř nafionové trubičky 7. Olověný kontakt 19 je ve spojení 11b fixován a utěsněn pomocí epoxidového lepidla. Dále je ve spodním bloku zhotoven kanálek 13 opatřený konektorem 14 pro přívod elektrolytu do anodové části 4 tubulární cely.

Horní konec nafionové trubičky 7 volně prochází kruhovým otvorem 15 v bloku vrchní části 1 tubulární cely a je opatřen stejnou spojkou 11a jako v případě spodního konce trubičky 7. Tato spojka 11a umožňuje opět napojení nafionové trubičky 7 na transportní hadičky ostatní části aparatury. Současně jsou v bloku vrchní části 1 tubulární cely zhotoveny malé kruhové otvory 16 pro vložení platinových elektrod 8. Platinové elektrody 8 jsou fixovány k bloku shora pomocí epoxidového lepidla. V otvorech 16 prochází platinové elektrody 8 volně. Všechny čtyři platinové elektrody 8 jsou nad blokem vrchní části 1 tubulární cely spojeny v jeden kontakt 20 zajišťující vodivé spojení mezi externím přívodem konstantního proudu a platinovými elektrodami 8. Uspořádání i počet platinových elektrod 8 může být libovolný (zde byly umístěny 4 elektrody 8 paralelně s nafionovou trubičkou 7 ve vzdálenosti 3 mm od ní a umístěné po 90°). Posledním detailem na bloku vrchní části 1 tubulární cely je otvor 17 pro teflonovou hadičku 18, kterou je pomocí peristaltického čerpadla řízen odtah přebytečného roztoku elektrolytu z anodové části.

Analyt (iont hydridotvorného prvku, nejčastěji arsenu, antimonu a selenu) je transportován v prostředí elektrolytu (např. HCl o koncentraci 1 mol dm⁻³) pomocí peristaltického čerpadla a transportních hadiček přes konektor 11b do vnitřní části nafionové trubičky 7, kde se nachází katodový prostor 5. Na povrchu katody 9 dochází k redukci analytu z vyšších oxidačních stavů do základního a k následnému vzniku těkavé sloučeniny (nejčastěji hydridu) daného analytu.

Těkavá sloučenina je spolu se současně vznikajícím nadbytkem vodíku, jako vedlejším produktem elektrochemické reakce, transportována z katodového prostoru 5 přes spojku 11a pomocí nosného plynu (argonu). Ten je zaváděn do transportní hadičky ještě před vstupem do elektrolytické cely. Současně pomocí stejného peristaltického čerpadla je transportován roztok elektrolytu (obvykle H_2SO_4 o koncentraci 2 mol dm^{-3}) do anodového prostoru 4 elektrolytické cely přes konektor 14 kanálkem 13. Tento elektrolyt spolu s plynnými a kapalnými produkty elektrodové reakce na platinových elektrodách 8 opouští anodový prostor 4 přes výstupní teflonovou hadičku 18. Rychlost výstupu je řízena pomocí peristaltického čerpadla. Případné změny tlaku v anodové části 4 jsou vyrovnávány přes otvor 15, kde nafionová trubička 7 volně prochází.

10 Příklad 2

Stanovení prvků arsenu, antimonu a selenu pomocí tubulární elektrolytické průtokové cely

Tubulární elektrolytická průtoková cela podle příkladu 1 byla použita ke stanovení arsenu, antimonu a selenu metodou elektrochemického generování hydridů ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií.

15 Optimalizace pracovních parametrů

V první části práce bylo nutné pro nově zkonstruovanou tubulární elektrolytickou celou optimalizovat hodnoty pracovních parametrů, které výrazným způsobem ovlivňují dosaženou citlivost stanovení. Všechny optimalizační experimenty byly prováděny v režimu kontinuální průtokové analýzy. Jako modelový analyt byl použit selen o koncentraci 60 ng ml^{-1} . Před každým měřením pro danou kombinaci hodnot pracovních parametrů byl nejprve signál nulován při čerpání čistého roztoku katolytu ($1 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$). Poté byla čerpací hadička přehozena do roztoku obsahující analyt o příslušné koncentraci v roztoku elektrolytu o stejné koncentraci. Vyhodnocována byla výška piku v předem stanoveném konstantním časovém intervalu (zpravidla 60 s) po vstupu elektrolytu obsahující analyt do katodového prostoru elektrolytické cely.

25 Nejprve byla optimalizována hodnota průtokové rychlosti nosného plynu v rozsahu 0 až 100 ml min^{-1} . Jako nosný plyn byl použit argon ($99,997 \%$), který byl zaváděn do proudu katolytu před vstupem do elektrolytické cely, což významným způsobem urychlí transport těkavého hydridu selenu do atomizátoru. Optimální hodnota průtokové rychlosti nosného plynu byla zjištěna 80 ml min^{-1} (obr. 2). Vysoká hodnota průtokové rychlosti významným způsobem zkracuje reakční dobu elektrolytické cely, urychluje vzestup i pokles signálu odpovídající přítomnosti analytu v katodovém prostoru.

35 Dále byla zjišťována optimální hodnota průtokové rychlosti katolytu elektrolytickou celou v rozsahu $0,5$ až $5,0 \text{ ml min}^{-1}$. Při optimální hodnotě průtokové rychlosti nosného plynu a konstantních hodnotách ostatních pracovních parametrů byla zjišťována odezva analytu při různých hodnotách průtokové rychlosti katolytu. Tato závislost je monotónně stoupající, nedosahující výrazného maxima. Optimální hodnota průtokové rychlosti katolytu $3,5 \text{ ml min}^{-1}$ byla zvolena vzhledem k životnosti a kapacitě čerpacích hadiček a elektrodových prostor.

40 Dalším optimalizovaným parametrem byla hodnota procházejícího generačního proudu, měřená v rozsahu $0,1$ až $2,0 \text{ A}$. V tomto případě byla zjištěna optimální hodnota $1,0 \text{ A}$. I v tomto případě existuje jistá maximální použitelná hodnota procházejícího proudu. Při jejím dosažení dochází k silnému zahřívání elektrolytu v důsledku procházejícího proudu, k přerušování elektrodových reakcí a ke snížení životnosti iontové výměnné membrány.

45 Posledním optimalizovaným parametrem tubulární elektrolytické cely byla hodnota koncentrace elektrolytu, měřená v rozsahu $0,1$ až $5,0 \text{ mol l}^{-1} \text{ HCl}$. Optimální hodnota byla $1,0 \text{ mol l}^{-1}$, při níž bylo dosaženo výrazného maxima na optimalizační závislosti.

Stejně parametry byly podle výše uvedeného postupu optimalizovány i v případě stanovení arsenu a antimonu. Nalezené optimální podmínky při stanovení arsenu byly: generační proud $0,7 \text{ A}$,

průtoková rychlost nosného plynu 60 ml min^{-1} , průtoková rychlost elektrolytu $3,5 \text{ ml min}^{-1}$, koncentrace elektrolytu $0,5 \text{ ml min}^{-1} \text{ HCl}$. Nalezené optimální podmínky při stanovení antimonu byly: generační proud $1,2 \text{ A}$, průtoková rychlost nosného plynu 50 ml min^{-1} , průtoková rychlost elektrolytu $3,0 \text{ ml min}^{-1}$, koncentrace elektrolytu $1 \text{ ml min}^{-1} \text{ HCl}$.

5 Základní charakteristiky stanovení arsenu, antimonu a selenu

Při optimálních hodnotách pracovních parametrů pro tubulární elektrolytickou celu byly proměřeny kalibrační závislosti pro stanovení As, Sb a Se technikou HGAAS s elektrochemickým generováním v rozsahu koncentrací $0,05$ až $1,0 \text{ ng ml}^{-1}$ a $0,5$ až 100 ng ml^{-1} pro As, dále $0,2$ až 20 ng ml^{-1} a 2 až 250 ng ml^{-1} pro Sb a $0,5$ až 20 ng ml^{-1} a 5 až 250 ng ml^{-1} pro Se. Z kalibračních závislostí a dalších měření byly zjištěny základní charakteristiky stanovení As, Sb a Se. Mezi základní charakteristiky patří především dosažená mez detekce a stanovitelnosti, citlivost stanovení a opakovatelnost. Hodnoty základních charakteristik stanovení As, Sb a Se jsou uvedeny v tabulce 1. Příklad kalibrační závislosti stanovení arsenu metodou elektrochemického generování hydridů ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s křemenným atomizátorem (EchG-QFAAS) je uveden na obr. 3.

Tabulka 1

Základní charakteristiky stanovení Se a As technikou hydridové AAS s elektrochemickým generováním při použití tubulární elektrolytické cely

Analyt	As	Sb	Se
Mez detekce (ng ml^{-1})	0,09	0,72	0,40
Mez stanovitelnosti (ng ml^{-1})	0,31	2,40	1,34
Citlivost $\cdot 10^3$ (ml ng^{-1})	43,3	4,0	14,2
Opakovatelnost - RSD (%)	1,58	4,4	1,24
Korelační koeficient	0,9998	0,9997	0,9997
Lineární dyn. rozsah (ng ml^{-1})	0,31-20	2,40-50	1,34-100

20 Průmyslová využitelnost

Tubulární elektrolytickou průtokovou celu podle předkládaného technického řešení lze použít pro ultrastopovou analýzu hydridotvorných prvků tvořících těkavé hydridy v kapalných vzorcích metodou elektrochemického generování těkavých hydridů s detekcí některou z atomových spektrálních metod.

25

N Á R O K Y N A O C H R A N U

1. Tubulární elektrolytická průtoková cela pro elektrochemické generování těkavých hydridů, v níž jsou koncentricky uspořádány katodový a anodový prostor (4 a 5), přičemž katodový prostor (5) je uvnitř anodového prostoru (4), **v y z n a ě n á t í m**, že katodový prostor (5) je oddělen od anodového prostoru (4) iontově výměnnou membránou (7), že katoda (9) je tvořena olovem ve formě granulí, a že v anodovém prostoru (4) je alespoň jedna tyčová anoda (8) uspořádána rovnoběžně s podélnou osou cely.

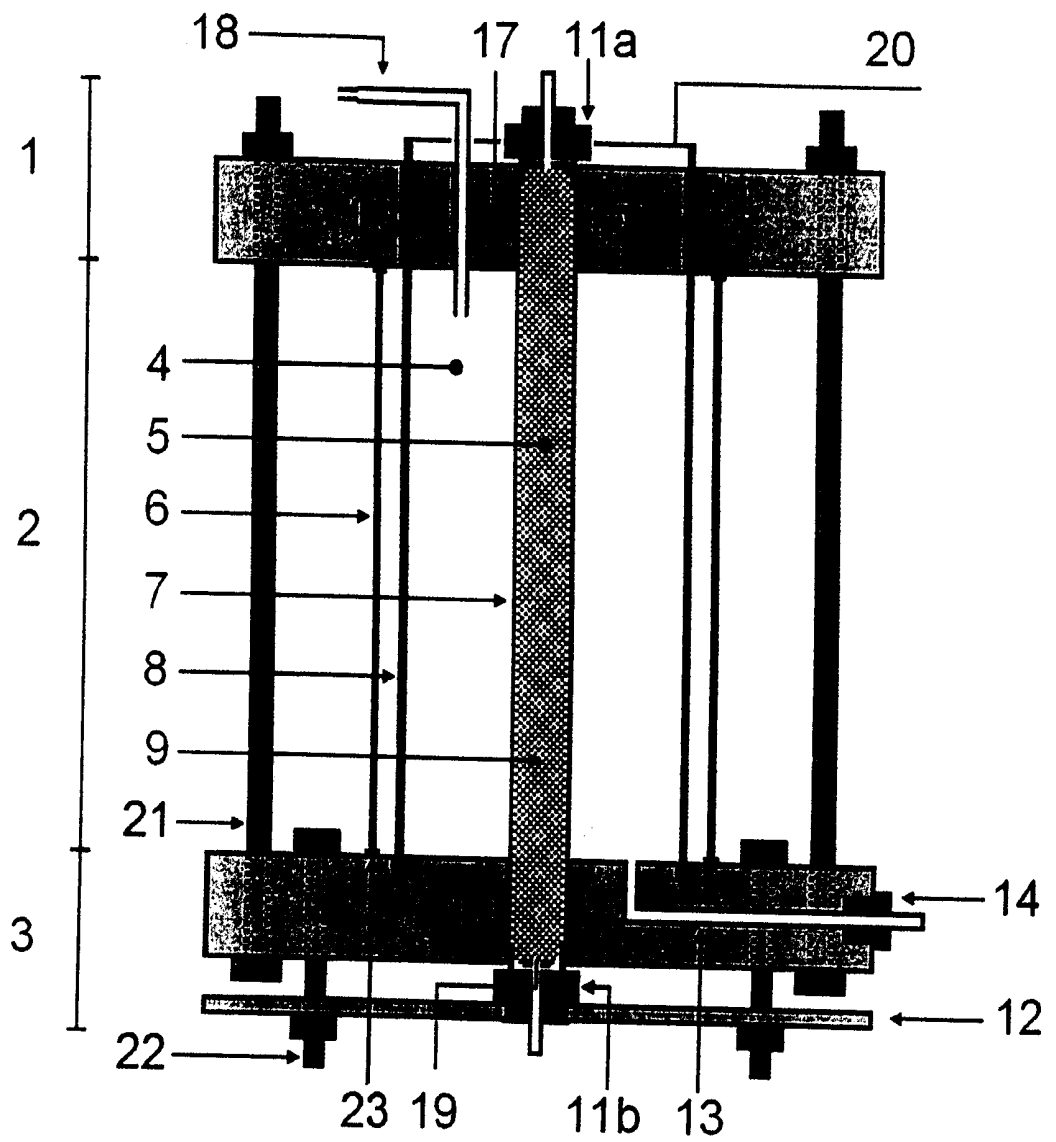
30

2. Tubulární elektrolytická průtoková cela podle nároku 1, **v y z n a ě n á t í m**, že anodový prostor (4) je zvnějšku vymezen válcem (6) z materiálu vybraného ze skupiny zahrnující teflon či plexisklo.

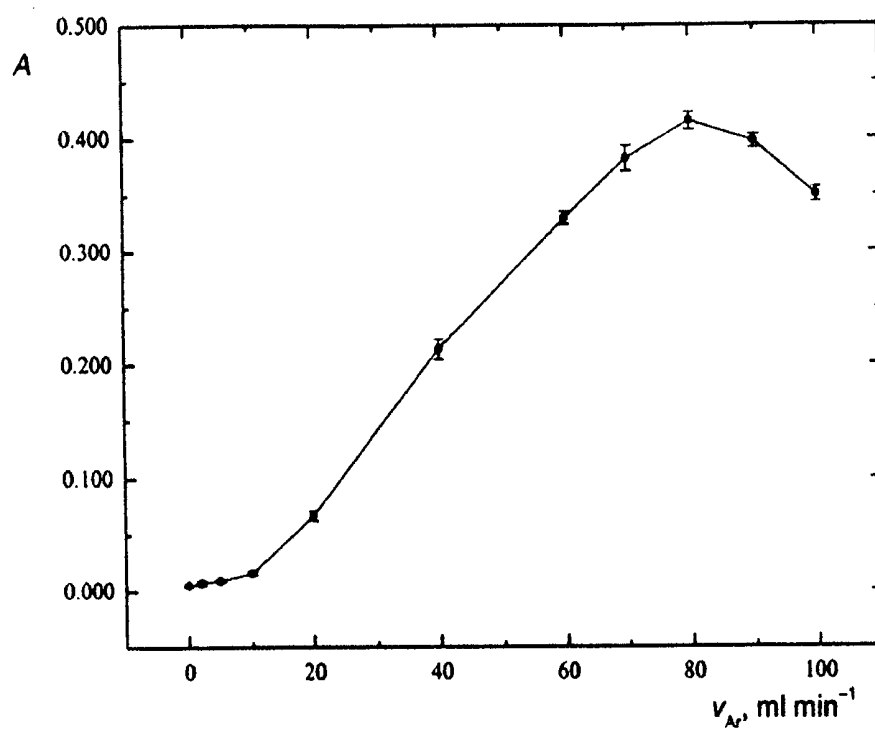
3. Tubulární elektrolytická průtoková cela podle nároku 1, **v y z n a č e n á t í m**, že anody (8) jsou vyrobeny z platiny a jsou nejméně dvě, s výhodou jsou anody (8) čtyři.
4. Tubulární elektrolytická průtoková cela podle nároku 1, **v y z n a č e n á t í m**, že iontově výměnnou membránou je nafionová membrána.

5

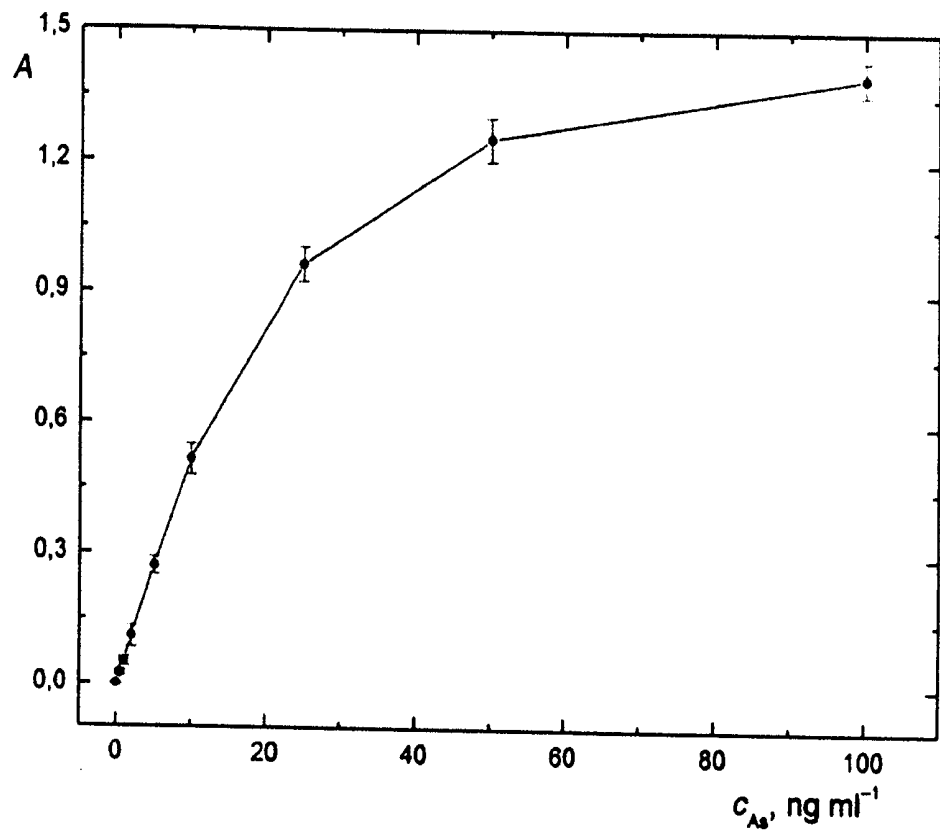
3 výkresy



Obr. 1



Obr. 2



Obr. 3

Konec dokumentu
