

# MINIATURIZACE PRŮTOKOVÝCH ELEKTROCHEMICKÝCH CEL PRO GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN

*Jakub Hraníček*

Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova,

Albertov 6, 128 43 Praha 2

E-mail: [hranicek.jakub@email.cz](mailto:hranicek.jakub@email.cz)

## Úvod

Generování těkavých sloučenin pro analytické účely bylo zavedeno na přelomu šedesátých a sedmdesátých let za účelem překonání obtíží spojených s plamenovou atomizací sloučenin arsenu a selenu. Nyní je technika HGAAS – generování těkavých hydridů ve spojení s atomovou absorpcí – určena pro ultrastopovou analýzu hydridotvorných prvků. Pro atomizaci hydridů je zapotřebí relativně malé množství energie, atomizační účinnost je vysoká. Zároveň chemickou reakcí dojde k separaci analytu (převedeného na těkavou sloučeninu) od rušivé matrice vzorku. Vznikající hydrid lze dále vhodně prekoncentrovat a snížit tak dále mez detekce [1].

V současné době je nerozšířenější technikou generování hydridů redukce systémem  $\text{NaBH}_4/\text{HCl}$ . Nicméně tato technika přináší jistá omezení. Roztok  $\text{NaBH}_4$  je málo stabilní, při laboratorní teplotě se rozkládá; pro zvýšení stability je nutno  $\text{NaBH}_4$  připravovat v roztoku  $\text{NaOH}$  či  $\text{KOH}$  a pro přesná měření by měl být denně připravován čerstvý. Lze jej získat maximálně v 99% čistotě, což sebou přináší možnost kontaminace vzorku a slepého pokusu.

Alternativní metoda elektrochemického generování překonává většinu výše uvedených komplikací – pro redukci analytu na hydrid je použit elektrický proud místo chemického redukčního činidla. Analyt v prostředí elektrolytu (obvykle velmi čistá kyselina) je pomocí peristaltického čerpadla zaváděn do průtokové elektrochemické cely, kde probíhá vlastní konverze na těkavý hydrid. V prvním kroku dochází k redukci a depozici analytu na povrchu katody. Následovně proběhne reakce mezi deponovaným analytem a atomárním vodíkem generovaným na povrchu katody. Posledním stupněm mechanismu je desorpce vzniklého těkavého produktu. Ten je proudem současně vznikajícího vodíku a nosného plynu veden do separátoru fází, kde dochází k oddělení plynného produktu od kapalné matrice. Plynná fáze je pak zavedena do atomizátoru v atomového absorpčního spektrometru.

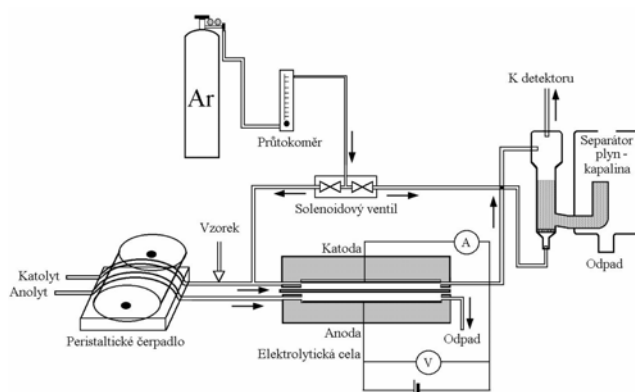
Účinnost generování těkavé sloučeniny závisí na dvou dějích. První zahrnuje redukci analytu v kapalně fázi na hydrid a jeho převedení do plynné fáze. Druhá pak zahrnuje transport hydridu do atomizátoru.

Metoda HGAAS může být také použita jako derivatizační technika při spojení kapalinové chromatografie s detekcí některou prvkovou spektrochemickou metodou ve speciální analýze. Základním požadavkem na systém je pak co nejmenší mrtvý objem celé aparatury a tedy i samozřejmě generační cely. Současně by však nemělo dojít k výraznému snížení účinnosti generování těkavé sloučeniny.

Cílem mé práce je příprava elektrochemických cel s minimálním mrtvým objemem a zároveň vysokou účinností generování těkavé sloučeniny. Tyto dva požadavky jsou však obvykle protichůdné a musí být proto nalezen vhodný kompromis.

### Experimentální část

Schéma používané aparatury je na obrázku 1. Pro optimalizaci pracovních podmínek jednotlivých cel a zjišťování dosažené účinnosti generování byl jako analyt vybrán selen.



Obr. 1.: Schéma aparatury pro elektrochemické generování

Při práci byly používány následující přístroje:

- atomový absorpční spektrometr Pye Unicam SP9, Unicam, England
- Se výbojka s dutou katodou, napájecí proud výbojky byl nastaven na 8 mA, vlnová délka pro stanovení selenu  $\lambda_{Se} = 196,0$  nm, spektrální interval 1,0 nm.
- programovatelná osmikanálová peristaltická pumpa MasterFlex<sup>®</sup> L/S<sup>®</sup> firmy Cole-Parmer, U.S.A.
- laboratorní lineární zdroj LPS 303 firmy American Reliance, U.S.A (maximální nastavitelný proud 3,0 A, maximální napětí 30,0 V)

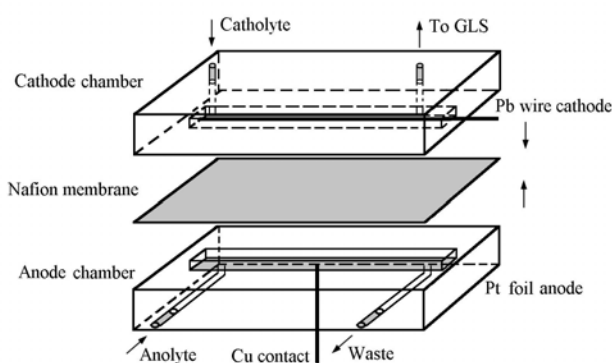
- průtokoměr Cole-Parmer, U.S.A, katalog. Číslo 3216-45 k měření průtoku nosného plynu (argonu)
- křemenný atomizátor (trubice tvaru „T“, délka atomizačního ramene 170 mm a vnitřní průměr trubice 12 mm, uprostřed zúžená část délky 60 mm a vnitřního průměru 2 mm odporově vyhřívána na teplotu 950 °C) firmy RMI, ČR
- hydrostatický separátor fází s nuceným odtahem vlastní konstrukce
- elektrody průtokových cel: katoda – olověný drát o průměru 1 mm, čistota 99,999% (Aldrich Chemical Copany, Inc.), anoda – platinový plíšek
- čerpací hadičky TYGON o vnitřním průměru 0,8 mm a 1,8 mm
- PTFE spojovací hadičky minimální délky

### Používané chemikálie:

Roztoky selenu byly připravovány ze standardního roztoku  $\text{Se}^{\text{IV}}$  o koncentraci 1,000 g/l (Analytika, Praha). Pro přípravu roztoků byla používána deionizovaná voda ze zařízení Milli Q<sub>PLUS</sub> firmy Millipore, U.S.A. Dále byly jako elektrolyty používány roztoky HCl,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a  $\text{HNO}_3$  p.a. firmy Merck KGaA, 64271 Darmstadt, Německo. Jako nosný plyn byl použit argon o čistotě 99,998 %.

### **Výsledky a diskuze**

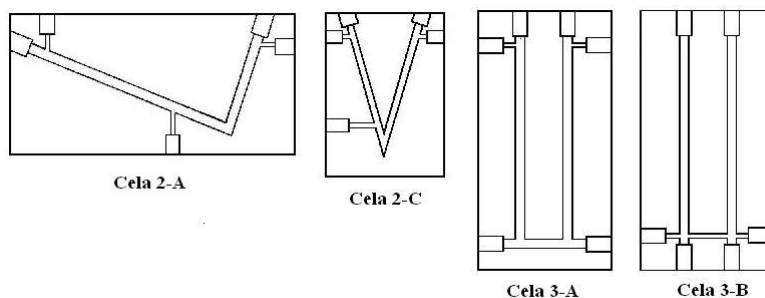
Ve své práci srovnávám výsledky měření dosažené s různými konstrukcemi průtokových generačních cel s „referenční celou“ - tenkovrstvou průtokovou generační cel (TC), jejíž konstrukce byla převzata z literatury [2]. Tento typ tenkovrstvé průtokové cely (obr. 2) je používán na naší katedře. V první fázi své práce jsem optimalizoval pracovní podmínky pro analýzu selenu touto celou a za těchto podmínek zjistil referenční signál Se ( $60 \mu\text{g.l}^{-1}$ ). Tato hodnota signálu sloužila jako dále jako porovnávací pro všechny další zkonstruované cely.



*Obr. 2 Tenkovrstvá průtoková cely*

Ve své práci jsem zatím navrhl a zkonstruoval několik typů miniaturních průtokových generačních cel s malým mrtvým objemem, které se od sebe liší geometrickým uspořádáním

elektrodových prostorů a jejich vnitřním objemem. Schématické znázornění zkonstruovaných cel je na obr. 3.

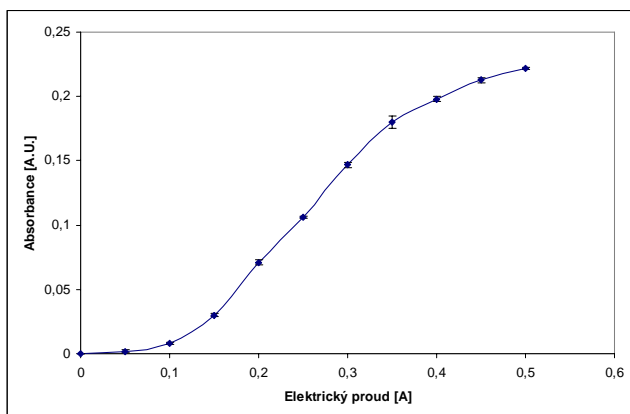


Obr. 3: Schématické znázornění konstruovaných cel

Pro každou z těchto cel bylo nutné provést optimalizaci jejich pracovních parametrů. Měřeními byly zjištěny optimální pracovní parametry společné pro všechny typy cel: průtoková rychlost nosného plynu  $10 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  a průtoková rychlost elektrolytu  $2,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ .

Jako elektrolyt byla shodně pro všechny cely zvolena kyselina sírová o koncentraci  $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ . Při použití kyseliny chlorovodíkové (na rozdíl od tenkovrstvých cel) nedostáváme prakticky žádný signál. To pravděpodobně souvisí s uvolňovaným chlorem na anodě, který proniká do katodového prostoru a interferuje se vznikajícím hydridem). Při nižších hodnotách koncentrace elektrolytu již výrazně klesá maximální hodnota použitelného generačního proudu (dosažený signál je výrazně závislý na velikosti generačního proudu).

Společnou charakteristikou cel 2-A a 2-C je možnost přívodu pouze jednoho elektrolytu, čímž se odstraní problémy spojené s používáním nafionové membrány u tenkovrstvé průtokové cely. Cely 3-A a 3-B jsou přizpůsobeny k použití dvou různých elektrolytů. Problémem však je vznik plyných látek v prostorech mezi elektrodami, které zabraňují průchodu elektrického proudu a tím k přerušení generování. Těmto vlivům je věnována patřičná pozornost. Naším cílem je, aby prostor mezi elektrodami byl co nejmenší, při zachování dostatečného průměru, a aby elektrody byly co nejbližší u sebe. Zároveň ale nesmí docházet ke kontaminaci elektrodového roztoku produkty elektrolýzy z druhé elektrody. Při vkládání generačního proudu na nově zkonstruované cely dosáhneme jisté mezní hodnoty (u výše uvedených cel asi  $0,5 \text{ A}$ ), kdy je vývin plynů již tak velký, že dojde k přerušení elektrolýzy velkým množstvím uvolněného plynu, který nestačí být transportován z generační cely. Příklad optimalizační závislosti je uveden na obr 4. Pro každou cely byla za optimálních podmínek změřena hodnota signálu  $60 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{l}^{-1}$  roztoku Se. Tabulka 1 uvádí souhrn zatím dosažených charakteristik analytického stanovení selenu.



Obr. 4.: Závislost absorpance na elektrickém proudu ( $c(H_2SO_4) = 1 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $v(H_2SO_4) = 2,5 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $v(Ar) = 10 \text{ ml.min}^{-1}$ ,  $c(Se) = 60 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ )

Tabulka 1: Souhrn sledovaných parametrů

	TC	2-A	2-C	3-A	3-B
Max. generační proud (A)	1,2	0,3	0,4	0,24	0,5
Mrtvý objem cely ( $\text{mm}^3$ )	999	509	325	318	398
Signál $60 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ (% relativní A.U.)	100	33,86	78,88	71,31	23,10

## Závěr

Doposud se podařilo konstrukcí nových typů průtokových elektrochemických generačních cel výrazně snížit jejich vnitřní mrtvý objem a tedy i jejich „časovou konstantu“. Byly proměřeny základní optimalizační parametry a určeny optimální pracovní podmínky pro jednotlivé cely. Dále byly zjištěny základní analytické charakteristiky jednotlivých cel. Z nich však zatím, u doposud studovaných typů cel, vyplývá určitý pokles jejich citlivosti.

V další části práce budou konstruovány jiné typy průtokových elektrochemických generačních cel - vícežlábková generační cela a tabulární průtoková cela, které by naopak měly přinést zvýšení účinnosti generování a tím také dosažené citlivosti analytického stanovení.

## Poděkování

Autor děkuje grantové agentuře AV ČR (projekt: A400310507/2005) za finanční pomoc při řešení daného projektu.

## Literatura

1. J. Dědina, D. Salev: Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry, Wiley and Sons, Chichester, England, 1995
2. J. Šíma, P. Rychlovský, J. Dědina, Spectrochim. Acta, Part B 59 (2004) 125–133.