
LABORATORNÍ PŘÍSTROJE A POSTUPY

STANOVENÍ ULTRASTOPOVÝCH KONCENTRACÍ SELENU A ARSENU V PITNÝCH VODÁCH METODOU ECHG-QFAAS

JAKUB HRANIČEK*, VÁCLAV ČERVENÝ
a PETR RYCHLOVSKÝ

*Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Albertov 2030, 128 43 Praha 2
hranicek@natur.cuni.cz*

Došlo 24.8.10, přijato 20.10.10.

Klíčová slova: atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování, těkavé hydridy, miniaturizace, elektrochemická průtoková generační cela, atomizace, arsen, selen

Úvod

Elektrochemické generování těkavých sloučenin (ECHG) je alternativní metodou k dnes běžně používanému chemickému generování (CHG)¹. Tato metoda překonává řadu komplikací spojených s chemickým generováním. Pro redukci analytu na těkavou sloučeninu (hydrid) je použit místo chemického redukčního činidla elektrický proud v prostředí pouze velmi čistých minerálních kyselin². Tím odpadá možnost kontaminace roztoku analytu z redukčního činidla (popř. kontaminace interferujícími ionty), což ve svém důsledku vede k dosažení nižších hodnot mezi detekce a stanovitelnosti. Při elektrochemickém generování těkavých sloučenin je možné přímo generovat těkavé sloučeniny analytu obvykle i z vyšších oxidačních stavů, oproti chemickému generování, kde je nutno předřadit preredukční krok pro redukci vyšších oxidačních stavů na nižší³. Úspora relativně drahého redukčního činidla patří též mezi nesporné výhody elektrochemického způsobu generování. Elektrochemické generování může být, podobně jako chemické generování, kombinováno s různými analytickými detekčními technikami. Jednou z nejčastěji používaných je jistě atomová absorpční spektrometrie s křemenným atomizátorem (QFAAS)⁴.

Nejdůležitější součástí experimentální aparatury je elektrolytická (elektrochemická) průtoková cela pro generování těkavých sloučenin. V této elektrolytické cele dochází účinkem procházejícího proudu k redukci analytu a tvorbě těkavé sloučeniny analytu. Konstrukčně se nejčastěji jedná o klasickou tenkovrstvou průtokovou generační celu^{5,6}, která dnes existuje v celé řadě modifikací^{7–9}. Tyto klasické cely se skládají obvykle ze dvou částí, oddělených od sebe iontově výměnnou membránou^{10–13}, skleněnou fritou¹⁴ nebo keramickou porézní trubicí¹⁵. Oba prostory jsou vyrobené nejčastěji z plexiskla (polymethylmetakrylát) nebo teflonu. V obou prostorech jsou vloženy elektrody zhotovené z nejrůznějších materiálů (nejčastěji olovo, uhlík, platina, slitina kovů)¹⁶. Iontově výměnná membrána není nezbytnou podmínkou. Existují i průtokové elektrolytické cely bez iontově výměnné membrány¹⁷. Základním požadavkem, který by elektrolytická cela vhodná pro analytické aplikace měla splňovat, je miniaturní vnitřní objem katodového prostoru. Tento objem je obecně závislý na konstrukčním typu elektrolytické cely a na formě vložené elektrody. Na druhé straně by při miniaturizaci katodového prostoru (případně celé elektrolytické cely) nemělo dojít ke snížení účinnosti generování příslušné těkavé sloučeniny. Oba dva požadavky jsou však obvykle protichůdné a musí být proto nalezen vhodný kompromis.

Cílem této práce bylo vypracování jednoduché a vysoce citlivé metody stanovení arsenu a selenu v pitných vodách metodou elektrochemického generování těkavých sloučenin ve spojení s atomovou absorpční spektrometrií s křemenným atomizátorem. Oba dva analyty jsou známy svými toxickými, arsen též karcinogenními účinky. Stanovení obou analytů v pitných vodách technikou elektrochemického generování není obtížné díky poměrně jednoduché matici a na toto téma již některé práce vznikly¹⁸.

V předkládané práci byly pro elektrochemické generování hydridů využity konstrukčně nové typy elektrolytických cel charakterizované minimálním vnitřním objemem katodové části a maximální účinností přeměny stanovovaného analytu na těkavou formu.

Experimentální část

Použité typy průtokových generačních cel

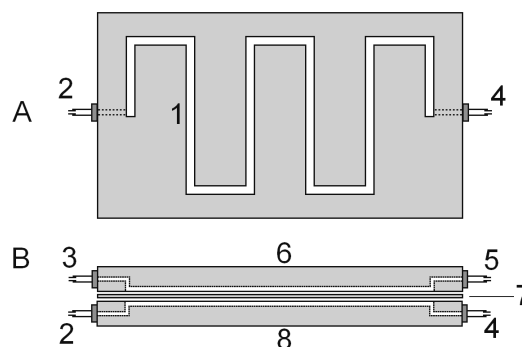
Pro elektrochemické generování těkavých hydridů Se a As byly v této práci navrženy a zkonstruovány elektrolytické cely, které lze obecně rozdělit do tří základních sku-

* Jakub Hraníček získal s touto prací 1. místo v soutěži Cena Shimadzu 2009 pořádané v rámci 61. Zjazdu chemikov, Vysoké Tatry, Slovensko

pin. První skupinu tvoří elektrolytické cely, které neobsahují naftionovou membránu (bezmembránové cely). Do druhé skupiny patří elektrolytické cely, které jsou svojí konstrukcí podobné klasické tenkovrstvé elektrolytické cele, ale na rozdíl od ní mají odlišné uspořádání elektrolytických prostor (tenkovrstvé cely). Poslední skupinu elektrolytických cel tvoří cely mající katodový prostor umístěn uvnitř anodového prostoru (tubulární cely). Celkově bylo zhotoveno 15 konkrétních typů elektrolytických cel. Každá ze zkonstruovaných elektrolytických cel patří do jednoho z výše uvedených konstrukčních typu. V rámci jednoho konstrukčního typu se jednotlivé konstrukce elektrolytických cel liší navzájem pouze velikostí nebo objemem katodového prostoru, popřípadě vzájemným uspořádáním obou elektrolytických prostorů.

Elektrolytické bezmembránové cely, popsáné již dříve¹⁷, jsou zhotovené z jediného bloku plexiskla, v němž jsou zhotoveny otvory pro katodový a anodový prostor, včetně přívodních a odvodních kanálků a otvory pro uchycení elektrod. Vzájemná poloha elektrolytických prostor a jejich tvar závisí na konkrétním typu elektrolytické cely. Některé elektrolytické cely mají elektrolytický prostor ve tvaru písmene V a pouze jeden kanálek pro přívod elektrolytu, kterým je zaváděn analyt. Elektrolyt je společný pro oba elektrolytické prostory a u těchto konstrukčních typů je nejprve zaváděn do katodového prostoru, skrze který částečně protéká i do anodového prostoru, protože oba elektrolytické prostory jsou vzájemně propojeny. Jiné typy elektrolytických bezmembránových cel mají elektrolytické prostory uspořádány do tvaru písmene U. Oba elektrolytické prostory jsou kolmo propojeny kanálkem a každý z obou elektrolytických prostor má svůj vlastní přívod a odvod elektrolytu a produktů. Anodovým prostorem proudí pouze čistý elektrolyt a katodovým prostorem pak elektrolyt s analytem. Výhodou tohoto uspořádání je rychlejší vymývání analytu po předchozím měřicím cyklu. U bezmembránových elektrolytických cel je nutné řídit průtokovou rychlost elektrolytu a plyných produktů z anodové části pro dosažení optimálního proudění elektrolytu katodovým prostorem.

Elektrolytické tenkovrstvé cely využití v této práci se skládají z katodové a anodové části, které jsou vzájemně odděleny iontově výměnnou naftionovou membránou ve tvaru fólie, a spojeny pomocí šroubů nebo svěrek. Navzájem proti sobě jsou v obou oddělených částech zhotoveny elektrolytické prostory. Anodová část je zhotovena z plexiskla nebo teflonu a obsahuje elektrodu ve formě drátu vloženou do anodového prostoru. Katodová část je zhotovena buď z plexiskla nebo přímo z elektrolytického materiálu – olova. V případě použití plexiskla je Pb katoda ve formě tenkého drátu vložena do katodového prostoru ve tvaru třech paralelních kanálků²⁰. Tento typ elektrolytické cely se vyznačuje velkým objemem katodového prostoru. V případě použití olova jako materiálu katodové části je katodový prostor zhotoven ve formě tenkého a dlouhého žlábků několikrát zalomeného. V tomto případě katodový povrch tvoří tři navzájem kolmé stěny zhotoveného žlábků. Výhodou této konstrukce (obr. 1, dále v textu označo-

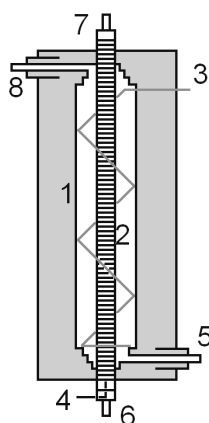


Obr. 1. Žlábková elektrolytická cely; A: horní pohled, katodový prostor, B: celkový boční pohled; 1 – olověný žlábek, 2 – vstup do katodového prostoru, 3 – vstup do anodového prostoru, 4 – výstup z katodového prostoru, 5 – výstup z anodového prostoru, 6 – katodová část, 7 – iontově výměnná membrána, 8 – anodová část

vána jako žlábková elektrolytická cely) je velký povrch katody při zachování malého objemu katodového prostoru. Katolyt i anolyt jsou samostatně přiváděny pomocí peristaltického čerpadla do příslušných elektrolytických částí, které mají též samostatné výstupy. Do této skupiny elektrolytických cel patří i klasická tenkovrstvá cely s iontově výměnnou membránou popsáná již dříve⁸. Tato cely byla použita pro srovnání parametrů s nově připravenými elektrolytickými celami.

Společnou vlastností tubulárních elektrolytických cel je koncentrické umístění katodové a anodové části. Obě části jsou od sebe odděleny iontově výměnnou membránou ve formě trubice. V této práci bylo použito několik typů tubulárních elektrolytických cel s katodovým prostorem uvnitř anodového prostoru. Obecné schéma používaných tubulárních cel je znázorněno na obr. 2. Katodový prostor prochází napříč celou konstrukcí a obsahuje elektrodu ve formě miniaturních olověných granulí, které jsou k sobě natěsnány tak, aby byly vodivě spojeny. Spodní část granulí je vodivě spojena s olověným kontaktem, který prochází spodním uzávěrem naftionové trubice. Horní část granulí je upevněna spojkou na konci naftionové trubice. Anolyt protéká válcovým anodovým prostorem, do něhož je vložena platinová anoda obklopující naftionovou trubici z různých stran. Jednotlivé konstrukce tubulární cely se od sebe lišily způsobem upevnění elektrolytických prostor. Celá tubulární cely může být tvořena jediným blokem plexiskla. V jiném případě bylo plexisklo použito pouze jako zpevňující materiál pro fixaci anodového a katodového prostoru a platinových elektrod. Dva plexisklové bloky, obsahující otvory pro průchod naftionové trubice, elektrod a anolytu, byly k sobě spojeny pomocí mosazných šroubů.

Výhodou tubulárních uspořádání je možnost dosáhnout miniaturizovaného objemu katodového prostoru a rovnoměrného proudění katolytu tímto prostorem. Mrtvý objem katodového prostoru (objem volného prostoru po



Obr. 2. Tubulární elektrolytická cely – obecné schéma; 1 – anodový prostor, 2 – katodový prostor, 3 – Pt anoda, 4 – Pb katoda, 5 – přívod anolytu do elektrodové cely, 6 – přívod katolytu do elektrolytické cely, 7 – odvod z katodového prostoru k separátoru, 8 – odvod z anodového prostoru do odpadu

vložení elektrody) se u bezmembránových cel podařilo snížit na hodnotu 214 mm³, u tenkovrstvých cel na 225 mm³ a u tubulárních cel na hodnotu 42 mm³. Ve srovnání s klasickou tenkovrstvou průtokovou celou (654 mm³) se jedná ve všech případech o významné snížení.

Materiál elektrod

U bezmembránových elektrolytických cel byla katoda vyrobená z olověného drátu o průměru 1 mm a čistotě 99,999 % (Aldrich, USA). U tenkovrstvých elektrolytic-

kých cel byla katoda zhotovena z olověného bloku čistoty 99,997 % a u tubulárních elektrolytických cel z olova ve formě drátu o průměru 1 mm nebo jemných pilinek či granulí čistoty 99,95 % (Aldrich, USA). Anoda používaná u všech typů elektrolytických cel byla vyrobena z platinového drátu o průměru 1 mm a čistotě 99,99 % (Goodfellow, Velká Británie).

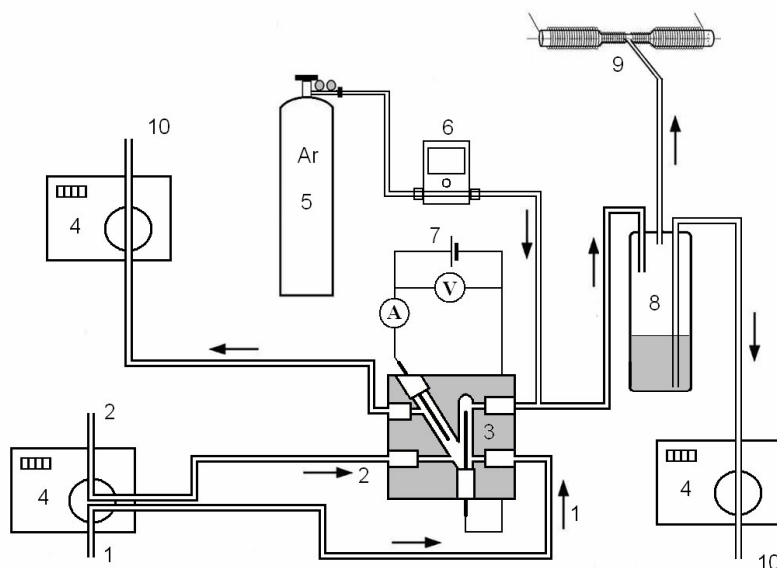
Pro oddělení katodové a anodové části byla využita iontově výměnná membrána Nafion 117 (Aldrich, USA). U tubulárních elektrolytických cel byla použita trubička Nafion TT-110 (Perma Pure, USA).

Chemikálie

Pracovní roztoky Se a As o požadované koncentraci byly připravovány ředěním standardního roztoku Se o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g l}^{-1}$ (Analytika, Praha) a As o koncentraci $1,000 \pm 0,002 \text{ g l}^{-1}$ (Analytika, Praha). Pro ředění všech roztoků byla používána deionizovaná voda připravená zařízením Milli Q_{PLUS} firmy Millipore, USA. Kyseliny H₂SO₄ (96%) a HCl (37%) byly čistoty Suprapure firmy Merck, Německo. Pro kontrolu správnosti metody byl použit referenční materiál: NIST SRM 1643e (Trace Elements in Water). Jako nosný plyn byl použit argon o čistotě 99,998 %. Při chemickém generování byl použit 1% NaBH₄ stabilizovaný 0,4% NaOH připravený z pevného NaBH₄ (Merck).

Přístrojové vybavení

Při optimalizaci pracovních parametrů elektrolytických cel a zjišťování základních charakteristik stanovení Se byl použit atomový absorpční spektrometr Solaar 939



Obr. 3. Schéma aparatury pro kontinuální elektrochemické generování (zde s celou BM); 1 – přívod katolytu, 2 – přívod anolytu, 3 – elektrolytická cely, 4 – peristaltická pumpa, 5 – nosný plyn, 6 – elektronický průtokoměr, 7 – zdroj elektrického proudu, 8 – separátor fází, 9 – atomizátor, 10 – odpad

s deuteriovou korekcí pozadí (Unicam, Velká Británie) s As a Se výbojkou s vysokou září s vlastním napájecím zdrojem (Se: 18 mA, $\lambda_{Se} = 196,0$ nm; As: 15 mA, $\lambda_{As} = 193,7$ nm, šířka spektrálního intervalu 1,0 nm) (Photron, Australia). Pro čerpání elektrolytů bylo použito programovatelné osmikanálové peristaltické čerpadlo MasterFlex[®] L/S (Cole-Parmer USA). Jako zdroj konstantního proudu byl použit laboratorní lineární zdroj LPS 303 (American Reliance, Taiwan). Jako atomizátor byl použit externě vyhříváný (RMI, ČR) křemenný atomizátor (délka atomizačního ramene 170 mm, vnitřní průměr 12 mm).

Experimentální zapojení

Schéma zapojení aparatury pro kontinuální elektrochemické generování hydridů ve spojení s AAS detekcí je uvedeno na obr. 3. Na tomto obrázku je použita bezmembránová elektrolytická cela. Analyt je zaváděn do elektrolytické cely v proudě katolytu pomocí peristaltického čerpadla. Plynné i kapalné produkty včetně původního elektrolytu jsou rychle odváděny samostatnými výstupy z elektrodových prostor. Výstup z anodového prostoru je veden do odpadu pomocí peristaltického čerpadla. Výstup z katodového prostoru je veden do miniaturního skleněného separátoru fází vlastní konstrukce (objem 5 ml), kde dochází k oddělení těkavé sloučeniny analytu od kapalné matrice. Nosný plyn, který obvykle bývá zaváděn do proudu katolytu před vstupem do elektrolytické cely, napomáhá uvolňování vzniklé těkavé sloučeniny analytu a též urychluje její transport přes separátor fází do odporově vyhříváného křemenného atomizátoru (teplota atomizátoru 950 °C), který je umístěn v optické ose atomového absorpčního spektrometru.

Pracovní postup

Pro vypracování metody stanovení ultrastopových koncentrací selenu a arsenu v pitných vodách bylo nejprve nutné navrhnout a zkonstruovat vhodné elektrolytické cely, které splňují požadavek minimálního vnitřního objemu katodového prostoru (rychlost odezvy celého systému při záměně vzorku) a zároveň požadavek na maximální účinnost generování hydridu (maximální hodnota citlivosti). U jednotlivých konstrukčních typů elektrolytických cel byla nejprve provedena optimalizace relevantních pracovních parametrů. Jako modelový analyt byl pro tyto optimalizační experimenty použit selen. Při optimálních hodnotách experimentálních parametrů byly změřeny základní charakteristiky stanovení selenu. Optimalizační experimenty včetně změření základních charakteristik byly opakovány i pro arsen, a to opět u všech konstrukčních typů elektrolytických cel. Na základně provedených experimentů byla z každého konstrukčního typu vybrána jedna konkrétní elektrolytická cela, s níž bylo dosaženo za optimálních pracovních parametrů v rámci daného konstrukčního typu nejvyšší citlivosti. U vybraných elektrolytických cel vykazujících vysokou citlivost stanovení selenu byla také porovnávána dosažená citlivost s dosaženou citlivostí sta-

novení selenu metodou chemického generování. Na základě všech provedených experimentů byly pro účely této práce vybrány dvě konstrukce elektrolytických cel, které se vyznačovaly miniaturním vnitřním objemem katodového prostoru a zároveň vysokou citlivostí stanovení. Správnost metody byla ověřena analýzou referenčního materiálu. Na závěr byla provedena analýza praktických vzorků. Všechny experimenty byly prováděny v režimu kontinuální průtokové analýzy.

Příprava vzorku a analýza referenčního materiálu

Pro přípravu vzorku byla požitá 10,00 ml odměrná baňka, do které bylo pipetováno 8 ml analyzovaného vzorku a přidáno 0,8 ml koncentrované HCl (37%). Odměrná baňka pak byla doplněna po rysku vzorkem. Při dodržení uvedeného postupu lze výslednou koncentraci analytu získat vynásobením koncentrace vypočtené z hodnoty absorpance přes kalibrační závislost faktorem 1,0905.

Výsledky a diskuse

Optimalizace pracovních podmínek

Nejdříve byly u všech typů elektrolytických cel, použitelných pro stanovení, optimalizovány pracovní parametry, které mohou výrazným způsobem ovlivnit dosaženou citlivost stanovení. Šlo především o typ elektrolytu(ů) protékajícího elektrolytickou celou, jeho koncentraci a průtokovou rychlost; dále pak o průtokovou rychlost nosného plynu, použitý generační proud a odtahovou rychlost nezreagovaného elektrolytu z anodové části (pouze v případě bezmembránové elektrolytické cely). U všech experimentů byl vyhodnocován signál získaný pro koncentraci Se 60 ng ml⁻¹.

U membránových elektrolytických cel (tenkovrstvé, tubulární) byl analyt zaváděn v prostředí katolytu, kterým byla shodně u všech typů cel HCl o koncentraci 1,0 mol l⁻¹. Závislost získaného analytického signálu na koncentraci elektrolytu měla obdobný průběh u všech cel, s výrazným maximem kolem hodnoty 1,0 mol l⁻¹. Kromě HCl byla zkoušena také H₂SO₄ a H₃PO₄ o různých koncentracích. V těchto případech byla hodnota získaného signálu vždy nižší než hodnota signálu dosažená s HCl jako katolytem. Jako anolyt byla používána u membránových cel H₂SO₄ o koncentraci 2,0 mol l⁻¹. Optimalizace koncentrace anolytu nebyla provedena na základě dřívějších zkušeností, že její vliv na hodnotu získaného signálu je zanedbatelný, protože je od analytu oddělena pomocí nafiionové membrány. U bezmembránových elektrolytických cel byl používán stejný elektrolyt jak pro katodový, tak i pro anodový prostor. V tomto případě byla jako vhodný elektrolyt vybrána H₂SO₄ o koncentraci 1,0 mol l⁻¹. Při použití HCl jako elektrolytu byl v tomto případě pro roztok Se (60 ng ml⁻¹) pozorován nulový signál. Důvodem je s největší pravděpodobností plynný chlor vznikající na anodě a částečně pronikající do katodového prostoru

Tabulka I

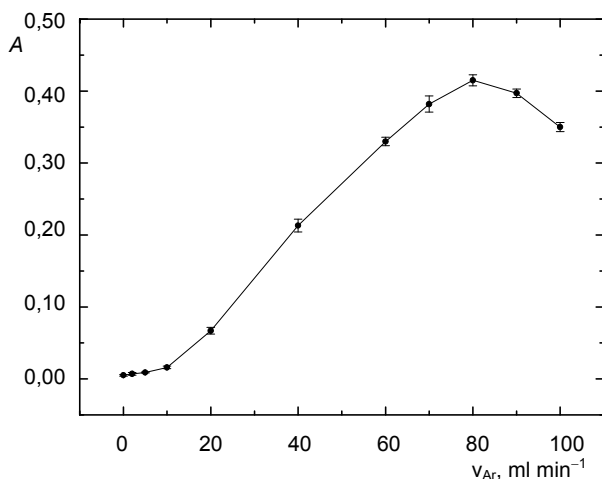
Optimální pracovní podmínky pro stanovení Se a As technikou hydridové AAS při použití jednotlivých konstrukčních typů elektrolytických cel

Elektrolytické cely Analyt	BM ^a		TV ^b		TB ^c	
	Se	As	Se	As	Se	As
Generační proud, A	0,4	0,5	0,2	0,3	1,0	0,7
Průtoková rychlost nosného plynu, ml min ⁻¹	10	15	80	80	60	60
Průtoková rychlost elektrolytu, ml min ⁻¹	2,5	2,5	4,5	4,0	3,5	3,5
Koncentrace elektrolytu, mol dm ⁻³	1 mol dm ⁻³ HCl		1 – 2 mol dm ⁻³ H ₂ SO ₄			
Odtahová průtoková rychlost, ml min ⁻¹	5,3	5,6	---	---	---	---

^a BM – bezmembránová cela, ^b TV – tenkovrstvá cela, ^c TB – tubulární cela

a interferující se vznikajícím hydridem.

Nosný plyn (argon) byl u většiny elektrolytických cel zaváděn do proudu katolytu před vstupem do elektrolytické cely, což urychlovalo především transport těkavého hydridu analytu do atomizátoru. Toto uspořádání však nebylo možné použít u bezmembránových elektrolytických cel, kdy průchod nosného plynu malými prostory elektrolytické cely způsoboval přerušování elektrolýzy, což se výrazně projevovalo na zhoršení stability signálu. Nosný plyn byl proto v tomto případě zaváděn těsně za výstup z katodové části elektrolytické cely. Optimální hodnota průtokové rychlosti nosného plynu se shodně pro všechny bezmembránové cely pohybovala kolem hodnoty 10 ml min⁻¹. V blízkosti této hodnoty se nacházelo výrazné maximum analytického signálu při současném dosažení jeho relativně vysoké časové stability. U tenkovrstvých



Obr. 4. Závislost absorpce na průtokové rychlosti nosného plynu pro cely typu TV; generační proud 0,2 A, koncentrace katolytu 1 mol dm⁻³, průtoková rychlost elektrolytu 2,5 ml min⁻¹, dávkovaná koncentrace selenu 60 ng ml⁻¹

průtokových cel se optimální průtok nosného plynu přesunul do rozmezí hodnot 40–60 ml min⁻¹ (obr. 4) a u tubulárních elektrolytických cel až k hodnotám 80 ml min⁻¹. V obou případech se jednalo o maximum poměrně nevýrazné (změna hodnoty získaného signálu byla malá v poměrně velkém rozsahu průtokových rychlostí).

Závislost získaného analytického signálu na velikosti průtokové rychlosti katolytu je monotónně stoupající u všech elektrolytických cel. Zvyšování získaného signálu souvisí s nárůstem látkového množství transportovaného do elektrolytické cely za konstantní časovou jednotku. V tomto případě byla výsledná průtoková rychlost kompromisně zvolena s ohledem na spotřebu vzorku, dosaženou citlivost a životnost čerpacího systému. Experimentálně bylo zjištěno, že pro každou elektrolytickou celu existuje jistá minimální hodnota průtokové rychlosti, kterou je nutné dodržet. V opačném případě byl pozorován značně nestabilní analytický signál s velkými fluktuacemi, způsobený přerušováním elektrodoých reakcí nedostatečným transportem elektrolytů do elektrodoých prostor cely.

Dalším optimalizovaným pracovním parametrem byl vložený generační proud. Nejčastěji se jedná o závislost charakterizovanou polohou výrazného maxima. Při velmi nízkých hodnotách generačního proudu, obvykle pod 0,05 A, ke vzniku těkavé sloučeniny prakticky nedochází. Při vyšších hodnotách dochází ke strmému nárůstu signálu až k dosažení maximální hodnoty. Toto maximum se pohybuje v rozmezí 0,2–1,0 A v závislosti na konstrukčním typu elektrolytické cely. Po dosažení maxima dochází opět k pozvolnému poklesu signálu.

Při použití bezmembránových elektrolytických cel bylo nutné nejprve ustavit hydrostatickou rovnováhu mezi přiváděným a odváděným elektrolytem a plynnými produkty elektrodoých reakcí. Proto bylo nutné použít další peristaltické čerpadlo, kterým byla řízena rychlost výstupu směsi nezreagovaného elektrolytu a plynných produktů z anodového prostoru. Optimální odtahová rychlost z anodové části se pohybovala kolem hodnoty 5,3 ml min⁻¹. Nejedná se o průtokovou rychlost samotného elektrolytu, ale jde o průtokovou rychlost směsi kapalných a plynných

produktů, proto je tato vyšší než průtoková rychlost přírodní.

Optimální hodnoty pracovních parametrů (zahrnující hodnotu vloženého generačního proudu, průtokovou rychlost nosného plynu, průtokovou rychlost elektrolytu, koncentraci elektrolytu a odtahovou rychlost) pro vybrané zástupce jednotlivých skupin elektrolytických cel jsou uvedeny v tabulce I (modelovým prvkem byl selen o koncentraci 60 ng ml⁻¹). Velmi podobné závislosti byly získány i při optimalizačních experimentech, ve kterých byl jako modelový prvek použit arsen o koncentraci 10 ng ml⁻¹. Tyto optimalizační experimenty se týkaly pouze třech vybraných elektrolytických cel, zástupců z každého konstrukčního typu. Souhrn optimálních hodnot pracovních parametrů při použití arsenu jako analytu jsou opět uvedeny v tabulce I. Z této tabulky je patrné, že optimální hodnoty jsou velmi podobné nebo i stejné, tedy nezávislé na modelovém analytu. Tyto optimální pracovní podmínky tedy souvisejí s konstrukcí elektrolytické cely.

Základní charakteristiky stanovení selenu a arsenu technikou HGAAS s elektrochemickým generováním

Při optimálních hodnotách pracovních parametrů pro jednotlivé elektrolytické cely byly proměřeny kalibrační závislosti pro stanovení Se a As technikou HGAAS s elektrochemickým generováním v rozsahu koncentrací 0,5 až 20 ng ml⁻¹ a 5 až 250 ng ml⁻¹ pro Se a 0,05 až 1,0 ng ml⁻¹ a 0,5 až 100 ng ml⁻¹ pro As. Z kalibračních závislostí a dalších měření byly zjištěny základní charakteristiky stanovení Se a As s využitím jednotlivých konstrukčních typů elektrolytických cel. Mezi základní charakteristiky patří především dosažená mez detekce a stanovitelnosti, citlivost stanovení a opakovatelnost. Hodnoty základních charakteristik stanovení Se a As pomocí jednotlivých konstrukčních typů elektrolytických cel jsou uvedeny v tabulce II. V této tabulce jsou pro porovnání současně uvedeny hodnoty základních charakteristik stanovení Se

a As metodou chemického generování hydridů.

Nejnižší meze detekce a stanovitelnosti pro oba analyty byly dosaženy při použití žlábkové elektrolytické cely. Stanovení arsenu vykazuje obecně vyšší citlivost než stanovení selenu, pro všechny konstrukční typy elektrolytických cel. Dosažená horší opakovatelnost u tubulární elektrolytické cely pravděpodobně souvisí s pomalejší odezvou celého systému (především ve fázi vymývání analytu z cely a poklesu signálu).

Porovnání dosažené citlivosti stanovení selenu metodou elektrochemického generování

Dosažená citlivost stanovení selenu metodou elektrochemického generování hydridů s využitím jednotlivých elektrolytických cel byla v této práci porovnána s dosaženou citlivostí stanovení selenu metodou chemického generování na základně porovnání směrnice kalibračních závislostí stanovení selenu pro jednotlivé elektrolytické cely, pracujících za optimálních podmínek, se směrnici kalibrační závislosti stanovení selenu pomocí metody chemického generování. Dosažená citlivost stanovení selenu metodou chemického generování byla považována za maximální¹. Pro dodržení transportu stejného látkového množství analytu za časovou jednotku byla u všech generačních cel, i u chemického generování, zvolena stejná průtoková rychlost 2,5 ml min⁻¹ elektrolytu katodovým prostorem. Díky tomu bylo možné porovnat kalibrační závislosti jednotlivých elektrolytických cel s chemickým generováním. Na obr. 5 jsou znázorněny kalibrační závislosti stanovení selenu pro jednotlivé konstrukční typy elektrolytických cel včetně chemického generování. Každý konstrukční typ je reprezentován jednou elektrolytickou celou.

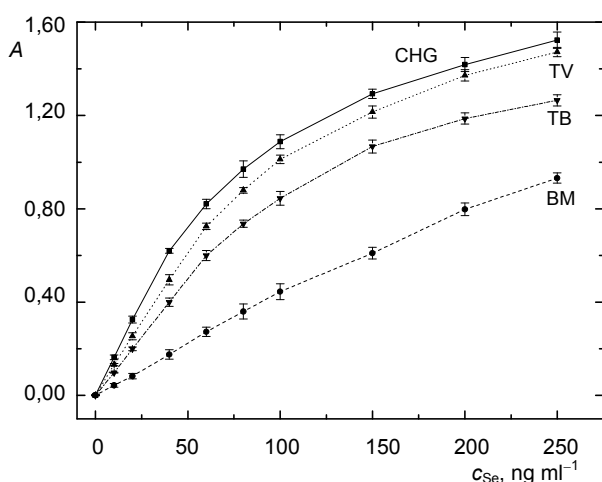
Nejnižší dosažená citlivost stanovení selenu byla obecně pozorována u bezmembránových elektrolytických cel. Je to dáno jejich konstrukcí. Analyt je zaváděn do elektrolytické cely do katodového prostoru a částečně proniká do anodového prostoru spojujícím otvorem, a to nezá-

Tabulka II

Základní charakteristiky stanovení Se a As technikou hydridové AAS s elektrochemickým generováním při použití jednotlivých konstrukčních typů elektrolytických cel a porovnání s chemickým generováním

Elektrolytická cely Analyt	BM ^a		TV ^b		TB ^c		CH ^d	
	Se	As	Se	As	Se	As	Se	As
Mez detekce, ng ml ⁻¹	0,45	0,12	0,37	0,07	0,40	0,09	0,18	0,05
Mez stanovitelnosti, ng ml ⁻¹	1,50	0,41	1,23	0,24	1,34	0,31	0,60	0,16
Citlivost · 10 ³ , ml ng ⁻¹	8,30	37,3	14,9	53,4	14,2	43,3	21,3	74,2
Opakovatelnost – RSD, %	0,62	1,06	0,49	0,72	1,24	1,58	0,57	0,52
Korelační koeficient	0,9988	0,9985	0,9993	0,9994	0,9997	0,9998	0,9965	0,9985
Lineární dyn. rozsah, ng ml ⁻¹	1,50–200	0,41–50	1,23–100	0,24–20	1,34–100	0,31–20	0,60–70	0,16–15

^a BM – bezmembránová cely, ^b TV – tenkovrstvá cely, ^c TB – tubulární cely, ^d CH – chemické generování



Obr. 5. Kalibrační závislost stanovení Se pro různé elektrolytické cely v porovnání s chemickým generováním; průtoková rychlost elektrolytu pro všechny elektrolytické cely stejná (2,5 ml min⁻¹). Hodnoty pracovních parametrů shodné s optimálními hodnotami. CHG – chemické generování, TV – tenkovrstvá ceta, TB – tubulární ceta, BM – bezmembránová ceta

visle na místě vstupu analytu do katodového prostoru. Část analytu se tak dostává nevyužitá přes anodový prostor do odpadu. Účinnost generování se u těchto konstrukčních typů cel pohybuje kolem 30 % (cit.¹⁹). Výrazně vyšší účinnost, kolem 90 %, byla pozorována u elektrolytických tubulárních cel (89 %) a tenkovrstvých cel (94 %). Díky velkému povrchu katody v případě tubulární konstrukce dochází k účinné přeměně analytu na hydrid. Vysoká dosažená citlivost elektrochemického generování u žlábkové elektrolytické cely je dána kombinací velmi úzkého a dlouhého katodového kanálku tvořeného přímo katodovým materiálem a vysoké průtokové rychlosti nosného plynu. Bylo pozorováno, že analyt v prostředí katolytu vstupuje do elektrolytické cely ve formě malých a pravidelných zón kapaliny, které velice snadno ulpívají na povrchu katodového žlábků. Díky tomu je velmi vysoká pravděpodobnost kontaktu veškerého analytu s povrchem katody a následná přeměna na těkavou formu. Vysoká rychlost nosného plynu výrazně napomáhá uvolňování vzniklé těkavé sloučeniny analytu z povrchu katody a dále

Tabulka III

Analýza referenčního materiálu NIST SRM 1643e – Stopová množství prvků ve vodě – metodou ECHG-QFAAS (použita tenkovrstvá elektrolytická ceta)

Prvek	Certifikovaná hodnota	Naměřená hodnota
Arsen, ng ml ⁻¹	60,45 ± 0,72	58,4 ± 5,8
Selen, ng ml ⁻¹	11,97 ± 0,14	11,3 ± 2,6

přispívá k rychlému transportu těkavé sloučeniny do atomizátoru. Tento typ elektrolytické cely se tudíž vyznačuje i velmi rychlou odezvou, tj. rychlým nárůstem i poklesem signálu analytu.

Analýza referenčního materiálu a reálných vzorků

Vzorky referenčního materiálu byly připraveny postupem uvedeným v experimentální části. V těchto vzorcích byl následně stanoven celkový obsah selenu a arsenu. Výsledky analýzy referenčního materiálu NIST SRM 1643e uvádí tabulka III. Výsledky jsou v dobré shodě s certifikovanými hodnotami obou analytů. Nově vypracovaná metoda stanovení selenu a arsenu v pitných vodách byla vyzkoušena i při analýze reálných vzorků pitných a povrchových vod. Vzorky pitné vody byly získány z běžně dostupných balených neperlivých vod (vyzkoušeny dvě různé značky balených vod). Vzorky povrchové vody byly opakovaně odebrány z řeky Vltava v místě Praha – Zámky v období podzim 2009 a jaro 2010. Pro zjištění obsahu selenu a arsenu v reálných vzorcích byla použita žlábková tenkovrstvá tubulární elektrolytická ceta. Vzorky byly před provedením analýzy upraveny podle výše uvedeného postupu. Metodou spikování byly pro pitné vody nalezeny koncentrace obou analytů pod mezí stanovitelnosti. U vzorků povrchové vody byly pro selen nalezeny hodnoty na úrovni meze stanovitelnosti a pro arsen hodnoty v rozmezí 1,4–4,7 ng ml⁻¹.

Závěr

Vypracovaná metoda umožňuje stanovení selenu a arsenu v pitných vodách o koncentracích řádově nižších než jsou jejich přípustné limity. Správnost metody byla ověřena analýzou referenčního materiálu, získané hodnoty byly v dobré shodě s certifikovanými hodnotami obou analytů. Vypracovaná metoda byla vyzkoušena při analýze praktických vzorků vody odebraných z řeky Vltavy v Praze.

Významnou částí práce bylo zhotovení celé řady jednotlivých elektrolytických cel několika konstrukčně odlišných skupin, optimalizace jejich pracovních parametrů a zjištění základních charakteristik jednotlivých elektrolytických cel.

Velkým úspěchem bylo zhotovení tubulární elektrolytické cely, jejíž vnitřní objem se podařilo, ve srovnání s klasickou tenkovrstvou celou, výrazně minimalizovat za současného zvýšení a dosažení prakticky maximální možné účinnosti elektrochemického generování.

Závěrem lze dodat, že nově zkonstruované elektrolytické průtokové cely (především v tubulárním uspořádání) bude možné díky jejich miniaturnímu vnitřnímu objemu katodového prostoru využít i při spojení s jinou detekční jednotkou nebo mohou být součástí derivatizační jednotky při speciální analýze selenu a arsenu i jiných hydridotvorných prvků po předchozí separaci na chromatografické koloně.

Práce vznikla s finanční podporou rozvojového projektu MŠMT ČR (RP 14/63), výzkumného záměru MSM0021620857 a Grantové agentury Univerzity Karlovy v Praze (projekt SVV 261204).

LITERATURA

1. Dědina J., Tsalev D.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, John Wiley and Sons, Chichester 1995.
2. Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 743 (2007).
3. Denkhaus E., Golloch A., Guo X. M., Huang B.: *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 870 (2001).
4. Schaumlöffel D., Neidhart B.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 354, 866 (1996).
5. Lin Y. H., Wang X. R., Yuan D. X., Yang P. Y., Huang B. L., Zhuang Z. X.: *J. Anal. Atom. Spectrom.* 7, 287 (1992).
6. Brockmann L., Nonn C., Golloch A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 397 (1993).
7. Hueber D. M., Winefordner J. D.: *Anal. Chim. Acta* 316, 129 (1995).
8. Šíma J., Rychlovský P.: *Chem. Listy* 92, 676 (1998).
9. Šíma J., P. Rychlovský: *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 919 (2003).
10. Ding W. W., Sturgeon R. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 225 (1996).
11. Ding W. W., Sturgeon R. E.: *Spectrochim. Acta, Part B* 51, 1325 (1996).
12. Denkhaus E., Golloch A., Kampen T. U., Nierfeld M., Telgheder U.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 361, 733 (1998).
13. Machado L. F., Jacintho A. O., Menegario A. A., Zagatto E. A., Gine M. F.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 1343 (1998).
14. Hueber D. M., Winefordner J. D.: *Anal. Chim. Acta* 316, 129 (1995).
15. Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 103 (2000).
16. Červený V., Rychlovský P., Hraniček J., Šíma J.: *Chem. Listy* 103, 652 (2009).
17. Hraniček J., Červený V., Rychlovský P.: *Cent. Eur. J. Chem.* 7, 675 (2009).
18. Jiang X. J., Gan W. E., Han S. P., Zi H. J., He Y. Z.: *Talanta* 79, 314 (2009).
19. Hraniček J., Červený V., Rychlovský P.: *Electronic Book of Abstracts of Colloquium Spectroscopicum Internationale XXXVI, Budapest 2009*, poster PM-79. Hungarian Chemical Society, Budapest 2009.

J. Hraniček, V. Červený, and P. Rychlovský
(Charles University in Prague, Faculty of Science, Department of Analytical Chemistry): **Determination of Ultra-trace Selenium and Arsenic in Drinking Water by Electrochemical Hydride Generation Coupled with Quartz Furnace – Atomic Absorption Spectrometry**

The aim of this study was to develop a method of Se and As determination in drinking water by electrochemical hydride generation coupled with AAS. Three types of electrolytic cells were constructed and optimized for the determination. Two cells (thin-layer and tubular) were finally chosen for their low inner volume and a high hydride generation efficiency (ca. 90 %). The limits of detection of As(III) and Se(IV) were 0.07 and 0.37 ng ml⁻¹, respectively. The accuracy of the method was verified using reference materials.