

MINIATURIZACE ELEKTROLYTICKÝCH PRŮTOKOVÝCH CEL PRO ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN V METODĚ AAS

JAKUB HRANIČEK*, VÁCLAV ČERVENÝ
a PETR RYCHLOVSKÝ

Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Albertov 2030, 12843 Praha 2
hranicek.jakub@email.cz

Došlo 2.11.07, přijato 21.1.08.

Klíčová slova: atomová absorpční spektrometrie, elektrochemické generování, těkavé hydridy, účinnost, miniaturizace, elektrochemická cela, atomizace

Úvod

Alternativní metodou k dnes již důkladně prostudovanému chemickému generování těkavých sloučenin¹ je metoda elektrochemického generování. Tato metoda překonává řadu komplikací spojených s chemickým generováním. Pro redukci analytu na hydrid je použit místo chemického redukčního činidla elektrický proud v prostředí velmi čistých minerálních kyselin². Tím odpadá možnost kontaminace roztoku analytu z redukčního činidla (popř. interferujícími ionty), což vede k možnosti dosáhnout nižších mezí detekce a stanovitelnosti. Další výhodou je úspora relativně drahého redukčního činidla nutného pro chemické generování. Při chemickém generování těkavých sloučenin je možné generovat těkavé sloučeniny některých prvků pouze z nižších oxidačních stavů tohoto prvku. Zredukování vyšších oxidačních stavů na nižší výrazně prodlužuje dobu rutinních analýz. Tento předredukční krok u elektrochemického generování odpadá³.

Technika elektrochemického generování těkavých sloučenin je prostředkem pro zavádění vzorku v plynné fázi v atomových spektrálních metodách. Může být také použita jako derivatizační technika při spojení separační techniky (např. kapalinové chromatografie, CZE) s detekcí některou prvkově selektivní spektroskopickou metodou při speciální analýze⁴. Základním požadavkem u této kombinované techniky je co nejmenší mrtvý objem celé aparatury; v daném případě zejména minimální objem elektrolytické cely a separátoru fázi. Současně by ovšem nemělo

dojít k výraznému snížení účinnosti generování příslušné těkavé sloučeniny. Tyto dva požadavky jsou však obvykle protichůdné a musí být proto nalezen vhodný kompromis.

Velmi často používanou elektrolytickou průtokovou celou pro generování těkavých sloučenin je tenkovrstvá cela^{5,6}, která dnes existuje v řadě modifikací^{7–9}. Společným rysem těchto cel je vždy iontově výměnnou membránou oddělený katodový a anodový prostor zhotovený z různého materiálu (plexisklo, teflon, polypropylen). Elektrody mají odlišnou velikost, tvar a mohou být z různých materiálů (olovo, uhlík, platina).

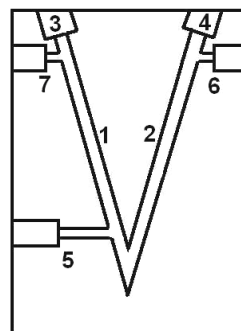
Cílem této práce byla konstrukce a optimalizace dvou různých typů miniaturních elektrolytických průtokových cel s minimálním vnitřním objemem pracujících v režimu kontinuální průtokové analýzy. Jedná se o konstrukčně nové typy bez iontově výměnné membrány.

Experimentální část

Konstrukční typy cel

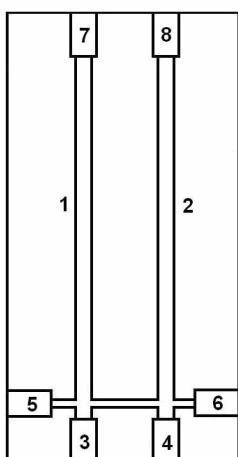
V této práci byly připraveny dva typy elektrolytických průtokových cel s miniaturizovaným katodovým a anodovým prostorem.

Jako první byla vyrobena cela A (obr. 1), která je zhotovena z jediného bloku plexiskla, ve kterém jsou vyvrtány otvory pro katodový a anodový prostor. Tyto prostory svírají vzájemně ostrý úhel ve tvaru písmene V. V katodovém prostoru je umístěna olověná katoda a v anodovém prostoru pak platinová anoda. Elektrolyt obsahující modelový prvek (selen) je zaváděn pouze jedním přívodním kanálkem vyústujícím do katodového pro-



Obr. 1. **Elektrolytická cela A;** 1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – závit pro upevnění katody, 4 – závit pro upevnění anody, 5 – kanálek se závitěm pro přívodní hadičku elektrolytu, 6 – kanálek se závitěm pro odvod plyných produktů z anodového prostoru, 7 – kanálek se závitěm pro odvod plyných produktů a elektrolytu z katodového prostoru

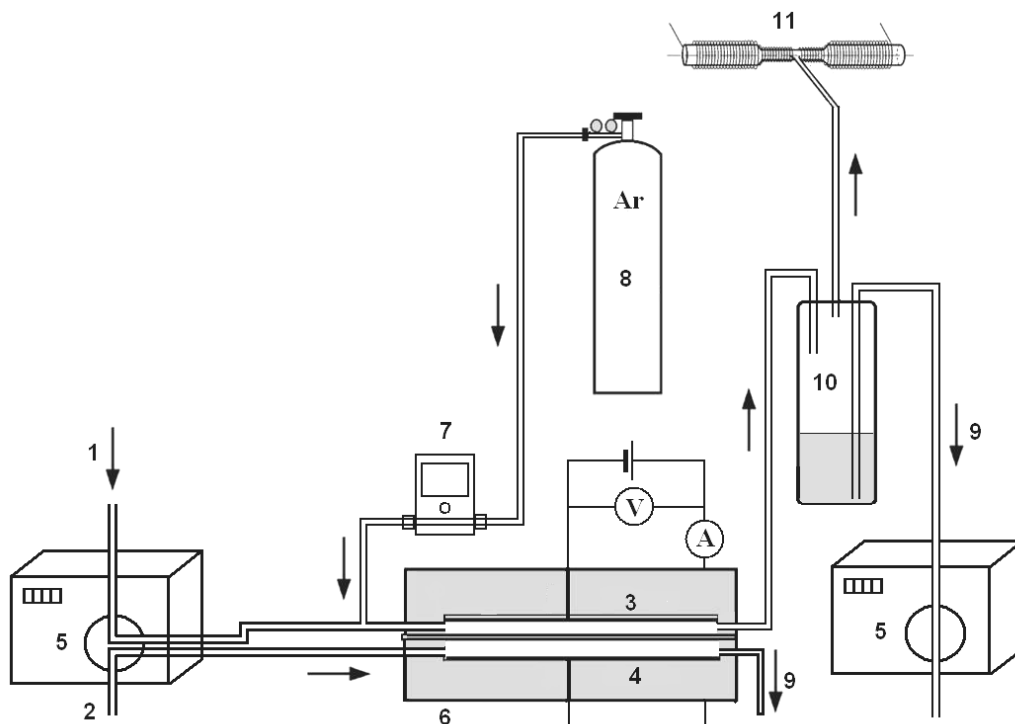
* Jakub Hraníček získal s touto prací 2. místo v soutěži o nejlepší studentskou vědeckou práci v oboru analytické chemie O cenu firmy Merck 2007.



Obr. 2. **Elektrolytická cela B**; 1 – katodový prostor, 2 – anodový prostor, 3 – závit pro upevnění katody, 4 – závit pro upevnění anody, 5 a 6 – místo pro přívodní hadičku elektrolytu, 7 – místo pro odvod plyných produktů a elektrolytu z katodového prostoru, 8 – místo pro odvod plyných produktů a elektrolytu z anodového prostoru

storu. Oba elektrodové prostory jsou vzájemně propojeny, takže elektrolyt může volně proudit přes katodový prostor i do prostoru anodového. Výhodou tohoto konstrukčního uspořádání je možnost výrazně přiblížit konce obou elektrod k sobě (menší vkládané napětí) aniž by došlo k přerušování kontinuální elektrolyzy nahromaděnými plynými produkty. Plyné produkty elektrolyzy (včetně elektrolytů) jsou rychle odváděny samostatnými výstupy od elektrod a je jim zamezena sorpce na povrchu okolních stěn. Výstup z anodového prostoru byl zaváděn do odpadu, výstup z katodového prostoru pak do miniaturního separátoru fází vlastní konstrukce, kde docházelo k oddělení kapalně a plyně fáze. Plyná fáze byla dále unášena nosným plynem (argon – 99,998 %) do odporově vyhřívaného křemenného atomizátoru (950 °C) umístěného v optické ose atomového absorpčního spektrometru.

U druhé zkonstruované cely B (obr. 2) jsou elektrodové prostory uspořádány do tvaru písmene U. Oba elektrodové prostory jsou kolmo propojeny kanálkem a mají svůj vlastní přívod a odvod elektrolytu a produktů. Elektrody jsou vsazeny z horní části do příslušných elektrodových prostorů. Anodovým prostorem proudí pouze čistý elektrolyt a katodovým prostorem pak elektrolyt s analytem. Výhodou tohoto uspořádání, oproti cele A, kdy elektrolyt vstupuje do elektrolytické cely dvěma vstupy, je rychlejší vymývání analytu po předchozím měřicím cyklu.



Obr. 3. **Schéma aparatury pro kontinuální elektrochemické generování** (zde s celou TC); 1 – přívod katolytu, 2 – přívod anolytu, 3 – katoda, 4 – anoda, 5 – peristaltická pumpa, 6 – tenkovrstvá průtoková cela, 7 – elektronický průtokoměr, 8 – nosný plyn, 9 – odpad, 10 – separátor fází, 11 – atomizátor

Pro srovnání parametrů nově připravených generačních cel byla použita klasická tenkovrstvá cela s iontově výměnnou membránou TC popsaná již dříve.

Objemy katodového prostoru jednotlivých cel byly následující: cela A 289 mm³, cela B 321 mm³ a cela TC (referenční) 654 mm³. Jedná se vždy o objem katodového prostoru zmenšeného o vlastní objem vložené elektrody. U všech cel byla katoda vyrobena z oloveného drátu o průměru 1 mm a čistoty 99,999 % (Aldrich, USA). Anoda byla vyrobena z platinového drátu o průměru 1 mm a čistoty 99,99 % (Goodfellow, UK). Schéma zapojení aparatury pro kontinuální elektrochemické generování těkavých sloučenin ve spojení s AAS detekcí je na obr. 3.

Přístrojové vybavení

Při optimalizaci pracovních parametrů elektrolytických cel a zjišťování základních charakteristik stanovení Se byl použit atomový absorpční spektrometr Solar 939 (Unicam, UK) se Se výbojkou s vysokou září s vlastním napájecím zdrojem (18 mA, $\lambda_{\text{Se}} = 196,0$ nm, šířka spektrálního intervalu 1,0 nm, Photron, Rakousko). 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 firmy American Reliance, USA. Jako atomizátor byl použit externě vyhříváný křemenný atomizátor (délka atomizačního ramene 170 mm, vnitřní průměr 12 mm).

Chemikálie

Pracovní roztoky Se^{IV} o požadované koncentraci byly připravovány ředěním ze standardního roztoku Se^{IV} o koncentraci 1,000±0,002 g l⁻¹ (Analytika, Praha). Pro ředění všech roztoků byla používána deionizovaná voda připravená zařízením Milli Q_{PLUS} firmy Millipore, USA. Kyseliny H₂SO₄ (96 %), HCl (37 %) a H₃PO₄ (85 %) byly čistoty Suprapure, firmy Merck, Německo.

Výsledky a diskuse

Pro optimalizaci pracovních parametrů elektrolytických cel i zjištění základních charakteristik stanovení s těmito celami byl vybrán jako analyt selen. Pracovní parametry i základní charakteristiky byly srovnávány s výsledky získanými s tenkovrstvou elektrolytickou celou TC. Experimenty byly prováděny v režimu kontinuální průtokové analýzy.

Optimalizace pracovních podmínek

U obou cel byly optimalizovány následující parametry, které mohou výrazným způsobem ovlivnit dosaženou citlivost stanovení: odtahová rychlost, velikost a umístění elektrod, typ elektrolytu, zavádění nosného plynu, průtoková rychlost nosného plynu, průtoková rychlost elektroly-

tu(ů), generační proud a koncentrace elektrolytu (H₂SO₄). Ve všech případech byl hodnocen dosažený signál pro koncentraci Se 60 ng ml⁻¹.

Při průchodu elektrolytu se stanovovaným prvkem elektrolytickou průtokovou celou dochází na katodě ke kontinuální redukci analytu až na těkavý hydrid, který je spolu se vznikajícím vodíkem po oddělení kapalně fáze v separátoru fází unášen proudem inertního plynu do atomizátoru. Aby se v elektrolytické cele A i B ustavila hydrostatická rovnováha mezi přiváděným a odváděným elektrolytem a plynnými produkty elektrodových reakcí, musel být výstup směsi elektrolytu a plynných produktů z anodového prostoru řízen peristaltickým čerpadlem. Pokud byla nastavena malá odtahová rychlost, docházelo vlivem přetlaku vyvíjejících se plynných produktů na anodě k vytlačování elektrolytu z anodového prostoru do katodového prostoru a k přerušování elektrodové reakce. V případě velké odtahové rychlosti nastala podobná situace v katodové části elektrolytické cely. Proto byla nejdříve u elektrolytické cely A nalezena optimální odtahová rychlost produktů z anodového prostoru (1,6 ml min⁻¹). U cely B byla pozorována podobná závislost na odtahové rychlosti z anodového prostoru a byla zjištěna optimální hodnota 5,3 ml min⁻¹.

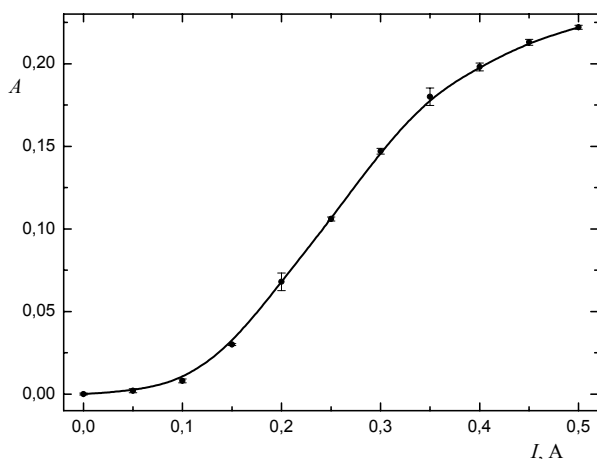
Délka vložené platinové anody nebyla rozhodující pro průběh elektrodové reakce. U olovené katody bylo třeba upravit délku tak, aby konec elektrody nezasahoval u obou cel do prostoru mezi přivodním kanálkem pro elektrolyt a místem spojení obou elektrodových prostor. Nakonec byla délka katody volena tak, aby její konec zasahoval těsně nad přivodní kanálek katolytu. V tomto případě nedocházelo k přerušování elektrolyzy.

Při použití HCl (katolyt běžně používaný v tenkovrstvých generačních celách) jako elektrolytu byl pro roztok Se (60 ng ml⁻¹) pozorován nulový signál v obou celách A i B. Důvodem je pravděpodobně plynný chlor vznikající na anodě a částečně pronikající do katodového prostoru a rozkládající vznikající selenovodík. Dále byla vyzkoušena H₃PO₄ a H₂SO₄. Pro další experimenty byla nadále používána H₂SO₄ (1,0 mol l⁻¹), se kterou bylo dosaženo nejvyšší citlivosti stanovení.

Nosný plyn byl zaváděn těsně za výstup z elektrolytické cely. Zavádět nosný plyn před elektrolytickou celou se ukázalo nepraktické, protože průchod nosného plynu malými prostory elektrolytické cely způsoboval náhodné přerušování elektrolyzy, což se výrazně projevilo na zhoršení stability signálu. Závislost signálu na průtokové rychlosti nosného plynu vykazovala shodně u obou typů cel výrazné maximum při průtoku 10,0 ml min⁻¹.

Při sledování vlivu průtokových rychlostí elektrolytů nebyly pro obě cely zjištěny významné rozdíly. Pracovní rozsahy průtokových rychlostí mají svou spodní limitní hodnotu; při překročení dojde k přerušování elektrolyzy (pokles hladiny).

Typická závislost absorbance na velikosti vloženého generačního proudu je na obr. 4 (cela A). Při hodnotách



Obr. 4. Závislost absorbance na velikosti generačního proudu pro celu A; průtoková rychlost nosného plynu $10,0 \text{ ml min}^{-1}$, koncentrace elektrolytu 1 mol dm^{-3} , průtoková rychlost elektrolytu $2,5 \text{ ml min}^{-1}$, odtahová průtoková rychlost $1,6 \text{ ml min}^{-1}$, dávkovaná koncentrace selenu 60 ng ml^{-1}

Tabulka I

Optimální pracovní podmínky pro stanovení Se technikou hydridové AAS při použití cel A, B a TC

Elektrolytická cela	A	B	TC
Generační proud, A	0,40	0,50	1,20
Průtoková rychlost nosného plynu, ml min^{-1}	10,0	10,0	20,0
Průtoková rychlost elektrolytu, ml min^{-1}	2,5	2,5	2,0
Koncentrace katolytu, mol dm^{-3}	1	1	1
Odtahová průtoková rychlost, ml min^{-1}	1,6	5,3	---

proudu do 0,1 A ke vzniku hydridu prakticky nedochází, při vyšších hodnotách generačního proudu (0,15–0,35 A) je nárůst výrazný a křivka je v této oblasti nejstrmější. V další části pak dochází k mírnému poklesu strmosti křivky. Signál lze zaznamenávat i při vyšších hodnotách než je optimálně zvolená hodnota 0,4 A; elektrolyt se však již velmi zahřívá a dochází k pronikání vodní páry do spojovacího materiálu aparatury a následně až do atomizátoru.

Posledním optimalizovaným parametrem byla koncentrace elektrolytu (H_2SO_4). Opět shodně pro obě cely byl zjištěn klesající signál se stoupající koncentrací elektrolytu. Experimentálně bylo zjištěno, že je výhodnější použít vyšší koncentraci elektrolytu v kombinaci s vyšší hodnotou generačního proudu (menší zahřívání elektrolytů).

Optimální pracovní podmínky (zahrnující hodnotu vloženého generačního proudu, průtokovou rychlost nosného plynu, průtokovou rychlost elektrolytu, koncentraci

Tabulka II

Základní charakteristiky stanovení Se technikou hydridové AAS s elektrochemickým generováním při použití cel A, B a TC

Elektrolytická cela	A	B	TC
Mez detekce, ng ml^{-1}	2,23	0,32	0,60
Mez stanovitelnosti, ng ml^{-1}	7,44	1,06	2,01
Citlivost stanovení, $\times 10^3 \text{ ng}^{-1} \text{ ml}$	1,53	7,32	4,86
Opakovatelnost – RSD, %	1,40	0,56	0,62
Korelační koeficient	0,9982	0,9988	0,9995
Lineární dynamický rozsah, ng ml^{-1}	7,44–100	1,06–100	2,01–100

elektrolytu a odtahovou rychlost) pro celu typu A, B a TC jsou uvedeny v tab. I.

Základní charakteristiky stanovení selenu technikou HGAAS s elektrochemickým generováním

Při optimálních pracovních podmínkách byla proměřena pro elektrolytické cely A, B a TC kalibrační závislost pro stanovení Se technikou HGAAS s elektrochemickým generováním selenovodíku v rozsahu koncentrací 0 až 20 ng ml^{-1} a 0 až 250 ng ml^{-1} . Z kalibračních závislostí a dalších měření byly stanoveny základní parametry charakterizující stanovení Se s nově konstruovanými elektrolytickými celami. Tyto dosažené parametry spolu s parametry získaným s referenční celou TC jsou uvedeny v tab. II.

Závěr

Ze srovnání nově připravených elektrolytických průtokových generačních cel pro generování těžkých sloučenin s referenční tenkovrstvou celou vyplývá, že obě cely mají přibližně poloviční objem katodového prostoru ve srovnání s celou TC. Zároveň v nich není použita iontově výměnná nafionová membrána, která velmi často u tenkovrstvých cel způsobuje jejich „stárnutí“ a postupně zhoršování generačních charakteristik cel (deformace membrány, její zanesení...).

U elektrolytické cely A vedla miniaturizace k poklesu citlivosti a zároveň i zhoršení detekčního limitu stanovení Se. U cely B bylo naopak pozorováno zvýšení citlivosti a snížení meze detekce a stanovitelnosti ve srovnání s celou TC.

Další předností nových cel je snížení vkládaného generačního napětí; to vede k výraznému zvýšení životnosti elektrolytických cel (odpadá silné zahřívání elektrolytů

vedoucí až k postupné deformaci cely).

Závěrem lze konstatovat, že nově zkonstruovaná elektrolytická průtoková cela B splňuje požadavek na miniaturizaci katodového prostoru za současného zvýšení citlivosti stanovení. Tato cela má poloviční vnitřní katodový objem ve srovnání s tenkovrstvou průtokovou celou TC a bylo u ní pozorováno 1,5násobné zvýšení citlivosti ve srovnání s klasickou tenkovrstvou celou. Vzhledem k jejímu minimálnímu vnitřnímu objemu bude výhodné tuto celu využít v derivatizační jednotce při speciální analýze selenu a jiných hydridotvorných prvků po jejich předchozí separaci na chromatografické koloně.

Práce vznikla s podporou grantu A400310507/2005 Grantové agentury Akademie věd ČR a projektu MŠMT č. MSM0021620857.

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. Červený V., Válková Z., Rychlovský P.: *Colloquium*

Spectroscopicum Internationale XXXIV, Antwerp, 4 – 9 Sept, 2005. Book of Abstracts, str. 232.

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. Atom. 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., Rychlovský P.: *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 919 (2003).

J. Hraníček, V. Červený, and P. Rychlovský
(*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Natural Science, Charles University, Prague*) **Miniaturization of Flow-Through Electrolytic Cells for Electrochemical Generation of Volatile Compound in AAS**

Two types of miniaturized flow-through electrolytic cells, without exchange membranes and with minimal inner volume, for electrochemical hydride generation in AAS were designed. For one of these cells, a higher sensitivity and better limit of detection in Se determination by hydride-generation AAS and electrochemical generation of Se hydride were attained than in the classical thin-layer flow-through cell.