

KONSTRUKCE KOMBINOVANÉ CELY PRO ELEKTROCHEMICKOU GENERACI TĚKAVÝCH SLOUČENIN V METODĚ AAS*

JAN ŠÍMA a PETR RYCHLOVSKÝ

Katedra analytické chemie, Přírodovědecká fakulta, Univerzita Karlova, Albertov 2030, 128 43 Praha 2

Došlo dne 15.III.1998

Metoda klasického chemického generování těkavých sloučenin, zavedená na přelomu šedesátých a sedmdesátých let za účelem překonání obtíží spojených s plamennou atomizací sloučenin arsenu a selenu, je v současné době již intenzivně probádána a nalézá poměrně široké uplatnění při stanovení prvků tvořících těkavé sloučeniny, zejména hydridy^{1,2}. Sloučeniny prvků stanovených touto metodou patří mnohdy mezi výrazně toxické látky poškozující různé sféry životního prostředí. Tyto sloučeniny jsou schopny často již ve velice nízkých koncentracích způsobovat vážné otravy u osob vystavených jejich účinku³.

Dnes se nejčastěji využívaná těkavá sloučenina - hydrid - generuje chemickou redukcí, obvykle v systému NaBH_4/HCl . Chemickou redukcí je možné získat hydridy selenu, telluru, arsenu, antimonu, bismutu, germania, cínu a olova, byly prováděny pokusy o generování hydridů india a thallia. Technika chemického generování těkavých hydridů je v současnosti běžně využívána v analytických laboratořích, má ale svá rizika a úskalí, která souvisí zejména s použitím redukčního činidla. NaBH_4 je sloučenina málo stabilní, její roztok se za laboratorní teploty rozkládá, musí být uchováván v lednici; pro práci by měl být připravován denně čerstvý. Nevýhodou NaBH_4 je také nedostačující čistota pro ultrastopové analýzy (max. 99 %). Stopy iontů přechodných kovů přítomné v redukčním činidle se mohou projevit interferencemi.

Od metody elektrochemického generování těkavých hydridů (EchG) se obecně očekává překonání obtíží doprovázejících analýzu při běžné metodě chemické generace. V metodě EchG používané kyseliny, zejména HCl , jsou

dostupné ve vysoké čistotě (podvarová destilace). Elegantním způsobem se zde vyhneme použití redukčního činidla; jeho funkci zde plní elektrický proud. Tato skutečnost výrazně snižuje riziko interferencí. Vhodnou konstrukcí elektrolytické cely lze výhodně zmenšovat elektrodové prostory generátorové cely. To vede k minimalizaci mrtvého objemu cely, k menší spotřebě chemikálií a celkovému zjednodušení aparatury.

První zmínky o generování těkavých hydridů elektrochemickou cestou z prostředí minerální kyseliny pocházejí z konce sedmdesátých let^{4,5}. První práce spojující elektrochemickou generaci hydridů arsenu, selenu a antimonu s atomovými spektrometrickými metodami v průtokovém uspořádání byly publikovány na počátku devadesátých let⁶⁻⁷. Dosud bylo publikováno pouze několik prací, převážně z laboratoře prof. Sturgeona⁸⁻¹². Ve většině publikovaných prací byla používána elektrolytická cela s externím separátorem fází. Práci využívající aparaturu spojující generátor hydridů a separátor fází do jedné kombinované cely publikovali dosud pouze Dennis M. Hueber a James D. Winfordner roku 1995 (cit¹³). Detekční limity stanovení As dosažené za použití této cely se však pohybovaly při použití FAAS jako detektoru okolo $22 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Cílem tohoto krátkého sdělení je konstrukce, testování a zhodnocení vhodné aparatury spojující elektrochemický generátor hydridů a separátor plynné a kapalné fáze do jedné kombinované cely pracující v režimu CFA i FIA. Pro testování byl vybrán arsen jako nejběžněji stanovovaný hydridotvorný prvek, pro který jsou dostupné četné publikované práce.

Experimentální část

Konstrukce cely a popis aparatury

Kombinovaná cela používaná v této práci je znázorněna na obr. 1. Všechny tři prostory kombinované cely (katodový, anodový a separátorový) byly vyrobeny z plexiskla. Objem každého ze tří prostorů byl 0,9 ml. Pro oddělení katodového a anodového prostoru byla použita membrána z Nafionu 117 (plocha 300 mm^2), pro separaci plynné fáze byla použita teflonová membrána zpevněná polypropylenem ($1,0 \mu\text{m}$; plocha 300 mm^2). Katoda byla vyrobena

* Tato práce získala 3. cenu v Soutěži mladých analytických chemiků v Olomouci v únoru 1998

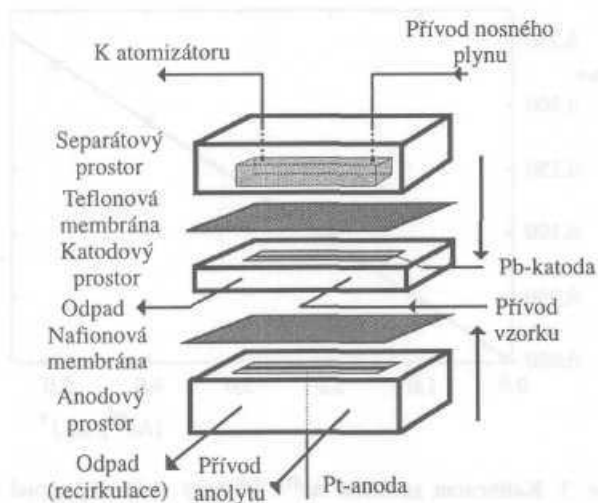
z olověného drátu ($d = 2$ mm, čistota 99,999 %, plocha elektrody 600 mm^2), anoda pak z platinového plechu (čistota 99,999 %, plocha 300 mm^2). Elektrolyty byly čerpány do elektrodových prostorů elektrolytické cely peristaltickým čerpadlem. Vzniklý hydrid s přebytkem vodíku a s nosným plynem byl zaveden tygonovou trubičkou (délka 250 mm) do elektricky vyhřívaného křemenného atomizátoru (950°C).

Použité chemikálie

Roztoky As^{III} byly připravovány ze standardního roztoku As^{III} o koncentraci $1,000 \text{ g.l}^{-1}$ (Analytika, Praha). Používány byly roztoky HCl čistoty pro polovodiče (Penta, Praha, Atest 080394) a čistoty „Analpure (ekvivalent Suprapure®)“ (Analytika, Praha) a roztoky kyseliny sírové (Lachema, Brno).

Přístrojové vybavení

Pro měření byl použit atomový absorpční spektrometr VARIAN Spectr AA-300A, Mulgrave, Austrálie, s bezelektrodovou výbojkou pro As (7 W , $\lambda_{\text{As}} = 193,7 \text{ nm}$, šířka spektrálního intervalu $0,5 \text{ nm}$). Ke korekci pozadí sloužila deuteriová výbojka. Používaným čerpadlem byla programovatelná osmikanálová peristaltická pumpa firmy Cole-Parmer, U.S.A. Jako zdroj konstantního proudu byl používán laboratorní lineární zdroj LPS 303 firmy AMERICAN RELIANCE, U.S.A.



Obr. 1. Schéma kombinované elektrolytické cely

Výsledky měření a diskuse

Použitá kombinovaná cela pro elektrochemickou generaci hydridů je uvedena na obrázku 1. Katolyt - standardní roztok, vzorek či proplachovací roztok - je čerpán do katodového prostoru cely, kde dochází k vývinu vodíku a k tvorbě těkavého hydridu. Předpokládá se, že mechanismus vzniku hydridu je následující: v první fázi dochází k redukci sloučeniny daného hydridotvorného prvku na jeho elementární formu a k depozici na povrch katody; v druhé fázi pak patrně dochází k reakci vzniklého atomárního vodíku s deponovaným kovem za vzniku hydridu a ve třetí fázi pak k desorpci hydridu. Plyná fáze (hydrid spolu s vodíkem) je separována od kapaliny pomocí separační teflonové membrány. Za optimálních pracovních podmínek dochází k vývinu značného množství vodíku, který stačí unášet hydrid do atomizátoru. Rychlejšího nárůstu signálu a tím dosažení ustaleného stavu v režimu CFA je však dosaženo při použití malého průtoku nosného inertního plynu (6 ml.min^{-1}). Katodový a anodový prostor v elektrolytické celi byly odděleny prostřednictvím membrány z Nafionu 117. Tato membrána zabráňuje promíchání elektrolytů, umožňuje však průchod elektrického proudu mezi elektrodovými prostory.

Optimalizace pracovních podmínek kombinované cely byla provedena pomocí faktorového pokusu. Sledován byl vliv vloženého elektrického proudu, koncentrace katolytu, průtokové rychlosti elektrolytů a průtoku nosného plynu (dusík 99,99 %) jako faktorů na absorbanční signál. Bylo zjištěno, že největší vliv na absorbanci má hodnota elektrického proudu a průtok nosného plynu. Závislost absorbance na těchto dvou veličinách je uvedena na obrázku 2.

Optimální pracovní parametry a charakteristiky kombinované cely ukazuje tabulka I.

Jako materiál anody se osvědčila výhradně platina. Jako materiál katody bylo nakonec zvoleno olovo; při použití např. platinové katody činí signál asi pouze 6 % signálu získaného s olověnou katodou. Pro dosažení co největšího poměru mezi plochou katody a objemem katodového prostoru byl jako katoda používán olověný drát.

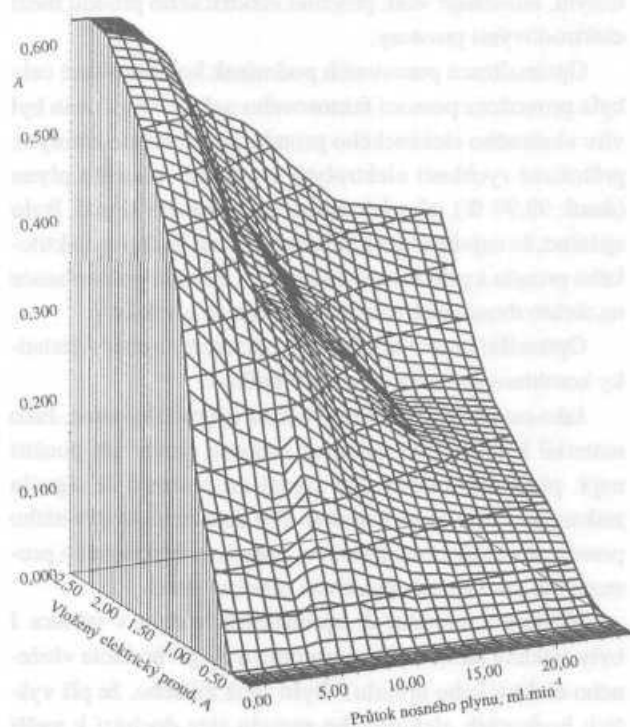
Některé z uvedených optimálních hodnot v tabulce I byly získány na základě kompromisu (např. hodnota vloženého elektrického proudu). Bylo totiž zjištěno, že při vyšších hodnotách elektrického proudu sice dochází k vyšší účinnosti generace hydridu, avšak používání větších proudů vede ke snížení životnosti elektrolytické cely (zejména separační teflonové membrány) z důvodu ohřevu elektrolytů. Jako anolyt byla používána H_2SO_4 o koncentraci

2 mol dm⁻³. Jako katolyt se nabízí použít roztok HCl nebo H₂SO₄. Bylo zjištěno, že použití HCl je výhodnější, neboť při použití kyseliny sírové dochází k poklesu absorbančního signálu s časem. Tato skutečnost je patrně způsobena vyšší agresivitou H₂SO₄; kyselina sírová nepříznivě působí na povrch olověné katody a částečně ji pasivuje.

Tabulka I

Optimální pracovní podmínky kombinované elektrochemické cely pro generaci těkavých hydridů

Parametr	Optimální hodnota
Anolyt	H ₂ SO ₄ , 2 mol·dm ⁻³
Katolyt	HCl, 1 mol·dm ⁻³
Průtoková rychlost elektrolytů	3 ml·min ⁻¹
Průtok nosného plynu	6 ml·min ⁻¹
Vložený elektrický proud	1,5 A
Teplota atomizátoru	950 °C
Laboratorní teplota	25 °C



Obr. 2. Závislost absorbance As^{III} na vloženém elektrickém proudu a průtoku nosného plynu. Průtoková rychlost katolytu i anolytu 3 ml·min⁻¹, koncentrace katolytu (HCl) 1 mol·dm⁻³, koncentrace anolytu 2 mol·dm⁻³, koncentrace As^{III} 10 µg·l⁻¹

Stanovení As^{III} bylo prováděno v režimu kontinuální průtokové analýzy (CFA) a průtokové injekční analýzy (FIA). Tabulka II shrnuje dosažené parametry pro obě uspořádání elektrochemické generace a zároveň je porovnává s chemickou generací AsH₃ (CHG).

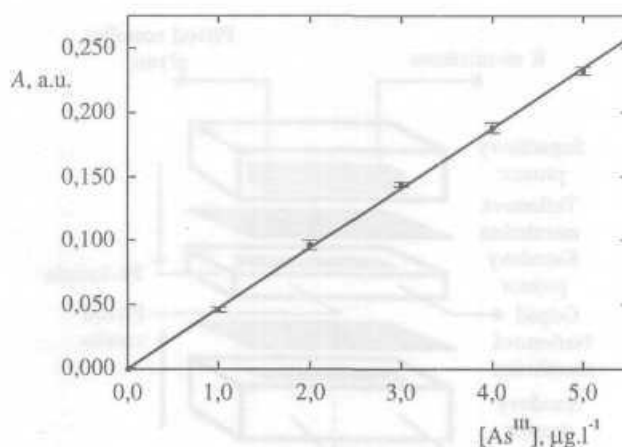
Při optimálních podmínkách stanovení - vložený elektrický proud 1,5 A, průtok nosného plynu (N₂) 6 ml·min⁻¹, průtoková rychlost katolytu i anolytu 3 ml·min⁻¹, koncentrace katolytu (HCl) 1 mol·dm⁻³, koncentrace anolytu 2 mol·dm⁻³ - byla proměřena kalibrační závislost v rozsahu koncentrací 0 až 5 µg·l⁻¹ a 0 až 50 µg·l⁻¹. Kalibrační závislost v rozsahu koncentrací 0 až 5 µg·l⁻¹ ukazuje obrázek 3.

Při optimálních parametrech v režimu CFA byla metoda EcHGAAS aplikována na stanovení arsenu v povrchových vodách.

Tabulka II

Srovnání dosažených parametrů jednotlivých metod generace těkavých sloučenin

Parametr	CFA-EcHG	FIA-EcHG	CFA-CHG
Mez detekce [µg·l ⁻¹]	0,01	0,23	0,06
Mez stanovitelnosti [µg·l ⁻¹]	0,09	0,71	0,15
Reprodukovatelnost [%]	0,7	7,7	2,9
Citlivost [µg·l ⁻¹]	0,047	0,020	0,080
Korelační koeficient	0,9997	0,9998	0,9994
Lineární rozsah [µg·l ⁻¹]	0,0-10,0	0,0-6,0	0,0-8,0



Obr. 3. Kalibrační závislost As^{III}. Vložený elektrický proud 1,5 A, průtok nosného plynu (N₂) 6 ml·min⁻¹, průtoková rychlost katolytu i anolytu 3 ml·min⁻¹, koncentrace katolytu (HCl) 1 mol·dm⁻³, koncentrace anolytu (H₂SO₄) 2 mol·dm⁻³

Ve srovnání s metodou chemického generování hydridů vykazuje metoda EcHG nižší šum, z čehož vyplývá možnost dosažení nižšího detekčního limitu za jinak stejných pracovních podmínek. V režimu FIA umožňovala zde publikovaná metoda provedení 36 analýz za hodinu.

Závěrem je možno říci, že metoda elektrochemického generování těkavých hydridů se osvědčila jako výhodná alternativní metoda vedle klasického chemického generování hydridů. Odpadá zde nutnost používání redukčního činidla, spotřeba roztoků elektrolytů je redukována minimalizací elektrodových prostorů generátorové cely. Očekává se možnost aplikace dané metody při analýze praktických vzorků stejně jako při studiu teoretických otázek souvisejících s procesy generace, separace a atomizace hydridů, zejména pak sledování účinností těchto jednotlivých kroků.

LITERATURA

1. Dědina J. a kol.: *Vybrané metody analytické atomové spektrometrie*. Československá spektroskopická společnost, Sekce optické atomové spektroskopie, Praha 1987.
2. Dědina J., Tsalev D. L.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*. John Wiley, Chichester 1995.
3. Paleček J., Palatý J.: *Toxikologie, hygiena a bezpečnost práce v chemii*. VŠCHT, Praha 1994.
4. Rigin V. I.: Zh. Anal. Khim. 33, 1966 (1978).
5. Rigin V. I., Verchoturov I. G. N.: Zh. Anal. Khim. 52, 1965 (1977).
6. Yuehe Lin, Xiaoru Wang, Dongxing Yuan, Pengyuan

Yang, Benli Huang, Zhixia Zhuang: J. Anal. At. Spectrom. 7, 287 (1992).

7. Brockmann A., Nonn Ch., Golloch A.: J. Anal. At. Spectrom. 8, 397 (1993).
8. Ding W.-W., Sturgeon R. E.: Spectrochim. Acta B 51, 1325 (1996).
9. Ding W.-W., Sturgeon R. E.: J. Anal. At. Spectrom. 77, 421 (1996).
10. Ding W.-W., Sturgeon R. E.: J. Anal. At. Spectrom. 77, 225 (1996).
11. Schickling C., Jinfu Yang, Broekaert J. A. C.: J. Anal. At. Spectrom. 77, 739 (1996).
12. Schamloff D., Neidhart B.: Fresenius J. Anal. Chem. 354, 866 (1996).
13. Hueber D. M., Winefordner J. D.: Anal. Chim. Acta 316, 129 (1995).

J. Šíma and P. Rychlovský (*Department of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague*): **Design of a Combined Cell for the Electrochemical Generation of Volatile Compounds in the Atomic Absorption Spectrometric Method**

The construction, testing, and evaluation of the apparatus, combining an electrochemical generator of hydrides and separator of gaseous and liquid phases into one combined cell operating both in CFA and FIA regimes, are described. Arsenic was chosen for testing as a commonly determined hydride-forming element often described in literature.