

ELEKTROCHEMICKÉ GENEROVÁNÍ TĚKAVÝCH SLOUČENIN PRO POTŘEBY SPEKTRÁLNÍCH ANALYTICKÝCH METOD

VÁCLAV ČERVENÝ^a, PETR RYCHLOVSKÝ^a,
JAKUB HRANIČEK^a a JAN ŠÍMA^b

^a Univerzita Karlova v Praze, Přírodovědecká fakulta, Katedra analytické chemie, Albertov 2030, 128 43 Praha 2, ^b Ústav chemie a biochemie, Jihočeská univerzita v Českých Budějovicích, Přírodovědecká fakulta, Branišovská 31, 370 05 České Budějovice
cerveny2@natur.cuni.cz

Došlo 5.9.08, přijato 6.11.08.

Klíčová slova: elektrochemické generování těkavých sloučenin, konstrukce generátoru, reakční mechanismus, účinnost generování, kolekce, záchyt, interference

Obsah

1. Úvod
2. Historie elektrochemického generování těkavých sloučenin
3. Experimentální uspořádání při elektrochemickém generování těkavých sloučenin
4. Elektrochemický generátor těkavé sloučeniny
5. Generační elektrody
6. Reakční mechanismus elektrochemického generování těkavých hydridů
7. Účinnost elektrochemického generování těkavých sloučenin
8. Pracovní podmínky elektrochemických generátorů
9. Technika elektrochemického generování kombinovaná se záchytem těkavé sloučeniny
10. Interference při elektrochemickém generování těkavých sloučenin
11. Stanovované analyty
12. Charakteristiky stanovení analytu technikou elektrochemického generování
13. Praktické využití elektrochemického generování těkavých sloučenin
14. Závěr

1. Úvod

Tvorba kovalentních těkavých hydridů prvků čtvrté, páté a šesté hlavní skupiny periodické tabulky je známa a využívá se již více než 170 let^{1–3}. Nejčastěji generovanými těkavými sloučeninami pro potřeby stopové prvkové

analýzy přístroji pro atomovou spektroskopii jsou v současné době kovalentní hydridy arsenu, antimonu, bismutu, selenu, teluru, germania, cínu a olova⁴. Generování těkavých sloučenin se neomezuje jen na těkavé hydridy, ale i na substituované hydridy a jiné těkavé sloučeniny. Mezi ně lze zařadit např. těkavé cheláty, alkylderiváty, karbonyly apod.⁴. Běžně se provádí generování studených par rtuti⁵, byly generovány studené páry kadmia⁶ a těkavé sloučeniny některých drahých a přechodných kovů^{7–9}. Generování těkavých sloučenin jako technika zavádění analytu, který je separovaný od matrice vzorku, může být spojena s různými detekčními technikami⁴. Metodu generování těkavých sloučenin můžeme také použít jako derivatizační techniku v plynové a kapalinové chromatografii a atomový spektrometr pak jako vysoce selektivní a citlivý detektor¹⁰.

V současné době je zdaleka nejčastěji používaným redukčním činidlem při chemickém generování těkavých hydridů NaBH₄. Reakce analytu s NaBH₄ probíhá v prostředí minerální kyseliny, obvykle HCl. Jinou možností přípravy těkavých sloučenin je jejich elektrochemické (elektrolytické) generování. Elektrochemické generování těkavých hydridů představuje alternativní techniku přípravy těkavých hydridů, kdy místo redukčního činidla je redukce provedena průchodem elektrického proudu pouze v prostředí velmi čistých minerálních kyselin. Tím odpadá možnost kontaminace analyzovaného vzorku redukčním činidlem. Koncentrace analytu ve slepém pokusu by tedy měla být velmi nízká. To umožňuje dosažení velice nízkých hodnot mezi detekce a stanovitelnosti^{11,12}. Nezanedbatelnou předností je také úspora drahého redukčního činidla, které je nestálé a musí být každý pracovní den připravováno čerstvě.

Elektrochemické generování těkavých hydridů může být, podobně jako chemické generování, kombinováno s různými analytickými detekčními technikami, jako je atomová absorpční spektrometrie s křemennými atomizátory (QF-AAS)^{13–17}, atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickými atomizátory (ET-AAS)^{18–20}, atomová fluorescenční spektrometrie (AFS)^{21–23}, atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES)^{18,24}, atomová emisní spektrometrie s mikrovlnně indukovaným plazmatem (MIP-AES)^{25,26} i hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS)^{27,28}.

2. Historie elektrochemického generování těkavých sloučenin

První pokusy s elektrochemickým generováním arsenodivodu byly prováděny na přelomu 19. a 20. století²⁹. Do metod atomové spektrometrie bylo elektrochemické generování těkavých hydridů zavedeno v dávkovém uspo-

řádání experimentu Riginem a spol. v 60. letech 20. století^{30,31}. Novější publikované práce představují progresivnější a praktičtější uspořádání této metody v režimu kontinuální průtokové analýzy a průtokové injekční analýzy. V současné době používá dávkové uspořádání v některých svých publikacích pouze Arbab-Zavar a spol.^{32–34}.

3. Experimentální uspořádání při elektrochemickém generování těkavých sloučenin

Metoda elektrochemického generování těkavých sloučenin může být stejně jako chemické generování používána jak v technice přímého přenosu hydridu, tak ve spojení s kolečkovou technikou. Kromě již zmíněného dávkového generování je v praxi možné při přímém přenosu těkavé sloučeniny pracovat technikou kontinuální průtokové analýzy (CFA) a technikou průtokové injekční analýzy (FIA); ve spojení s kolečkovou technikou pak dávkovým způsobem nebo technikou kontinuální průtokové analýzy.

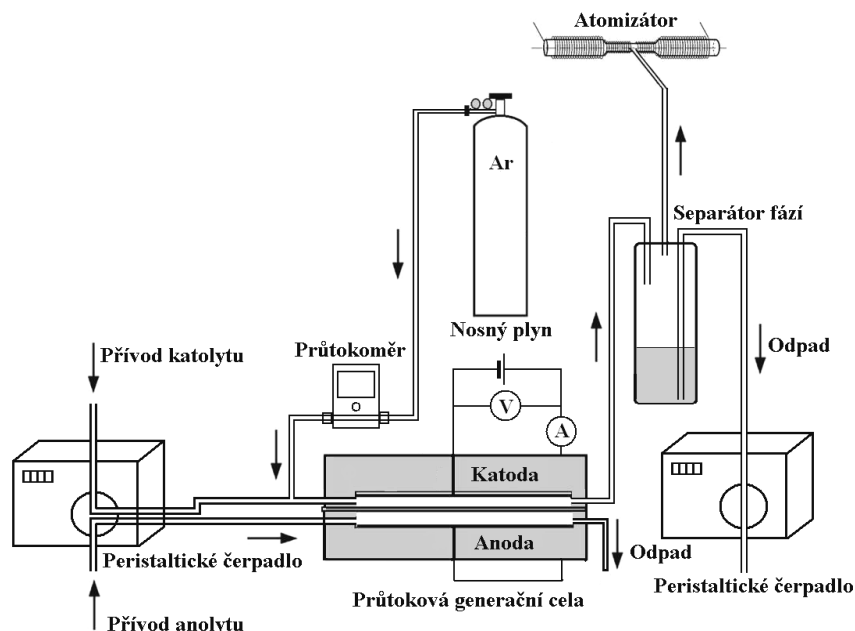
V případě dávkového uspořádání je aparatura elektrochemického generování tvořena následujícími součástmi: generátorem těkavých sloučenin (viz dále), zdrojem konstantního proudu (libovolný stabilizovaný laboratorní zdroj, který je schopný dodat potřebný příkon), zásobníkem nosného plynu s regulátorem průtoku (nosným plynem bývá argon nebo dusík; je přiváděn na vstup elektrochemického generátoru, případně až do atomizátoru) a spojovacím materiálem (veškeré spojovací vedení by

mělo být co nejkratší z důvodu zamezení transportních ztrát způsobených nejčastěji sorpcí těkavé sloučeniny na povrchu neinertního materiálu; nejvhodnějším spojovacím materiálem je teflon).

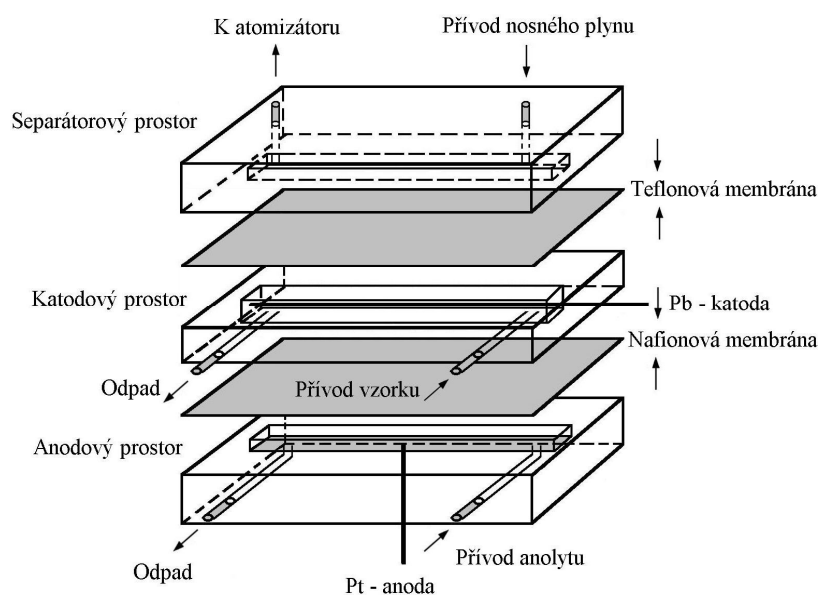
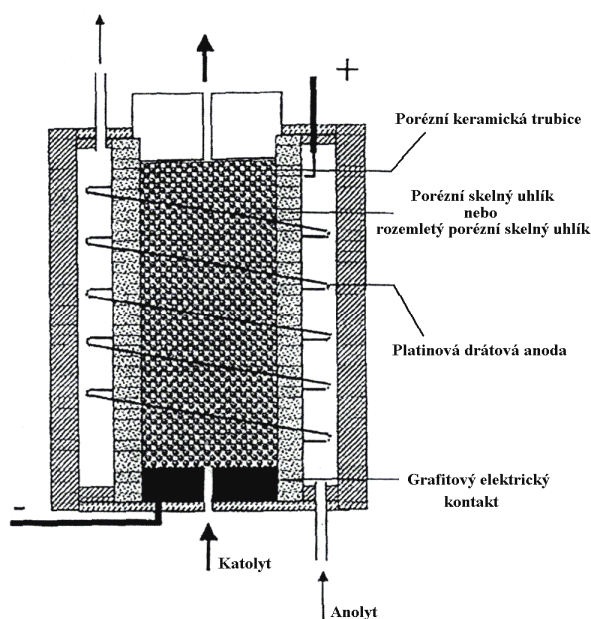
Kontinuální uspořádání se od dávkového liší: průtokovým systémem (nejčastěji je realizován multikanálovou peristaltickou pumpou), separátorem plynné a kapalné fáze (hydrostatické separátory, separátory fáze s nuceným odtažením, separátory membránové) a možností zavádět nosný plyn navíc ještě do separátoru fáze. Příklad zapojení aparatury pro přímý přenos pracující v režimu CFA je uveden na obr. 1.

4. Elektrochemický generátor těkavé sloučeniny

Průtoková elektrochemická cela pro generování těkavých sloučenin bývá většinou složena ze dvou částí, které jsou označovány jako katodový a anodový prostor. Tyto dvě části bývají nejčastěji navzájem odděleny iontově výměnnou membránou (většinou Nafion)^{14,18–20,25–27,35–41} nebo skleněnou fritou^{16,24} či keramickou porézní trubicí¹⁷. Tento separující prvek od sebe odděluje roztoky katolytu a anolytu, které proudí oběma prostory, a jeho úkolem je zabránit anodickým reakčním produktům difundovat do katodového prostoru generátoru. Byly popsány i generační cely bez iontově výměnné membrány⁴². Nejčastěji bývá používána tenkovrstvá průtoková elektrolytická cela zavedená Linem¹⁵ a Brockmannem¹⁴. Tyto cely existují v řadě modifikací, ale základem cely je vždy katodový



Obr. 1. Uspořádání kontinuálního elektrochemického generování těkavých sloučenin (detekce QF-AAS)

Obr. 2. Tenkovrstvá průtoková cela s integrovaným membránovým separátorem fázi³⁶Obr. 3. Příčný řez průtokovým tubulárním elektrochemickým generátorem; upraveno podle cit.¹⁷

a anodový prostor (zhotovený z plexiskla, teflonu, polypropylenu) různých rozměrů a tvarů, s příslušnými přívody a výstupními konektory; obě části jsou odděleny iontově výměnnou membránou a k sobě jsou spojeny nejčastěji šrouby nebo pomocí svěrek. Elektrody z různých materiálů, různých tvarů a velikostí jsou společně

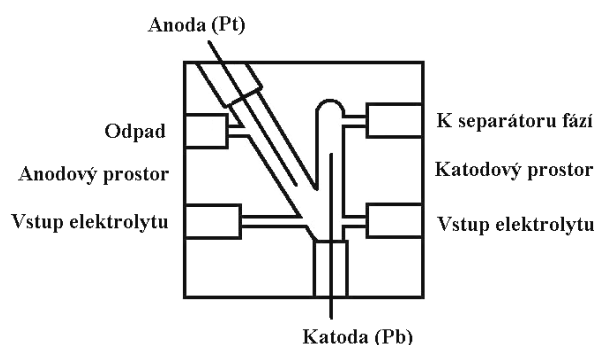
s elektrickými kontakty upevněny v katodovém i anodovém prostoru. Objem katodového a anodového prostoru je dán konstrukcí těla cely, nebo je např. vymezen pomocí těsnění¹⁵. Tento typ průtokové cely může být integrován s membránovým separátorem fázi za vzniku kompaktního elektrochemického generátoru (obr. 2); toto uspořádání vede především ke snížení transportních ztrát.

Jinou konstrukcí průtokové cely je tubulární uspořádání^{17,41,43}, kdy katoda z porézního skelného uhlíku vyplňuje keramickou porézní trubici oddělující katodový a anodový prostor (obr. 3). Anoda ve formě platinového drátku je navinuta na této trubici a celek je upevněn v teflonové trubici; katodou proudí katolyt a prostorem mezi keramickou a teflonovou trubici pak roztok anolytu. V současnosti je snahou konstruovat generační cely jednak s minimálními vnitřními objemy (obr. 4, ~ 210 μl) při zachování dostatečné účinnosti generování (např. pro aplikace spojené s předřazeným separačním procesem)^{28,42,44,45} a cely s maximální účinností generování (obr. 5)⁴⁶.

5. Generační elektrody

V průtokových elektrochemických generátorech se používají elektrody z různých materiálů a nejrůznějších tvarů a rozměrů.

U tenkovrstvých generátorů se podle konstrukce katodového prostoru používají katody ve formě fólií nebo desek^{14,15,18–20,25,27,40,46–48}, drátů^{24,36–39}, vláken^{16,22,28,45} či granulí^{37,38}. Při použití katody ve tvaru desky může katolyt protékat pouze drážkou vyfrézovanou přímo do bloku materiálu. Při zachování minimálního vnitřního objemu se tak plocha elektrody podstatně zvětší^{46,48}.



Obr. 4. Průtoková generační cela bez iontové výměnné membrány

V případě tubulárního detektoru protéká katolyt přímo porézní elektrodou^{17,26,43}, lisovanou práškovou elektrodou²⁶ nebo na mnoha místech provrtanou trubičkou⁴¹. Anody bývají opět zhotoveny z fólie nebo drátu.

Nejdůležitější při konstrukci elektrochemické generační cely je správná volba materiálu elektrod. Ideální katodový materiál by měl poskytovat vysokou účinnost generování těkavé sloučeniny, měl by mít velký povrch, být inertní, neměl by se účastnit chemických nebo elektrochemických reakcí probíhajících na jeho povrchu. Při použití tohoto materiálu by měly být interference minimální⁴⁹. Volba materiálu anody je poměrně jednoduchá – používá se platina díky své inertnosti v silném oxidačním prostředí vznikajícího kyslíku či chloru při elektrolyze analytu.

Jako katodový materiál je nejčastěji používána platina^{14,15,18,19,24,25,27,40}, na druhém místě olovo^{18–20,24,36–39,47} (v nejnovějších publikacích i slitina olova s cínem^{50,51}), dále pak skelný uhlík^{15,26,47}, retikulární skelný uhlík^{17,26} a pyrolytický grafit^{16,18,19}.

Výběr správného katodového materiálu závisí na daném analytickém problému. Ani jeden z vyjmenovaných materiálů totiž není univerzální⁵².

Platina vykazuje nejmenší účinnosti generování hydridů. Tato účinnost je výrazně ovlivněna kondicionováním povrchu. Platina může být použita pouze pro generování hydridů z nižšího oxidačního stavu As, Se a Sb. Podobně

jako u chemického generování je pro kvantitativní zisk příslušného hydridu nutné provést předřazenou redukci vyšších oxidačních stavů těchto prvků. Naproti tomu byly při použití platiny zjištěny nejmenší interferenční efekty způsobené přítomností různých prvků v matrici vzorku^{15,16}.

Materiály s vysokým přepětím vodíku, jako jsou Cd, Hg-Ag, Pb a Pb-Sn, poskytují nejvyšší účinnost generování hydridů v různých matricích za stejných experimentálních podmínek jako při použití platinové katody. V tomto případě není nutný předredukční krok pro generování hydridů z vyšších oxidačních stavů As(V), Sb(V) a (Se(VI)) (cit.^{18,19,52,59}). Generování je však zatíženo interferencemi v kapalně fázi v přítomnosti vyšších koncentrací přechodných prvků v matrici vzorku^{39,47}.

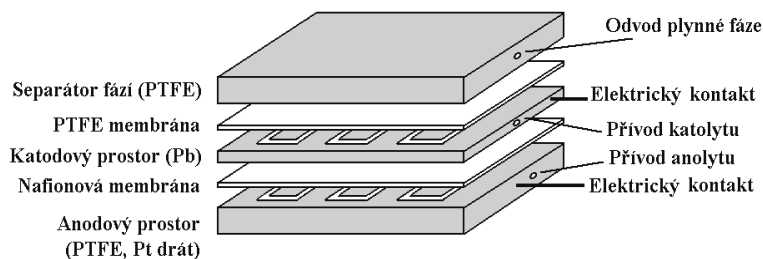
Uhlík ve všech svých formách poskytuje menší účinnost generování než materiály s vysokým přepětím vodíku a při generování z vyšších oxidačních stavů je opět nutný předredukční krok^{15,16,18,19,35,47}.

6. Reakční mechanismus elektrochemického generování těkavých hydridů

Základní představa o mechanismu elektrochemického generování těkavých hydridů vychází ze tří po sobě následujících kroků, uskutečňujících se na povrchu generační elektrody⁵²:

- v první fázi dochází k depozici analytu na povrchu katody (nebo na specifických aktivních centrech povrchu) a jeho redukci (oxidační stav 0),
- následně proběhne reakce mezi redukováným analytem a atomárním vodíkem generovaným na povrchu katody za vzniku příslušného hydridu,
- posledním stupněm elektrolytického generování je desorpce vzniklého těkavého hydridu z povrchu elektrody.

První krok reakce probíhá v silně kyselém prostředí a jde o reakci přenosu náboje. Účinnost tohoto prvního kroku závisí na velikosti aktivního povrchu elektrody a na velikosti dosaženého negativního potenciálu na katodě. Negativnějšího potenciálu je možné dosáhnout na elektrodách s největším přepětím vodíku⁵³. U uvedených elektrodových materiálů za podmínek elek-



Obr. 5. Kombinovaná elektrochemická cela se žlábkovou celoolověnou katodou a integrovaným membránovým separátorem fázi

trochemického generování hydridů roste přepětí vodíku v řadě: Pt < Au < Ag < skelný uhlík < Cd < Hg-Ag < Pb < Pb-Sn^{51,53}.

Pro druhý krok reakčního mechanismu popisuje ve své práci Denkhaus⁵² dva různé mechanismy reakce mezi redukováným analytem a atomárním vodíkem: mechanismus elektrokatalytický a mechanismus elektrochemický. O tom, kterým mechanismem reakce poběží, rozhoduje přepětí vodíku na dané katodě.

Elektrokatalytický mechanismus předpokládá tvorbu vodíkových atomů adsorbovaných na povrchu katody s nízkým přepětím vodíku a jejich reakci s nasorbovaným redukováným hydridotvorným prvkem (oxidační stav 0).

Elektrochemický mechanismus nejdříve uvažuje deprotonizaci H₃O⁺ iontů na povrchu katody s velkým přepětím vodíku. Tvorba hydridů probíhá redukcí hydridotvorného prvku deponovaného na povrchu elektrody a následnou reakcí s H₃O⁺ ionty z katolytu přes řadu meziproduktů.

U katody se střední hodnotou přepětí vodíku mohou pravděpodobně probíhat oba typy reakcí¹².

Třetí krok, tj. uvolnění vzniklé těkavé sloučeniny z povrchu katody, bývá usnadněn průtokem nosného plynu generátorem.

7. Účinnost elektrochemického generování těkavých sloučenin

Jak již bylo řečeno v předcházející kapitole, technika generování těkavých sloučenin zahrnuje minimálně následující fáze: uvolnění těkavé sloučeniny z roztoku vzorku (tj. konverzi analytu na těkavou sloučeninu a její převedení z kapalné do plynné fáze) a transport uvolněné těkavé sloučeniny proudem nosného plynu do atomizátoru / budicího zdroje / ionizačního zdroje. Pro účinnost generování těkavé sloučeniny β_g lze napsat⁴:

$$\beta_g = \beta_r \cdot \beta_t \quad (1)$$

kde β_r značí účinnost uvolnění těkavé sloučeniny a β_t účinnost transportu těkavé sloučeniny. Na základě výše uvedeného lze člen β_r dále rozepsat:

$$\beta_r = \beta_c \cdot \beta_p \quad (2)$$

kde β_c představuje účinnost konverze analytu na těkavou sloučeninu a β_p účinnost převodu generované těkavé sloučeniny z fáze kapalné do fáze plynné. Účinnost elektrochemického generování (konverze) těkavé sloučeniny β_c může být zjištěna čtyřmi způsoby.

V první metodě se měří frakce analytu – hydridotvorného prvku – v odpadu elektrolytického generátoru. Účinnost elektrochemického generování je pak definována vztahem:

$$\beta_{\text{EcHG}} = \frac{c_0 - c_1 \cdot Q \cdot f}{c_0} \quad (3)$$

kde c_0 je původní koncentrace analytu, c_1 je koncentrace analytu v odpadu, Q je průtoková rychlost katolytu a f je faktor naředění. Hodnota koncentrace c_1 může být zjištěna např. technikou chemického generování těkavé sloučeniny (předpoklad 100% účinnosti generování). V tomto případě vyjádření účinnosti generování nejsou zohledněny případné ztráty analytu v aparatuře.

Druhou metodou, jak můžeme zjistit účinnost generování, je spojením techniky elektrochemického generování těkavé sloučeniny s *in situ* záchytem těkavé formy v grafitovém atomizátoru atomového absorpčního spektrometru s následnou atomizací a detekcí AAS^{18,38}. Zde porovnáváme integrovaný signál zachyceného analytu se signálem stejného výchozího množství analytu nadávkovaného přímo do kyvety. Tímto způsobem jsme schopni zjistit celkovou účinnost generování, transportu a záchytu hydridu na modifikovaném povrchu atomizátoru. Protože se účinnost záchytu hydridu pro většinu stanovovaných hydridotvorných prvků blíží 100 % (cit.⁸), je takto vyjádřená účinnost účinností elektrochemického generování. Zahrnuje v sobě transportní ztráty, které je ale možné minimalizovat vhodným experimentálním uspořádáním⁴.

Třetí metodou je možné relativní účinnost generování vyjádřit jako poměr signálů nebo směrníc kalibračních závislostí elektrochemicky a chemicky generovaného hydridu za jinak stejných experimentálních podmínek (účinnost chemického generování se předpokládá 100 %).

Čtvrtá metoda určení účinnosti generování plyne z látkové bilance při použití příslušným radioisotopem obohaceného analytu³⁷. Porovnává se aktivita radioisotopu ve vygenerované těkavé sloučenině zachycené na aktivním uhlí s aktivitou téhož isotopu v roztoku, z kterého byla těkavá sloučenina vygenerována. Touto v současnosti nejuznávanější a neobjektivnější metodou je možné odhalit i části aparatury, na nichž dochází k sorpci či ztrátám analytu.

Účinnost elektrochemického generování těkavé sloučeniny daného analytu je obecně závislá na použité konstrukci průtokového generátoru a nastavených pracovních podmínkách. U účinností uváděných v publikacích je nutné rozlišit mezi maximálními, které byly získány při maximálních proudových hustotách a minimálních průtocích elektrolytů, a dlouhodobými pracovními. Dlouhodobá aplikace extrémních pracovních podmínek, vedoucí k maximálním účinnostem generování těkavé sloučeniny, zpravidla znamená velmi brzké zničení generační cely. Prakticky je nemožné porovnávat různými autory publikované hodnoty účinností generování. Někteří autoři totiž neuvádí, za jakých pracovních podmínek byly tyto účinnosti zjištěny a jakým způsobem jsou definovány. V těchto případech se pravděpodobně jedná o maximální účinnosti.

U klasické tenkovrstvé průtokové generační cely byly zjištěny následující účinnosti generování těkavých sloučenin: As 57 %, Se 90 % a Sb 92 % (první metoda, Pb kato-

da)³⁷, Se $80 \pm 5\%$ (druhá metoda, Pb katoda granulovaná)³⁸; v případě tubulárního generátoru byly zjištěny účinnosti generování pro As, Se a Sb lepší než 90 % (první metoda, katoda ze skelného uhlíku)¹⁷. Ding a Sturgeon uvádí celkovou účinnost generování As $86 \pm 4\%$, Se $60 \pm 5\%$ a Sb $92 \pm 2\%$ (druhá metoda)^{18,19}; Denkhaus a spol. pak celkovou účinnost pro generování arsenovodíku 97 % (druhá metoda)²⁰.

8. Pracovní podmínky elektrochemických generátorů

Pro dosažení maximální citlivosti stanovení daného prvku (dosažení maximální účinnosti generování těkavé sloučeniny) je potřeba u každého průtokového generačního systému optimalizovat složení, koncentraci a průtokovou rychlost katolytu a anolytu proudících generátorem, velikost generačního proudu a průtokovou rychlost inertního nosného plynu (většinou Ar). Je-li elektrochemické generování kombinováno se záchytem (kolekcí) těkavé sloučeniny, je třeba ještě optimalizovat přinejmenším dobu záchytu.

Jako katolyt se nejčastěji pro generování hydridů As, Se a Sb používají zředěné roztoky minerálních kyselin (HCl, H₂SO₄) o koncentraci 0,5–2,0 mol l⁻¹. Obecně platí, že účinnost generování těchto hydridů roste s klesající koncentrací kyseliny^{18,37}. Použití koncentrace kyseliny menší než 0,5 mol l⁻¹ vede k silnému zahřívání elektrolytu^{17,38}. Anolytem obvykle bývá roztok H₂SO₄ se stejnou koncentrací jako katolyt. Použití HCl je nevhodné, protože dochází k průniku vzniklého plynného chloru do katodového prostoru přes iontově-výměnnou membránu nebo fritu a ten pak působí jako silný interferent a snižuje citlivost stanovení. Chceme-li přesto použít jako anolyt HCl, je nutné přidat k ní 20% roztok hydroxylaminu^{18,19}.

Průtokové rychlosti elektrolytů v tenkovrstvých celách se zpravidla pohybují v intervalu 0,5–2,0 ml min⁻¹. Pro ostatní typy generátorů bývají průtokové rychlosti vyšší^{17,42,46}. Účinnost generování (ne však citlivost stanovení) opět roste se snižující se průtokovou rychlostí³⁷.

Účinnost elektrochemického generování těkavých sloučenin velmi závisí na velikosti vloženého generačního proudu. Obecně u tenkovrstvých generátorů se vzrůstajícím vloženým proudem účinnost výrazně stoupá. Velikost protékajícího proudu je omezena vloženým napětím a odporem elektrochemické (elektrolytické) cely. Velikost optimálního generačního proudu značně závisí na konkrétní konstrukci elektrochemického průtokového generátoru a běžně se pohybuje v intervalu 0,4–3,0 A.

Průtok nosného plynu (zpravidla bývá do generačního systému zaváděn již před průtokovou celou; napomáhá tak uvolnění vzniklého hydridu z povrchu elektrody a transportuje ho přes separátor fázi až do detekčního zařízení) se pohybuje v širokém rozsahu od jednotek až po desítky (i stovky) ml min⁻¹. Obecně použití příliš velkého průtoku

nosného plynu vede ke snížení šumu signálu, ale také ke snížení citlivosti stanovení daného prvku.

9. Technika elektrochemického generování kombinovaná se záchytem těkavé sloučeniny

Spojení techniky elektrochemického generování těkavé sloučeniny s jejím záchytem představuje (podobně jako u chemického generování) další krok pro zvýšení citlivosti a snížení meze detekce daného stanovení analytu.

Kombinace techniky elektrochemického generování s následným záchytem těkavé sloučeniny se omezuje na spojení s atomovou absorpční spektrometrií^{18–20,25,34,38,40,54}, případně na spojení s MIP-AES (cit.²⁵).

Záchyt elektrochemicky generované těkavé sloučeniny se provádí na vnitřním povrchu (zpravidla modifikovaném pomocí Pd nebo Pd/Ir pro hydridy a Au pro rtuť) grafitové kyvety elektrotermického atomizátoru^{18–20,34,38,40} nebo na vnitřním povrchu křemene miniaturní křemenné pasti⁵⁴.

Vygenerovaná těkavá forma analytu společně s nadbytkem vodíku a nosným plynem je ze separátoru fázi zavedena křemennou kapilárou dávkovacím otvorem do (předehřáté) grafitové kyvety. Po skončení akumulační fáze a vytažení kapiláry je zachycená forma analytu vypařena a atomizována přímo v grafitové kyvetě ET-AAS.

V případě křemenné pasti je zachycený analyt revolatilizován (opětovně zplyněn) zvýšením teploty pasti (ze 400 °C na 1030 °C) a zvýšením průtoku vodíku (100 ml min⁻¹) a zaveden do atomizátoru⁵⁴.

10. Interference při elektrochemickém generování těkavých sloučenin

Zatímco rozsah atomizačních interferencí lze očekávat v technice elektrochemického generování obdobný jako v případě chemického generování, interference v kapalně fázi se budou pro obě techniky lišit. V případě elektrochemického generování přichází v úvahu další typ interferencí související s elektrochemickými ději na katodě. Významnou skupinou interferentů jsou v technice elektrochemického generování hydridů (podobně jako při chemickém generování) ionty přechodných a drahých kovů pro svoji schopnost katalytického rozkladu vzniklých hydridů⁴. V případě elektrochemického generování hydridů se mohou projevit interference typů ion – ion, ion – produkt, hydrid – ion i hydrid – produkt⁴. Interference způsobené konkurenční spotřebou chemického redukčního činidla nepřipadají v úvahu, ale jsou možné interference vyplývající z konkurence dějů probíhajících na elektrodách. Nejzávažnější však jsou interference, které mají příčinu v modifikaci katodového povrchu (depozice interferujících přechodných prvků na katodě). Modifikací povrchu katody dochází ke změně přepětí vodíku na této elektrodě, mění se její vlastnosti a může dojít ke změně

Tabulka I

Dosažené hodnoty mezi detekce a mezi stanovitelnosti při elektrochemickém generování těkavých sloučenin

Analyt	Mez detekce [ng ml ⁻¹]	Mez stanovitelnosti [ng ml ⁻¹]	Typ cely	Detekce	Lit.
As	0,02	0,09	tenkovrstvá, Pb katoda	přímá QF-AAS	57
As	0,01	0,09	dle obr. 2, Pb katoda	přímá QF-AAS	36
Se	0,53	1,62	tenkovrstvá, Pb katoda	přímá QF-AAS	57
Se	50 pg (1000 µl)	200 pg (1000 µl)	tenkovrstvá, Pb katoda granulovaná	<i>in situ</i> záchyt, ET-AAS	38
Se	0,32	1,06	dle obr. 4, Pb katoda	přímá QF-AAS	42
Se	0,50	1,67	dle obr. 5 (bez integrovaného separátoru fází), Pb katoda	přímá QF-AAS	46
Sb	0,48	1,34	tenkovrstvá, Pb katoda	přímá QF-AAS	57
Te	23,0	46,2	tenkovrstvá, Pb katoda	přímá QF-AAS	57
Hg	0,33	1,10	tenkovrstvá, Pt katoda	přímá QF-AAS	40
Hg	80 pg (1000 µl)	266 pg (1000 µl)	tenkovrstvá, Pt katoda	<i>in situ</i> záchyt, Au-ET-AAS	40

účinnosti elektrochemické reakce. Tato modifikace katody je ireverzibilní. Kromě toho může být na katodě redukovatelný interferent následně dispergován v podobě jemných částic kovu v proudě katolytu a způsobovat rozpad vzniklého hydridu. Studium interferenčních vlivů přechodných a drahých kovů a jednotlivých hydridotvorných prvků navzájem se zabývali různí autoři, např.^{14,15,24,39,47,55}

11. Stanovované analyty

Podobně jako při chemickém generování, jsou nejčastěji generovanými těkavými sloučeninami hydridy As, Se a Sb. Vedle hydridů těchto prvků byly více či méně úspěšně elektrochemicky generovány hydridy Sn^{43,52}, Te^{56,57}, Ge^{43,58} a Bi^{56,58}. Kromě hydridů byly v posledních letech elektrochemicky generovány studené páry rtuti^{33,34,40,59} a těkavé formy kadmia^{50,51}.

12. Charakteristiky stanovení analytu technikou elektrochemického generování

Dosažená mez detekce a mez stanovitelnosti při analýze daného hydridotvorného prvku závisí na typu elektrochemického generátoru, materiálu a velikosti aktivní plochy katody, experimentálních podmínkách a detekčním systému. Obecně je nejmenších detekčních limitů dosaženo použitím tenkovrstvých průtokových cel s olověnou katodou a záchytem s následnou atomizací ET-AAS¹¹. Dosažená citlivost ve srovnání s chemickým generováním je zpravidla nepatrně horší; zato mez detekce, mez stanovitelnosti a opakovatelnost je lepší než v případě

chemického generování^{38,40}. Lineární rozsah kalibrace je podobný jako v případě chemického generování. Příklady námi dosažených vybraných hodnot mezi detekce a mezi stanovitelnosti jsou shrnuty v tab. I. Ve srovnání s publikovanými výsledky jiných autorů se při použití QF-AAS pohybuje s detekčními limity na přibližně stejných úrovních^{33,54}. S použitím AFS dochází ke zlepšení mezi detekce až o tři řády^{23,56,60}.

13. Praktické využití elektrochemického generování těkavých sloučenin

Elektrochemické generování těkavých sloučenin bylo zatím využito především pro analýzu obsahu As, Se a Sb ve vodách (pitné, povrchové a mořské)^{18,19,27,28,38}, v biologických vzorcích (krev, moč) a dalších materiálech (doplňky stravy, „čínská medicína“)^{15,17,25,41}. Často se elektrochemické generování těkavých sloučenin používá pro rychlé současné stanovení hydridotvorných prvků (většinou ve spojení s ICP-MS)^{28,43}. Přehled doposud publikovaných stanovení vybraných prvků v praktických vzorcích uvádí ve svém přehledném článku Laborda a spol.¹². Jako novinku lze označit stanovení teluru v pájecím cínu provedené metodou elektrochemického generování TeH₂ s atomovou fluorescenční detekcí v Číně, kde na úrovni jednotek ppm dosahovali výtěžnosti cca 100 % (cit.⁵⁶).

V poslední době je technika elektrochemického generování těkavých sloučenin využívána také při speciální analýze hydridotvorných prvků buď sekvenčně²³ nebo jako derivatizační technika po HPLC separaci^{22,61–63}. Při sekvenční analýze se vygenerují dávkovým způsobem těkavé sloučeniny nejprve z nižších oxidačních stavů

(v alkalickém prostředí), poté v kyselém prostředí těkavé sloučeniny sumárně jak z nižších, tak i z vyšších oxidačních stavů²³. V on-line uspořádání je elektrochemický generátor těkavých sloučenin napojen přímo na výstup chromatografické kolony a s příslušnou účinností jsou vygenerovány těkavé sloučeniny, které jsou následně detegovány prvkově specifickým detektorem^{22,61–63}. Dosavadní výsledky týkající se speciální analýzy vybraných sloučenin arsenu kombinovanou technikou HPLC – elektrochemické generování hydridů – QF-AAS byly prezentovány na konferencích^{62,63}.

14. Závěr

Elektrochemické generování těkavých sloučenin je poměrně mladá fyzikálně-chemická metoda, která nachází stále větší uplatnění díky rozvoji moderních instrumentálních analytických metod. Své uplatnění nalezne nejen při přímém stanovení celkového množství prvků, které lze na těkavou sloučeninu převést, její budoucnost je zejména v možnosti jejího využití při on-line speciální analýze ve spojení s chromatografickou technikou.

Při elektrochemickém generování těkavých sloučenin je dosahováno téměř shodných výtěžností jako u generování chemického. Elektrochemické generování těkavých sloučenin je tedy plně alternativní generování chemickému, dokonce má i své nesporné výhody. Nesmírnou výhodou elektrochemického generování oproti chemickému je zejména srovnatelná účinnost generování těkavých sloučenin z různých oxidačních stavů stanovovaných prvků. Chemicky lze generovat těkavé sloučeniny pouze z nižších valencí (Se, Te) nebo je účinnost generování (pro dané uspořádání chemického generátoru) závislá na výchozí valenci prvku (As, Sb,...). V obou případech je pak pro vzorky obsahující vyšší mocenství analytu vhodná předřazená redukce.

Současné práce nasvědčují tomu, že vývoj spěje cestou zvyšování účinnosti a miniaturizace generátorů ke komerčním instrumentacím, které bude možné využít pro všechny moderní detekční techniky.

Práce vznikla s podporou grantu A400310507/2005 Grantové agentury Akademie věd ČR a projektu MŠMT č. MSM0021620857 a RP MSMT 14/63.

LITERATURA

1. Marsh J.: *New Edinburgh Phil. J.* 21, 229 (1836).
2. Welz B., Sperling M.: *Atomic Absorption Spectrometry*, 3. vyd. Wiley, Weinheim 1999.
3. Brindle I. D.: *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 735 (2007).
4. Dědina J., Tsalev D.: *Hydride Generation Atomic Absorption Spectrometry*, J. Wiley, Chichester 1995.
5. Thompson K. C., Reynolds G. D.: *Analyst* 96, 771 (1971).
6. D'Ulivo A., Chen Y. W.: *J. Anal. At. Spectrom.* 4, 319 (1989).
7. Pohl P., Prusisz B.: *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 753 (2007).
8. Matoušek T.: *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 763 (2007).
9. Ma H., Fan X., Zhou H., Xu S.: *Spectrochim. Acta, Part B* 58, 33 (2003).
10. Tsalev D. L.: *J. Anal. At. Spectrom.* 14, 147 (1999).
11. Denkhaus E., Golloch A., Guo X. M., Huang B.: *J. Anal. At. Spectrom.* 16, 870 (2001).
12. Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: *Anal. Bioanal. Chem.* 388, 743 (2007).
13. Wang X. O., Zhuang Z. X., Yang P. Y., Huang B. L.: *Microchem. J.* 51, 88 (1995).
14. Brockmann L., Nonn C., Golloch A.: *J. Anal. At. Spectrom.* 8, 397 (1993).
15. Lin Y. H., Wang X. R., Yuan D. X., Yang P. Y., Huang B. L., Zhuang Z. X.: *J. Anal. At. Spectrom.* 7, 287 (1992).
16. Schaumlöffel D., Neidhart B.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 354, 866 (1996).
17. Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 15, 103 (2000).
18. Ding W. W., Sturgeon R. E.: *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 225 (1996).
19. Ding W. W., Sturgeon R. E.: *Spectrochim. Acta, Part B* 51, 1325 (1996).
20. Denkhaus E., Golloch A., Kampen T. U., Nierfeld M., Telgheder U.: *Fresenius' J. Anal. Chem.* 361, 733 (1998).
21. Rigin V. I.: *Zh. Anal. Khim.* 33, 1966 (1978).
22. Liang J., Wang Q., Huang B.: *Anal. Bioanal. Chem.* 381, 366 (2005).
23. Zhang W., Yang X.: *Anal. Chim. Acta* 611, 127 (2008).
24. Hueber D. M., Winefordner J. D.: *Anal. Chim. Acta* 316, 129 (1995).
25. Schickling C., Yang J. F., Broekaert J. A. C.: *J. Anal. At. Spectrom.* 11, 739 (1996).
26. Beinrohr E., Jurica L., Manová A., Schermer: *Proc. XIVth Seminar on Atomic Spectrochemistry, Universita Košice 1998*, str. 264. Košice 1998.
27. Machado L. F., Jacintho A. O., Menegario A. A., Zagatto E. A., Gine M. F.: *J. Anal. At. Spectrom.* 13, 1343 (1998).
28. Bings N. H., Stefánka Z., Mallada S. R.: *Anal. Chim. Acta* 479, 203 (2003).
29. Laborda F., Bolea E., Castillo J. R.: *J. Anal. At. Spectrom.* 17, 727 (2002).
30. Rigin V. I., Verkhoturov G. N.: *Zh. Anal. Khim.* 10, 1965 (1977).
31. Rigin V. I.: *Zh. Anal. Khim.* 34, 1569 (1979).
32. Arbab-Zavar M.H., Hashemi M.: *Talanta* 52, 1007 (2000).
33. Arbab-Zavar M. H., Rounaghu H. H., Chamsaz M., Masroumia M.: *Anal. Sci.* 19, 743 (2003).
34. Arbab-Zavar M. H., Rounaghi G. H., Chamsaz M., Masroumia M.: *Chem. Anal. (Warsaw)* 50, 517 (2005).
35. Pyell U., Dworschak A., Nitschke F., Neidhart B.:

- Fresenius J. Anal. Chem. 363, 495 (1999).
36. Šíma J., Rychlovský P.: Chem. Listy 92, 676 (1998).
 37. Šíma J., Rychlovský P., Dědina J.: Spectrochim. Acta, Part B 59, 125 (2004).
 38. Šíma J., Rychlovský P.: Spectrochim. Acta, Part B 58, 919 (2003).
 39. Junková G., Šíma J., Rychlovský P.: Chem. Papers-Chem. Zvesti 57, 192 (2003).
 40. Červený V., Rychlovský P., Netolická J., Šíma J.: Spectrochim. Acta, Part B 62, 317 (2007).
 41. Zhang W., Gan W., Lin X.: Anal. Chim. Acta 539, 335 (2005).
 42. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: Chem. Listy 102, 200 (2008).
 43. Bolea E., Laborda F., Castillo J. R., Sturgeon R. E.: Spectrochim. Acta, Part B 59, 505 (2004).
 44. Schermer S., Jurica L., Paumard J., Beinrohr E., Matysik F.-M., Broekaert J. A. C.: Fresenius' J. Anal. Chem. 371, 740 (2001).
 45. Ozmena B., Matysika F.-M., Bings N. H., Broekaert J. A. C.: Spectrochim. Acta, Part B 59, 941 (2004).
 46. Hraníček J., Červený V., Rychlovský P.: *Book of Abstracts of Tenth Rio Symposium on Atomic Spectrometry, VentoLeste 2008*, str. 250. Vento Leste 2008.
 47. Ding W. W., Sturgeon R. E.: J. Anal. At. Spectrom. 11, 421 (1996).
 48. Guo X., Li S., Huang B.: Can. J. Anal. Sci. Spectros. 49, 327 (2004).
 49. Vydra F., Štulík K., Juláková E.: *Electrochemical Stripping Analysis*. Ellis Horwood, Chichester 1977.
 50. Arbab-Zavar M. H., Chamsaz M., Youssefi A., Aliakbari M.: Anal. Chim. Acta 546, 126 (2005).
 51. Arbab-Zavar M. H., Chamsaz M., Youssefi A., Aliakbari M.: Anal. Chim. Acta 576, 215 (2006).
 52. Denkhaus E., Beck F., Bueschler P., Gerhard R., Golloch A.: Fresenius' J. Anal. Chem. 370, 735 (2001).
 53. Brdička R., Dvořák J.: *Základy fyzikální chemie*. Academia, Praha 1977.
 54. Menemenlioğlu I., Korkmaz D., Ataman O. Y.: Spectrochim. Acta, Part B 62, 40 (2007).
 55. Bolea E., Laborda F., Belarra M. A., Castillo J. R.: Spectrochim. Acta, Part B 56, 2347 (2001).
 56. Jiang X., Gan W., Han S., He Y.: Spectrochim. Acta, Part B 63, 710 (2008).
 57. Šíma J., Rychlovský P., Červený V.: Cent. Eur. J. Chem., zasláno k otištění.
 58. Bings N. H., Stefanka Z., Mallada S. R.: Anal. Chim. Acta 479, 203 (2003).
 59. Šíma J., Rychlovský P., Dědina J.: *Proc. 4th Euro. furnace symposium, Technical University Košice 2000*, str. 39. Košice 2000.
 60. Li X., Wang Zh.: Anal. Chim. Acta 588, 179 (2007).
 61. Liang J., Wang Q., Huang B.: Anal. Bioanal. Chem. 381, 366 (2005).
 62. Červený V., Rychlovský P.: *Book of abstracts of XVIIth Slovak Spectroscopic conference, Technical University Košice 2004*, str. 47. Košice 2004.
 63. Červený V., Hraníček J., Rychlovský P.: *Book of Abstracts of Tenth Rio Symposium on Atomic Spectrometry, VentoLeste 2008*, str. 103. Vento Leste 2008.

V. Červený^a, P. Rychlovský^a, J. Hraníček^a, and J. Šíma^b (^aDepartment of Analytical Chemistry, Faculty of Science, Charles University, Prague, ^bInstitute of Chemistry and Biochemistry, University of South Bohemia, Faculty of Science, České Budějovice): **Electrochemical Generation of Volatile Compounds for Spectral Analytical Methods**

A comprehensive review on the history of electrochemical generation of volatile compounds, their usability and working conditions. This method is an alternative to chemical generation methods. The electrochemical generation possesses some advantages like replacement of expensive and unstable reducing agents by electric current and comparable efficiency for all oxidation states of analytes. Despite a lower sensitivity of electrochemical generation, better limits of detection and determination were obtained due to reduced contamination risks associated with the use of reducing agents. The electrochemical generation is a prospective method of decreasing detection limits and miniaturization of hydride generators. The miniature derivatization unit can be used for the coupling of a chromatographic system to selective and sensitive atomic spectral detectors as required by speciation analysis.