

STANOVENIE ARZÉNU MODIFIKOVANOU AAS METÓDOU

DETERMINATION OF ARSENIC BY MODIFIED AAS

František ČACHO - Alena MANOVÁ - Ernest BEINROHR

ABSTRAKT

V uvedenom príspevku je popísaný prietokový systém s technikou elektrochemického generovania hydridov atómovej absorpčnej detekcie pre stanovenie anorganického arzénu. Táto technika bola vyvinutá preto, aby sa vylúčilo používanie tetrahydroboritanu sodného, ktorý pri chemickom generovaní hydridov je schopný zaviesť kontaminácie. Jednoduchá elektrochemická prietoková cela s práškovým uhlíkom ako katódovým materiálom bola použitá a optimalizovaná. Bol študovaný vplyv generačného prúdu, koncentrácie katolytu a anolytu, prietoku vzorky a interferencií iných kovov na generovanie arzénu.

ABSTRACT

A flow-injection system with electrochemical hydride generation and atomic absorption detection for the determination of inorganic arsenic is described. This technique has been developed in order to avoid the use sodium tetrahydroborate, which is capable of introducing contamination. A simple electrochemical flow-through cell with powder carbon as cathodic material was used and optimized. The influence of the generation current, concentration of the catholyte, carrier stream, flow rate of the sample and interferences by other metals on the generation of hydrogen arsenide were studied.

Keywords: Electrochemical hydride generation; flow injection; atomic absorption spectrometry; arsenic determination; interference

ÚVOD

Elektrochemického generovania hydridov (EcGH) patrí medzi novú alternatívnu techniku, ktorá umožňuje odstránenie väčšiny problémov spojených s použitím NaBH_4 a zároveň poskytuje nové možnosti, ktoré nie sú mysliteľné pri klasickej chemickej technike. Sú to:

- selektívnejšia redukcia
- účinnejšie generovanie hydridov
- zníženie interferencií spôsobených ťažkými kovmi
- rezistencia proti zmenám pH
- nižšie riziko kontaminácie

Elektrochemické generovanie hydridov možno rozdeliť podľa typu použitej pracovnej elektródy na:

- elektrochemické generovanie na planárnych elektródach
- elektrochemické generovanie na poréznych elektródach

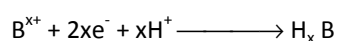
Elektrochemické generovanie na planárnych elektródach patrí medzi najčastejšie publikované techniky z tejto skupiny. Planárne elektródy môžu byť vyrobené z rôznych materiálov ako napr. C, Pt, Pb, Cu, Ag, Huang a kol. [1] Golloch a kol. [2] vo svojich štúdiách zameraných na testovanie rôznych katódových materiálov pre elektrochemické generovanie dospeli k záveru, že účinnosť elektrochemickej redukcie sa dosahuje najvyšší za použitia elektródy vyrobenej z oloveného materiálu.

Samotný proces elektrochemického generovania hydridov na planárnych elektródach pozostáva z troch fáz. Prvá fáza, je redukcia a vylúčenie analytu na povrchu katódy. Druhá fáza zahŕňa reakciu vylúčeného kovu s vodíkovým iónom vytvoreným na povrchu katódy a následná tretia fáza je desorpcia hydridu analytu.

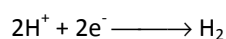
Veľkou nevýhodou elektrochemického generovania hydridov na planárnych elektródach je použitie extrémne vysokých generačných prúdov, ktoré sú potrebné na dosiahnutie vysokej elektrochemickej konverzie, čo však má za následok neselektívnu elektrolýzu a neselektívne generovanie hydridov. Používané redukčné prúdy sa pohybujú v rozmedzí od 1A až 4A.

Táto nevýhoda EcGH na planárnych elektródach je úplne odstránená pri EcGH za použitia poréznych elektród. V porovnaní s planárnymi elektródami, porézne elektródy majú niekoľkonásobne väčšiu plochu, tenšiu difúznu vrstvu a preto vykazujú vyšší látkový transport, a to umožňuje dosiahnutie vyššej elektrochemickej konverzie už pri ďaleko nižších redukčných prúdoch. Použitie nízkych prúdov zároveň dovoľuje presné a citlivé generovanie hydridov.

Elektrochemická redukcia na poréznych elektródach prebieha iným mechanizmom ako tomu bolo pri planárnych elektródach. V podstate tu ide len o dva kroky. V prvom kroku sa analyt elektrochemicky redukuje priamo na hydrid na povrchu pracovnej elektródy a v druhom kroku dochádza k desorpcii vytvoreného hydridu z povrchu katódy späť do roztoku podľa rovnice:

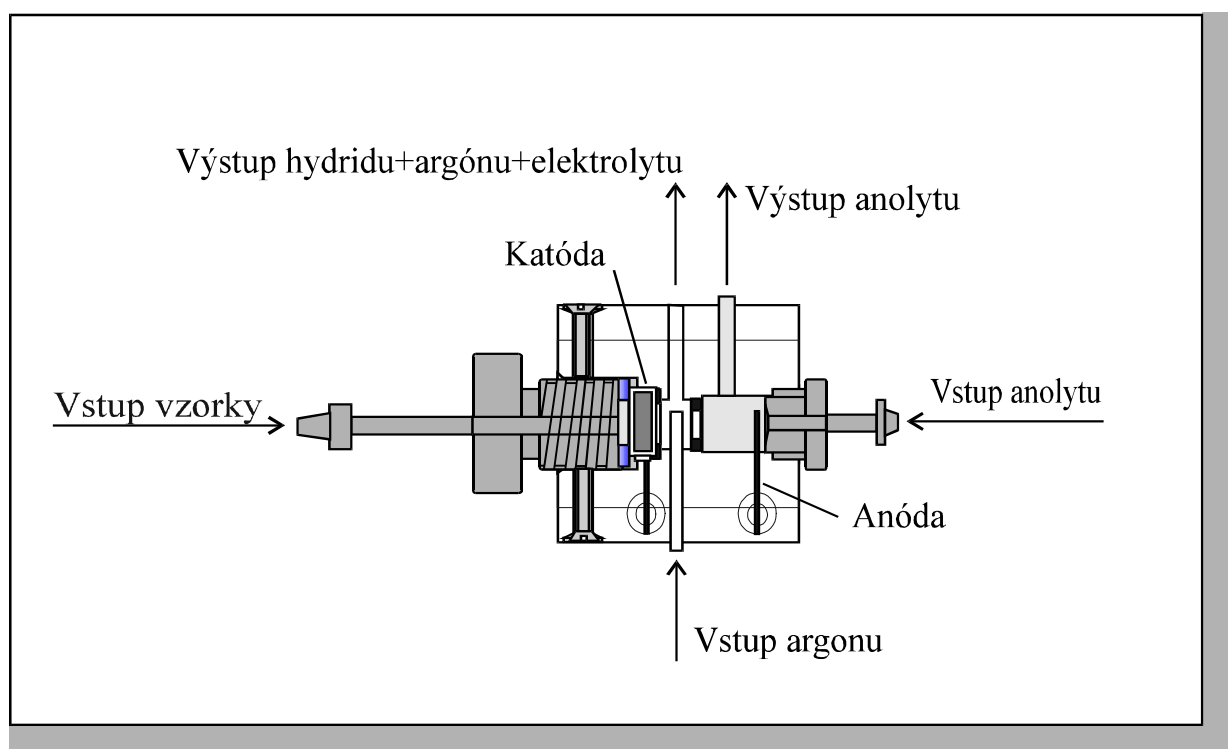


Ako vedľajšia reakcia prebieha redukcia vodíka podľa rovnice:



VÝSLEDKY A DISKUSIA

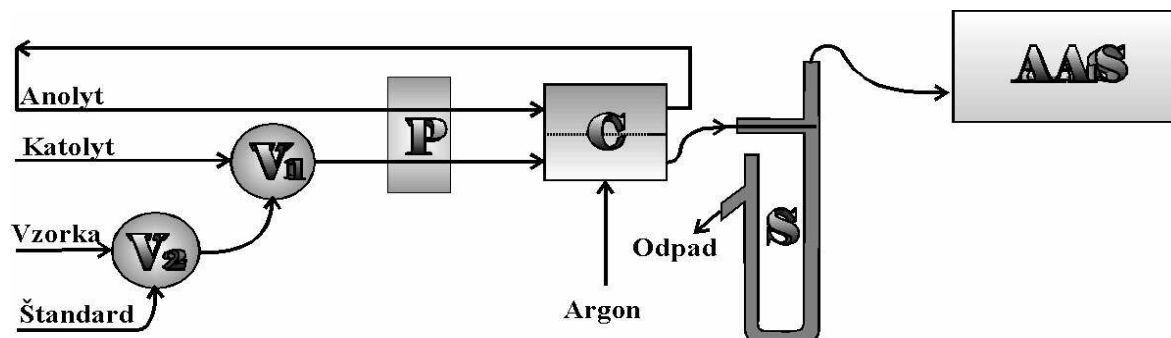
Najčastejším materiálom používaným ako katóda je vláknitý , alebo práškový uhlík. V našej práci sme na generovanie arzónu použili elektrochemickú prietokovú celu s "flow-through" poréznu pracovnou elektródou, vyrobenou zo sklovitého práškového uhlíka obr.1.



Obr. 1. Elektrochemická prietoková cela

Fig.1. Scheme of the electrochemical flow-through cell

Schéma systému na elektrochemické generovanie hydridu As^{3+} je znázornená na obr. 2.



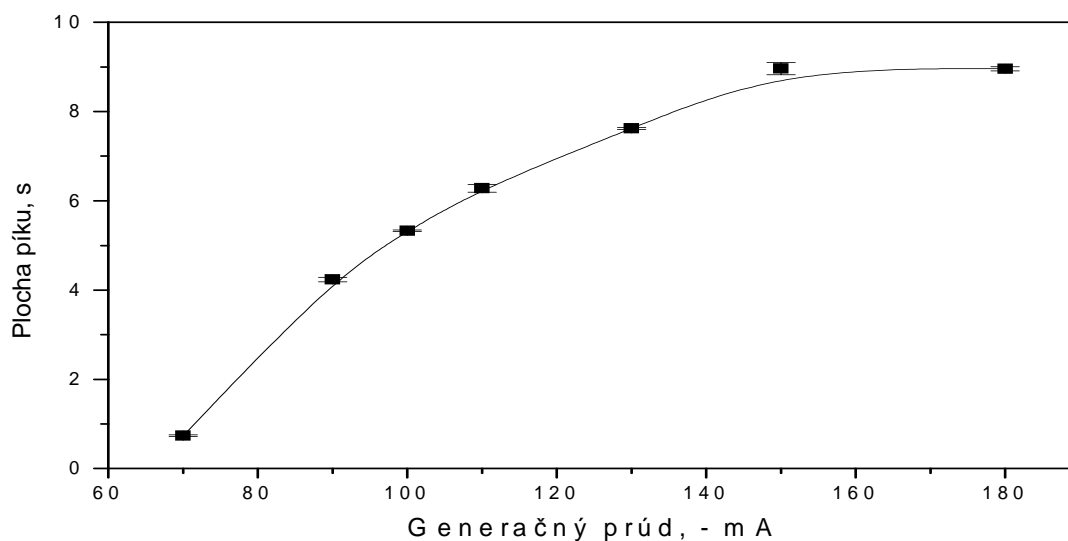
Obr. 2. Schéma systému elektrochemického generovania hydridov, pozn.: V_1 a V_2 ventily
P - peristaltické čerpadlo
C - elektrochemická prietoková cela
S - G-L separátor
 AAS - atómový absorpčný spektrometer

Fig .2. Diagram of the flow system, note: V_1, V_2 – valves
P - peristaltic pump
C – electrochemical cell
S - G-L separator
 FAAS – flame atomic absorption spectrometry

V prvej časti experimentu sme optimalizovali podmienky na stanovenie arzénu. Išlo o generačný prúd, prietok argónu, výber vhodného katolytu a anolytu ako aj o prešetrenie niektorých interferencií.

Generačný prúd

Generačný alebo redukčný prúd má veľký vplyv na citlivosť a reprodukovateľnosť stanovenia. Preto optimalizácií tohto parametra sa venovala obzvlášť veľká pozornosť. Ako je vidno z obr. 3 zvyšovaním prúdu dochádzalo k zvyšovaniu signálu. Spočiatku nárast signálu bol výrazný až po hodnotu cca -140mA, po prekročení ktorej už nedochádzalo k markantným zmenám vo veľkosti meraného signálu. Na základe týchto meraní sa ako optimálny generačný prúd vybral -150mA. Použitie prúdu -180mA je bezvýznamné, keďže signál sa výrazne nezvyšoval a dlhodobé zaťaženie pracovnej elektródy týmto prúdom nepriaznivo ovplyvňuje životnosť elektródy.



Obr. 3 Závislosť plochy píku od generačného prúdu

Prietok argónu

Ďalším optimalizovaným parametrom bol prietok nosného plynu argónu. Je veľmi dôležité, aby generovaný arzán (AsH_3) bol účinne transportovaný do vyhrievacej kremennej kvety. Ako optimálny prietok argónu sme na základe experimentálnych meraní závislosti veľkosti signálu od prietoku Ar zvolili $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Výber vhodného katolytu a analytu

Taktiež správne zvolený katolyt do určitej miery ovplyvňuje citlivosť stanovenia. Keďže pri generovaní arzónu ide o elektrochemickú redukciu, pri výbere katolytu sa vychádzalo z elektrochemických poznatkov, kde je uvádzané ako najvhodnejšie prostredie na redukciu dostatočne kyslé prostredie kyselín HCl , H_2SO_4 a HNO_3 . Po otestovaní rôznych koncentrácií týchto kyselín sme ako najvhodnejší katolyt vybrali 1M HCl .

Pomocný elektrolyt, alebo tiež analyt tiež ovplyvňuje citlivosť, ale hlavne reprodukovateľnosť stanovenia arzónu. Pomocný elektrolyt musí taktiež spĺňať isté požiadavky a to: zabezpečiť dostatočnú vodivosť, nesmie obsahovať kationy, ktoré by mohli spôsobiť interferencie, musí mať dostatočnú elektrolytickú kapacitu. Na základe týchto požiadaviek na pomocný elektrolyt, sme testovali analyty uvedené v tab. 1. Podmienky merania: generačný prúd -150 mA, prietok argónu $200 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$, katolyt $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$, teplota atomizácie $900 \text{ }^\circ\text{C}$, dávkovaný objem vzorky 1,0 ml, prietok vzorky $2,3 \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$.

Tabuľka 1. Výber vhodného pomocného elektrolytu

Zloženie pomocného elektrolytu	Signál pre $0,123 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ As(III)}$ *
$1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ KCl}$, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$	$8,650 \pm 0,034$
$1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_3$, $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$	$8,587 \pm 0,007$
$0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ Na}_2\text{SO}_4$, $0,5 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ NaOH}$	$6,847 \pm 0,035$
$1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$	$8,690 \pm 0,005$

* priemerná hodnota z piatich meraní

Z tab. 1 na základe najvyššieho signálu pre As(III) vidíme, že najvhodnejším pomocným elektrolytom je $1,0 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ H}_2\text{SO}_4$.

Rušivé vplyvy

Reálne vzorky väčšinou obsahujú zmesi sprievodných zložiek v rôznych koncentračných pomeroch, ktoré môžu interferovať počas analýzy stanovovaného prvku, v našom prípade arzónu. V práci sme sa zamerali na interferujúce látky anorganického charakteru. Išlo hlavne o prvky hydridotvorné (Se , Sb , Bi) a prvky prechodových kovov (Fe , Co , Ni , Cr). Všetky testované prvky mali vplyv na signál arzónu už od koncentrácie 100 ppb. Zo skupiny prechodových kovov mal najvýraznejšiu interferenciu Fe a z hydridotvorných prvkov to boli Se , Sb , Bi , u ktorých už pri stonásobnej koncentrácii týchto prvkov oproti As dochádzalo k úplnej strate signálu As .

Reálne vzorky

Po optimalizácii parametrov stanovenia As metódou EchG-AAS sa pristúpilo k analýze reálnych vzoriek. Správnosť analýzy sa overila nezávislou elektrochemickou metódou, a to prietokovou coulometriou. Výsledky meraní sú uvedené v tabuľke č. 2.

Tabuľka 2 Porovnanie získaných výsledkov

Typ vzorky	$\text{EchG - AAS, mg} \cdot \text{dm}^{-3}$	Prietoková coulometria, $\text{mg} \cdot \text{dm}^{-3}$
Vajíčko	$< 2,0$	$1,23 \pm 0,10$
Pavúčik	$< 2,0$	-
Morská voda	$< 2,0$	$1,51 \pm 0,31$

ZÁVER

Elektrochemické generovanie hydridov na poréznych uhlíkových elektródach sa javí ako vhodná alternatíva chemického generovania hydridov. Výhodou elektrochemického generovania je, že stanovenie prebieha len v jednom reakčnom činidle (katolyt), čím sa výrazne znižuje riziko kontaminácie a použitie poréznej elektródy

zabezpečuje vyššiu účinnosť generovania hydridov. Detekčný limit prezentovanej metódy je $2 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ a dynamický rozsah je $5\text{-}200 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$.

Podakovanie

Autori ďakujú slovenskej grantovej agentúre VEGA (projekt 1/0419/12 za finančnú podporu pri riešení projektu, v rámci ktorého vznikol prezentovaný príspevok.

ZOZNAM BIBLIOGRAFICKÝCH ODKAZOV

- [1] Huang B. : J. Anal. At. Spectrom. 7, 1992, 287
- [2] Brockmann A., Nonn Ch., Golloch A. : J. Anal. At. Spectrom. 8, 1993, 397

ADRESA AUTOROV

František ČACHO, Ing., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského č.9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: frantisek.cacho@stuba.sk.

Alena MANOVÁ, Ing., CSc., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského č.9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: alena.manova@stuba.sk

Ernest BEINROHR, doc. Ing., CSc., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Ústav analytickej chémie, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, Radlinského č.9, 812 37 Bratislava, Slovenská republika, e-mail: ernest.beinrohr@stuba.sk

RECENZENT

Ivana TUREKOVÁ, doc. Ing., PhD., Slovenská technická univerzita v Bratislave, Materiálovotechnologická fakulta Trnava, Ústav bezpečnostného a environmentálneho inžinierstva, Botanická 49, 917 01 Trnava, Slovenská republika, e-mail: >ivana.turekova@stuba.sk<