Vliv konvektivní difuse na adsorpční voltametrické stanovení chromu

Bc. Jan Gottwald

Diplomová práce
2015

Univerzita Tomáše Bati ve Zlín
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
akademický rok: 2014/2015

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení:	**Bc. Jan Gottwald**
Osobní číslo:	**T13357**
Studijní program:	**N2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor:	**Inženýrství ochrany životního prostředí**
Forma studia:	**prezenční**
Téma práce:	**Vliv konvektivní difuse na adsorpční voltametrické stanovení chromu**

Zásady pro vypracování:

1. Proveďte literární rešerši ohledně voltametrického stanovení chromu. Zaměřte se především na stanovení chromu s kyselinou diethylentriamin-N,N,N',N'',N'' pentaoctovou (DTPA) diferenční pulsní adsorpční katodickou rozpouštěcí voltametrií. Výsledky literární rešerše kriticky zhodnoťte.
2. V experimentální části se zaměřte na vliv difuse a konvektivní difuse při substechiometrické adsorpci na pracovní elektrodě.
3. Dosažené výsledky kriticky zhodnoťte a zpracujte jak je obvyklé v diplomové práci. Tedy v písemné, tabelární a grafické podobě (viz instrukce UTB pro zpracování DP).
4. Z výsledků a závěrů své diplomové práce připravte prezentaci v PowerPointu.

Rozsah diplomové práce:

Rozsah příloh:

Forma zpracování diplomové práce: **tištěná/elektronická**

Seznam odborné literatury:

Jako zdroj informací použijte počítačových databází (dle domluvy s vedoucím práce), například Web of Science a další.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Josef Houser, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce: **20. ledna 2015**

Termín odevzdání diplomové práce: **15. května 2015**

Ve Zlíně dne 10. února 2015

doc. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

UNIVERZITA TOMÁŠE BATI VE ZLÍNĚ
Fakulta technologická
L.S.

doc. Mgr. Marek Koutný, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno: Gottwald Jan Obor: IOŽP

P R O H L Á Š E N Í

Prohlašuji, že

- beru na vědomí, že odevzdáním diplomové/bakalářské práce souhlasím se zveřejněním své práce podle zákona č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, bez ohledu na výsledek obhajoby [1)];
- beru na vědomí, že diplomová/bakalářská práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému dostupná k nahlédnutí, že jeden výtisk diplomové/bakalářské práce bude uložen na příslušném ústavu Fakulty technologické UTB ve Zlíně a jeden výtisk bude uložen u vedoucího práce;
- byl/a jsem seznámen/a s tím, že na moji diplomovou/bakalářskou práci se plně vztahuje zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, zejm. § 35 odst. 3 [2)];
- beru na vědomí, že podle § 60 [3)] odst. 1 autorského zákona má UTB ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- beru na vědomí, že podle § 60 [3)] odst. 2 a 3 mohu užít své dílo – diplomovou/bakalářskou práci nebo poskytnout licenci k jejímu využití jen s předchozím písemným souhlasem Univerzity Tomáše Bati ve Zlíně, která je oprávněna v takovém případě ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které byly Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně na vytvoření díla vynaloženy (až do jejich skutečné výše);
- beru na vědomí, že pokud bylo k vypracování diplomové/bakalářské práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tedy pouze k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové/bakalářské práce využít ke komerčním účelům;
- beru na vědomí, že pokud je výstupem diplomové/bakalářské práce jakýkoliv softwarový produkt, považují se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Ve Zlíně .....

.....

[1)] *zákon č. 111/1998 Sb. o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších právních předpisů, § 47 Zveřejňování závěrečných prací:*

(1)Vysoká škola nevýdělečně zveřejňuje disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce, u kterých proběhla obhajoba, včetně posudků oponentů a výsledku obhajoby prostřednictvím databáze kvalifikačních prací, kterou spravuje. Způsob zveřejnění stanoví vnitřní předpis vysoké školy.

(2)Disertační, diplomové, bakalářské a rigorózní práce odevzdané uchazečem k obhajobě musí být též nejméně pět pracovních dnů před konáním obhajoby zveřejněny k nahlížení veřejnosti v místě určeném vnitřním předpisem vysoké školy nebo není-li tak určeno, v místě pracoviště vysoké školy, kde se má konat obhajoba práce. Každý si může ze zveřejněné práce pořizovat na své náklady výpisy, opisy nebo rozmnoženiny.

(3)Platí, že odevzdáním práce autor souhlasí se zveřejněním své práce podle tohoto zákona, bez ohledu na výsledek obhajoby.

[2)] *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 35 odst. 3:*

(3)Do práva autorského také nezasahuje škola nebo školské či vzdělávací zařízení, užije-li nikoli za účelem přímého nebo nepřímého hospodářského nebo obchodního prospěchu k výuce nebo k vlastní potřebě dílo vytvořené žákem nebo studentem ke splnění školních nebo studijních povinností vyplývajících z jeho právního vztahu ke škole nebo školskému či vzdělávacího zařízení (školní dílo).

[3)] *zákon č. 121/2000 Sb. o právu autorském, o právech souvisejících s právem autorským a o změně některých zákonů (autorský zákon) ve znění pozdějších právních předpisů, § 60 Školní dílo:*

(1)Škola nebo školské či vzdělávací zařízení mají za obvyklých podmínek právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla (§ 35 odst. 3). Odpírá-li autor takového díla udělit svolení bez vážného důvodu, mohou se tyto osoby domáhat nahrazení chybějícího projevu jeho vůle u soudu. Ustanovení § 35 odst. 3 zůstává nedotčeno.

(2)Není-li sjednáno jinak, může autor školního díla své dílo užít či poskytnout jinému licenci, není-li to v rozporu s oprávněnými zájmy školy nebo školského či vzdělávacího zařízení.

(3)Škola nebo školské či vzdělávací zařízení jsou oprávněny požadovat, aby jim autor školního díla z výdělku jím dosaženého v souvislosti s užitím díla či poskytnutím licence podle odstavce 2 přiměřeně přispěl na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložily, a to podle okolností až do jejich skutečné výše; přitom se přihlédne k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato diplomová práce je zaměřena na zkoumání vlivů při stanovení šestimocného chromu diferenční pulsní katodickou rozpouštěcí adsorbční voltametrii s DTPA a použitím HAc a MES pufrů s přídavkem 2,5 $mol \cdot dm^{-3}$ $NaNO_3$. Byly změřeny a popsány akumulační křivky s akumulací bez míchání a s akumulací s mícháním. Dále byl zjištěn vliv použité vody pro přípravu vzorku a pro přípravu elektrolytu, kdy nejvyšší odezvy bylo dosaženo s použitím redestilované vody připravené rektifikací destilované vody s H_2SO_4 a $KMnO_4$. Elektrolyt stárne se vzrůstajícím časem od přípravy, což způsobuje zhoršení odezvy a je nutné elektrolyt po přípravě zamrazovat.

Klíčová slova: AdCSDPV, DTPA, HAc, MES, chrom, rtuťová elektroda

ABSTRACT

This thesis is focused to exploration of effects at determination of hexavalent chromium using differential pulse adsorptive cathodic stripping voltammetry with DTPA and using HAc and MES buffer containing 2,5 $mol \cdot dm^{-3}$ $NaNO_3$. Accumulation curves with accumulation with and without stirring were measured and described. Influence the water used for sample preparation and for preparing the electrolyte was also described, where the highest response was achieved using double-distilled water prepared by rectification of distilled water with H_2SO_4 and $KMnO_4$. The electrolyte is aging with increasing time of preparation, whitch causing deterioration in response and electrolyte is needed freeze after preparing.

Keywords: AdCSDPV, DTPA, HAc, MES, chromium, mercury electrode

Děkuji panu Ing. Josefu Houserovi Ph.D. za věnovaný čas, velmi vstřícný přístup, odborné rady a v neposlední řadě i za ochotu kdykoliv pomoci či poradit.

Další poděkování patří firmě Linde Gas a.s. za lukrativní cenu argonu 4.8 potřebného pro tuto diplomovou práci,

Prohlašuji, že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou totožné.

OBSAH

ÚVOD **10**
I TEORETICKÁ ČÁST **11**
1 CHROM **12**
2 VOLTAMETRIE **14**
2.1 DIFERENČNÍ PULSNÍ ADSORBČNÍ KATODICKÁ ROZPOUŠTĚCÍ VOLTAMETRIE S POUŽITÍM KYSELINY DIETHYLENTRIAMIN-N, N, N´, N´´, N´´ PENTAOCTOVÉ DTPA 14
2.2 FAKTORY OVLIVŇUJÍCÍ STANOVENÍ 16
2.2.1 pH 16
2.2.2 Vložený potenciál 18
2.2.3 Doba akumulace 19
2.2.4 Promývací čas 20
2.2.5 Teplota 21
2.2.6 Vliv míchání 21
2.2.7 Vliv cizích iontů 23
2.2.8 Povrchově aktivní látky 23
2.2.9 Velikost povrchu elektrody 23
2.3 DIFERENČNÍ PULSNÍ ADSORBČNÍ STRIPPING VOLTAMETRIE S POUŽITÍM HEDTA 23
2.4 DIFERENČNÍ PULSNÍ ADSORBČNÍ STRIPPING VOLTAMETRIE S POUŽITÍM DIKARBONÁTU PYRROLIDINU AMONNÉHO 24
2.5 ELEKTROSORPCE KOMPLEXU CHROMU A DTPA NA RTUŤOVÉ ELEKTRODĚ 25
2.6 DIPLOMOVÉ PRÁCE ZABÝVAJÍCÍ SE PROBLEMATIKOU STANOVENÍ CHROMU ADCSDPV 25
2.7 ZAJÍMAVÉ PUBLIKACE ZABÝVAJÍCÍ SE ALTERNATIVNÍM VYUŽITÍM ADSORBČNÍ STRIPPING VOLTAMETRIE PRO ANALÝZY CHROMU 27
2.7.1 Kvantitativní analýza stopového množství chromu ve vzorcích krve kombinací pokročilých oxidačních procesů AoP s adsorbční katalytickou strippovací voltametrií 27
2.7.2 Aplikace a optimalizace adsobční stripping voltametrie pro stanovení chromu ve víně 28
2.7.3 Stanovení chromu v cementu pomocí adsorbční stripping voltametrie 29
2.7.4 Zhodnocení literárních studií a cíl diplomové práce 29
II PRAKTICKÁ ČÁST **30**
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST **31**
3.1 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ 31
3.2 CHEMIKÁLIE A ČINIDLA 31
3.3 ROZTOKY 33
3.4 PARAMETRY METODY 35
3.5 VLASTNÍ STANOVENÍ 35
3.5.1 Pracovní postup 35

3.6 I-E A I_P-T_{AK} KŘIVKY 37
3.7 VLIV POUŽITÉ VODY 39
3.8 VLIV STÁŘÍ ELEKTROLYTU 43
3.9 REPRODUKOVATELNOST VÝSLEDKŮ 45
3.10 POUŽITÍ PUFRU KYSELINY 2-(N-MORFOLIN)ETHANSULFONOVÉ 47
3.11 VLIV RYCHLOSTI MÍCHÁNÍ NA PRŮBĚH I_P-T_{AK} KŘIVEK 50
ZÁVĚR 52
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY 54
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK 58
SEZNAM OBRÁZKŮ 59
SEZNAM TABULEK 60

ÚVOD

Analytické stanovení chromu má velký význam v environmentálních i průmyslových analýzách. Chrom může existovat v několika oxidačních stavech, ale běžně se vyskytuje v životním prostředí jako trojmocný Cr^{III} a šestimocný Cr^{VI}. Toxicita závisí na oxidačním stavu chromu. Trojmocný chrom Cr^{III} je relativně inertní a je považován za esenciální prvek pro udržování glukozového, lipidového a proteinového metabolismu savců. Sloučeniny šestimocného chromu Cr^{VI} jsou v půdních a vodních systémech mobilní a jsou známy svou toxicitou, která je 100-1000krát vyšší než u sloučenin trojmocného chromu, a karcinogenním působením na různé druhy organismů. Inhalace některých sloučenin šestimocného chromu Cr^{VI} může působit karcinogenně a vede k poškození dýchacích cest. Vysoké koncentrace chromu a jeho sloučenin byly zjištěny v znečištěných půdách a vodních tocích díky jejich rozsáhlému použití v průmyslu, např. barvení, činění kůže. [1,2,6]

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHROM

Mobilita chromu v půdách a vodách závisí na jeho rozpustnosti a má tendenci se absorbovat do půdy a do vodních živočichů. Ve vodním prostředí se nachází chrom v různých mocenstvích, na kterém závisí jeho koncentrace a mobilita. V přírodních vodách se chrom vyskytuje hlavně ve dvou oxidačních stavech a to jako trojmocný Cr^{III} a šestimocný Cr^{VI}. Trojmocný chrom Cr^{III} je esenciálním prvkem savců pro udržování glukozového, lipidového a proteinového metabolismu. Naopak šestimocný chrom Cr^{VI} je karcinogenní a může difundovat skrz buněčné membrány jako CrO_4^{2-} nebo $HCrO_4^-$. Chemismus změny oxidačních stavů závisí na pH a oxidačně redukčním potenciálu přírodních vod. Z těchto důvodů byly vyvinuty metody stanovení chromu v přírodních, průmyslových a klinických vzorcích. Mezi uzanční metody patří spektrofotometrické a elektrochemické metody.

Šestimocný chrom Cr^{VI} vykazuje relativně jednoduché hydrolytické chování. Produkty hydrolýzy jsou $HCrO_4^-$, CrO_4^{2-}a $Cr_2O_7^{2-}$. Reakce trojmocného chromu jsou v přírodním prostředí komplikovanější. Hydrolytickými reakcemi vznikají jednojaderné sloučeniny $[Cr(OH)]^{2+}$, $[Cr(OH)_2]^+$, $[Cr(OH)_3]$, $[Cr(OH)_4]^-$ a vícejaderné sloučeniny $[Cr_2(OH)_2]^{4+}$, $[Cr_3(OH)_4]^{5+}$ i když při pokojové teplotě vznikají velmi pomalu. V přítomnosti přírodních i antropogenních látek pomalu vzniká chromitý organický komplex. Komplikovaný vazebný mechanismus a velmi pomalá kinetika trojmocného chromu vede k obtížnému pochopení jeho chování. [2]

Nejběžnější metodou pro stanovení trojmocného a šestimocného chromu je separace iontů vysokoúčinnou kapalinovou chromatografií, často spojená se sofistikovanými detekčními systémy jako je například hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem ICP-MS. Nicméně tato metoda nesplňuje všechny požadavky pro rutinní analýzu, zejména pro náročnost jejího procesu, čas potřebný pro analýzu a v neposlední řadě náklady na vybavení.

Speciační analýzy v přírodních vodách vyžadují techniku schopnou rozlišit různé chemické formy s dostatečnou přesností a citlivostí beze změn mocenství, nebo kontaminací při manipulaci vzorků a analýzy. Atomová absorbční spektrometrie je často používaná pro stanovení koncentrací celkového chromu, kde vzorek musí být zakoncentrován nebo separován. V přírodních vzorcích vod bývá používáno pro separaci Cr^{III} a Cr^{VI} selektivní adsorbce a eluce na iontově výměnných pryskyřicích. [3]

Elektrochemické metody, zejména adsorpční stripping voltametrie, mají nízký limit detekce, nízké náklady, jsou relativně jednoduché a mají automatické on-line a přenosové možnosti pro stanovení kovů ve stopových množstvích.

Při stanovení troj a šestimocného chromu stripping voltametrií je používáno různých komplexotvorných činidel jako např. difenylkarbazid DPCI, triethylentetraamin hexa octová kyselina TTHA, dientylentriaminpentoctová kyselina DTPA a pyrokatecholová violeť PCV. V první řadě je přímo stanovena koncentrace Cr^{VI}. Po zoxidování vzorku pomocí UV záření je stanovena koncentrace celkového chromu a koncentrace Cr^{III} je zjištěna odečtením koncentrace Cr^{VI} od celkové koncentrace chromu. Pro stanovení Cr^{VI} je obvykle v elektrochemických metodách používána rtuťová elektroda. Může být také použita chemicky modifikovaná pevná elektroda. [4]

2 VOLTAMETRIE

Katalytická adsorpční voltametrie je založena na principu adsorpce komplexu kovu na rtuťové elektrodě a následné homogenní katalytické reakci. Tato metoda je široce využívaná pro stopové analýzy prvků. [11]

2.1 Diferenční pulsní adsorbční katodická rozpouštěcí voltametrie s použitím kyseliny diethylentriamin-N, N, N´, N´´, N´´ pentaoctové DTPA

Adsorpční stripping voltametrie (AdSV) je metoda, která byla vyvinuta pro stanovení chromu v koncentracích $\mu g \cdot l^{-1}$. Díky své citlivosti a selektivitě má tato metoda a elektroanalytické techniky obecně, velký potenciál pro in situ analýzy chromu v matricích přírodních vod.

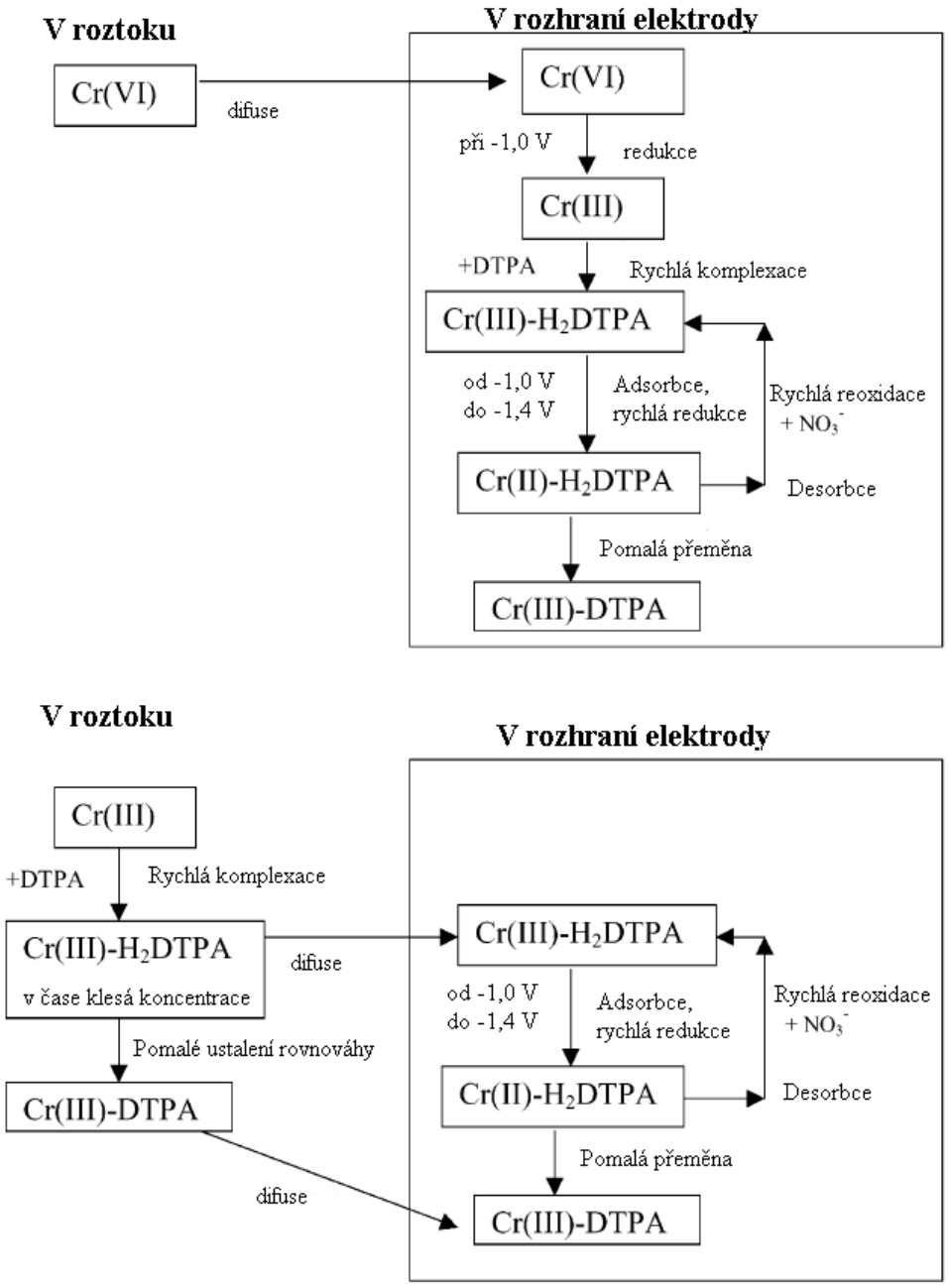
V AdSV je chelát chromu s organickým ligandem adsorbován na povrch rtuťové kapky tzv. visící rtuťové kapkové elektrodě HMDE a za vhodných podmínek je zaznamenáván proud (v závislosti na potenciálu) akumulovaného chromitého komplexu Cr^{III}-L přecházející na Cr^{II}-L. Je-li potenciál elektrochemické redukce šestimocného chromu Cr^{VI} na trojmocný Cr^{III} menší než 0,05 V (proti Ag/AgCl referentní elektrodě), roste voltametrický pík. Katalytický efekt způsobený dusičnanovými ionty zlepšuje měřený signál.

Nejvyšší citlivost při stanovení Cr^{III} a Cr^{VI} AdSV je dle Cukrowske [3] dosaženo s použitím komplexotvorných činidel kyselin 1,3-diaminopropanol(2)-tetraoctové DPTA a ethylendiamintetraoctové EDTA v dusičnanovém elektrolytu. Metoda, používající DPTA byla původně optimalizována pro vzorky mořské vody a vzorky vod ve známé matrici.

Výhodou AdSV, tak jako i jiných elektrochemických metod, je možnost vzájemně rozlišit redoxní reakce šesti i trojmocného chromu. Katalytická reoxidace dvojmocného chromu Cr^{II} s dusičnany během měření zvyšuje citlivost do té míry, že je možno chrom stanovit v nano-molárním rozsahu, tj. $nmol \cdot dm^{-3}$. I když je tato metoda velmi používaná, existují nejasnosti ve vysvětlení celého reakčního schématu pro komplexaci chromu v různých mocenstvích, jeho adsorpci na rtuťovou elektrodu a podrobného vysvětlení přenosu náboje, stejně jako otázka, co je primárním elektrochemicky aktivním, reakčním produktem z Cr^{III}komplexu s DTPA předtím, než se změní v stabilní, neaktivní komplex. Přidáním DTPA do roztoku s Cr^{III} vznikne primárně komplex v poměru 1:1, který je

elektrochemicky aktivní. Tento ligand interaguje s dalším DPTA komplexem přítomným jako H_3Y^{2-} a pomalu vzniká druhý inaktivní produkt, jehož poměr Cr:DTPA je 1:2, kde všech šest koordinačních míst je obsazených DTPA.

Dále je Cr^{III} komplex redukován na dvojmocný chrom Cr^{II}. Dle Sander a kol. se jedná spíše o difusi, než o řízenou adsorbci. Chromitý iont, který je in situ generovaný na rtuťové elektrodě (proti referentní Ag/AgCl elektrodě) z Cr^{VI} při napětí asi 50 mV je elektroaktivní a adsorbovatelný na komplex DTPA. Při elektrokapilárních měřeních bylo prokázáno, že jeho povrchová aktivita je 30krát vyšší než u komplexu, který vznikl homogenní reakcí hydratovaného Cr^{III} s DTPA. Obě složky, DTPA a in situ vytvořený Cr^{III} komplex, jsou adsorbované na rtuťové elektrodě. Schéma popisující chování chromu v roztoku a v rozhraní elektrody lze vidět na Obr. 1. Vliv dusičnanů, které jsou používány jako oxidační činidlo při voltametrických stanoveních na komplexační reakce, byl zjištěn jako zanedbatelný. Pomocí cyklické voltametrie, AC voltametrie a elektrokapilárních měření bylo zjištěno, že adsorpce DTPA je reverzibilní. [5]



Obr. 1 Chování Cr^{III} a Cr^{VI} v roztoku a v rozhraní elektrody [2]

2.2 Faktory ovlivňující stanovení

2.2.1 pH

Cukrowska [3] se snažila optimalizovat adsorpční stripping voltametrii, kde při použití HMDE zjistila nejvyšší voltametrický pík Cr^{III} v rozmezí pH 5,75 až 6,25. Pod hodnotou 4,60 a nad hodnotou 7,50 pík prakticky mizí. Uvádí, že koncentrace H_2DPTA z vypočítané chemické speciace, jako funkce pH v čisté vodě dosahuje maxima při hodnotě

pH = 6,45. Tato hodnota naznačuje že H_2Y formy DPTA (H_2DPTA) jsou vskutku zodpovědné za adsorbování komplexu Cr^{III} na rtuťové kapce.

Hodnota pH velmi ovlivňuje výšku píku, jehož maximum je dosaženo při pH = (6,0 - 6,2), kdy např. Sander [5] použila při stanovení chromu na rtuťové elektrodě acetátový pufr o koncentraci 0,1 mol·dm^{-3} a pH 6,2. Korolczuk [9] místo acetátového pufru pro stabilizaci pH použil kyselinu 2-(N-morfolin)ethansulfonovou MES, tak aby výsledná hodnota pH roztoku byla opět 6,2. Grabarczyk [10] ve své práci použil jako stabilizátor pH pufr HAc o koncentraci 0,2 mol·dm^{-3}, kde jeho měření potvrdily vhodnost použití roztoku o pH 6,1. Sander [13] uvádí, že toto optimální rozmezí pH vychází podle protonové rovnice 1, kterou bere v úvahu a vychází z rovnovážných konstant DTPA.

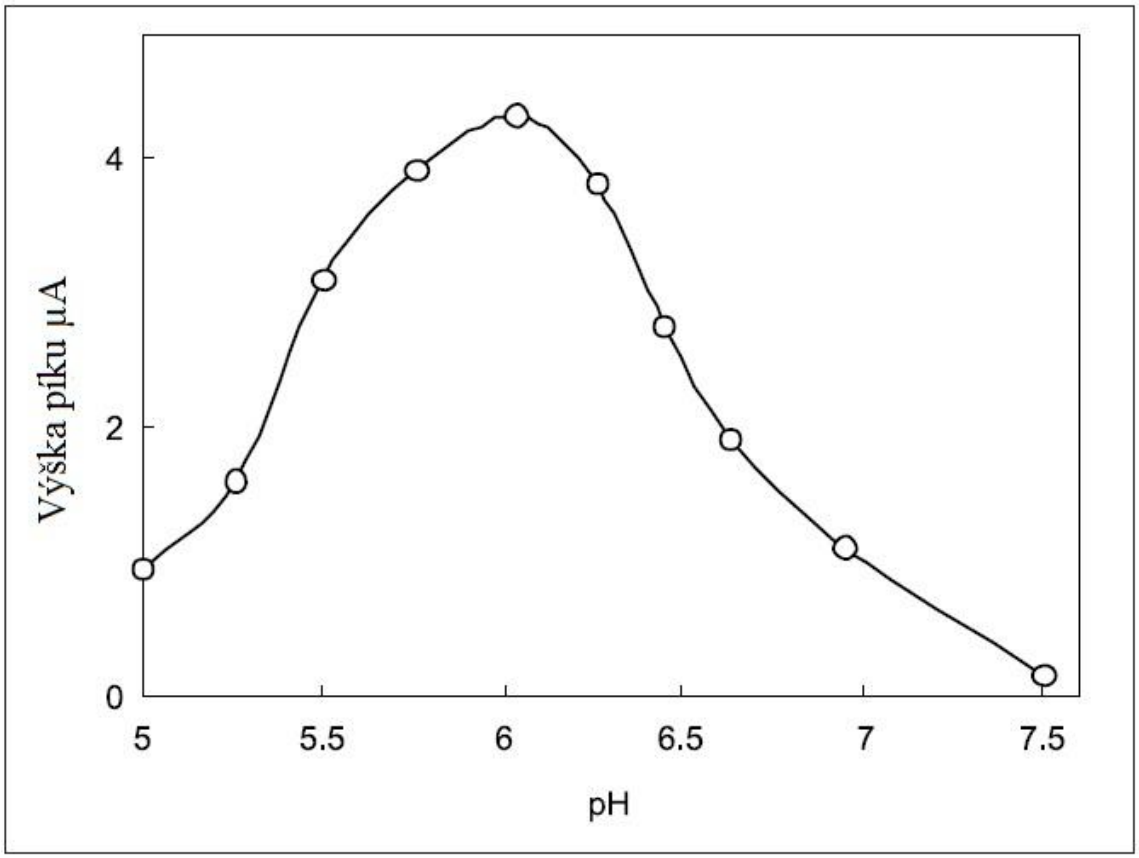
$$H_3Y^{2-} \leftrightarrow H^+ + H_2Y^{3-} \tag{1}$$

Koncentrace ostatních DTPA forem, vyjma H_3Y^{2-} a H_2Y^{3-}, jsou při tomto pH o několik řádů nižší.

Toto může být vysvětleno tím, že při pH vyšším jak 6 jsou tvořeny Cr^{III}-DTPA komplexy podle rovnic 2 a 3, kde CrY^{2-} značí nejstabilnější Cr^{III}-DTPA komplex s konstantou stability pK=15,3.

$$H_2Y^{3-} + Cr^{3+} \leftrightarrow CrY^{2-} + 2H^+ \tag{2}$$

$$H_3Y^{2-} + Cr^{3+} \leftrightarrow CrY^{2-} + 3H^+ \tag{3}$$



Obr. 2 Vliv pH na výšku píku při stanovení Cr^{VI}

V práci, [25] byl mimo jiné zkoumám i vliv pH v polarografické nádobce na odezvu analytického signálu. Na Obr. 2 lze vidět, že nejvyšší odezvy bylo naměřeno okolo hodnoty pH = 6. Podmínky měření byly: 0,15 mol·dm^{-3} CH_3COONa, 5 mol·dm^{-3} DTPA a 0,7 mol·dm^{-3} $NaNO_3$, koncentrace Cr^{VI} 2 µg·dm^{-3}, potenciál akumulace -0,9 V a doba akumulace 60 s.

2.2.2 Vložený potenciál

Sander [5] ve své práci uvádí, že DTPA je při potenciálu v rozsahu +0,1 až -1,6 V elektrochemicky inaktivní. Již při hodnotě okolo 0 V dochází k adsorbci DTPA na povrch rtuťové elektrody a i při potenciálu -1,6 V zůstává adsorbována. Tato hodnota byla minimum měřeného potenciálu, který je v této práci pozorován. Možný rozsah při adsorbci závisí na koncentraci DTPA, kdy při koncentraci 1 mol·dm^{-3} byl měřený potenciál přibližně 0,1 V.

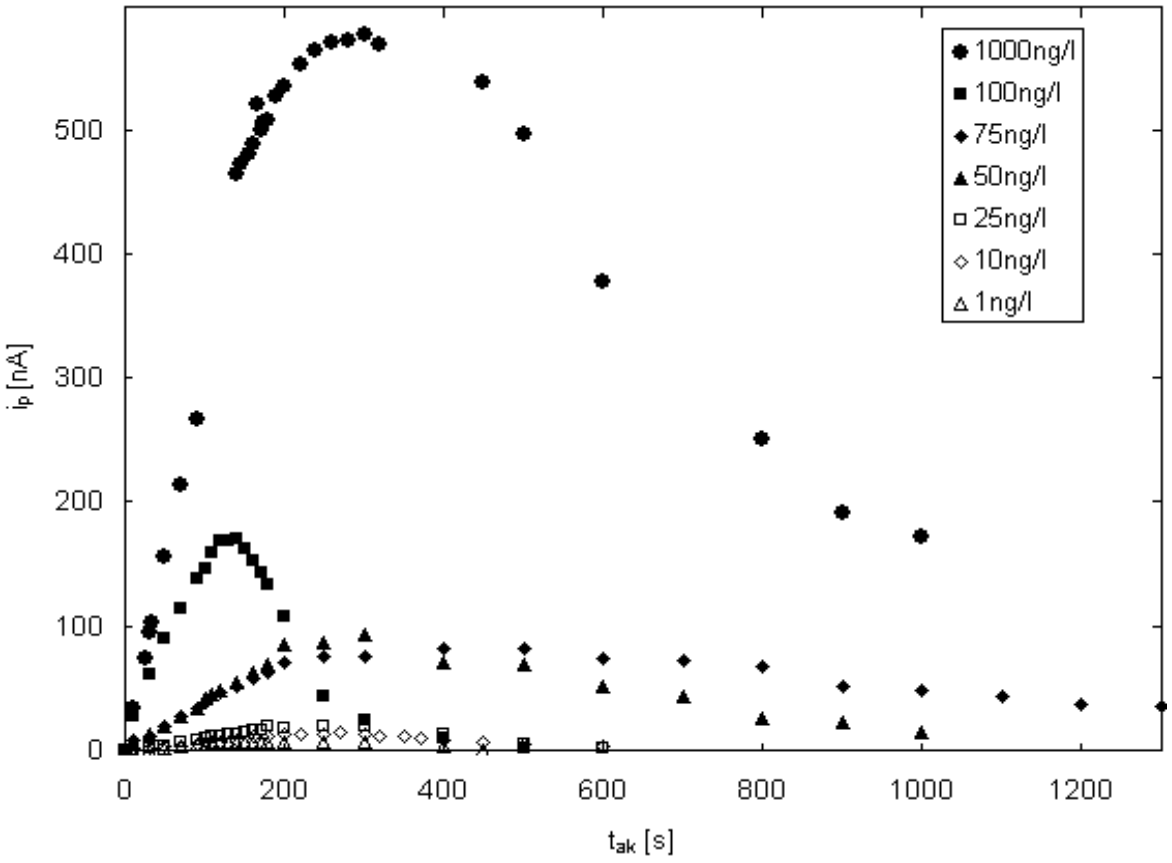
2.2.3 Doba akumulace

Cukrowska [3] uvádí, že doba 30 s je uspokojující pro rutinní stanovení Cr^{VI} v nízkých koncentracích $\mu g \cdot dm^{-3}$. Zvýšením času do 120 s roste celková citlivost, ale je ohrožena linearita voltametrického píku. Tento fakt je způsobený tím, že zvýšené časy akumulace naznačují rostoucí koncentrace surfaktantů v reálných vzorcích, které se akumulují na povrch rtuťové kapky (HMDE) a potlačují voltametrický pík odpovídající koncentraci chromu.

Korolczuk [7] uvádí, že se voltametrický pík lineárně zvyšuje s akumulačním časem od 200 do 600 s. Ve své další práci [9] Korolczuk, kde místo acetátového pufru používá MES (viz 2.2.1), uvádí opět lineární růst píku chromu v čase nad 180 s.

V práci [8], kde byl stanovován celkový chrom v přítomnosti dusičnanů bez DTPA se Korolczuk a Grabarczyk zabývali mimo jiné i vlivem akumulačního času, kdy použili dvě různé koncentrace roztoků s šestimocným chromem Cr^{VI}. Doba akumulace rostla od 60 do 600 s, zatímco ostatní podmínky byly neměnné. Výsledky ukázaly, že minimální čas akumulace potřebný pro získání voltametrického píku je inverzně úměrný koncentraci Cr^{VI}. Tato závislost umožňuje metodu standartního přídavku. Při době akumulace 1200 s byl pozorován voltametrický pík dokonce i pro koncentraci Cr^{VI} $1 \cdot 10^{-10}$ $mol \cdot dm^{-3}$. Výsledky měření ukázaly, že i pro koncentrace blízké detekčnímu limitu, není potřeba čištění podpůrného elektrolytu, na rozdíl od metody s použitím Cr-DTPA systému.

Houser [15] publikoval, že při koncentraci Cr^{VI} v rozsahu 1 a 1000 $ng \cdot dm^{-3}$ je dosaženo maxim píku v rozmezí doby akumulace 150 až 300 s viz (Obr. 3). Nelze tudíž zvyšováním doby akumulace zvyšovat detekční limit pro tento rozsah koncentrací. Měření probíhalo při pH = 6,1 – 6,2, potenciál akumulace -1000mV, klidová doba 15s, potenciál počáteční -1000 mV, potenciál konečný -1400 mV a rychlost scanu 20 $mV \cdot s^{-1}$.



Obr. 3 Závislost výšky píku i_p na době akumulace t_{ak} pro šestimocný chrom o koncentraci 1 až 1000 $ng \cdot l^{-1}$ [15]

Dále potvrdil, že s rostoucí dobou akumulace sice roste voltametrický pík, ale pouze do určité hodnoty. Tato skutečnost nevadí při rutinních analýzách stanovení chromu podle normy [16], protože v ní je normována doba akumulace 10 s pro koncentrace pod $\mu g \cdot dm^{-3}$.[17]

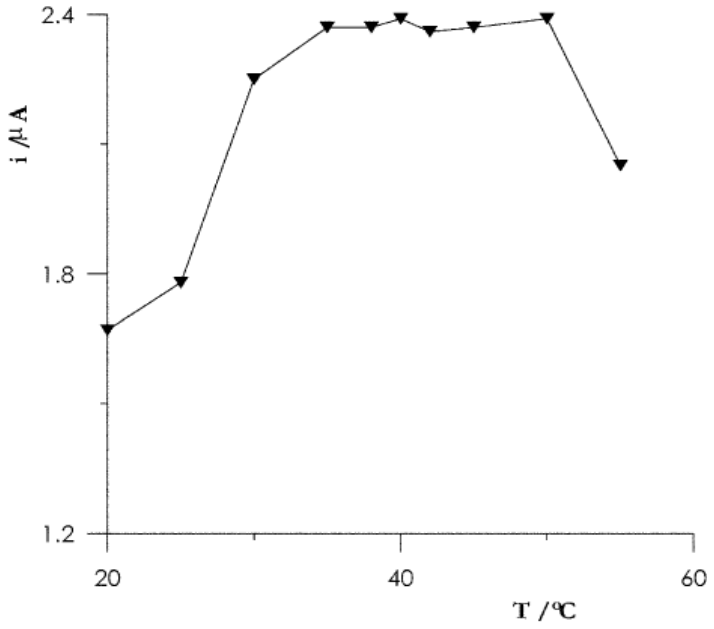
2.2.4 Promývací čas

Při stanoveních Cr^{VI} v průtočných systémech založených na principu HMDE elektrody hraje velký vliv i čas promývání. Se vzrůstajícím časem nad 120 s se voltametrický pík zmenšuje a stabilizuje. Je-li používán promývací čas menší jak 120 s, dochází k neúplnému odstranění Cr^{VI} z průtokové cely. Když Cr^{VI} ionty nejsou úplně odstraněny z cel předtím, než se do ní dostane roztok DTPA, dochází k reakcím, které jsou typické pro stanovování celkového chromu a voltametrické píky poté reprezentují oba akumulační procesy. Tyto akumulační procesy jsou nežádoucí a Korolczuk [7] ve svých

závěrech doporučuje použití nejnižšího promývacího času 150 s, který může být i kratší, zvýší-li se průtok roztoku, nebo snížením objemu cely.

2.2.5 Teplota

Pík Cr^{VI} se zvyšuje s teplotou, viz Obr. 4 od 20 do 35 °C a od 35 do 50 °C je stabilní, jak ve své práci uvádí Korolczuk [10]. Měření v této práci probíhala při době akumulace 30 s.



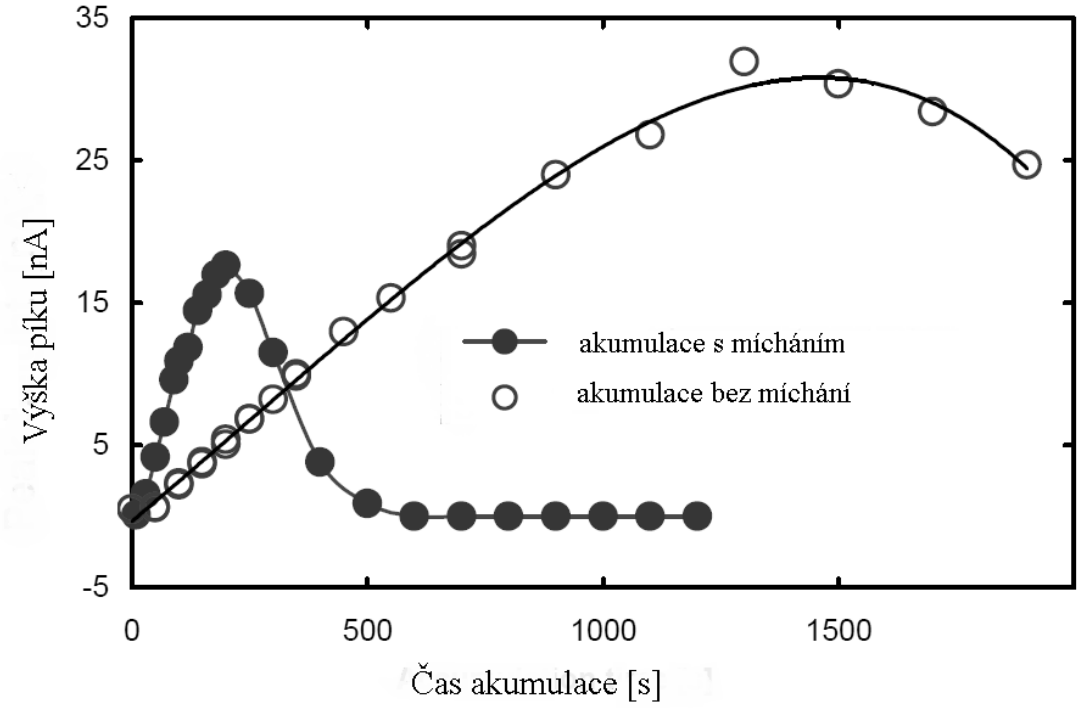
Obr. 4 Vliv teploty na růst píku pro koncentraci Cr^{VI} = 5 nmol·dm^{-3} [10]

Při vyšších teplotách velikost píku Cr^{VI} klesá, pravděpodobně kvůli zhoršení účinnosti adsorpce komplexu Cr^{III}-DTPA při takto vyšších teplotách.

2.2.6 Vliv míchání

Vliv míchání na akumulaci Cr^{VI} je stěžejní náplní této diplomové práce a navazuje na dřívější publikaci Housera a Novotného [14]. Měření metodou AdCSDPV probíhalo s DTPA v roztoku s pufrem při pH = 6,1- 6,2 obsahující dusičnany, ve kterém se uskutečnila akumulace komplexu chromu (v důsledku redukce Cr^{VI} na rtuťové elektrodě). V práci byl použit počáteční potenciál -1000 mV a konečný potenciál -1400 mV proti argentochloridové elektrodě při rychlosti scanu 20 mV·s^{-1}. Na Obr. 5 jsou vidět výsledky

měření, která byla provedena v roztoku s akumulací s mícháním a s akumulací bez míchání.



Obr. 5 Vliv míchání na výšku píku [14]

Při pokusu s mícháním lze vidět maxima píku v čase 200 s a při pokusu bez míchání, tzn. volná difuse analytu k okraji elektrody, čímž bylo dosaženo adsorpční rovnováhy v čase 1300 s. Voltametrické píky v rozmezí doby akumulace 0 až 300 s při měření s mícháním byly vyšší než ty v měření bez míchání. Nicméně v čase akumulace vyšší jak 300s se situace mění a vyšší pík byl pozorován v měření bez míchání. Signál v pokusu s mícháním mizí v době akumulace 600 s. Možné vysvětlení tohoto faktu je spojeno se vznikem komplexu $[Cr^{III}\text{-}(DTPA)_2]$ ve vodných roztocích, který se prostorově inhibuje v adsorpční vrstvě na elektrodě.

Formálně větší část uvedených závislostí lze aplikovat na monotónní Langmuierovu nebo Frumkinovu isotermu. Nicméně, isotermy neumožňují popis nemonotónních závislostí. Výsledky této práce ukázaly, že citlivost AdCSDPV - stanovení komplexu Cr^{II}-DTPA, lze zvýšit o 100 % využitím volného difusního transportu analytu na okraj elektrody po dobu vybraného akumulačního času.

2.2.7 Vliv cizích iontů

Vliv cizích iontů při stanovení Cr^{VI} byl studován v roztoku o koncentraci Cr^{VI} $3 \cdot 10^{-8}$ mol·dm^{-3} při době akumulace 120 s. Přídavek hořečnatých iontů Mg^{2+} v koncentraci 0,01 mol·dm^{-3} neměl vliv i přes dříve publikované práce, dokazující opak a nedochází k tvorbě komplexu s Mg^{2+}. Další měření prokázala, že až při tisíci násobku Pb^{2+}, Cd^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mo^{6+} a sto násobku Fe^{3+} dochází k rušivému vlivu při stanovení. Tisíci násobek Fe^{3+} způsobuje až 40% zhoršení voltametrického píku. Tisícinásobek manganistanových iontů MnO_4^- může způsobit zlepšení píku. [6,7]

2.2.8 Povrchově aktivní látky

Povrchově aktivní látky snižují pík odpovídající Cr^{VI}. Korolczuk [7] naopak zjistil, že přítomnost želatiny o koncentraci 10 mg·l^{-1} nemá na stanovení Cr^{VI} vliv při použití chemicky modifikované elektrody, nicméně tuto metodu lze použít pouze pro koncentrace Cr^{VI} nižší než $1 \cdot 10^{-8}$ mol·dm^{-3}. Dále byl zkoumán vliv neiontového detergentu Triton X-100, který se používá např. jako složka vakcíny proti chřipce, činidlo při izolaci membránových proteinů atd. Přídavek Tritonu X-100 o koncentraci 0,1 mg·l^{-1} způsobil zhoršení voltametrického píku o 50%.

2.2.9 Velikost povrchu elektrody

Podle teorie by měl povrch elektrody být úměrný velikosti voltametrického píku. V rozmezí 1,5 – 10,5 mm^2 je závislost výšky píku lineární. Pro koncentraci Cr^{VI} $2 \cdot 10^{-3}$ mol·dm^{-3} při povrchu elektrody 3,5 mm^2 byla výška píku 0,11 μA, zatím co při povrchu 10,52 mm^2 byla výška píku 0,52 μA. Je tedy vidět zvýšení citlivosti, závislé na velikosti povrchu rtuťové kapky resp. elektrody. [23]

2.3 Diferenční pulsní adsorbční stripping voltametrie s použitím HEDTA

Rozdílem, oproti dříve zmiňované voltametrii, je použití kyseliny N-(2-hydroxyethyl) ethylendiamino-N,N´,N´trioctové HEDTA, místo DTPA jako komplexotvorného činidla. Podle výsledků, které publikovala Dominguez [11], je detekční limit $1{,}84 \cdot 10^{-10}$ mol·dm^{-3}. V této práci bylo měřeno s potenciálem v rozsahu od -1,0 do -1,4 V. Do kyselého roztoku HEDTA (pH = 6), byl přidán roztok s Cr^{III} a Cr^{VI}, a redukční pík byl pozorován při potenciálu -1,27 V. Při vhodném potenciálu, tedy

dochází k redukci Cr^{VI} na Cr^{III}. Poté dochází ke komplexaci a vzniká komplex Cr^{III}-HEDTA, který se akumuluje na HMDE rtuťové elektrodě adsorbcí a dává dobře definovatelný pík způsobený redukcí komplexu Cr^{III}-HEDTA na komplex Cr^{II}-HEDTA. Citlivost pro trojmocný chrom je nižší než pro šestimocný chrom ve stejné koncentraci, což je pravděpodobně způsobeno pomalejší difusí rozpuštěného komplexu Cr^{III}-HEDTA, oproti nezakomplexovanému šestimocnému chromu na povrchu rtuťové kapky. Redukční odezva komplexu Cr^{III}-HEDTA při potenciálu -1,27 V může být zlepšena přítomností dusičnanových iontů. Lze předpokládat, že dusičnanové ionty oxidují komplex Cr^{II}-HEDTA, vzniklý redukcí z Cr^{III}-HEDTA. Pro potvrzení tohoto předpokladu, byly provedeny měření s a bez dusičnanů. V nepřítomnosti dusičnanů byly pozorovány dva píky, anodický a katodický. V přítomnosti dusičnanů anodický pík zmizel a katodický byl lépe zobrazen. Je zjevné, že regenerace komplexu Cr^{III}-HEDTA oxidací dusičnanovými ionty způsobí růst katodického píku, zatímco vyčerpáním komplexu Cr^{II}-HEDTA na elektrodě je důvodem nepřítomnosti anodického píku. Voltametrický pík roste se zvyšující se koncentrací dusičnanů do 0,5 $mol \cdot dm^{-3}$ a poté se jeho růst zpomalí. Tato koncentrace dusičnanů je tedy vhodná pro tento typ voltametrie. Použitím HEDTA jako komplexotvorného činidla je dosaženo lepších detekčních limitů, například oproti běžně používané DTPA. Kromě toho byly získané stabilní voltametrické píky pro Cr^{III} i Cr^{VI}. Tento fakt, činí z této metody alternativu pro stanovení trojmocného a šestimocného chromu ve vzorcích, kde je přítomen pouze v jednom z těchto mocenství bez předchozích potřebných oxidačních kroků.

2.4 Diferenční pulsní adsorbční stripping voltametrie s použitím dikarbonátu pyrrolidinu amonného

V této voltametrické modifikaci je jako komplexotvorné činidlo použit dikarbonát pyrrolidinu amonného APDC. Tato metoda umožňuje stanovení šestimocného chromu v přítomnosti trojmocného při pH rovno nebo nižší 3, s detekčním limitem $1{,}09 \cdot 10^{-9}$ $mol \cdot dm^{-3}$. V práci Domínguez [12] bylo prováděno měření v rozsahu potenciálu -1,0 až -1,4 V. Tvorba různých komplexů Cr^{III} a Cr^{VI} vedla ke zvážení možnosti provádět speciaci chromu v jednom kroku. Byla provedena studie komplexů za použití různých podpůrných elektrolytů, které pracují okolo hodnoty pH = 5, kdy tato hodnota je pro tvorbu komplexů nejvhodnější. Ukázalo se, že nejlepším elektrolytem je acetátové medium CH_3COCH_2COOH. Experimenty prováděné v tomto médiu při různých hodnotách

pH ukázaly přítomnost jediného voltametrického píku pro obě mocenství chromu Cr^{III} a Cr^{VI} s výjimkou pH oblasti rovné nebo menší 3, kdy nebyl zjištěn žádný signál trojmocného chromu. Ze všech experimentů, které jsou v této práci publikovány, lze dedukovat, že je možné použít APDC jako komplexotvorné činidlo v AdCSDPV v přítomnosti Cr^{III} v pH oblasti rovné nebo menší jak 3. Přínosem této metody je možnost provádění analýzy Cr^{VI} v přítomnosti vysokého obsahu organických látek, jako je např. odpadní voda z koželužen.

2.5 Elektrosorpce komplexu chromu a DTPA na rtuťové elektrodě

Ze studií zabývajících se voltametrií lze předpokládat spojitost registrovaného signálu s povrchem elektrody, kde dochází k adsorpčním procesům. Voltametrická měření ukazují, že adsorpce hraje významnou roli při redukci Cr^{III}-DTPA komplexu. Citlivost voltametrických stanovení v acetátovém pufru lze zvýšit přídavkem dusičnanů ($NaNO_3$), které působí jako oxidační činidlo dvojmocného chromu Cr^{II} na trojmocný Cr^{III} za vzniku katalytického proudu. Pomocí metafázového měření Sander [13] výskyt adsorpce vysvětlila a prokázala. Spektroskopické studie potvrdily závislost tvorby Cr^{III} komplexu na času.

2.6 Diplomové práce zabývající se problematikou stanovení chromu AdCSDPV

Stanovení chromu metodou AdCSDPV je problematika, kterou se na Ústavu inženýrství ochrany životního prostředí Fakulty Technologické ve Zlíně zabývala celá řada diplomových prací. Několik z nich je uvedeno v této kapitole a stručně popsáno.

Chytilová [18] se ve své diplomové práci zabývá stanovením Cr^{III} po mikrovlnné mineralizaci AdCSDPV, kde se zaměřuje na kinetiku probíhajících dějů. Měření probíhalo za přítomnosti DTPA a dusičnanových iontů. Došla k závěrům, že stanovení Cr^{VI} je rušeno přítomností Cr^{III} a že voltametrický aktivní komplex Cr^{III}-DTPA vznikající v roztoku ze solvatovaného Cr^{III} iontu přechází na voltametrický inaktivní komplex kinetikou 1. řádu, takže lze stanovovat kysele mineralizované vzorky s Cr^{III} na základě sledování kinetiky této reakce. Vyhodnocení je poté provedeno pomocí extrapolace naměřených hodnot.

Práce Sečkářové [20] je zaměřena na stanovení chromu AdCSDPV za přítomnosti DTPA a dusičnanů. Podařilo se najít optimální potenciál akumulace pro stanovení Cr^{VI} u 2 elektrodového uspořádání -1050 mV a u 3 elektrodového systému byl optimální

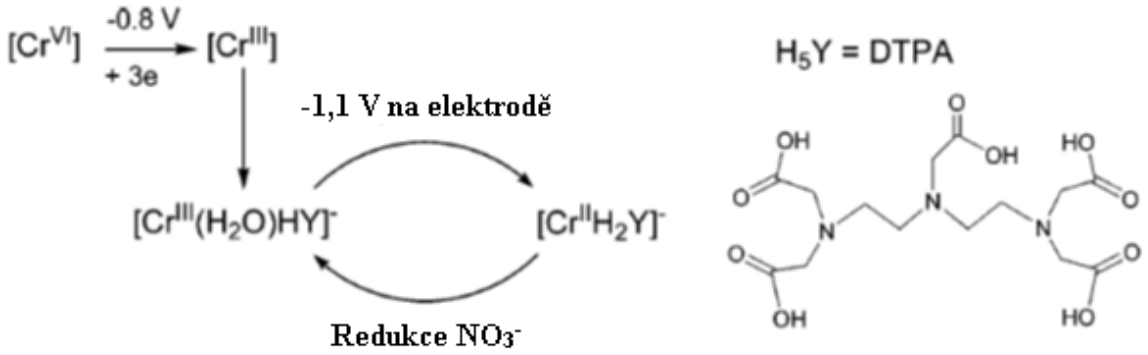
potenciál akumulace -1000 mV. Zjistila, že Cr^{III} je možné stanovit i pomocí kalibrační křivky, kdy odečítala hodnoty výšky píku až jednu minutu po přidání standardu do roztoku. Cr^{VI} lze stanovit i v přítomnosti Cr^{III} pouze tehdy, je-li hmotnostní poměr mezi nimi ve vzorku (Cr^{VI} ku Cr^{III}) 1:1, 1:10 a 1:100. Dále sledovala vliv koncentrace DTPA na rychlost přeměny aktivního komplexu na neaktivní, kdy zjistila, že výšky píku Cr^{III} s rostoucí koncentrací DTPA rostly, ovšem ne dle kinetiky 2. řádu, která byla v tomto případě očekávána, tudíž se dle naměřených hodnot jedná o kinetiku pseudoprvního řádu. Závěrem se věnovala použití většího množství acetátového pufru v elektrolytu, kdy došla k značně pozitivním výsledkům, protože měření bylo jednodušší, neboť nebylo potřeba přídavku NaOH pro úpravu pH vzorku. S tímto elektrolytem optimalizovala koncentraci dusičnanových iontů ve vzorku 3,2 $mol \cdot dm^{-3}$ oproti původnímu elektrolytu bez zvýšeného množství acetátového pufru 0,9 $mol \cdot dm^{-3}$.

Poslední prací zabývající se touto problematikou byla diplomová práce od Orsavy [21]. Stanovoval Cr^{VI} AdCSDPV v přítomnosti DTPA a dusičnanů, kdy místo rtuťové elektrody používal elektrody amalgámové. Pro tuto stříbrnou amalgámovou elektrodu se rtuťovým meniskem oproti nasycené argentchloridové elektrodě nalezl optimální potenciál akumulace -1050 mV. Aktivaci elektrody prováděl v 0,2 $mol \cdot dm^{-3}$ KCl pří -1500 mV po dobu 5 a 25 minut před každým měřením. Aktivaci také zkoušel provádět v 0,2 $mol \cdot dm^{-3}$ $HClO_4$ nebo v acetátovém pufru o pH = 4,88 po dobu 5 minut a zjistil, že nedošlo ke zlepšení voltametrických píků. Závěrem konstatuje, že největší potíže jsou spojeny s čištěním elektrody pravděpodobně způsobené sorpcí neaktivního komplexu Cr-$DTPA_2$.

2.7 Zajímavé publikace zabývající se alternativním využitím adsorbční stripping voltametrie pro analýzy chromu

2.7.1 Kvantitativní analýza stopového množství chromu ve vzorcích krve kombinací pokročilých oxidačních procesů AoP s adsorbční katalytickou strippovací voltametrií

V článku [23] Yong a kol. publikoval novou metodu k přečištění stopového množství chromu v krevních vzorcích. Před analýzou jsou odstraněny biologické a organické látky pomocí AoP – peroxidem vodíku H_2O_2 a UV zářením o výkonu 5,5 W po dobu 60 minut. Pro stanovení chromu je užito katalytické adsorbční stripping voltametrie s bismutovou elektrodou. Takto je možno stanovit chrom v koncentracích 6,0±0,3 $ng \cdot dm^{-3}$. Tato koncentrace byla potvrzena pomocí atomové absorbční spektroskopie, kdy byl vzorek krve zpopelněn a následně analyzován. Využití voltametrie k analýze krve může být použito k monitorování chromu, stopového prvku u lidí a také pro zjištění účinnosti a bezpečnosti doplňku stravy jakožto doplňkové léčbě diabetu.



Obr. 6 Mechanismy probíhající při stanovení chromu na bismutové elektrodě

Po úpravě vzorku AoP byl vzorek strippován dusíkem po dobu 5 minut. Jako komplexotvorné činidlo byla využita DTPA, která byla přidána na konečnou koncentraci $5 \cdot 10^{-3}$ $mol \cdot dm^{-3}$. Jako elektrolyt byl použit roztok 0,25 $mol \cdot dm^{-3}$ dusičnanu draselného a 0,1 $mol \cdot dm^{-3}$ octanu sodného a kyselinou octovou bylo pH upraveno na 6,0. Adsorbce probíhala při napětí -0,8 V po dobu 140 s s mícháním. Cr^{VI} je elektrochemicky redukován na Cr^{III} na bismutové elektrodě viz Obr. 6 a Cr^{III} je následně vázán na DTPA ve formě elektroaktivního komplexu $[Cr^{III}(H_2O)HY]^-$, který je adsorbován na povrchu bismutové

elektrody. Komplex $[Cr^{III}(H_2O)HY]^-$ je následně elektrochemicky redukován na $[Cr^{II}H_2Y]^-$ při -1,1 V. Dusičnan přítomný v roztoku elektrolytu oxiduje Cr^{II} zpátky na Cr^{III} ve formě $[Cr^{III}(H_2O)HY]^-$.

2.7.2 Aplikace a optimalizace adsobční stripping voltametrie pro stanovení chromu ve víně

Ve víně bývá obsaženo malé množství chromu, který se zde desorbuje z materiálů, ve kterých je víno uskladňováno. Během jeho výroby je používáno ocelových nádob a k finálnímu uskladnění je používáno skleněných nádob. Chrom je používán během výroby obou zmíněných materiálů. Do oceli je přidáván jakožto antioxidační činidlo a při výrobě skla je užíván k dobarvení.

Víno obsahuje rozpuštěné organické sloučeniny, které výrazně ruší stanovení těžkých kovů. Bylo nutné je odstranit pomocí UV záření a přídavkem 3 ml peroxidu vodíku a 100 µl NH_4OH po dobu 4 hodin. Důsledek této úpravy vzorku je, že se trojmocný chrom Cr^{III} zoxidoval na šestimocný Cr^{VI} a bylo proto nutné stanovovat chrom jako celkový. Při měření bylo zvoleno pH = 6 a několik komplexotvorných činidel. DTPA, kyselina trietyltetraamin hexaoctové TTHA a kupferonu. V případě TTHA byl dosažen pík při potenciálu -1,3 V, s DTPA při -1,22 a s cupeferronem při -0,9 V, což je způsobeno nejspíše redukcí kovového centra v kompexu, než redukcí ligandu samotného. Z tohoto tvrzení lze soudit, že kupferon neslouží pouze jako komplexotvorné činidlo, ale i jako katalytické. Detekční limity všech tří činidel byly stanoveny následovně: TTHA – $1{,}4 \cdot 10^{-9}$ mol·dm^{-3}, DTPA - $3{,}7 \cdot 10^{-10}$ mol·dm^{-3} a Cupferron – $1{,}8 \cdot 10^{-9}$ mol·dm^{-3}. Nejnižší detekční limit má DTPA a proto byla používána v dalších stanoveních chromu ve víně. Výsledky ukazují, že množství chromu ve víně je závislé na materiálu, ze kterého je vyrobena skladovací nádoba. Ve všech vínech skladovaných v zelených lahvích bylo nalezeno větší množství chromu. Tyto hodnoty byly porovnány s týmiž víny skladovaných v papírových krabicích a bylo zjištěno, že se v nich násobí čtyřnásobně krát nižší množství chromu než ve skleněných lahvích. Pro názornost, ve víně Don Simon v zelené lahvi bylo naměřeno $5{,}35 \cdot 10^{-8}$ mol·dm^{-3} Cr^{III}, zatímco v tom samém víně v papírové krabici bylo naměřeno $1{,}29 \cdot 10^{-8}$ mol·dm^{-3} Cr^{III}. Pro ověření výsledků získaných voltametrií byly provedeny ty samé měření pomocí atomové absorbční spektrometrie s grafitovou pecí a naměřené hodnoty byly ve shodě. [24]

2.7.3 Stanovení chromu v cementu pomocí adsorbční stripping voltametrie

V některých průmyslových odvětvích jako je například metalurgie, produkující žáruvzdorné nebo cementové materiály dochází během vysokoteplotních procesů k oxidaci trojmocného chromu na šestimocný, kyslíkem. Nejrozšířenějším industriálním produktem obsahující šestimocný chrom je Portlandský cement. Světová produkce tohoto nejběžnějšího cementu byla v roce 2010 $3{,}3 \cdot 10^9$ tun. Mokrý cement má pH < 12, což usnadňuje penetraci ve vodě rozpustného Cr^{VI} přes kůži dělníků při manipulaci s mokrou maltou. Podle nařízení Evropské Unie nesmí cement jdoucí na trh obsahovat víc než 2 µg na gram suchého cementu. Vzorek komerčně dostupného Portlandského cementu byl vyluhován v destilované vodě po dobu 24 hodin. Poté bylo odebráno 100 µl výluhu a napipetováno do roztoku obsahující 0,15 $mol \cdot dm^{-3}$ CH_3COONa, 5 $mol \cdot dm^{-3}$ DTPA a 0,7 $mol \cdot dm^{-3}$ $NaNO_3$. Následně bylo upraveno pH roztoku na pH = 6 pomocí kyseliny octové. Podmínky stanovení byly následující: 8 minut vyfoukání vzorku dusíkem, potenciál akumulace -0,9 V, 5-10 s akumulace s mícháním a po 10 s bez míchání byla změřena odezva, rozsah scanu byl -0,9 až -1,4 V. Bylo zjištěno, že lze použít katalytickou adsorbční stripping voltametrii pro stanovení chromu v cementu. Tato metoda je jednoduchá, rychlá, citlivá a nízkonákladová. Koncentrace chromu v extraktu z cementu i po naředění dosahuje někdy hodnot v řádech $mg \cdot l^{-1}$ což zdaleka nepřesahuje detekční limit této metody (až 0,05 $\mu g \cdot dm^{-3}$). [25]

2.7.4 Zhodnocení literárních studií a cíl diplomové práce

Voltametrie je vhodná metoda ke stanovení mimo jiné trojmocného i šestimocného chromu, má nízký detekční limit, provozní i pořizovací náklady jsou oproti jiným metodám velmi nízké a i samotné provedení je prakticky omezeno na přípravu elektrolytu a samotný čas analýzy.

Na základě literárních studií bylo zjištěno, že při akumulaci komplexu Cr^{3+} s DTPA na Hg kapce (HMDE elektroda) při -1000 mV dochází k vyšší sorpci komplexu, pokud je sorpce prováděna konvektivní difusí (akumulace s mícháním) oproti pouhé difusi (akumulace bez míchání) čímž mají akumulační křivky atypický charakter. Cílem této DP bylo prozkoumat podmínky, za kterých k tomuto jevu dochází.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Přístroje a zařízení

a) Eco – Tribo polarograf POLARO-SENZORS spol s.r.o. Praha s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE), nasycenou argentochloridovou referentní a platinovou pomocnou elektrodou

b) Mikropipeta 5-100 µl, Biohit Proline, Finsko

c) pH metr, Digitalmetr Digi 610, WTW, SRN

d) Analytická váha Sartorius R180D, Sartorius AG, Göttingen, SRN

e) Běžné laboratorní sklo a pomůcky

3.2 Chemikálie a činidla

Chemikálie byly vysušeny při 105 ºC a uchovávány v exikátoru nad silikagelem.

$C_{14}H_{23}O_{10}N_3$ kyselina diethylentriamin N,N,N´,N´´,N´´ pentaoctová p.a.,(DTPA, chelaton 5),

Fluka Chemie Ag, Buchs, Švýcarsko

$M_r = 393,35$

$NaNO_3$ dusičnan sodný, p.a., Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR

$M_r = 84,995$

$CH_3COONa \cdot 3H_2O$ trihydrát octanu sodného, p.a., Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR

$M_r = 136,08$

$C_6H_{13}NO_4S$	2-(N-morfolin)ethansulfonová kyselina (MES), Fluka Chemie Ag, Buchs, Švýcarsko $M_r = 213,25$
$K_2Cr_2O_7$	dichroman draselný p.a. rekrystalizovaný, Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR $M_r = 294,18$
NaOH	hydroxid sodný p.a., Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR $M_r = 39,997$
Ar	argon 4.8, Linde Gas a.s., Praha ČR $M_r = 39,948$
Destilovaná voda	DEST, laboratoř 106d, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Fakulta technologická, Universita Tomáše Bati, Náměstí Tomáše Garrigue Masaryka 275, 762 72 Zlín
Redestilovaná voda	REDEST, připravena rektifikací destilované vody (DEST) s kyselinou sírovou a manganistanem draselným, laboratoř 106d, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Fakulta technologická, Universita Tomáše Bati, Náměstí Tomáše Garrigue Masaryka 275, 762 72 Zlín
Demineralizovaná voda	DEMI, demineralizovaná po reverzní osmóze a po směsném ionexu, laboratoř 106b, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí, Fakulta technologická, Universita Tomáše Bati, Náměstí Tomáše Garrigue Masaryka 275, 762 72 Zlín

3.3 Roztoky

Základní elektrolyt 1 – ZE1

0,05 mol·dm^{-3} kyseliny diethylentriaminpentaoctové

0,20 mol·dm^{-3} trihydrátu octanu sodného

2,5 mol·dm^{-3}dusičnanu sodného

Příprava: Do 50 ml odměrné baňky bylo vloženo 0,98 g DTPA, 1,36 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ a 10,63 g $NaNO_3$ a rozpuštěno v destilované vodě.

Základní elektrolyt 2 – ZE2

0,05 mol·dm^{-3} kyseliny diethylentriaminpentaoctové

0,20 mol·dm^{-3} trihydrátu octanu sodného

2,5 mol·dm^{-3} dusičnanu sodného

Příprava: Do 50 ml odměrné baňky bylo vloženo 0,98 g DTPA, 1,36 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ a 10,63 g $NaNO_3$ a rozpuštěno v redestilované vodě.

Základní elektrolyt 3 – ZE3

0,05 mol·dm^{-3} kyseliny diethylentriaminpentaoctové

0,2 mol·dm^{-3} kyseliny 2-(N-morfolin)ethansulfonové

2,5 mol·dm^{-3} dusičnanu sodného

Příprava: Do 50 ml odměrné baňky bylo vloženo 1,06 g MES, 1,36 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ a 10,63 g $NaNO_3$ a rozpuštěno v destilované vodě.

Základní elektrolyt 4 – ZE4

0,05 mol·dm^{-3} kyseliny diethylentriaminpentaoctové

0,2 mol·dm^{-3} kyseliny 2-(N-morfolin)ethansulfonové

2,5 mol·dm^{-3} dusičnanu sodného

Příprava: Do 50 ml odměrné baňky bylo vloženo 1,06 g MES, 1,36 g $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ a 10,63 g $NaNO_3$ a rozpuštěno v redestilované vodě.

Roztoky elektrolytů ZE 1, 2, 3, 4 byly alkalizovány přídavkem cca 0,4 g NaOH na hodnotu pH = 5,8 ±0,1 a doplněny po rysku. Tato hodnota pH byla zvolena z praktického hlediska, protože voda použitá k ředění standardů alkalizuje připravený vzorek (roztok ZE a standardu) a je potřeba jej okyselit pomocí přídavku vodného roztoku kyseliny octové, které je v případě, kdy ZE má pH = 5,8 potřeba použít jen velmi malé množství (cca 20 µl). U přípravy elektrolytu s MES pufrem bylo naopak vzorek potřeba ještě zalkalizovat přídavkem obdobně malého množství vodného roztoku hydroxidu sodného.

Zásobní roztok Cr^{VI} o koncentraci 0,4059 g·dm^{-3}

0,2870 g $K_2Cr_2O_7$ se rozpustí a doplní na objem 250 ml.

Pracovní roztok Cr^{VI} R1 o koncentraci 8,118 mg·dm^{-3}

1 ml zásobního roztoku se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se destilovanou vodou.

Pracovní roztok Cr^{VI} R2 o koncentraci 162,4 µg·dm^{-3}

1 ml pracovního roztoku o koncentraci 8 mg·l^{-1} se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se destilovanou vodou.

Pracovní roztok Cr^{VI} R3 o koncentraci 3,247 µg·dm^{-3}

1 ml pracovního roztoku o koncentraci 162 µg·l^{-1} se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se destilovanou vodou.

Pracovní roztok Cr^{VI} R4 o koncentraci 16,24 µg·l^{-1}

5 ml pracovního roztoku o koncentraci 162 µg·l^{-1} se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se destilovanou vodou.

3.4 Parametry metody

Parametry při měření, viz Tab. 1, byly shodné s parametry uvedenými v oborové normě [17].

Tab. 1 Parametry metody a nastavení programu

Potenciál	počáteční [mV]	-1000
	konečný [mV]	-1400
	rychlost scanu [$mV \cdot s^{-1}$]	20
Nastavení metody	akumulace [mV]	-1000
	výška pulsu [mV]	-50
	šířka pulsu [ms]	80
Stacionární kapka	klepnutí [ms]	100
	prodleva [ms]	400
	ventil [ms]	200
Nastavení metody	bublání argonem [s]	300
	doba akumulace [s]	0 - 3000
	klidová doba [s]	10
	počet scanů	3

3.5 Vlastní stanovení

Komplikace na začátku práce (nestabilita pH, špatná reprodukovatelnost měření, potíže se stabilitou Hg kapky a následnou opravou elektrody) byly odstraněny a další měření probíhala bez podobných problémů technického rázu. Jak je uvedeno v 2.2.1. má pH významný vliv při stanoveních prováděných adsorbční stripping voltametrií. Z počátku docházelo k nevysvětlitelnému růstu pH při použití acetátového pufru, elektrolyt s MES pufroval dobře a nedocházelo ke změnám pH. Po přesušení chemikálií při 120 °C, promytí skla kyselinou dusičnou problém vymizel. Pravděpodobně došlo ke kontaminaci skla či chemikálií bakteriemi, které rozkládají octan a které se mohly přenést vzduchem ze sousedící laboratoře, kde se pracuje s aktivovaným kalem.

3.5.1 Pracovní postup

Do polarografické nádobky bylo vždy pipetováno 20 ml destilované vody a 2 ml základního elektrolytu. Takto připravený vzorek byl 5 minut profoukáván proudem argonu. Poté byl vzorek upraven vodným roztokem kyseliny octové na hodnotu pH=6,10 ± 0,1, načež bylo provedeno voltametrické měření. Standardy byly připraveny ze zásobních roztoků, kdy bylo pipetováno do nádobky po slepém stanovení 100 µl zásobního roztoku,

a aby byl dodržen poměr vzorek/elektrolyt, bylo vždy pipetováno dalších 10 µl základního elektrolytu. V Tab. 2 jsou uvedeny koncentrace pracovních roztoků a koncentrace Cr^{VI} ve vzorku.

Tab. 2 Koncentrace Cr^{VI} standardů a koncentrace Cr^{VI} ve vzorcích

Standard	$c_{standardu}$ [µg·dm^{-3}]	$c_{nádobka}$ [ng·dm^{-3}]
R1	8118	-
R2	162,4	808,0
R3	3,247	16,15
R4	16,24	80,80

Výpočet koncentrace v nádobce se standardem R4

$$c_{nádobka} = \frac{c_{standardu} \cdot V_{standardu}}{V_{celkový}}$$

$$c_{nádobka} = \frac{16{,}24 \cdot 10^{-6} \cdot 0{,}1}{20{,}1}$$

$$c_{nádobka} = 80{,}80\ ng \cdot l^{-1}$$

Kde:

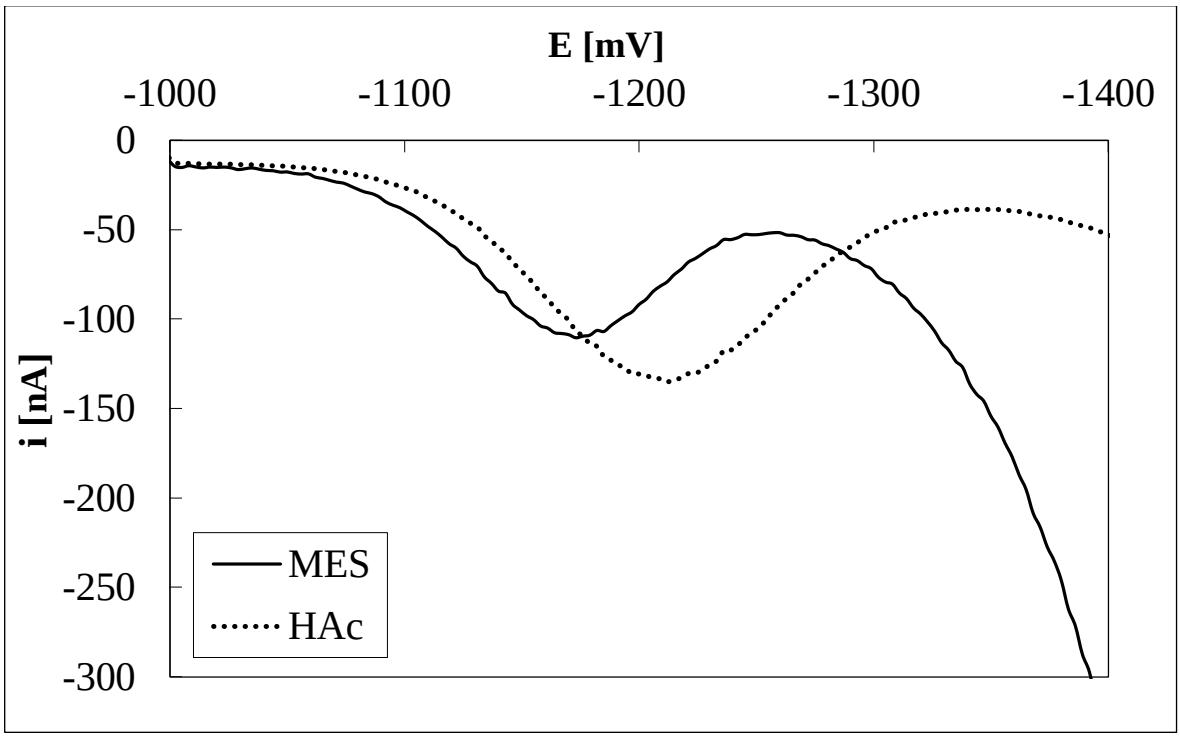
$c_{standardu}$	koncentrace Cr^{VI} v pracovním roztoku	[µg·l^{-1}]
$c_{nádoka}$	koncentrace Cr^{VI} ve vzorku v polarografické nádobce	[ng·l^{-1}]
$V_{standardu}$	pipetovaný objem standardu	[ml]
$V_{celkový}$	celkový objem v polarografické nádobce	[ml]

3.6 i-E a i_p-t_{ak} křivky

Byly změřeny i-E křivky a to jak v acetátovém pufru, tak v morfolinethensulfonovém pufru. Jak je vidět na Obr. 7 v případě acetátového pufru dochází k posunu E_p a tedy $E_{1/2}$ ($E_{½}$=Ep-ΔE/z) k negativnějším hodnotám o cca 35 mV. Pravděpodobnou příčinou by mohla být přítomnost vznikajících OH^- iontů při reduktivní akumulaci jak je vidět v rovnici 4.

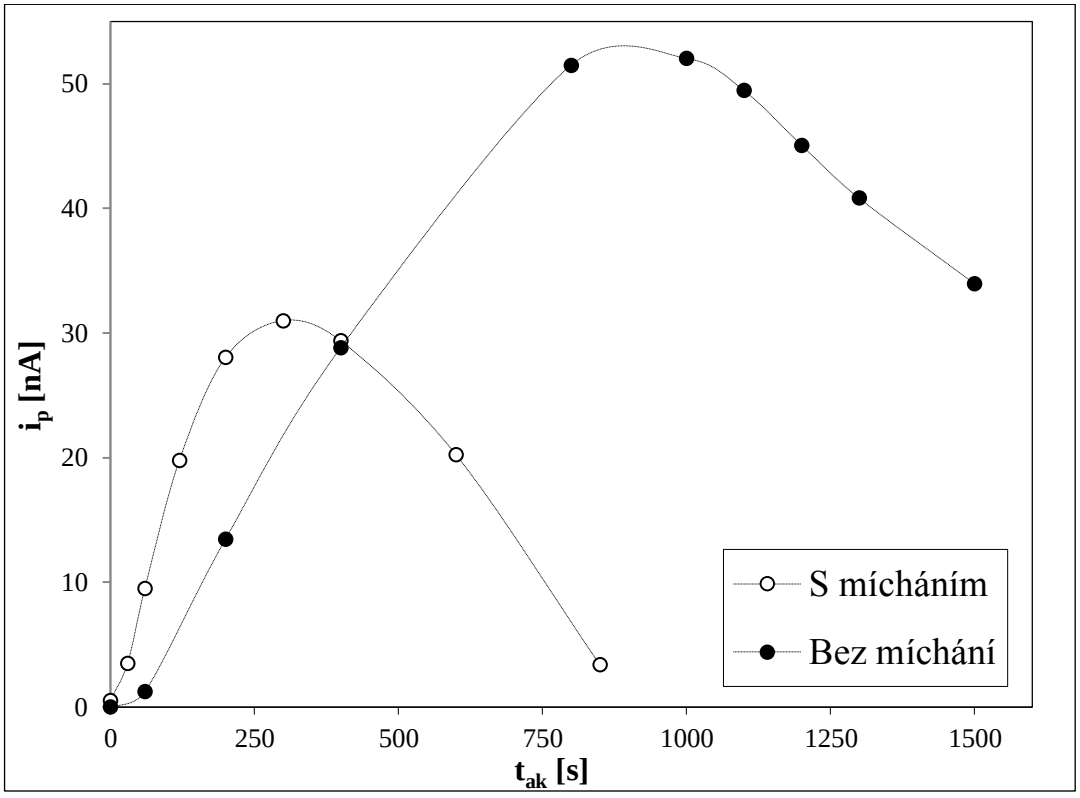
$$HCr0_4^- + 3e^- + 3H_2O \rightarrow Cr^{3+} + 7OH^- \quad (4)$$

Acetátový pufr má při pH = 6,1 podstatně nižší pufrační kapacitu než MES pufr. Je tedy možné, že u povrchu kapky vzniká z části nejenom komplex Cr-DTPA, ale i Cr(OH)DTPA. Lze předpokládat, že hodnota stability OH komplexu bude o něco vyšší jako je tomu v případě Cr^{III}-EDTA (pro EDTA je pK = 23, ale pro hydroxokomplex je pK = 29,9), kdy pro Cr^{III}-DTPA je pK = 15,34, pro Cr(OH)DTPA bude pravděpodobně také vyšší.



Obr. 7 i-E křivky v elektrolytu s MES ZE 3 a HAc ZE 1 pro koncentraci Cr^{VI} = 800 ng·l^{-1}, t_{ak} = 60 s, akumulace s mícháním

Dále byly zhotoveny i_P-t_{ak} křivky. Při difusi oproti konvektivní difusi byly maximální hodnoty proudu i_P(max) vyšší při delší době akumulace, což je v souladu s teorií. Ale hodnoty proudu a tedy hodnoty i_p byly vyšší nežli u konvektivní difuse. To by bylo možno vysvětlit rovněž vznikem pevnějšího hydroxokoplexu. Ten při katalytické redukci komplexu přechází na komplex Cr-DTPA, protože je již v okolí kapky pufrován acetátovým pufrem (nevznikají OH^- ionty jako při akumulaci). Tato skutečnost byla dále studována, kdy byly získány i_P-t_{ak} křivky, tedy hodnoty i_P v závislosti na době akumulace komplexu t_{ak} při prosté difusi a konvektivní difusi. Jak je vidět na Obr. 8 u i_p-t_{ak} křivek je v případě konvektivní difuse maximum i_p=31 nA při t_{ak}= 300 s, kdežto u prosté difuse je maximum při t_{ak}= 900 s hodnota proudu i_p=53 nA, obojí pro koncentraci Cr^{VI}=80 ng·l^{-1}.



Obr. 8 i_p-t_{ak} křivky s akumulací s mícháním a s akumulací bez míchání v elektrolytu s HAc pufrem ZE 1 pro koncentraci (Cr^{VI})= 80 ng·l^{-1}

3.7 Vliv použité vody

Je logické, že při stanovovaných koncentrací v řádech $\mu g \cdot l^{-1}$ je nutno používat chemikálie té nejvyšší čistoty. Důraz na čistotu je potřeba klást i pro vodu, která je používaná na přípravu standardních roztoků, obzvláště pak pro vodu, ze které je připraven vzorek přímo v polarografické nádobce. Z dostupných poznatků o vlivech na stanovení, viz 2.2 Faktory ovlivňující stanovení, je zjevné, že celá řada iontů rozpuštěných ve vodě mohou ovlivňovat stanovení a zhoršovat odezvu voltametrického signálu. Jako ideální se podle dostupných literárních zdrojů jeví použití destilované vody.

Podle normy ČSN 68 4063 by měla být vodivost destilované vody pro analýzy nižší jak 5 $\mu S \cdot cm^{-1}$. Použitá destilovaná voda (vodivost 3,0 $\mu S \cdot cm^{-1}$), redestilovaná voda s kyselinou sírovou a manganistanem draselným (vodivost 1,6 $\mu S \cdot cm^{-1}$) a demineralizovaná voda po reverzní osmóze (vodivost 4,1 $\mu S \cdot cm^{-1}$) by tedy měly vyhovovat pro přípravu analytu. Jak bylo zjištěno, není tomu tak, i když oborová norma TNV 75 7389 uvádí použití co nejčistší vody, údaj o vodivosti chybí. Proč, jsou tak velké rozdíly mezi použitými typy vod, se nepodařilo zjistit. Obecně platí, že stanovení ruší povrchově aktivní látky (PAL). Ty však v těchto vodách nemohou být.

V Tab. 3 jsou uvedeny typy vody, které byly použity pro přípravu elektrolytu (ZE) a také pro přípravu vzorku v polarografické nádobce. Pracovní roztok, ze kterého bylo pipetováno 100 µl do polarografické nádobky byl připraven z destilované vody. Vzhledem k velmi malé pipetáži byl vliv vody použitý pro výrobu pracovního roztoku posouzen jako zanedbatelný. Podmínky stanovení: 0,05 $mol \cdot dm^{-3}$ DTPA, 0,02 $mol \cdot dm^{-3}$ CH_3COONa, 2,5 $mol \cdot dm^{-3}$ $NaNO_3$, pH v nádobce 6,10 ± 0,01, koncentrace $Cr^{VI} = 80\ ng \cdot l^{-1}$.

Tab. 3 Použité typy vod

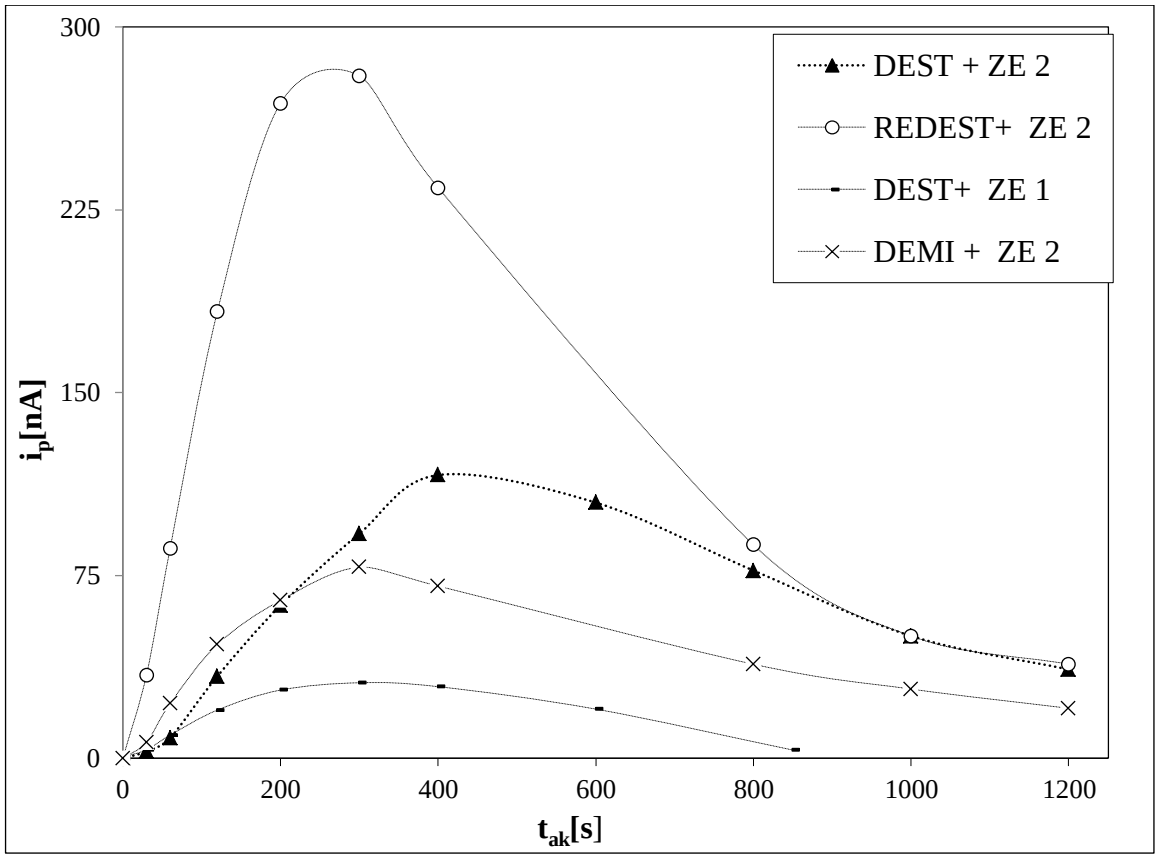
Zkratka měření	Popis měření
DEST + ZE 1	VZ i ZE připraveny z destilované vody
DEST + ZE 2	VZ připravený z destilované vody a ZE z redestilované vody
DEMI + ZE 2	VZ připravený z demineralizované vody a ZE z redestilované vody
REDEST + ZE 2	VZ i ZE připraveny z redestilované vody

Kde:

DEST	destilovaná voda
REDEST	redestilovaná voda (s $KMnO_4$ a H_2SO_4)
DEMI	demineralizovaná voda (z Rodemu)
ZE	základní elektrolyt
VZ	vzorek

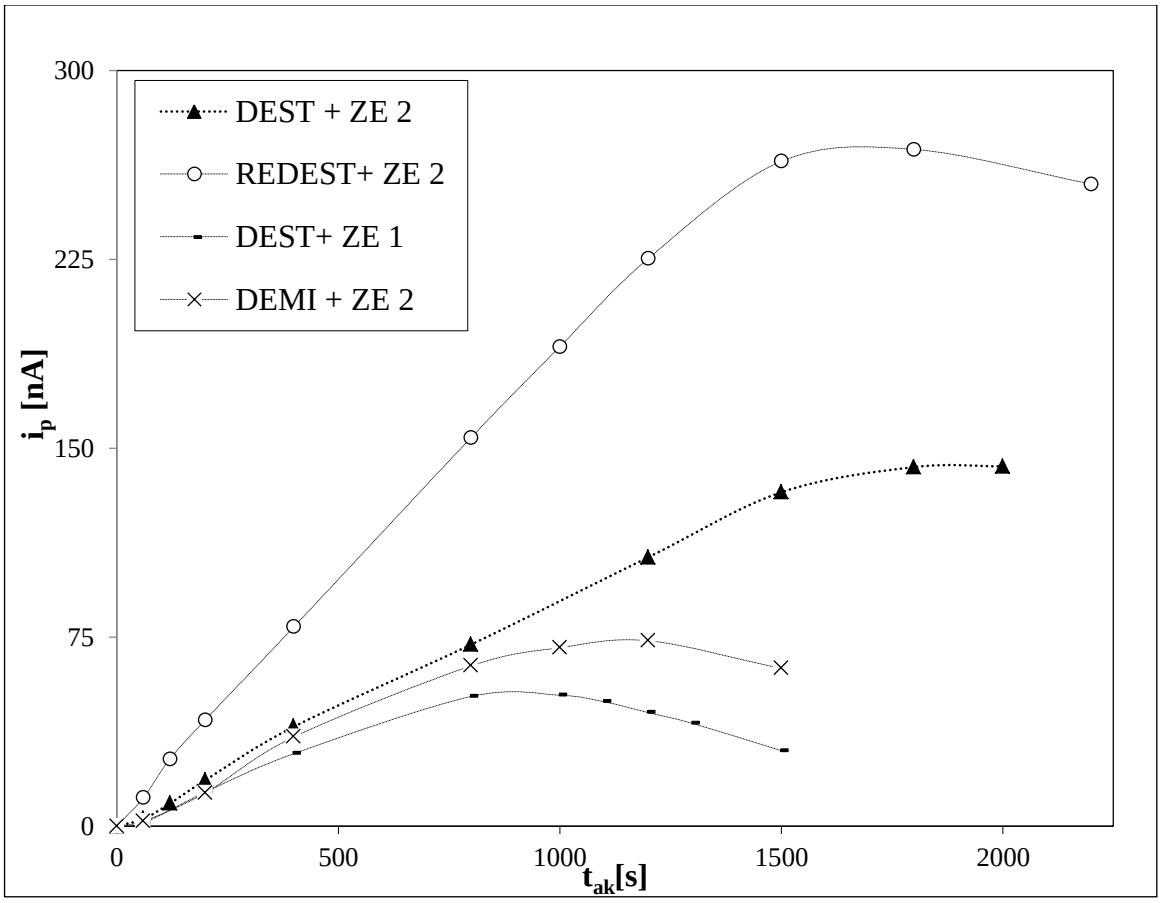
Bylo-li použito redestilované vody pro přípravu vzorku i elektrolytu (REDEST + ZE 2) místo destilované vody (DEST + ZE 1), hodnota i_p(max) byla asi 300 nA místo 31 nA při akumulaci s mícháním. U demineralizované vody, použité pro přípravu vzorku a s elektrolytem připraveným z redestilované vody (DEMI + ZE 2), bylo naměřeno hodnoty i_p(max) při 79 nA jak je vidět na Obr. 9 i přes to, že vodivost demineralizované vody je ze všech použitých typů vod nejvyšší. Nejnižších i_p bylo naměřeno při použití destilované vody pro přípravu vzorku i elektrolytu(DEMI +ZE 2), a to i když má nižší vodivost než demineralizovaná voda.

Je vidět, že pomocí vodivosti tuto skutečnost nelze vysvětlit. Měření byla prováděna s acetátovým pufrem připraveným ve dvou typech vod (ZE 1 z destilované vody a ZE 2 z redestilované vody). Obecně lze říci, že vyšších hodnot i_p je o dosaženo při použití redestilované vody pro přípravu ZE oproti ZE připravenému z destilované vody. Použitím demineralizované vody pro přípravu vzorku s elektrolytem připraveným z redestilované vody (ZE 2) bylo dosaženo vyšších i_p než při použití destilované vody pro přípravu vzorku i elektrolytu.



Obr. 9 i_p-t_{ak} křivky různých typů ZE a vod s akumulací s mícháním v elektrolytu s HAc pufrem ZE 2 pro koncentraci Cr^{VI} = 80 ng·l^{-1}

Zajímavé je i zjištění, že při použití redestilované (REDEST + ZE 2) a demineralizované vody (DEMI + ZE 2) je hodnota i_p(max) na i_P-t_{ak} křivkách dokonce o něco nižší při prosté difusi tj. akumulace bez míchání oproti akumulaci s mícháním, kdežto u destilované vody použité k přípravě vzorku a elektrolytu (DEST + ZE 1) je tomu naopak, jak je vidět na Obr. 9 a Obr. 10.



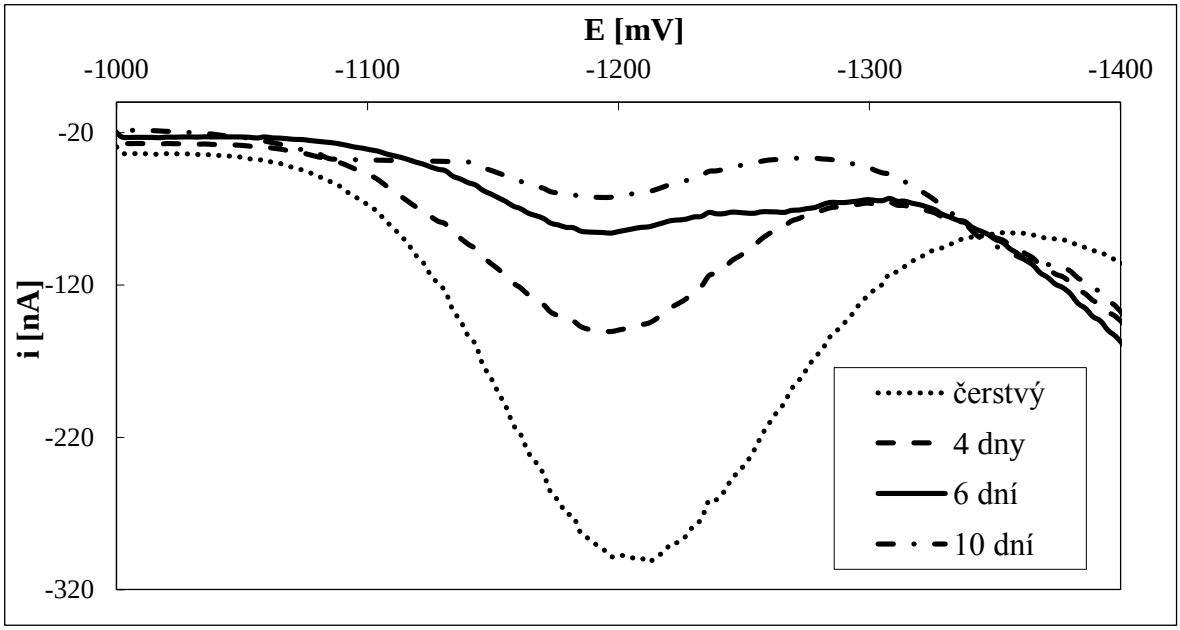
Obr. 10 i_p-t_{ak} křivky různých typů ZE (s acetátovým pufrem) a vod s akumulací bez mícháním pro c(Cr^{VI})= 80 ng·l^{-}

Pro volbu vhodné vody by tedy byla pravděpodobně rozhodující nejen vodivost, ale i test i_P-t_{ak} křivek při prosté a konvektivní difuzi. Tato skutečnost byla dále sledována v závislosti na stárnutí elektrolytu.

3.8 Vliv stáří elektrolytu

Elektrolyty používané v této práci byly připravovány do 50 ml OB (podle 3.3 Roztoky). Vzhledem k nízké spotřebě ZE, při měření, tj. 2 ml ZE na jedno měření, nebylo z ekonomických důvodů možné pokaždé připravovat čerstvý ZE a bylo proto třeba elektrolyt uchovávat. Po přípravě 50 ml ZE byl elektrolyt rozdělen po cca 10 ml do plastových kapsulích, které byly zamraženy a před měřením byla vždy jedna rozmražena a elektrolyt v ní byl použit pouze v den rozmražení, protože jak se ukázalo, elektrolyt stárne a zhoršuje se tak i jeho použitelnost se vzrůstající dobou od jeho přípravy.

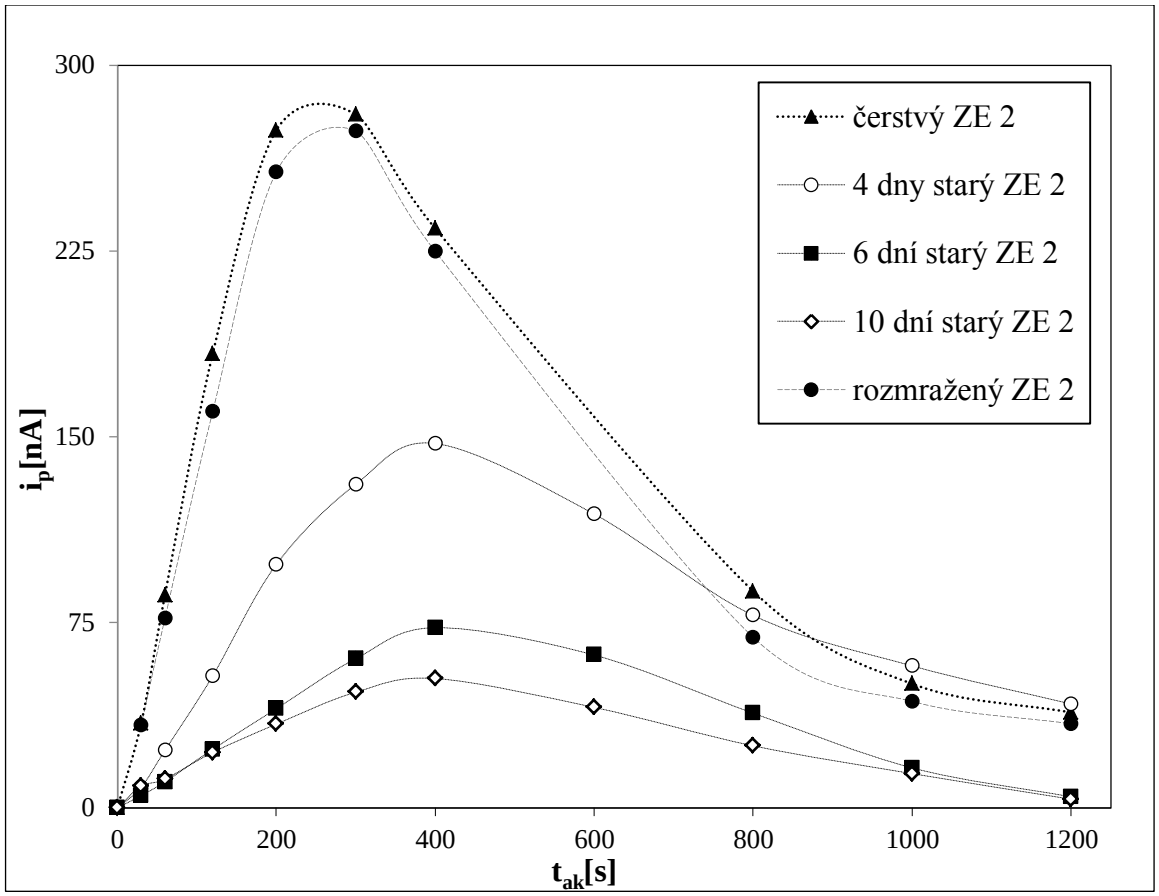
Jak ukazují naměřené i-E křivky na Obr. 11, se stárnutím elektrolytu dochází k mírnému posunutí půlvlnového potenciálu směrem ke kladnějším hodnotám. Elektrolyt tedy není s vzrůstajícím časem od přípravy stálý.



Obr. 11 i-E křivky stanovení Cr^{VI} s použitím elektrolytu o různém stáří, s acetátovým pufrem ZE 2 při t_{ak} = 200 s, c = 80 ng·l^{-1}

Dále byly naměřeny a i_p-t_{ak} křivky při akumulace s konvektivní difusí viz Obr. 12. Stárnutí elektrolytu bylo sledováno opakovaně s čerstvým ZE, rozmraženým, po 4, 6 a 10 dnech. Je vidět, že klesají hodnoty i_p(max) a to od 280 nA až k 52 nA a těchto hodnot bylo dosaženo při t_{ak}= 300 s, 300 s, 400 s, 400 s, 400 s. Je vidět zhoršení odezvy měření způsobené stárnutím elektrolytu, kdy již čtvrtý den od přípravy dochází až k 50% rozdílu

v i_p(max) oproti čerstvě připravenému elektrolytu. Tento problém lze řešit již zmiňovaným zamražením elektrolytu, kdy rozdíly odezvy oproti čerstvému elektrolytu (čerstvý ZE 2 a rozmražený ZE 2) jsou zanedbatelné, jsou-li brány v úvahu chyby přístroje, měření, pracovníka, rozdíly teplot v laboratoři při měření atd. Problematice chyby měření a přístroje proto byla dále věnována pozornost.



Obr. 12 Vliv stárnutí elektrolytu pro koncentraci Cr^{VI} = 80 ng·l^{-1} s použitím acetátového pufru ZE 2.

3.9 Reprodukovatelnost výsledků

V průběhu měření někdy docházelo k nestejnosti při odečtech hodnot i_p(max). Z tohoto důvodu bylo provedeno měření cílené mimo jiné i na reprodukovatelnost dat. Měření probíhalo v jednom připraveném vzorku, kdy bylo provedeno 6 scanů pro jeden t_{ak}. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 4. Do polarografické nádobky bylo pipetováno 20 ml destilované vody, 2 ml ZE 1, 100 µl R4 a 10 µl ZE 2.

Tab. 4 Reprodukovatelnost naměřených dat, akumulace s mícháním

t_{ak}[s]	0	30	60	120	200	300	400	600	850
Naměřené hodnoty i_p(max) [nA]	0,116	2,977	8,915	18,95	24,39	17,72	16,81	16,92	1,537
	0,278	3,105	9,007	19,17	26,18	26,82	18,64	19,67	1,791
	0,7883	3,407	9,629	19,32	27,91	30,25	27,82	20,1	2,756
	1,1779	3,608	9,69	19,49	29,79	31,75	29,33	20,75	2,908
	1,3547	3,913	9,769	20,35	29,97	32,43	29,88	21,72	4,259
	2,19	3,928	9,94	21,52	30,04	33,74	30,43	22,28	6,989
R	2,074	0,951	1,025	2,570	5,650	16,020	13,620	5,360	5,452
Qmin	0,078	0,135	0,090	0,086	0,317	0,568	0,134	0,513	0,047
Qmax	0,403	0,016	0,167	0,455	0,012	0,082	0,040	0,104	0,501

Pro vyhodnocení bylo použito Dean-Dixonova testu (Q-test), který slouží pro posouzení výsledků a vyloučení hrubých chyb. Hodnoty z 6 scanů byly seřazeny podle velikosti a bylo vypočítáno variační rozpětí podle:

$$R = x_n - x_1$$

Kde

x_n nejvyšší hodnota v souboru dat

x_1 nejnižší hodnota v souboru dat

Poté byl vypočítán koeficient Q_{min} pro nejmenší hodnotu podle:

$$Q_{min} = \frac{x_2 - x_1}{R}$$

Kde

x_2 druhá nejnižší hodnota v souboru dat

x_1 nejnižší hodnota v souboru dat

Stejným způsobem byl vypočítán koeficient Q_{max} pro nejvyšší hodnotu podle:

$$Q_{max} = \frac{x_n - x_{n-1}}{R}$$

Kde

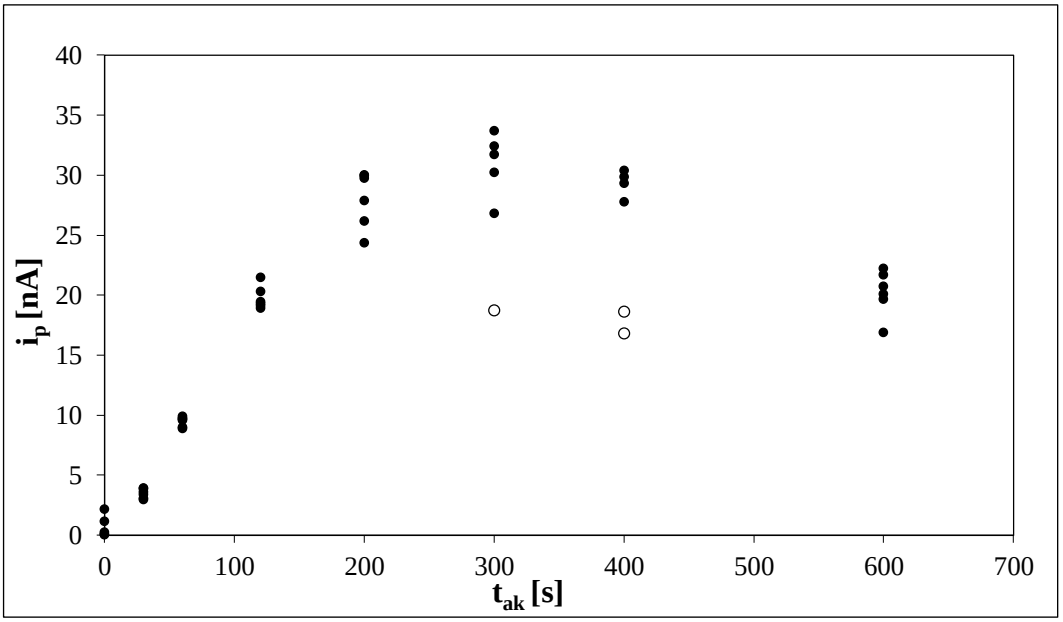
x_n nejvyšší hodnota v souboru dat

x_{n-1} druhá nejvyšší hodnota v souboru dat

Vypočtené koeficienty Q_{min} a Q_{max} byly porovnány s kritickou hodnotou Dean-Dixonova testu pro 6 hodnot (na hladině významnosti α=0,05) Q_{krit}=0,560. Test vyloučil pouze jednu minimální hodnotu v souboru dat naměřených při t_{ak} = 30 s.

Vezmeme-li si ovšem například soubor naměřených dat pro t_{ak}=400 s; <16,81; 18,64; 27,82; 29,33; 29,88; 30,43 > lze vidět, že nejmenší hodnota 16,81 nA je poloviční od té nejvyšší 30,43 nA, i když ji Dean-Dixonův test nevyloučil. Koncentrace chromu při vyhodnocování reprodukovatelnosti byla Cr^{VI}= 80 ng·l^{-1}. Při měření takto nízkých koncentrací je důležité, aby přístroj měřil pokud možno pořád stejně a aby byly hodnoty takřka stejné v rámci chyby při odečtu výšky píku i_p v softwaru od výrobce polarografu.

Pouhým odhadem lze tedy říci, že první dvě hodnoty v tomto souboru dat neodpovídají koncentraci ve vzorku a t_{ak} viz Obr. 13, kde jsou odlehlé hodnoty označeny symbolem ○. Z těchto tří hodnot byla Dean-Dixonovým testem vyloučena pouze jediná, i když je na první pohled jasné, že do průměru nepatří ani jedna, protože by značně negativně ovlivnily tvar akumulačních křivek i_p-t_{ak}. Je proto nutné brát na zřetel fakt, že nebylo z časového hlediska možné všechny scany opakovat například desetkrát, aby bylo možné s určitostí říci, zda naměřená hodnota je či není odlehlá. Při měřeních v této diplomové práci byly většinou provedeny 3 scany pro jeden t_{ak}, které když se od sebe příliš nelišily, byly zprůměrovány a zpracovány do grafu. Při některých měřeních na začátku například docházelo, kdy po víkendu elektroda nebyla používána, k tomu, že Hg kapka byla menší, než v předešlých dnech a proto byly naměřeny i nižší odezvy. Tento problém lze odstranit puštěním ventilu na elektrodě a nechat odtéct přiměřené množství rtuti. Po tomto kroku již zpravidla nebýval problém a odezvy se takřka nelišily.

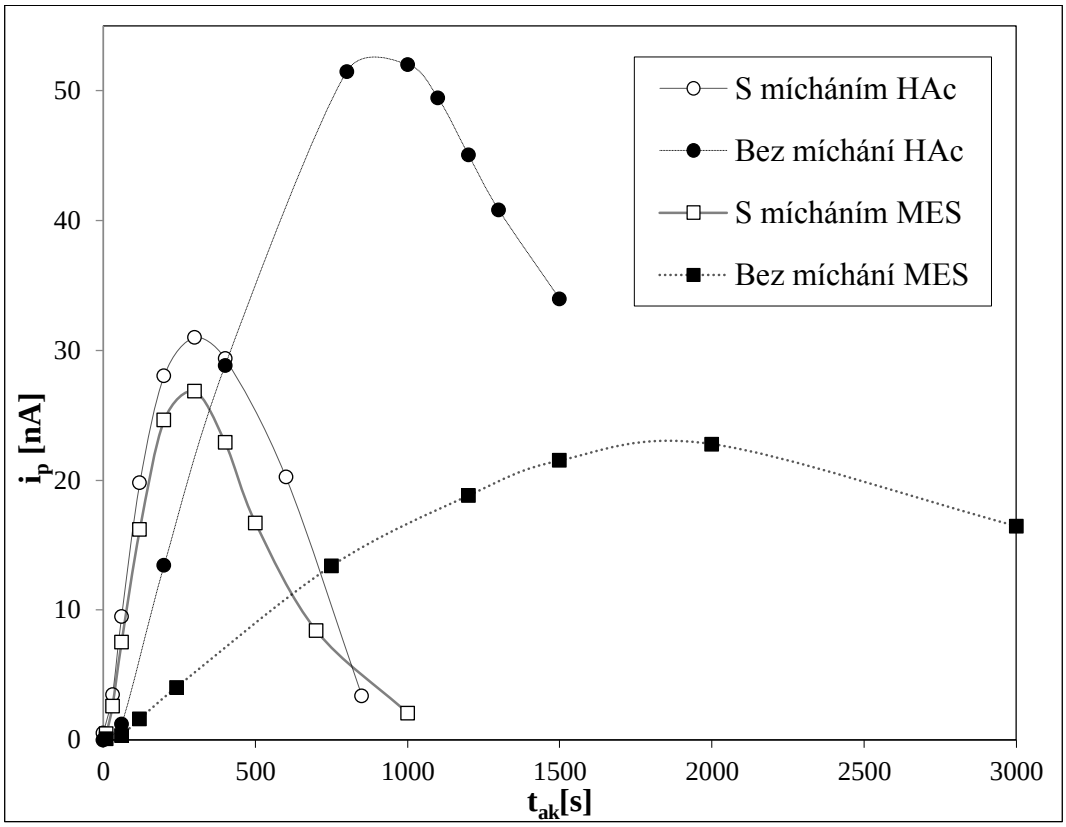


Obr. 13 Reprodukovatelnost naměřených dat, akumulace s mícháním s acetátovým pufrem ZE 1 při koncentraci Cr^{VI} = 80 $ng \cdot l^{-1}$ (○ vyloučené hodnoty)

3.10 Použití pufru kyseliny 2-(N-morfolin)ethansulfonové

Podle literatury [9] lze se stejnou odezvou namísto acetátového pufru použít jako pufr kyselinu 2-(N-morfolin)ethansulfonovou MES. Tomuto tvrzení byla dále věnována pozornost. Byly provedeny dvě měření, kdy bylo použito elektrolytů ZE 1 s acetátovým pufrem a ZE 3 s morfolinovým pufrem. Koncentrace ve vzorku byla v obou případech 80 $ng \cdot dm^{-3}$ a pro přípravu vzorku byla použita destilovaná voda. Na Obr. 14 lze vidět, že i_p(max) s akumulací při míchání jsou 31 nA s acetátovým pufrem (ZE 1) a 26,84 nA s morfolinovým pufrem (ZE 3) při t_{ak} = 300 s, což je rozdíl velmi malý a tedy při akumulaci s mícháním v destilované vodě nemá velký vliv použití jednoho či druhého pufru. V případě, kdy akumulace probíhala bez míchání, tedy prostou difusí, akumulační křivky již nemají podobný charakter, jak tomu bylo při akumulaci s mícháním. Zatímco s použitím ZE s acetátovým pufrem (ZE 1) bylo naměřeno i_p(max) při i_p = 53 nA a t_{ak} = 900s, tak při použití ZE s morfolinovým pufrem (ZE 3) je i_p(max) výrazně posunuto až při t_{ak}= 2000 s a i_p= 22,79 nA. Jak je již uvedeno v 3.7, použitím elektrolytu s HAc, který má nižší pufrační kapacitu, je možné, že dochází ke vzniku hydroxokomplexu Cr(OH)DTPA, který u povrchu Hg kapky alkalizuje OH^- ionty. Při použití pufru MES k tomuto neobvyklému jevu nedochází, protože MES má vyšší pufrační kapacitu

a u povrchu Hg kapky tak pravděpodobně dochází ke vzniku Cr-DTPA komplexu v souladu s teorií.

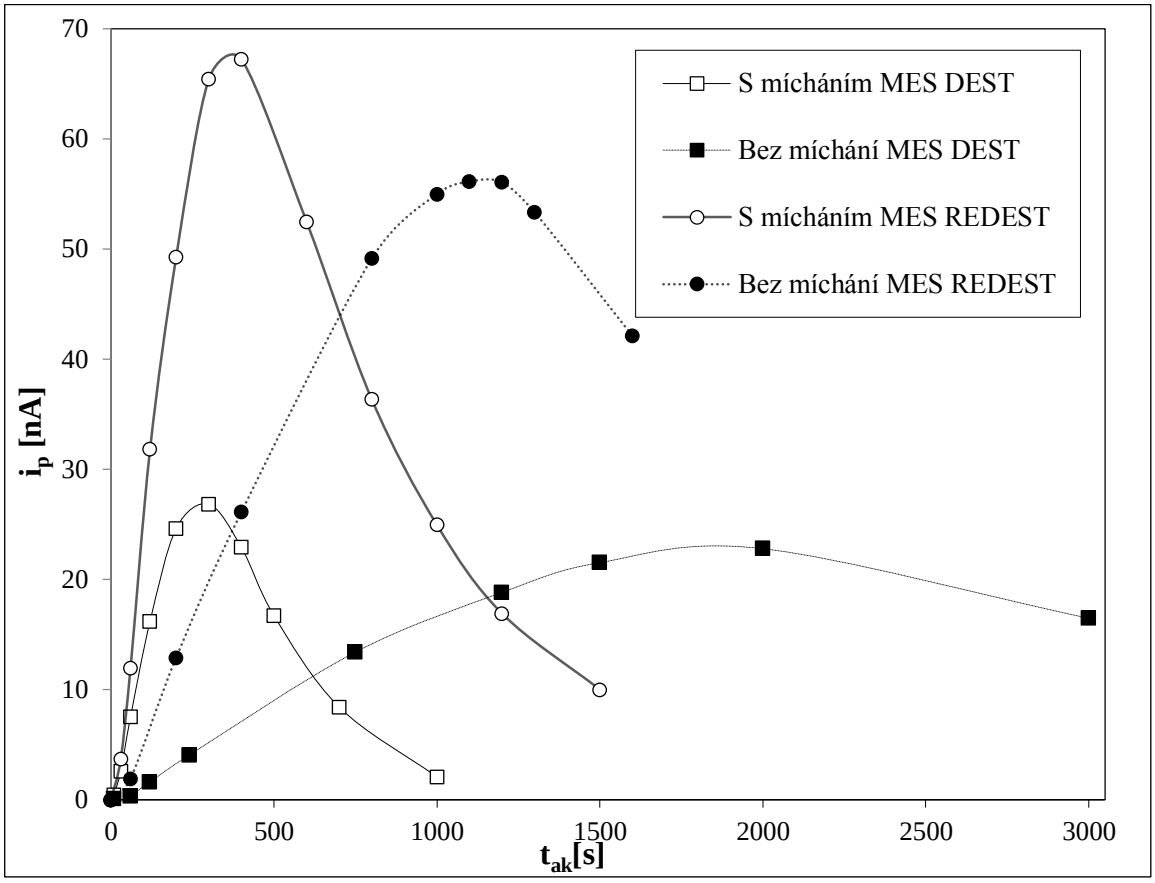


Obr. 14 Akumulační i_p-t_{ak} s použitím elektrolytu s pufrem MES a HAc, akumulace s mícháním a akumulace bez míchání s koncentrací Cr^{VI} = 80 ng·l^{-1}

Obecně lze tedy říci, že použití elektrolytu s HAc pufrem dosahuje podobné, mírně vyšší odezvy při akumulaci s mícháním jako použití elektrolytu s MES pufrem, zatímco při akumulaci bez míchání mají akumulační křivky zcela odlišný charakter a vyšší citlivosti lze dosáhnout s elektrolytem obsahující HAc. Při použití destilované vody s vodivostí 3,0 μS·cm^{-1} lze spíše vyvrátit, že s použitím pufru MES oproti pufru HAc lze dosáhnout stejné odezvy.

Pro úplnost bylo dále provedeno měření s použitím redestilované vody (REDEST) pro přípravu vzorku i elektrolytu, u které bylo zjištěno celkově vyšší odezvy oproti použití destilované vody (DEST) k přípravě vzorku a elektrolytu (ZE 3). Na Obr. 15 lze vidět rozdíl, kdy i při použití pufru MES je dosaženo lepší odezvy je-li použita redestilovaná voda pro ředění vzorku i přípravu elektrolytu (ZE 4) a i_p(max) při akumulaci s mícháním bylo naměřeno při t_{ak} = 400s a i_p = 67,22 nA (oproti destilované vodě t_{ak} =300 s,

i_p= 26,84 nA) a při akumulaci bez míchání dochází i k posunu k nižším dobám akumulace, kdy i_p(max) bylo naměřeno při t_{ak} = 1100 s a i_p =56,12 nA (oproti destilované vodě, kdy i_p(max) je při t_{ak}= 2000 s a i_p= 22,79 nA).



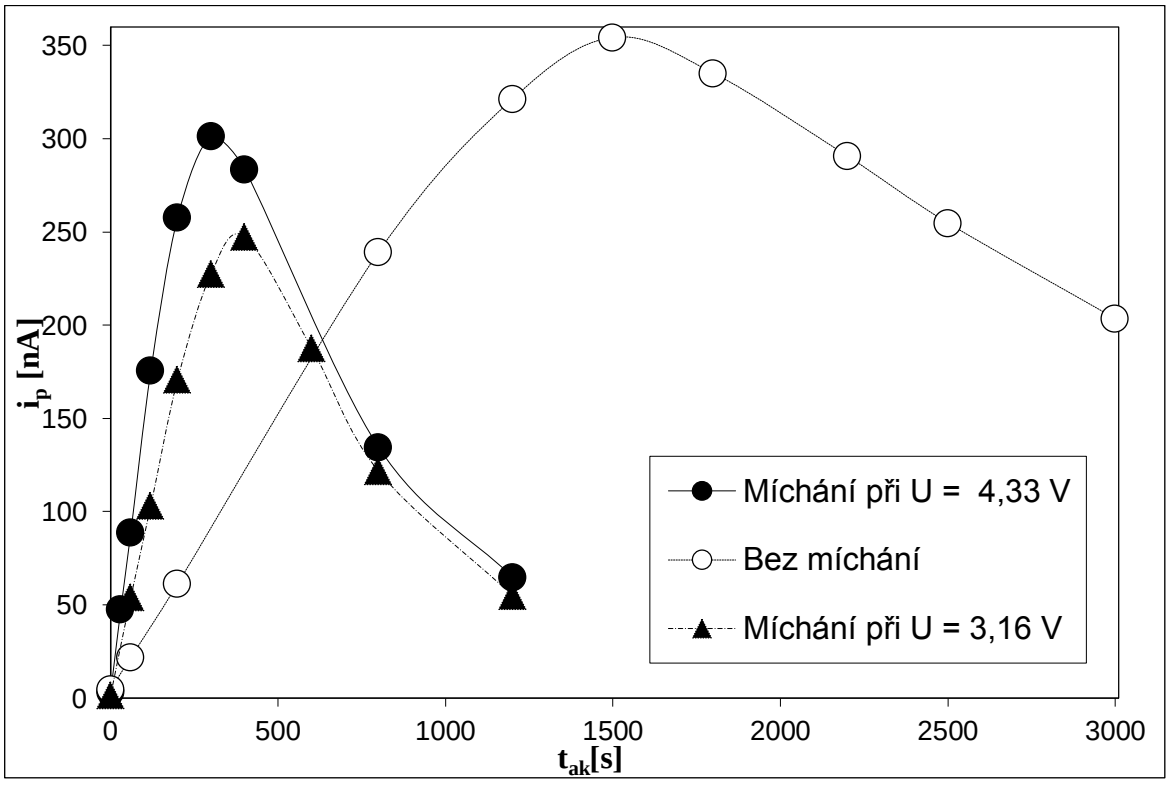
Obr. 15 Akumulační i_p-t_{ak} s pufrem MES při použití destilované a redestilované vody pro koncentraci Cr^{VI} = 80 ng·l^{-1}

Tímto měřením se potvrdilo, že redestilovaná voda je vhodnější pro ředění i přípravu elektrolytu a že křivka akumulace bez míchání má špičatější průběh, oproti měřením s destilovanou vodou. Je tedy dosaženo i_p(max) za nižší čas, i když oproti akumulaci s mícháním je dosaženo nižší odezvy a z tohoto důvodu při stanovení chromu s použitím DTPA a pufru MES je výhodnější zvolit akumulaci s mícháním, kdy již při t_{ak} = 400 s je dosaženo i_p(max).

3.11 Vliv rychlosti míchání na průběh i_p-t_{ak} křivek

Tato diplomová práce je založena na srovnávání akumulačních křivek i_p-t_{ak} při akumulaci s mícháním a při akumulaci bez míchání. Je nutno podotknout, že komerční přístroj nebyl vybaven měřením rychlosti otáček za čas a nebylo tedy možné zjistit, rychlost míchátka, které bylo zapnuté při akumulaci s mícháním.

Komerční přístroj umožňuje pouze 2 volby rychlosti míchání LO (low – pomalé) a HI (high – rychlé) bez udání otáček. Otáčky byly regulovány vloženým odporem. Vysokých otáček HI nebylo možno použít, protože docházelo k odtržení Hg kapky při akumulaci. Napětí v pozici LO bylo 4,33 V a s pomocí vloženého odporu byly získány otáčky při 3,16 V a 4,08 V v pozici HI s odporem (bez odporu 5,47 V).



Obr. 16 Akumulační křivky i_p-t_{ak} s HAc pufrem ZE 2 při c = 200 ng·l^{-1} s akumulací s mícháním bez odporu při U = 4,33 V, s akumulací bez míchání a s akumulací s mícháním s vloženým odporem při U = 3,16 V

Od měření s vloženým odporem a tedy při nižším napětí vloženém na míchadlo bylo očekáváno, že výsledná akumulační křivka s pomalejším mícháním bude v i_p(max) posunuta k vyšším hodnotám a to jak v i_p, tak v t_{ak}. Při měření byla použitá redestilovaná voda pro ředění standardu, i pro přípravu elektrolytu. Jak již bylo uvedeno v kapitole 3.7, při použití redestilované vody s koncentrací 80 $ng \cdot l^{-1}$ nebylo s akumulací bez míchání dosaženo vyšších i_p(max), avšak jak je vidět na Obr. 16 při koncentraci 200 $ng \cdot l^{-1}$ je i_p(max) vyšší při akumulaci bez míchání při t_{ak}= 1500 s a i_p = 354,3 nA oproti akumulaci s mícháním, kde je i_p(max) dosaženo při t_{ak}=300 s a i_p = 301,4 nA.. Je tedy možné, že při vyšší koncentraci Cr^{VI} při použití redestilované vody vzniká také pevný hydroxokomplex Cr(OH)DTPA.

Toto měření bylo ovšem, jak již bylo zmíněno, zaměřeno na porovnání akumulace s mícháním při dvou rychlostech. Bohužel se nepodařilo naměřit očekávaných hodnot a akumulační křivka s pomalejším mícháním (při U = 3,16 V) má i_p(max) při t_{ak} = 400 s a i_p= 247,4. Dochází sice k posunu i_p(max) v době akumulace t_{ak} = 400 s, avšak nikoliv v naměřeném proudu i_p, který je dokonce nižší než při akumulaci s mícháním bez vloženého odporu. Tuto skutečnost nelze nijak vysvětlit a není tak možné potvrdit, či vyvrátit vznik hydroxkomplexu Cr(OH)DTPA.

ZÁVĚR

Bylo zjištěno, že při použití HAc pufru jsou posunuté hodnoty půlvlnového potenciálu o cca 35 mV k negativnějším hodnotám, nežli při použití MES pufru. Toto by bylo možno vysvětlit vznikem pevnějšího komplexu, například Cr(OH)DTPA oproti komplexu Cr-DTPA. Tuto domněnku nelze jednoznačně potvrdit, ale podstatně menší pufrační kapacita HAc pufru oproti MES pufru tuto hypotézu podporuje. Při akumulaci bez míchání, s použitím základního elektrolytu s acetátovým pufrem, bylo naměřeno vyšších hodnot i_p(max) oproti akumulaci s mícháním, což by potvrzovalo teorii o vzniku hydroxokomplexu. Akumulací bez míchání lze tedy dosáhnout lepší odezvy, avšak na úkor zvýšení potřebného akumulačního času t_{ak}, kdy hodnot i_p(max) bylo obvykle naměřeno až v časech nad 1000 s.

Důležitým faktorem je typ vody, který je použit pro přípravu jak vzorku, tak i elektrolytu. Překvapivě byl zjištěn markantní rozdíl při použití destilované a redestilované vody, kdy vyšší odezvy byly naměřeny při použití redestilované vody jak k přípravě vzorku, tak i k přípravě elektrolytu. Použila-li se pro přípravu vzorku demineralizovaná voda a pro přípravu elektrolytu redestilovaná voda, bylo naměřeno vyšší odezvy, než u použití destilované vody pro přípravu vzorku a elektrolytu, byť vodivost ve všech případech splňovala hodnotu pro destilovanou vodu dle normy ČSN 68 4063.

Je nutné konstatovat, že elektrolyt není s přibývajícím časem od přípravy stálý a není možné ho uchovávat při laboratorní teplotě. Ukázalo se, že se zvyšující se dobou od přípravy dochází i ke zhoršení odezvy měřeného signálu. Jako účinným opatřením je příprava elektrolytu a následné zmražení, kdy k měření je nutné použít pouze elektrolyt v ten den rozmražený.

Měření komerčním přístrojem, který byl v této diplomové práci používán, byla prozkoumána pomocí statistického Q-testu, kdy bylo zjištěno, že pro posouzení zda je či není naměřená hodnota odlehlá je vhodné spíše než na statistiku brát na zřetel celkový charakter naměřených akumulačních křivek, což sice může být z časového hlediska delší, ale ve výsledku účinnější.

Jako alternativou HAc pufru by bylo možné použít MES pufr se kterým je ale bohužel dosaženo nižší odezvy a při koncentraci ve vzorku 80 $ng \cdot l^{-1}$ v nízkých dobách akumulace (0 až 60 s) bylo voltametrický pík těžké odečíst. Bylo tedy dokázáno, že při měření s MES pufrem není dosaženo stejné odezvy jako s HAc pufrem.

Rychlost míchání nebylo možné regulovat, protože přístroj nabízel pouze dvě rychlosti míchání, pomalejší a rychlejší. Při vyšší rychlosti míchání nebylo možné provádět měření, protože docházelo v průběhu akumulace k odtržení Hg kapky. V průběhu měření tedy byla používána pomalejší volba rychlosti. Byl-li vložen odpor do obvodu míchadlo - polarograf, bylo dosaženo ještě nižší rychlosti míchání než umožňovalo původní nastavení přístroje. Nebylo však možné změřit počet otáček za minutu a tak k orientačnímu zjištění zpomalení otáček posloužil voltametr, kterým byly naměřeny nižší hodnoty proudu (4,33 V před vložením odporu a 3,16 V po vložení odporu). Bylo očekáváno, že zpomalením otáček míchadla dojde k posunutí i_p(max) k vyšším dobám akumulace t_{ak} a také k vyšším hodnotám proudu i_p. Tento předpoklad byl vyvrácen a byly naměřeny dokonce nižší odezvy než při míchání bez vloženého odporu. Tento jev není bohužel možné vysvětlit a nepodařilo se tedy zjistit, jaký vliv na stanovení Cr^{VI} má rychlost otáček míchadla.

Akumulačnímu kroku při voltametrickém stanovení chromu by bylo vhodné věnovat delší čas výzkumu, protože i přes to, že je tato technika hojně studována a popsána z několika různých hledisek, samotný vznik komplexu Cr-DTPA a celkové chování Cr^{VI} není stále exaktně vysvětleno.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

[1] KOROLCZUK, Mieczysław a Małgorzata GRABARCZYK. Determination of Cr(VI) in the presence of Cr(III) and humic acid by cathodic stripping voltammetry. *Microchemical Journal*. 2002, vol. 72, issue 1, s. 103-109. DOI: 10.1016/S0026-265X(01)00162-X.
Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0026265X0100162X

[2] CUKROWSKA, E. a A. DUBE. Chemical speciation of chromium in various matrices in South African terrestrial water using an optimised adsorptive stripping voltammetric procedure. 2001, s. 19.

[3] LI, Yijun a Hanbin XUE. Determination of Cr(III) and Cr(VI) species in natural waters by catalytic cathodic stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta*. 2001, vol. 448, 1-2, s. 121-134. DOI: 10.1016/S0003-2670(01)01314-9. Dostupné z: http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0003267001013149

[4] DOMÍNGUEZ, Olga, M. Asunción ALONSO a M. Julia ARCOS. Application of an Optimization Procedure in Adsorptive Stripping Voltammetry for the Determination of Chromium with Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate. *Electroanalysis*. 2002, vol. 14, 15-16, s. 1083-1089. DOI: 10.1002/1521-4109(200208)14:15/16<1083::aid-elan1083>3.0.co;2-p.

[5] SANDER, Sylvia, Tomáš NAVRÁTIL a Ladislav NOVOTNÝ. Study of the Complexation, Adsorption and Electrode Reaction Mechanisms of Chromium(VI) and (III) with DTPA Under Adsorptive Stripping Voltammetric Conditions. *Electroanalysis*. 2003, vol. 15, issue 19, s. 1513-1521. DOI: 10.1002/elan.200302735.

[6] KOROLCZUK, Mieczysław a Małgorzata GRABARCZYK. Voltammetric determination of Cr(VI) in a flow system in the presence of diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) following its deposition in the metallic state. *Analytica Chimica Acta*. 1999, vol. 387, issue 1, s. 97-102. DOI: 10.1016/s0003-2670(99)00013-6

[7] KOROLCZUK, Mieczysław a Malgorzata GRABARCZYK. Selective voltammetric determination of chromium (VI) with DTPA and nitrate. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 1999, vol. 363, issue 4, s. 421-423. DOI: 10.1007/s002160051213.

[8] KOROLCZUK, Mieczysław a Małgorzata GRABARCZYK. Application of Voltammetric Method of Total Chromium Using Catalytic Currents in the Presence of Nitrate. *Microchemical Journal*. 1999, vol. 62, issue 3, s. 311-315.

[9] KOROLCZUK, M. How faster and cheaper to determine chromium by adsorptive cathodic stripping voltammetry in the presence of DTPA and nitrate. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*. 2000, vol. 367, issue 8, s. 761-762. DOI: 10.1007/s002160000470.

[10] GRABARCZYK, Malgorzata a Mieczyslaw KOROLCZUK. Modification of catalytic adsorptive stripping voltammetric method of hexavalent chromium determination in the presence of DTPA and nitrate. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*. 2003, vol. 376, issue 7, s. 1115-1118. DOI: 10.1007/s00216-003-2026-7.

[11] DOMÍNGUEZ, Olga, Silvia SANLLORENTE, M. Asunción ALONSO a M. Julia ARCOS. Application of an Optimization Procedure for the Determination of Chromium in Various Water Types by Catalytic-Adsorptive Stripping Voltammetry. *Electroanalysis*. 2001, vol. 13, issue 18, s. 1505-1512. DOI: 10.1002/1521-4109(200112)13:18<1505::aid-elan1505>3.0.co;2-n.

[12] DOMÍNGUEZ, Olga, M. Asunción ALONSO a M. Julia ARCOS. Application of an Optimization Procedure in Adsorptive Stripping Voltammetry for the Determination of Chromium with Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate. *Electroanalysis*. 2002, vol. 14, 15-16, s. 1083-1089. DOI: 10.1002/1521-4109(200208)14:15/16<1083::aid-elan1083>3.0.co;2-p.

[13] SANDER, Sylvia, Tomáš NAVRÁTIL, Pavlína BAŠOVÁ a Ladislav NOVOTNÝ. Electrosorption of Chromium-diethylenetriaminepentaacetic Acid on Mercury Electrode under Voltammetric Conditions.*Electroanalysis*. 2002, vol. 14, 15-16, s. 1133-1137. DOI: 10.1002/1521-4109(200208)14:15/16<1133::aid-elan1133>3.0.co;2-t.

[14] HOUSER, Josef a Ladislav NOVOTNÝ. Role of accumulation step of AdCSDPV analysis of complex Cr(III)-DTPA. 2005.

[15] HOUSER, Josef. STANOVENÍ CHROMU AdCSDPV PO MIKROVLNNÉ MINERALIZACI PEVNÉHO VZORKU. 2004.

[16] TNV 75 7389. JAKOST VOD - STANOVENÍ ROZPUŠTĚNÉ MĚDI, OLOVA, KADMIA, SELENU, THALLIA, KOBALTU, NIKLU, CHROMU A RTUTI ROZPOUŠTĚCÍ (STRIPPING) VOLTAMETRIÍ. 2001. vyd.

[17] HOUSER, Josef. OBJASNĚNÍ NĚKTERÝCH NEŽÁDOUCÍCH VLIVŮ PŘI STANOVENÍ CHROMU METODOU AdCSDPV A MOŽNOST JEJICH ELIMINACE. 2004.

[18] CHYTILOVÁ, Petra. Stanovení trojmocného chromu metodou AdCSDPV po mikrovlnné mineralizaci. Zlín, 2005. Diplomová práce. Universita Tomáše Bati, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí.

[19] GREBENÍČKOVÁ, Jana Použití nových voltametrických metod v oblasti analýzy polymerů. Zlín, 2006. Diplomová práce. Universita Tomáše Bati, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí.

[20] SEČKÁŘOVÁ, Veronika Voltametrické stanovení chromu. Zlín, 2009. Diplomová práce. Universita Tomáše Bati, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí.

[21] ORSAVA, Jiří Možnost voltametrického stanovení chromu s amalgámovou elektrodou. Zlín, 2010. Diplomová práce. Universita Tomáše Bati, Fakulta technologická, Ústav inženýrství ochrany životního prostředí.

[22] YONG, Li, Kristie C. ARMSTRONG, Royce N. DANSBY-SPARKS, Nathan A. CARRINGTON, James Q. CHAMBERS a Zi-Ling XUE. Quantitative Analysis of Trace Chromium in Blood Samples. Combination of the Advanced Oxidation Process with Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry. Analytical Chemistry [online]. 2006, vol. 78, issue 21, s. 7582-7587 [cit. 2015-03-20]. DOI: 10.1021/ac060707p.

[23] BAŚ, Bogusław. Refreshable mercury film silver based electrode for determination of chromium(VI) using catalytic adsorptive stripping voltammetry. *Analytica Chimica Acta* [online]. 2006, vol. 570, issue 2, s. 195-201 [cit. 2015-03-22]. DOI: 10.1016/j.aca.2006.04.013.

[24] DOMÍNGUEZ, Olga, SANLLORENTE a M. Julia ARCOS. Application of an Optimization Procedure of Adsorptive Stripping Voltammetry for the Determination of Chromium in Wine. 1999.

[25] PANAŠČIKAITĖ, Erika, Ieva LATVĖNAITĖ a Saulius ARMALIS. Determination of chromium in cement by catalytic adsorptive stripping voltammetry. *Chemija* [online]. 2011, roč. 2011, č. 22, s. 7.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AdSV	Adsorbční stripping (rozpouštěcí) voltammetrie
HMDE	hanging mercury drop electrode (visící rtu'rová kapková elektroda)
DPTA	kyselina diethylentriamin-N, N, N´, N´´, N´´ pentaoctová
EDTA	Kyselina ethylendiaminotetraoctová
MES	kyselina 2-(N-morfolin)ethansulfonová
DPAdSV	diferenční pulsní adsorbční stripping (rozpouštěcí) voltametrie
AOP	pokročilé oxidační procesy
t_{ak}	doba akumulace
i_p	výška píku v závislosti na potenciálu
$i_p(max)$	maximální výška píku v daném čase na akumulační i_p-t_{ak} křivce
AdCSDPV	adsrobční katodická stripping (rozpuštěcí) diferenčně pulsní voltametrie

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Chování Cr^{III} a Cr^{VI} v roztoku a v rozhraní elektrody [2] 16

Obr. 2 Vliv pH na výšku píku při stanovení Cr^{VI} 18

Obr. 3 Závislost výšky píku i_p na době akumulace t_{ak} pro šestimocný chrom o koncentraci 1 až 1000 $ng \cdot l^{-1}$ [15] 20

Obr. 4 Vliv teploty na růst píku pro koncentraci Cr^{VI} = 5 $nmol \cdot dm^{-3}$ [10] 21

Obr. 5 Vliv míchání na výšku píku [14] 22

Obr. 6 Mechanismy probíhající při stanovení chromu na bismutové elektrodě 27

Obr. 7 i-E křivky v elektrolytu s MES ZE 3 a HAc ZE 1 pro koncentraci Cr^{VI} = 800 $ng \cdot l^{-1}$, t_{ak} = 60 s, akumulace s mícháním 37

Obr. 8 i_p-t_{ak} křivky s akumulací s mícháním a s akumulací bez míchání v elektrolytu s HAc pufrem ZE 1 pro koncentraci (Cr^{VI})= 80 $ng \cdot l^{-1}$ 38

Obr. 9 i_p-t_{ak} křivky různých typů ZE a vod s akumulací s mícháním v elektrolytu s HAc pufrem ZE 2 pro koncentraci Cr^{VI} = 80 $ng \cdot l^{-1}$ 41

Obr. 10 i_p-t_{ak} křivky různých typů ZE (s acetátovým pufrem) a vod s akumulací bez mícháním pro c(Cr^{VI})= 80 $ng \cdot l^{-}$ 42

Obr. 11 i-E křivky stanovení Cr^{VI} s použitím elektrolytu o různém stáří, s acetátovým pufrem ZE 2 při t_{ak} = 200 s, c = 80 $ng \cdot l^{-1}$ 43

Obr. 12 Vliv stárnutí elektrolytu pro koncentraci Cr^{VI} = 80 $ng \cdot l^{-1}$ s použitím acetátového pufru ZE 2. 44

Obr. 13 Reprodukovatelnost naměřených dat, akumulace s mícháním s acetátovým pufrem ZE 1 při koncentraci Cr^{VI} = 80 $ng \cdot l^{-1}$ (○ vyloučené hodnoty) 47

Obr. 14 Akumulační i_p-t_{ak} s použitím elektrolytu s pufrem MES a HAc, akumulace s mícháním a akumulace bez míchání s koncentrací Cr^{VI} = 80 $ng \cdot l^{-1}$ 48

Obr. 15 Akumulační i_p-t_{ak} s pufrem MES při použití destilované a redestilované vody pro koncentraci Cr^{VI} = 80 $ng \cdot l^{-1}$ 49

Obr. 16 Akumulační křivky i_p-t_{ak} s HAc pufrem ZE 2 při c = 200 $ng \cdot l^{-1}$ s akumulací s mícháním bez odporu při U = 4,33 V, s akumulací bez míchání a s akumulací s mícháním s vloženým odporem při U = 3,16 V 50

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Parametry metody a nastavení programu 35

Tab. 2 Koncentrace Cr^{VI} standardů a koncentrace Cr^{VI} ve vzorcích 36

Tab. 3 Použité typy vod 40

Tab. 4 Reprodukovatelnost naměřených dat, akumulace s mícháním 45