

Možnost voltametrického stanovení chromu s amalgámovou elektrodou

Bc. Jiří Orsava

Diplomová práce
2010



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí
akademický rok: 2009/2010

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Jiří ORSAVA**
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**

Téma práce: **Možnost voltametrického stanovení chromu
s amalgamovou elektrodou**

Zásady pro vypracování:

- 1) Proveďte literární rešerši voltametrického stanovení šestimocného chromu s kyselinou diethylentriamin – N,N,N',N'' – pentaocetovou. Zaměřte se především na možnost použití nertut'ových elektrod.
- 2) Výsledky literární rešerše kriticky zhodnot'ete.
- 3) Pokuste se použít amalgamovou elektrodu a najděte optimální podmínky pro stanovení.
- 4) Dosažené výsledky kriticky zhodnot'ete.

Rozsah 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 živ. prostředí

Datum zadání diplomové práce:

15. února 2010

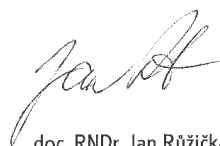
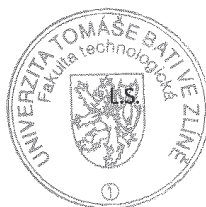
Termín odevzdání diplomové práce:

14. května 2010

Ve Zlíně dne 15. února 2010



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.
děkan



doc. RNDr. Jan Růžička, Ph.D.
ředitel ústavu

Příjmení a jméno:Orsava Jiří.....

Obor:IOŽP.....

PROHLÁŠENÍ

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 Zlíně14.5.2010.....

.....

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 nevydělečně 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 vzdělávacímu 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 jim 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 přihlídí k výši výdělku dosaženého školou nebo školským či vzdělávacím zařízením z užití školního díla podle odstavce 1.

ABSTRAKT

Tato práce se zabývá stanovením Cr(VI) metodou adsorpční katodickou stripping (rozpouštěcí) diferenční pulsní voltametrií za přítomnosti DTPA a dusičnanů a to náhradou rtuťové elektrody elektrodou amalgámovou s rtuťovým meniskem (m-AgSAE). Čištění elektrody se provádělo jak před samostatným měřením, tak i během měření. K aktivaci před měřením se použilo 0,2 M KCl při - 2,5 V po dobu 5min. Byla prodlužována i doby aktivace, která byla prováděna i v 0,234 M HClO₄ při - 2,5 V. Čištění bylo realizováno jak v měřené roztoku, tak v jiných roztocích, jako například v roztoku KCl, a to v rozsahu + 100 mV až - 200 mV pro pozitivnější potenciál a - 1500 mV pro negativnější potenciál. Byla sledována i závislost na počtu cyklů při měření. Potenciál akumulace byl stejný jako na rtuťové elektrodě (- 1050 mV), výšky píků byly podstatně nižší a stěží reprodukovatelné.

Klíčová slova: voltametrie, Cr(VI), AdCSDPV, DTPA, amalgámová elektroda, m - AgSAE

ABSTRACT

This work deals with the determination of Cr(VI) adsorption using cathodic stripping differential pulse voltammetry in the presence of DTPA and nitrates and replacement electrodes mercury amalgam electrode with mercury meniscus (m - AgSAE). Cleaning the electrodes was done as a separate measurement before and during measurements. To activate the measurement was applied 0,2 M KCl at -2,5 V for 5 min. was extended and the activation period, which was also carried 0,234 M HClO₄ at -2,5 V. The cleaning was carried out as measured in solution and in other solutions, such as KCl solution, in the range of + 100 mV to - 200 mV to more positive potential and - 1 500 mV to more negative potential. Was monitored and depending on the number of cycles during the measurement. Potential accumulation was the same as the mercury electrode (-1 050 mV), peak heights were significantly lower and hardly reproducible.

Keywords: voltammetry, Cr(VI), AdCSDPV, DTPA, amalgam electrode, m - AgSAE

Poděkování:

Tímto bych chtěl poděkovat vedoucímu své diplomové práce panu Ing. Josefu Houserovi, Ph.D. za odbornou pomoc, skvělou spolupráci a cenné připomínky. Také bych chtěl poděkovat firmě Linde Gas a.s. za sponzorování tlakových lahví s plynem (Ar) na diplomovou práci.

Ten kdo nemiluje knihu, nemiluje moudrost. Ten kdo nemiluje moudrost, stává se hlupákem.

Jan Amos Komenský

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 CHROM	12
2 STANOVENÍ CHROMU	15
2.1 TNV 75 7389.....	16
3 VOLTAMETRIE A POLAROGRAFIE	19
3.1 VOLTAMETRICKÉ ELEKTRODY.....	19
3.2 RŮZNÁ ČINIDLA PŘI STANOVENÍ.....	22
3.3 DTPA	25
3.3.1 Vlivy ovlivňující stanovení chromu.....	28
3.3.2 Vlivy negativně ovlivňující stanovení chromu	30
4 SHRUTÍ A CÍL PRÁCE	32
II PRAKTICKÁ ČÁST	33
5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	34
5.1 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ.....	34
5.2 CHEMIKÁLIE A ČINIDLA.....	34
5.3 ROZTOKY	35
5.4 PARAMETRY METODY.....	36
5.5 VÝSLEDKY A DISKUSE	38
ZÁVĚR	57
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	58
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	63
SEZNAM OBRÁZKŮ	65
SEZNAM TABULEK	67

ÚVOD

S příchodem člověka se začal celý svět rychle měnit. Člověk tvor zvidavý začal tento svět kolem sebe poznávat, přetvářet a ovlivňovat.

Při vytváření věcí pro vlastní potřebu docházelo často ke znečišťování životního prostředí. To nakonec vedlo k nutnosti omezit nebo úplně zamezit nebezpečným látkám kontaminovat své okolí.

K ochraně životního prostředí je třeba jeho monitorování, sledování výskytu škodlivých látek a kontroly technologických procesů. Sledování škodlivých látek vyžaduje jejich stanovování. S narůstajícími nároky na ochranu životního prostředí jsou vyžadovány stále citlivější a citlivější metody stanovení ve stále složitějších systémech.

Mezi tyto znečišťující látky patří chrom. Chrom patří do skupiny těžkých kovů a při jeho stanovení je důležité rozlišovat jeho mocenství. Zatímco Cr(III) je v malém množství biogenní prvek a až ve větších koncentracích toxický, tak Cr(VI) je toxický v jakémkoliv množství. Toxicita Cr(VI) je asi 1000x vyšší pro živé buňky oproti Cr(III).

Jednou z metod stanovení je i voltametrie. Voltametrie má tu výhodu, že je nejenom dostatečně citlivá, ale především dokáže rozlišit jednotlivé mocenství chromu.

Tato diplomová práce navazuje na předcházející výzkum a stanovení chromu adsorpční katodickou stripping (rozpuštěcí) diferenčně pulzní voltametrií (AdCSDPV). Práce se zaměřuje na stanovení chromu pomocí amalgámové elektrody s rtuťovým meniskem. Snahou je najít vhodný čistící program pro elektrodu a optimální parametry stanovení.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 CHROM

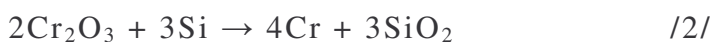
Chrom se podařilo objevit v roce 1798. A to tak, že v roce 1797 L. N. Vauquelin získal ze sibiřského minerálu krokoit (PbCrO_4) oxid neznámého prvku. O rok později vystavil tento oxid redukcí pomocí dřevěného uhlí. Název chrom pochází z řeckého slova chroma = barva a to podle jeho barevných sloučenin.

Chrom se na Zemi vyskytuje v malém množství. V zemské kůře je ho 112ppm. Jedinou významnou rudou chromu je chromit ($\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ zkráceně FeCr_2O_4). Největší naleziště se nachází v Jižní Africe (96% veškerého chromitu), dále pak Filipíny a Ruská federace. Menším zdrojem chroje je dále krokoit (PbCrO_4) a chromový okr (Cr_2O_3). Dále se chrom vyskytuje ve stopovém množství ve smaragdech a rubínech, kterým tak propůjčuje charakteristické zabarvení.

Chrom se získává dvěma způsoby:

a) Jako ferrochrom redukcí chromitu v elektrické peci. Jestliže se k redukcí místo koksu použije ferrosilicium, získá se ferrochrom s nízkým obsahem uhlíku.

b) Jako kovový chrom redukcí Cr_2O_3 . Potřebný oxid chromitý se k tomuto účelu získává vzdušnou oxidací taveniny chromitu s alkalickým hydroxidem. Chrom přitom přechází na Na_2CrO_4 , ten se z vychladlé taveniny vylouží vodou a vyloučí se z roztoku jeho zahuštěním. Na_2CrO_4 se pak převádí redukcí uhlíkem. Z oxidu se chrom vyrábí redukcí; buď hliníkem (aluminotermicky) nebo křemíkem podle rovnic 1 a 2:



Elementární chrom je tvrdý, kujný, stříbrolesklý, na vzduchu velmi stálý kov. Ve sloučeninách se vyskytuje v oxidačním stupních II-VI. Cr^{II} je silné redukovaadlo ($\text{Cr}^{3+} / \text{Cr}^{2+}$, $E^\circ = -0,41\text{V}$). Sloučeniny Cr^{II} jsou modré.

Nejstálejší oxidační číslo je III. Jedná se o biogenní prvek. Jeho sloučeniny mají různé odstíny a to modré, fialové, zelené. Oxidační stavy chromu V a IV reprezentují většinou látky nestálé povahy. Sloučeniny chromu VI vykazují silné oxidační účinky. Cr^{6+} je také toxický. Také tyto sloučeniny jsou barevné, od žluté až po oranžovou.

Chrom se v životním prostředí nejčastěji ve dvou oxidovaných formách a to jako Cr^{III} a Cr^{VI} . Jejich jednotlivý poměr forem závisí hlavně na pH prostředí.

Ve formě Cr^{3+} kationtu je biogením prvkem, který hraje významnou roli v metabolismu cukrů („antidiabetický faktor“) a tuků; nedostatek vyvolává šeroslepost. Sloučeniny Cr^{3+} jsou prakticky netoxické, některé mají místní leptavé účinky (vyrážky, vředy).

Sloučeniny Cr^{VI} jsou zodpovědné za vysokou toxicitu (oxidační účinky), přičemž rozpustné a zvláště omezeně rozpustné sloučeniny jsou mutagenní a karcinogenní (NPK pro CrO_3 je $0,05\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$). Mezi zdravotně nejzávadnější účinky chromu patří karcinogenita. Byly popsány karcinomy nosní sliznice i rakovina plic. Inhalace prachů Cr^{VI} sloučenin vyvolává astmatické potíže; po požití působí na počátku leptavě na gastrointestinální trakt. Dochází současně k poškození plic a jater. Dlouhodobé profesionální působení se projevuje leptavým účinkem na kůži a sliznici, tvorou vředů a nádorů.

Významným antidotem je kyselina askorbová, která převádí redukci Cr^{VI} na prakticky netoxické sloučeniny Cr^{II} a Cr^{III} [4].

Využití chromu a jeho sloučenin je velmi mnoho. Proto i možné znečištění životního prostředí je možné z mnoha zdrojů. K velkým zdrojům znečištění patří hlavně hutní provozy, galvanizovny a koželužny. Mezi další znečišťovatele patří výroba cementu, antikoroční přísady v chladicích systémech, v okolí složišť odpadů a hald. Chromany a dichromany se používají jako oxidační činidla při výrobě: antrachinonu, kyseliny benzoové,

chinonu, kafru, zápalné hmoty, třaskavin, čištění olejů a vosků, výroba mořidel a další. Chrom se také využívá jako barevný pigment do barev (oxid chromitý atd).

2 STANOVENÍ CHROMU

Protože je Cr^{IV} uznán karcinogenem, je zapotřebí jeho výskyt v životním prostředí sledovat.

Metody popsané jen pro stanovení chromu

- Spektrofotometrická metoda s 1,5-difenyلكarbazidem (rozmezí koncentrací $0,05\text{mg.l}^{-1}$ do 3mg.l^{-1})
- Metody atomové absorpční spektrometrie
 - Stanovení chromu plamenovou atomovou absorpční spektrometrií (rozmezí koncentrací $0,5\text{mg.l}^{-1}$ do 20mg.l^{-1})
 - Stanovení chromu atomovou absorpční spektrometrií s elektrotermickou atomizací (rozmezí koncentrací $5\mu\text{g.l}^{-1}$ do $100\mu\text{g.l}^{-1}$)
- Průtoková injekční analýza (FIA) (rozmezí koncentrací $20\mu\text{g.l}^{-1}$ do $2000\mu\text{g.l}^{-1}$)
- Kontinuální průtoková analýza (CFA) (rozmezí koncentrací $2\mu\text{g.l}^{-1}$ do $200\mu\text{g.l}^{-1}$)

Pro stanovení chromu byly také popsány metody, které jsou použitelné pro stanovení chromu vedle ostatních kovů volbou provozních podmínek.

- Stanovení stopových prvků atomovou absorpční spektrometrií s grafitovou kyvetou
- Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem
- Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plasmatem
- Rozpouštěcí (stripping) voltametrie

Všechny výše uvedené metody jsou normované dle norem pro každou metodu [5].

2.1 TNV 75 7389

Jakost vod - Stanovení rozpuštěné mědi, olova, kadmia, selenu, thalia, kobaltu, niklu, chromu a rtuti rozpouštěcí (stripping) voltametrií (TNV 75 7389) uvádějí postup pro stanovení i chromu, kdy je možno stanovit nízké koncentrace až do 20ng.l^{-1} .

Pro stanovení chromu se používá diferenčně pulzní katodická rozpouštěcí voltametrie (DPCSV). Toto měření sestává ze dvou kroků. V prvním kroku při dané hodnotě potenciálu (potenciálu vylučování, E_{dep}) dochází ke tvorbě nerozpustné sloučeniny analyzovaného prvku na povrchu rtuťové elektrody nebo k adsorpci sloučeniny analyzovaného prvku na povrchu rtuťové elektrody. Ve druhém kroku se rtuťová elektroda katodicky polarizuje technikou diferenčně pulzní voltametrie a během této polarizace dochází k elektrochemické redukci prvku přítomného ve vhodné sloučenině na povrchu elektrody. Zaznamená se křivka závislosti katodického proudu protékajícího rtuťovou elektrodou na vkládaném potenciálu, který se mění směrem k negativním hodnotám. Při definované hodnotě vkládaného potenciálu dochází k elektrochemické redukci prvku. Tato redukce se projevuje výrazným zvýšením měřeného proudu ve formě píku. Příslušné hodnoty proudů (výšek píků) jsou opět úměrné hmotnostní koncentraci stanovovaných prvků.

Aby se měření mohla provádět za optimálních podmínek, je nutné znát pro stanovení chromu správné hodnoty volitelných parametrů měření. Tyto parametry jsou:

- potenciál vylučování E_{dep} : hodnota potenciálu, při které dochází ke tvorbě nerozpustné sloučeniny analyzovaného kovu na povrchu pracovní elektrody nebo k adsorpci sloučeniny analyzovaného kovu na povrchu této elektrody

- počáteční potenciál E_{in} , a konečný potenciál, E_{fin} : hodnoty potenciálů, mezi kterými se zaznamenává křivka závislosti proudu na vkládaném potenciálu
- doba vylučování t_{dep} : doba, po kterou je potenciál pracovní (rtuťové nebo zlaté diskové elektrody) udržován na hodnotě potenciálu vylučování a měřený roztok je míchán
- klidová doba t_{rest} : interval mezi vypnutím míchání roztoku a počátkem záznamu křivky závislosti proudu na vkládaném potenciálu (při použití rtuťové elektrody je vhodná doba 15s)

K rozboru se používají výhradně chemikálie zaručené analytické jakosti a deionizovaná voda nebo voda ekvivalentní jakosti. Obsah stanovených prvků v použité vodě a činidlech musí být zanedbatelně nízký ve srovnání se stanovovanými koncentracemi, nejméně o řád nižší než jsou stanovované koncentrace. Pokud není uvedeno jinak, musí být všechny sole sušeny 1h při teplotě 105°C.

Stanovení chromu popsanou metodou se provede jako stanovení celkového chromu, tzn. součet Cr^{III} a Cr^{VI} . Vzhledem k vysoké těkavosti chloridu chromyly (CrO_2Cl_2) je nutné provádět mineralizaci v uzavřeném systému, vhodná je mineralizace UV zářením. Pokud se použije klasický způsob mineralizace vzorku, je nutné provést mineralizaci v uzavřeném prostoru a před ní redukovat Cr^{VI} přidáním několika mg tuhého siřičitanu sodného. Vzhledem k nízkému obsahu chromu v přírodních vodách je vhodné použít pro měření a mineralizaci nádobku z křemene. Objem 10 ml mineralizovaného vzorku se odpipetuje do elektrolytické nádobky, přidá se 1,0 ml základního elektrolytu pro stanovení chromu a pH vzniklého roztoku se upraví na hodnotu $6,1 \pm 0,1$. Po probublání roztoku dusíkem po dobu 10 min se provede stanovení DPCSV s HMDE s parametry

$E_{dep} = - 1,00V$; $E_{in} = - 1,00V$; $E_{fin} = - 1,40V$; $t_{res} = 20$ s. Při nízkých koncentracích chromu od setin $\mu g/l$ do jednoho $\mu g/l$ se volí doba vylučování

10 s, při vyšších koncentracích se volí nulová doba vylučování. Při vyšší koncentraci chromu je nutné pracovat s menším objemem mineralizovaného vzorku, např. s 2 ml nebo 5 ml.

Touto metodou (roupouštěcí voltametrie) se zabýval Golimowski a kol. [6] a tuto práci publikovali v roce 1985. V této svoji práci stanovoval celkové množství chromu. Avšak Houser [7] ve své práci upozorňuje, že Cr^{III} ruší stanovení Cr^{IV} z důvodu odlišného chování. Tuto myšlenu potvrdil téhož roku také Korolczuk ve své práci [8].

3 VOLTAMETRIE A POLAROGRAFIE

Voltametrie a polarografie patří mezi elektrochemické metody. Měření se provádí tak, že vkládáme měnící se napětí mezi dvojici elektrod ponořené v roztoku elektrolytu a sledujeme procházející proud. Změna napětí nebo proudu je vyvolána elektrochemickými a chemickými reakcemi, které v článku probíhají vyvolá příslušnou odezvu. Jedna z těchto veličin je volena (je konstantní) a druhá veličina je měřena. Při polarografii se používá rtuťových elektrod. U voltametrie se používá všech ostatních tuhých elektrod.

Polarografickou metodu objevil Heyrovský a to v roce 1922. V roce 1959 za ní dostává Nobelovu cenu. Tato metoda se stala široce rozšířenou v běžných analytických laboratořích. Avšak na scéně se začali objevovat nové metody, které byly citlivější a proto polarografii začaly vytlačovat. V 70. a 80 letech se objevuje moderní pulsní technika, která přispěla k zvýšené citlivosti polarografických metod. Což této metodě pomohlo, ale ne na dlouho. Výhody polarografických a voltametrických metod jsou třeba nízké pořizovací náklady, široké spektrum elektrochemicky aktivních látek, vysoká rychlost a snadná automatizovatelnost a v řadě případů i dostačující selektivita. Další výhodou je skutečnost, že u těchto metod je molekula analytu přímo zdrojem měřeného signálu způsobeného proudem vznikající při výměně elektronů mezi použitou pracovní elektrodou a molekulou stanovované látky. Další impulzem pro rozvoj je samotná legislativa. Kdy při důkazu přítomnosti určité látky v analyzovaném roztoku je potřeba použít několika nezávislých analytických metod. [9,10]

3.1 Voltametrické elektrody

„Nedílnou součástí výzkumu a vývoje elektrochemické instrumentace je řešení nových typů elektrod, jejich výzkum a využití. V polarografii, voltametrické a příbuzných oborech zaujala mimořádné postavení rtuťová

kapková elektroda (RKE), zejména díky kvalitě povrchu a jeho obnovitelnosti. Hledáním elektrod, které by se vlastnostem RKE přiblížily, je tudíž důležitou součástí zmíněného výzkumu zejména v souvislosti s aplikací vyžadujícími práci bez rtuti, využití netoxických elektrodoých materiálů, jednoduchou obsluhu, robustnost, miniaturizaci systému, jeho snadnou přenosnost apod., při dostatečné citlivosti, selektivitě a dalších a dalších analytických parametrech.“ [11]

Amalgámové elektrody

Tuhé či pastové amalgámové elektrody jsou oproti klasické rtuťové elektrodě netoxické. Dostupné potenciálové okno je srovnatelné s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE). Podle stavu povrchu lze amalgámové elektrody rozdělit na následující typy:

- leštěná – pevná amalgámová elektroda neobsahující kapalnou rtuť
- filmová – leštěná MeSAE pokrytá rtuťovým filmem
- menisková – leštěná MeSAE pokrytá rtuťovým meniskem
- pastová typ I – pracovní elektroda (WE) na bázi jemného prášku pevného amalgámu a pastovací kapaliny
- pastová typ II – pracovní elektroda (WE) na bázi pastového amalgámu
- kompozitní – pracovní elektroda (WE) na bázi jemného prášku pevného amalgámu a pevného polymeru

Dále je můžeme rozdělit podle jejich základních vlastností na dvě hlavní skupiny:

- amalgám tvoří kov (nebo aspoň jeden kov v případě vícesložkových amalgámů), který je elektrochemicky aktivnější než rtuť (např. Cu, Bi, Cd).
- amalgám tvoří kov (či kovy v případě vícesložkových amalgámů), který je elektrochemicky méně aktivní než rtuť (např. Ag, Au, Ir)

Výzkumem amalgámových elektrod a jejich srovnání se zabývá ve své práci Yosypchuk a Barek [12].

V práci „Referenční elektrody založené na pevných amalgámech“ [13] se Yosypchuk a Navrátil zabývají referenční nasycenou kalomelovou elektrodou založenou na netoxické stříbrné pevné amalgámové elektrodě (SCE-AgSA) jako náhrada za kapalně rtuťové elektrody. Potenciál SCE-AgSA je stejný jako u SCE v mezích 1 mV (rozdíl $\Delta E_{\text{SCE-AgSA}} = +1,08 \pm 0,24$ mV (vs. SCE)). Vzhledem k prakticky totožným elektrodoým potenciálům obou typů elektrod jsou uvedené výsledky získané pomocí SCE-AgSA zcela srovnatelné s těmi, které byly měřené na SCE [14-16].

Kromě amalgámových elektrod, které se snaží nahradit rtuťové máme i další možné náhrady. Mezi tyto možné náhrady rtuťových elektrod patří:

Bismutové filmové elektrody

Bismut se hodí pro studium katodických dějů. Filmové elektrody jsou vytvořeny in situ nebo ex situ na vhodném substrátu (skelný uhlík, uhlíková vlákna, uhlíková pasta, zlato, platina a další). Těžiště jejich aplikací spočívá v anodické rozpouštěcí analýze anorganických látek. S organickými látkami ve stopovém množství naráží na problémy. Tyto problémy s největší pravděpodobností souvisí s ne zcela definovaným povrchem bismutového filmu [10,17-19].

Diamantové filmové elektrody

Diamantové filmové elektrody umožňují vzhledem k mimořádně širokému potenciálovému oknu studium katodických a anodických dějů, mají nízký šum a zbytkový proud. K těmto výhodám ještě patří mechanická a chemická stabilita a odolnost vůči pasivaci. V případě problému s pasivací

lze tento problém odstranit elektrochemickou předúpravou, očištěním ultrazvukem, nebo omytí elektrod vhodným rozpouštědlem. Nevýhoda je, když tyto metody s pasivací nepomohou. Vzhledem ke krystalické struktuře nelze použít mechanické přešetění. Výhodou těchto elektrod je taky nízká cena a komerční dostupnost. [10,20,21].

Uhlíkové materiály

Uhlíkové materiály mají nebo můžou mít zajímavé vlastnosti z hlediska jejich využití. Vlastnosti závisí na původu a historii jejich povrchu. Mezi současné materiály patří třeba spektrografický uhlík, skelný uhlík, pyrolytická uhlík a podobně. Stále se vyvíjejí nové jako třeba retikulární uhlík, uhlíkové nanotrubičky, grafen, uhlíková nanovlákná a podobně. K elektroanalytickým účelům se spíše využívají ve výzkumných laboratořích než v praktických laboratořích. [10]

3.2 Různá činidla při stanovení

Stanovení chromu za přítomnosti pyrokatechol violeti (PVC)

Pro stanovení chromu pomocí adsorpční stripping voltametrie použil Vukonovic a kol. pyrokatecholovou violet' [22]. Metoda je založená na zakoncentrování jako chrom (VI)-pyrokatechol violet komplex na HMDE s octanovým pufrům. Vrchol píku se pak nachází v $-0,73\text{V}$. Stanovení se provádí jako celkové stanovení chromu. Chrom (III) se převádí na chrom (VI) UV zářením v roztoku nasyceným kyslíkem. Detekční limit je 3 nmol.l^{-1} .

Domínguez a Arcos ve své práci [23] také použili pyrokatechol violet jako komplexotvorné činidlo pro stanovení chromu. Svůj pokus úspěšně provedli na vzorku odpadní vody z koželužny.

Stanovení chromu za přítomnosti hydroxyethylethyldiamin-trioctové kyseliny (HEDTA)

Stanovení chromu za pomoci diferenční pulsní katalytické-adsorpční rozpouštěcí voltametrie (DPAdSV), s použitím N-(2-hydroxyethyl)ethyldiamin-N, N', N'-triacetovou kyselinou (HEDTA) jako komplexotvorné činidlo použila Domíniguez a kol. [24]. Detekční limit pro tuto metodu je $1,84 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$. Postup byl úspěšně použit pro stanovení chromu v různých typech vod. Domíniguez a kol. uvádí ve své práci, že toto stanovení s HEDTA jako komplexotvorné činidlo poskytuje lepší detekční limity, než jsou získané komplexy s nejčastěji používanými elektrochemickými stanoveními chromu jako TTHA nebo DTPA. Signáli jsou stabilní jak pro Cr(III) tak i pro Cr(VI). To umožňuje určit Cr(III) nebo Cr(VI) ve vzorku samostatně aniž by to vyžadovalo předchozí oxidační kroky.

Stanovení chromu za přítomnosti cyklohexdiamintetraoctové kys. (CDTA)

Stanovení stopového množství Cr(VI) v přítomnosti velkého nadbytku Cr(III) pomocí cyklohexdiamintetraoctové kyseliny (CDTA) je popsáno v práci [25]. Detekční limit pro akumulaci dobu 60s je $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Validace této metody byla provedena porovnáním výsledků analýz pro vodu a vzorky půdy s výsledky získané referenčními metodami a využití testu říční vody.

Stanovení chromu za přítomnosti nitrilotriaoctové kyseliny (NTA)

Selektivní a citlivé metoda pro stanovení stopového množství Cr(VI) v přítomnosti velkého nadbytku Cr(III) diferenční pulsní katalytická adsorpční rozpouštěcí voltametrie v toku systému je uváděna v literatuře [26]. K mineralizaci Cr(III) je zde použita kyselina nitrilotriaoctová (NTA; chelaton 1). Detekční limit pro akumulaci dobu 60s byl $4 \cdot 10^{-11} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$. Rychlost komplexotvorné reakce byla stanovena na 10min a ideální teplota 50°C . Metoda umožňuje širokou škálu lineárních kalibrací. V průběhu měření není třeba vzorky okyselovat na nízké pH. Což je výhodou této metody.

Vliv cizích iontů (př. Ni^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} , Ca^{+2} a další) je zanedbatelný. Akorát při 1000 násboku způsobuje Fe^{3+} pokles píku Cr(VI) a to až o 70% své původní hodnoty. Metody byla ověřena na referenční vzorku Cr(VI) a reálném vzorku vody. Metodu lze použít teda pro přírodní vody a také u půdních vzorků.

Stanovení chromu za přítomnosti bipyridinu

V práci [27] se Korolczuk a Grabarczyk zabývají postupem, které je v toku systému založeno na kombinaci selektivní akumulace produktu Cr(VI) redukující se ve formě Cr(OH)_3 na HMDE a voltametrické metody stanovení celkového chromu v přítomnosti bipyridinu. Během měření bylo udržováno $\text{pH} = 4,5$ pomocí acetátového pufru. Potenciál je $-0,25\text{V}$. Vliv cizích iontů na průběh měření nemá vliv. Mez detekce pro nízké koncentrace Cr(VI) byl asi $1 \cdot 10^{-9}$ a $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$ s akumulací 120 a 600s.

Stanovení chromu za přítomnosti amonium-pyrolidindithiokarbamátu (APDC)

Stanovení chromu metodou adsorpční stripping deferenční pulsní voltametrie (DPAdSV) pomocí amonium-pyrolidindithiokarbamátu (APDC) se zabývá studie [28]. Tato metoda umožňuje selektivní stanovení Cr(VI) v přítomnosti Cr(III) při pH rovno nebo nižší než 3. Detekční limit této metody je $1,09 \cdot 10^{-9} \text{ M}$. Tato metoda byla úspěšně vyzkoušena na reálných vzorcích. Tato metoda umožňuje stanovení chromu i u vod s vysokým obsahem organických látek jaké jsou například odpadní vody z koželužny. Oproti třeba použití DPTA, které v těchto podmínkách není schopna měření.

Stanovení chromu za přítomnosti pyrokatechol violeti (PVC) aN-(2-hydroxyethyl)ethylendiamin-N, N', N'-triacetovou kyselinou (HEDTA)

Kombinací těchto dvou komplexotvorných látek se zabývá literatura [29]. Vícerozměrná kalibrace umožňuje stanovení Cr(III) a Cr(VI) zároveň v jednom vzorku. Není zapotřebí předchozí oxidace látek. Vliv cizích iontů na měření nemá vliv. Pokusy byli provedeny na reálných vzorcích. Nevadí ani vysoký obsah organických látek.

Stanovení chromu za přítomnosti kyseliny ethylendiaminjantarové (EDDS)

Grabarczyk ve své práci [30] extrahuje chrom z pevných materiálů a stanovuje pak jeho koncentraci pomocí EDDS. Stanovení probíhá ve dvou krocích. K malému pevnému vzorku se přidá $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{NH}_4\text{OH}$ + $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ EDDS (pH=9,5) a potom se nechá míchat 15min za teploty 40°C . Chrom se převádí do roztoku a Cr(III) se maskuje s EDDS. Poté se roztok okyselí na pH 6,1 s DTPA a vzorek se může měřit. Metoda je přesná a citlivá. Lze ji použít i pro poměr Cr(III)/Cr(VI) 1000-20000.

3.3 DTPA

Stanovení diferenčně pulsní adsorpční katodickou rozpouštěcí voltametrií (DPAdCSV) za přítomnosti dušičnanových iontů (zvyšuje citlivost metody) [6,31,32] a kyseliny diethylentriaminpentaoctové (DTPA) je nejčastěji používaným způsobem ke zjišťování chromu ve vzorku. Bylo zjištěno, že trojmocný chrom se při tomto stanovení chová odlišně nežli chrom šestimocný, čehož lze využít při stanovení šestimocného chromu[33].

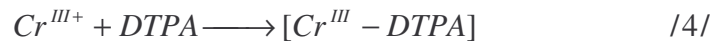
Stanovení probíhá při akumulaci chromitého komplexu na rtuťovou elektrodu (HMDE) při negativním potenciálu - 1 000mV v pufovaném prostředí (pH = 6,1-6,2). Pufr se používá acetátový pufr[34,35] nebo morfolinethansulfonová kyselina (MES) [8] nebo piperazinethansulfonová kyselina (PIPES)[31].

V roztoku pufru a DTPA jsou ionty chrou redukovány ve dvou krocích. První (při půlvlnové potenciálu $E_{1/2} = -0,05$ V) je určený tříelektrodovou redukcí z Cr^{VI+} na Cr^{III+} . Druhý krok (jednoelektronová redukce $E_{1/2} = -1,22$ V) odpovídá redukcí komplexně vázaného Cr^{III+} na Cr^{II+} [6].

Chromitý kation se vyskytuje ve formě hexa-aqua chromitého komplexu $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, který v přítomnosti $pH = 6,1-6,2$ disociuje do 1. stupně /1/. Rychlostní konstanta komplexotvorných reakcí tohoto chromitého iontu je velice nízká ($k \sim 10^{-6}$ s) [36]. Tento nově vzniklý komplex dále reaguje s diethylentriaminpentaoctovou kyselínou (DTPA) za vzniku komplexu $[Cr^{III} - DTPA]$ /2/.

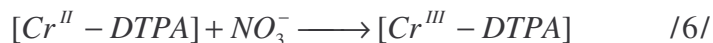


Cr^{VI+} přítomný ve vzorku nereaguje s DTPA. Nejprve dojde na elektrodě k jeho redukcí a to na Cr^{III+} /3/. A teprve potom reaguje s DTPA za vzniku komplexu $[Cr^{III+} - DTPA]$ /4/ na povrchu HMDE elektrody.

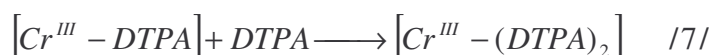


Vzniklý komplex $[Cr^{III+} - DTPA]$ je při vlastním měření redukován na $[Cr^{II+} - DTPA]$ /5/. Tento nově vzniklý komplex dále reaguje s NO_3^- a oxiduje se zpět na $[Cr^{III+} - DTPA]$ /6/. Tato skutečnost umožňuje zvýšení detekčního limitu.



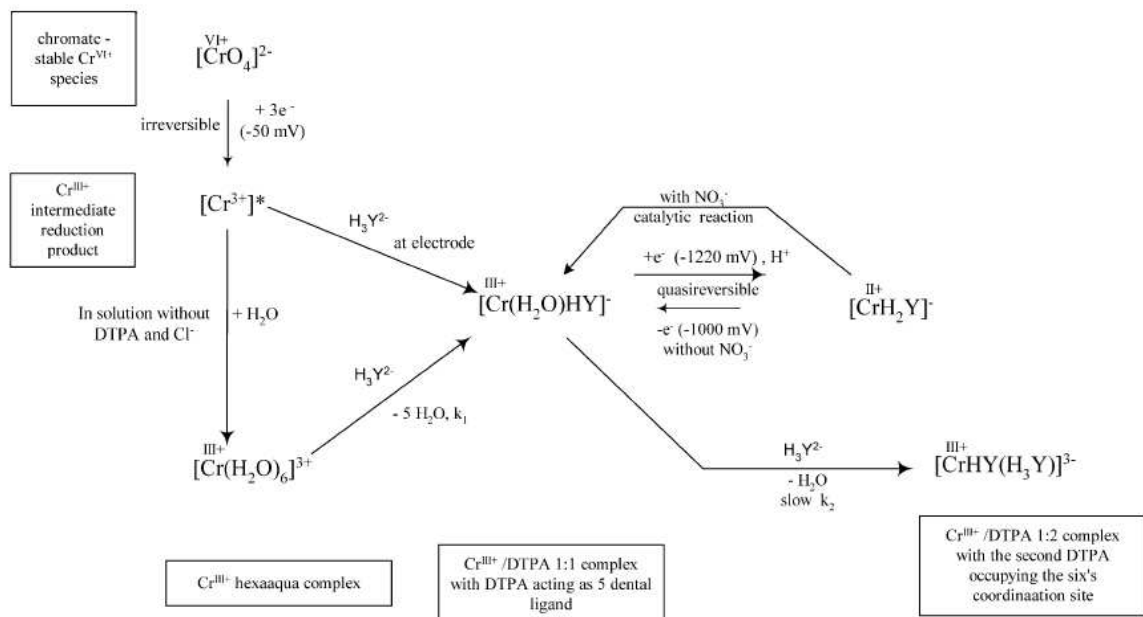


Když se přidá do vzorku DTPA obsahující hydratovaný Cr^{III+} vzniká komplex $[Cr^{III+} - DTPA]$. Ten je v poměru 1:1a je elektrochemicky aktivní. Tento komplex dále reaguje s dalším DTPA za vzniku inaktivního $[Cr^{III+} - (DTPA)_2]$ /7/, který je v poměru 1:2. V této formaci je všech šest koordinačních míst obsazených DTPA, z nichž je pět obsazených karboxylovou skupinou prvního ligandu a šestý druhého ligandu. Sanders [10] se toto pokoušel objasnit pomocí UV/VIS spektroskopii a potvrdili to Kolorczuk a Grabarczyk [8].



Množství komplex $[Cr^{III+} - DTPA]$ s reakčním časem klesá, neboť v roztoku klesá koncentrace aktivního komplexu, který přechází na inaktivní formu $[Cr^{III+} - (DTPA)_2]$. Tato přeměna vykazuje charakter kintiky 1.řádu [36] a lze ji dokázat spektrofotometrickým měřením ve viditelné oblasti [37].

Pokud teda dojde k redukci Cr^{VI} a k akumulaci vzniklého komplexu $[Cr^{III+} - DTPA]$ až poté, co původně obsazený komplex $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ je vázán do inaktivního komplexu $[Cr^{III+} - (DTPA)_2]$, lze stanovit pouze Cr^{VI} a to katodickou redukcí za katalytického působení dusičnanových iontů [38]. Komplex $[Cr^{III+} - DTPA]$ vzniklý z Cr^{VI} má asi 30 krát vyšší afinitu k povrchu rtuťové kapky, než komplex, který vznikl z Cr^{III} . Pro redoxní reakce Cr^{VI} a Cr^{III} s DTPA navrhl Sanders následující schéma (obr. 1.).



Obr. 1 : Schéma komplexotvorných a redoxních reakcí Cr^{III+} a Cr^{VI+} s DTPA při podmínkách CADSV stanovení [39]

3.3.1 Vlivy ovlivňující stanovení chromu

Doba měření

Doba měření má vliv na stanovení Cr^{III+} . Jak přechází aktivní forma komplexu $[Cr^{III+} - DTPA]$ na inaktivní formu $[Cr^{III+} - (DTPA)_2]$, tak dochází k nejen k prudkému snížení výšky píků, ale má to vliv i na charakter křivky. Nelineární závislost přechází během třiceti minut na závislost téměř lineární. Úbytek aktivní formy vede k nežádoucímu snížení citlivosti a tím přesnosti stanovení Cr^{III+} , jak uvádí Julinová [37]. Tuto hypotézu potvrdili ve svých pracích Korolczuk [31,40], Dominquez [29].

Teplota

Korolczuk [41] ve své práci uvádí, že již po třiceti minutách při teplotě $40^\circ C$ není komplex $[Cr^{III+} - DTPA]$ detekován a dochází ke zkrácení doby analýzy Cr^{VI+} . Zvýšená teplota oproti laboratorní teplotě nenarušuje

stabilitu $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ a v některých případech dokonce selektivitu měření zvyšuje. Zvýšení selektivity probíhá pouze v přebytku $\text{Cr}^{\text{III}+}$ nad $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ a to 50 až 100 násobku, kdy nedochází k detekci neaktivního komplexu $[\text{Cr}^{\text{III}+} - (\text{DTPA})_2]$.

V práci Hrdličky [42] se uvádí, že po krátkém zahřátí roztoku obsahující $\text{Cr}^{\text{III}+}$ nebyl aktivní komplex $[\text{Cr}^{\text{III}+} - \text{DTPA}]$ detekován. Vliv teploty potvrdila i práce [35], která sledovala průběh kalibrační závislosti v rozmezí 20 až 24,5°C, což odpovídá běžným laboratorním podmínkám.

Akumulační proud

Literatura [43] uvádí výhody vysokého akumulčního proudu (-20 V až -30 V) pro stanovení chromu stripping voltametrií. Při této metodě nelze signál $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ pozorovat na anodické křivce, ale zato signál $\text{Cr}^{\text{III}+}$ je zřetelný.

Doba akumulace

Při akumulaci chromu dochází s rostoucí dobou akumulace k nárůstu signálu a později k jeho snižování. Tato závislost (výška píku na době akumulace) má netypický charakter. Signál roste jen do určité hodnoty (závisí na koncentraci chromu) a pak výška signálu začne klesat. K transformaci aktivního komplexu na neaktivní dochází v roztoku a není tedy rozhodující velikost adsorpční konstanty, ale velikost rychlostních konstant sorpce a desorpce [34,44].

pH

pH na velký vliv na výšku voltametričeského píku. Maximálních hodnot velikosti těchto píků se dosahuje při $\text{pH} = 6,1 - 6,2$ [6,38]. Optimální hodnoty tohoto pH vychází z rovnovážných konstant DTPA, kdy pouze jedna protonová rovnováha je bránav úvahu /8/.



Při tomto pH se DTPA vyskytuje v roztoku ve formě H_3Y^{2-} a H_2Y^{3-} /9,10/, kdy CrY^{2-} je nejstabilnější komplex $[Cr^{III+} - DTPA]$ s konstantou stability $pK = 15,34$ [45].



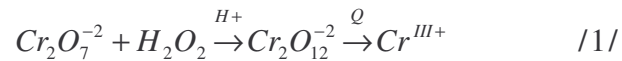
3.3.2 Vlivy negativně ovlivňující stanovení chromu

Kyslík

Rozpuštěný kyslík ve vzorku nám narušuje průběh měření (zobrazuje se pík). Proto je třeba ho odstranit. Odstranění rozpuštěného kyslíky se provádí mírným probubláním vzorku vody. A to buď dusíkem (převážně) nebo taky plynným argonem či héliem.

Organické látky

Rušivý vliv organických látek se odstraní mineralizací. Na mineralizaci vzorku můžeme použít koncentrovanou kyselinu dusičnou [5]. K odstranění se může taky použít UV záření. Po rozkladu je nutné roztok odpařit s peroxidem vodíku, nebo s kyselinou sírovou do sucha. Během mineralizace dochází ke ztrátám Cr^{VI} a to až 90%. Tímto problémem ztrát se zabýval Golimowsky [6]. Ztráty (za použití peroxidu vodíku v kyselém prostředí) vysvětluje tím, že dochází k redukci vzniklého CrO_2 , který přechází přes těkavý chromylchlorid CrO_2Cl_2 až na stabilní Cr_2O_3 . Podle Housera [38] však tímto způsobem ke ztrátám nedochází. Ztrátu Cr^{VI} vysvětluje tak, že vznikají peroxodichromady až pentaperoxodichromady, které jsou nestálé. A dále se vlivem tepla rozkládají za vzniku chromitého iontu dle rovnice /1/.



Kolorczuk [8] tuto ztrátu obešel tak, že použil on-line systém s použitím askorbátu sodného a to o koncentraci $7 \cdot 10^{-4} \text{ mol.l}^{-1}$. Grabarczyk [46] úspěšně odstranil organické látky tím, že využil adsorpčních vlastností polymerních pryskyřic. Tato metoda dobře funguje pouze v přítomnosti více jak 100 násobného přebytku $\text{Cr}^{\text{III}+}$.

Cizí ionty

Cizí ionty mají rušící vliv na měření. Podle literatury [47] se ukázalo, že nejméně $5 \cdot 10^3$ krát větší množství Zn^{2+} , Fe^3 má rušící vli. Stejně tak tisícinásobek Cu^{2+} , Pb^{+2} , Ni^{2+} , MoO_4^{2-} , Mn^{2+} , VO_3^- ; desetinásobek Co^{2+} nemá rušící vliv. Přídavek MgSO_4 nebo CaCl_2 do koncentrace $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$ nemá vliv na pík. Toto měření bylo provedeno pro koncentraci $\text{Cr(VI)} 1 \cdot 10^8 \text{ mol.l}^{-1}$ a akumulací čas 60s.

4 SHRNUTÍ A CÍL PRÁCE

Polarografie a voltametrie je metoda, která nám umožňuje stanovovat jednotlivé prvky a to tak, že je schopná rozlišit mezi různými oxidačními stavy. Toho se využívá při analýze Cr(III) a Cr(VI). Kdy z těchto dvou stavů je právě Cr(VI) toxické a omezeně rozpustné sloučeniny jsou karcinogenní a mutanogenní. Další výhodou této metody je nízká cena zařízení a taky snadná manipulace se vzorky. Protože reagují jednotlivé prvky je citlivost metody velmi vysoká.

Nevýhodou polarografie je to, že používá elektrodu z rtuti. Rtuť je toxická a způsobuje mnoho zdravotních potíží. Proto je snaha o nahrazení této elektrody za jinou.

Ve své práci se zaměřuji na stanovení Cr(VI) ve vodě. A to pomocí amalgámové metody s meniskem rtuti a bez něj. Snažím se najít vhodný čistící program pro elektrodu.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 Přístroje a zařízení

- 1 Eco – Tribo Polarograf se stříbrnou amalgamovou elektrodou a nasycenou argentchloridovou elektrodou RAE 113. Polaro – Sensors s. r. o., Praha, ČR.
- 2 Analytické váhy R180 D Sartorius AG
Göttingen SRN
- 3 Laboratorní pipeta 5 μ l
Brand, SRN
- 4 Mikropipeta 50 μ l
LABPIPETTE, Labsystem Oy, Helsinky, Finsko
- 5 Laboratorní pH/ION metr
inoLab 735 s kombinovanou pH elektrodou Dentic 81, pH 0-14
- 6 běžné laboratorní sklo a pomůcky

5.2 Chemikálie a činidla

Všechny chemikálie byly vysušené a uchovávané v exsikátoru nad silikaglem.

$C_{14}H_{23}O_{10}N_3$	kyselina diethylentriaminpentaoctová p.a. (DTPA, chelaton 5) $M_r = 393,34664$ Fluka Chemie AG, Buchs, Švýcarsko
$CH_3COONa \cdot 3H_2O$	trihydrát octanu sodného p.a. $M_r = 136,07987$ Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
$NaNO_3$	dusičnan sodný p.a. $M_r = 84,99467$ Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
$K_2Cr_2O_7$	dichroman draselný rekrystalizovaný $M_r = 294,1846$ Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR

H ₂ O	redestilovaná voda připravována reverzní osmózou a směsným ionexem, rektifikována s manganistanem draselným a kyselinou sírovou
NaOH	hydroxid sodný p.a. M _r = 39,99711 Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
Ar	argon 4.8 (čistota 99,998 %) M _r = 39,948 Linde technoplyn a.s., ČR.
KCl	chlorid draselný p.a. M _r = 74,55 Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
Na ₂ CO ₃ · 10H ₂ O	uhličitan sodný p.a. M _r = 74,55 Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
C ₆ H ₁₃ O ₄ NS · H ₂ O	Monohydrát kyseliny 2-morfolino-ethansulfonové p.a. (MES) M _r = 213,25304 Fluka Chemia AG, Buchs, Švýcarsko
Pufr – pH 4	pufr ftalátový pH 4 Ústav sér a očkovacích látek, Praha ČR
Pufr – pH 7	pufr ftalátový pH 7 Ústav sér a očkovacích látek, Praha ČR

5.3 Roztoky

Základní elektrolyt – ZE

0,05 mol.l⁻¹ kyseliny diethylentriaminpentaoctové

0,20 mol.l⁻¹ kyseliny 2-morfolino-ethansulfonové

2,50 mol.l⁻¹ dusičnanu sodného

0,10 mol.l⁻¹ uhličitanu sodného

Příprava: do 50 ml odměrné baňky se naváží 0,98337 g DTPA, 1,06627 g MES, 10,62434 g NaNO₃ a 0,52994 g Na₂CO₃ a doplní se redestilovanou vodou po rysku

Zásobní roztok Cr^{VI+} o koncentraci cca 1 g.l⁻¹

0,28290 g K₂Cr₂O₇ se rozpustí v redestilované vodě a doplní na objem 250 ml.

Pracovní roztok Cr^{VI+} o koncentraci cca 100 mg.l⁻¹

5 ml zásobního roztoku se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

Pracovní roztok Cr^{VI+} o koncentraci cca 10 mg.l⁻¹

5 ml pracovního roztoku o koncentraci 100 mg.l⁻¹ se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

Pracovní roztok Cr^{VI+} o koncentraci cca 1 mg.l⁻¹

5 ml zásobního roztoku o koncentraci 10 mg.l⁻¹ se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

Pracovní roztok Cr^{VI+} o koncentraci cca 400 μg.l⁻¹

2 ml zásobního roztoku o koncentraci 10 mg.l⁻¹ se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

5.4 Parametry metody

Měření pH

Byla použita kombinovaná skleněná a argentochloridová elektroda. Vždy před měřením provedena kalibrace pomocí tlumivých roztoků o pH = 4,01 a pH = 7,00. Korekce na teplotu během měření nebyla prováděna.

Stanovení chromu AdCSDPV se stříbrnou amalgámovou elektrodou

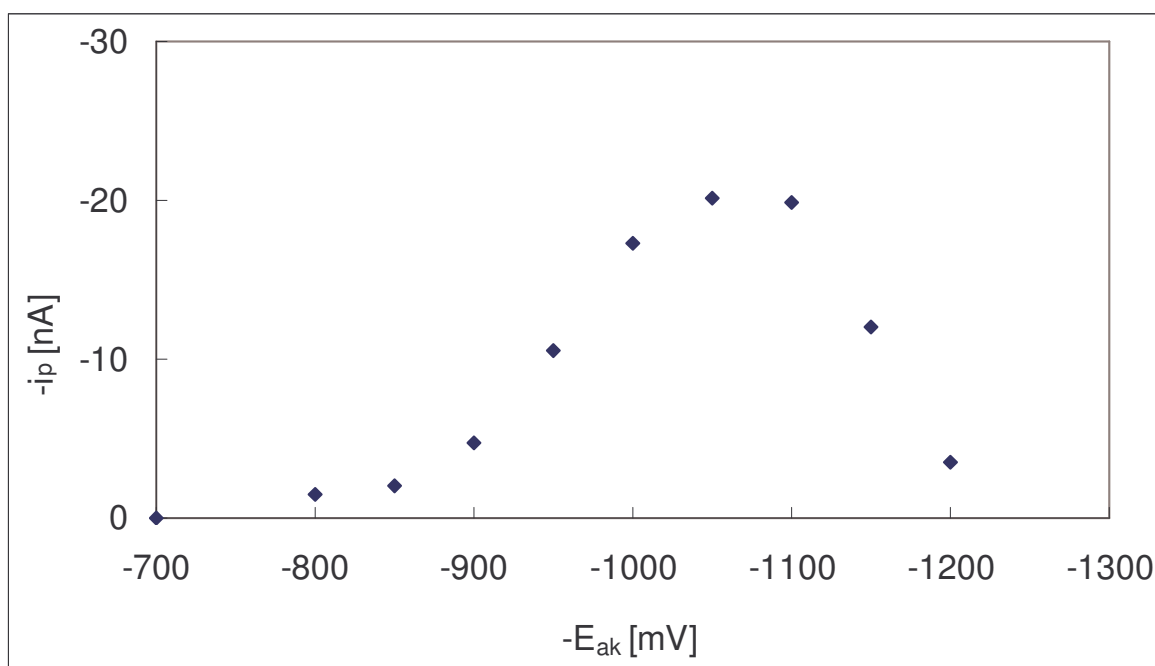
Ke 10 ml vzorku nebo standardu respektive redestilované vody se přidá 1ml základního elektrolytu a podle potřeby se upraví pH pomocí 0,166 mol.l⁻¹ kyseliny octové nebo 0,1 mol.l⁻¹ NaOH na hodnotu 6,10 – 6,20. Po odstranění rozpuštěného kyslíku proudem argonu se provede stanovení za následujících podmínek uvedených v tab. 1.

Tab. 1 : Parametry voltametrického měření

Potenciál	
Počáteční [mV]	-1000
Konečný [mV]	-1500
Rychlost [mV/s]	20
Parametry metody	
Doba bublání [s]	600 - 900
Počet scanů	1 – 3
Cyklus čištění	100
Potenciál čištění [mV]	-200
Doba čištění [s]	1
Potenciál čištění [mV]	-1600
Doba čištění [s]	1
Potenciál akumulace [mV]	-1050
Doba akumulace [s]	10 – 180
Klidová doba [s]	15
Výška pulsu [mV]	-50
Šířka pulsu [ms]	80

5.5 Výsledky a diskuse

Stanovení chromu se provádí po sorpci voltametricky aktivního Cr-DTPA chelátu na pracovní elektrodu. Nasorbovaný komplex je pak katodicky redukován za katalytického působení dusičnanových iontů. Sorpce tohoto komplexu je závislá na potenciálu pracovní elektrody. Proto byla nejprve sledována výška píku na potenciálu akumulace. Jak je vidět (obr.2), maximální hodnoty píku bylo dosaženo při potenciálu $-1\ 050\ \text{mV}$, což je ve shodě s křivkou u rtuťové HMDE. Sečkářová [34] uvádí rovněž potenciál $-1\ 050\ \text{mV}$ u dvojelektrodevého systému a $-1\ 000\ \text{mV}$ u systému tříelektrodevého. Potíže však nastaly s reprodukovatelností píků. Celá práce se tedy více méně soustředila na čištění pracovní stříbrné amalgamové elektrody s meniskem rtuti.

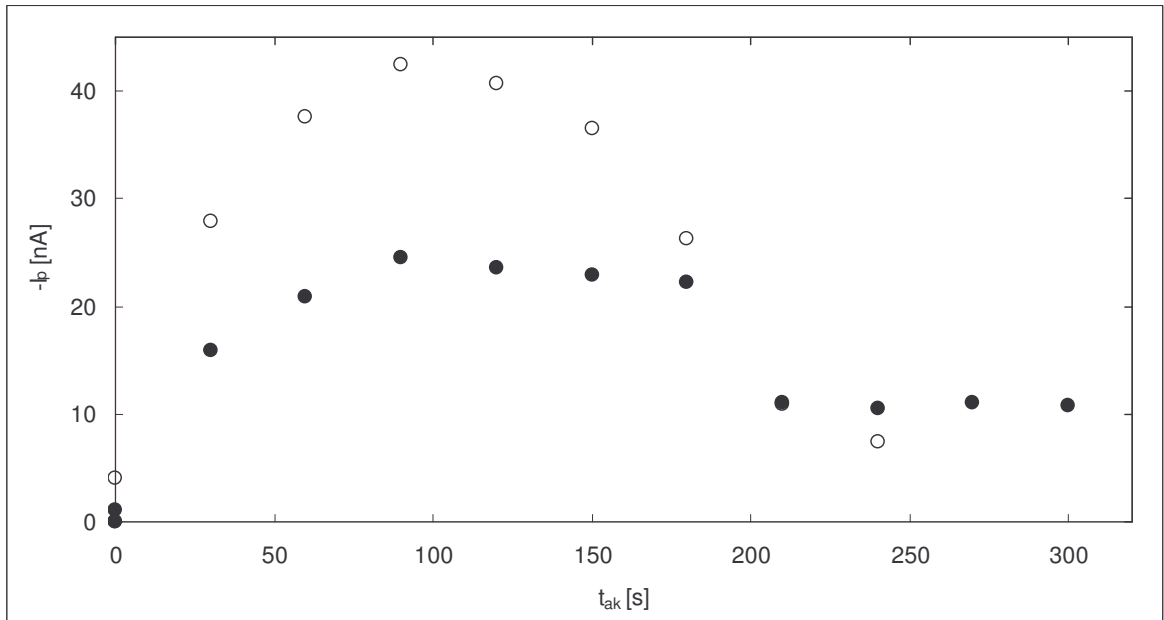


Obr.2

Závislost výšky píku i_p na potenciálu akumulace E_{ak} pro šestimocný chrom o koncentraci $5\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. $\text{pH}=6,198$, doba akumulace $t_{ak} = 60\ \text{s}$.

Při sledování výšky píku i_p na době akumulace t_{ak} (obr.3) byl zaznamenán atypický průběh křivky, stejně jako na rtuťové elektrodě HMDE [7], což se dalo celkem předpokládat, neboť se v podstatě jedná o rtuťovou

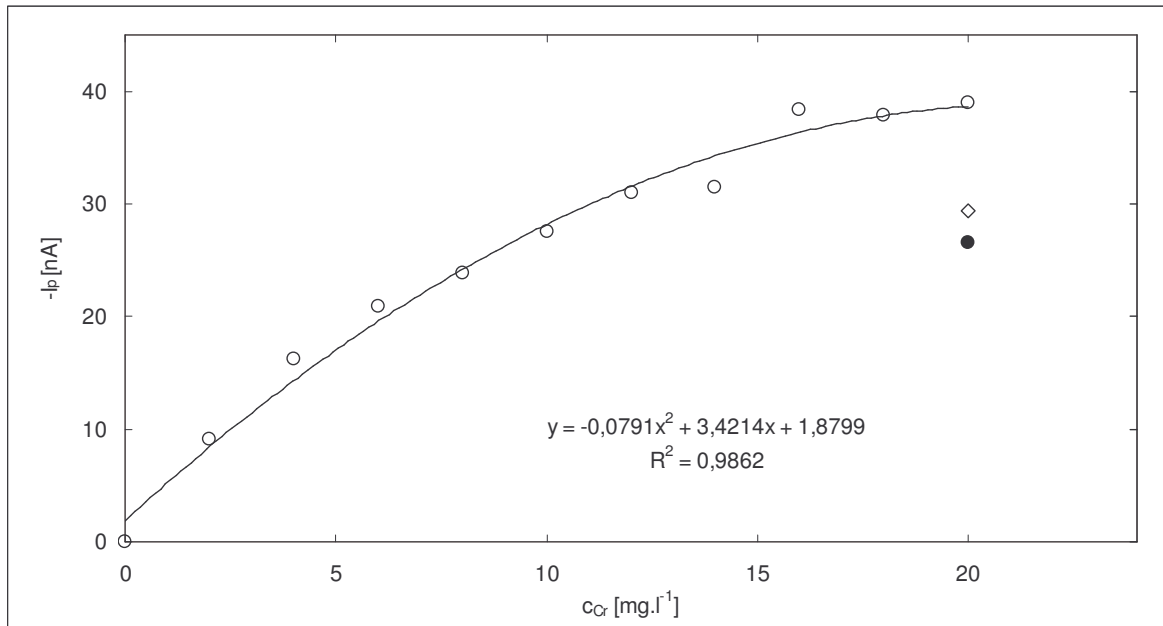
elektrodu na nosiči ze stříbrného amalgámu. Proto byla ve většině případů používána doba akumulace do 90 s, kde nedochází k atypickým průběhům akumulčních křivek.



Obr.3

Závislost výšky píku i_p na době akumulace t_{ak} pro šestimocný chrom o koncentraci $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ (\circ), respektive $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ (\bullet), $\text{pH}=6,08$, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\,050 \text{ mV}$.

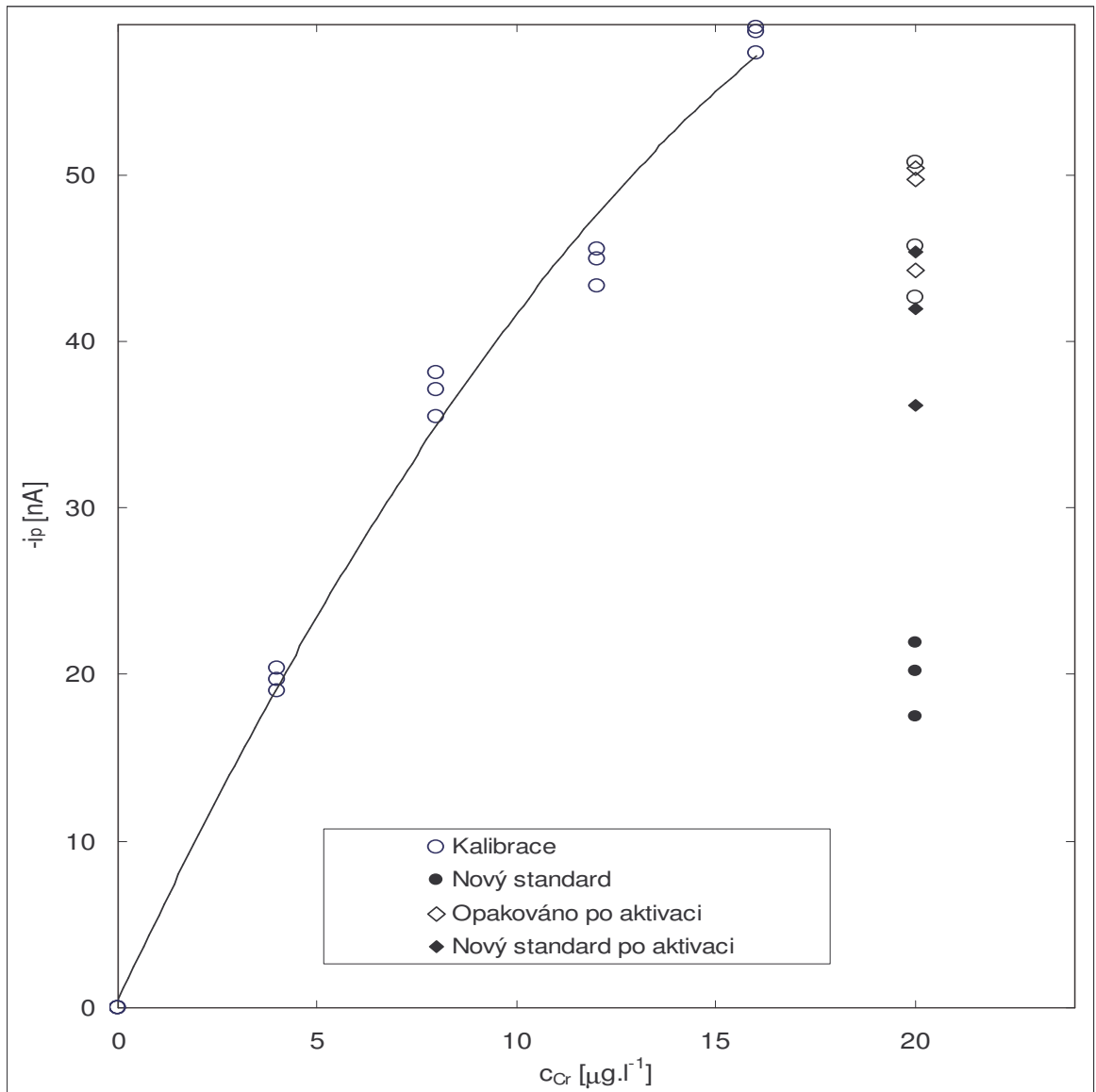
Dále byla provedena kalibrační závislost pro šestimocný chrom s dobou akumulace 15 s při potenciálu akumulace $E_{ak} = -1\,050 \text{ mV}$. Jak je vidět obr. 4 kalibrační závislost není lineární. Poslední, tedy nejvyšší koncentrace byla ještě přeměřena po cirka 1 hodině a výška píku byla skoro o třetinu menší (\bullet). Po aktivaci v roztoku KCl ($0,2 \text{ mol.l}^{-1}$) a následném



Obr. 4

Závislost výšky píku i_p na koncentraci depolarizátoru pro šestimocný chrom. Doba akumulace $t_{ak}=15$ s, $pH=6,14$, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\ 050$ mV. Opakováno po 1 hodině (●), respektive po 5 minutové aktivaci v roztoku $0,2\ mol.l^{-1}$ KCl (◇).

měření (◇) bylo sice dosaženo vyšší hodnoty, ale zhruba na 75% původní hodnoty. Vysvětlení lze hledat vcelku obtížně. Obecně se doporučuje při více jak hodinové přestávce v měření provést opětovnou aktivaci. Zde pravděpodobně nedochází ani k dokonalému čištění Hg povrchu elektrody a to nejen čistícím krokem, ale ani pětiminutovou aktivací. Proto byly hledány, téměř po celou dobu diplomové práce vhodné podmínky pro čištění elektrody, respektive pro aktivaci.



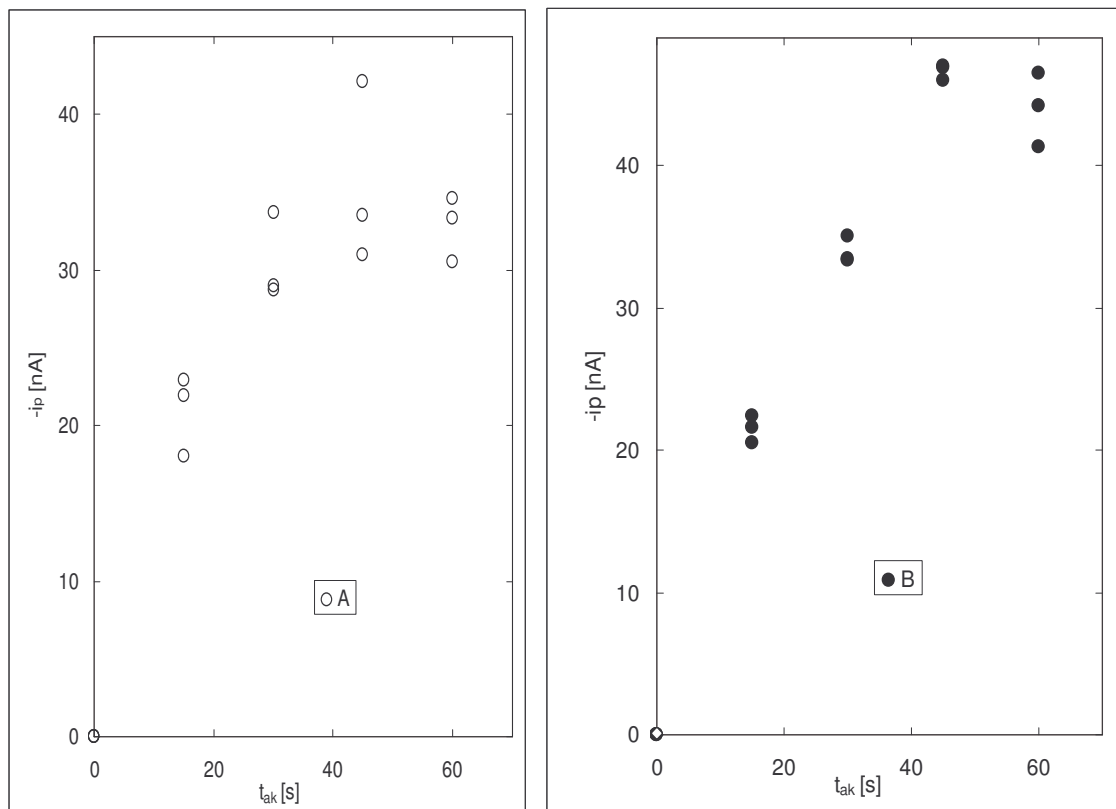
Obr.5

Závislost výšky píku i_p na koncentraci depolarizátoru (šestimocný chrom). Doba akumulace $t_{ak} = 15$ s, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\,050$ mV. $pH = 6,18$ (pro kalibraci), $pH = 6,12$ (pro nový standard).

Následující obr. 5 prezentuje opět kalibrační závislost. Závislost je opět konkávní, ale poslední hodnota ($20\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$) je příliš nízká (○). Elektroda byla nově aktivována v roztoku KCl o koncentraci $0,2\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$, ale výsledek byl prakticky totožný (◇). Proto byl použit nový identický standard ale hodnoty výšek píků (●) byly na úrovni standardu o koncentraci $5\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Po nové aktivaci v roztoku $0,2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KCl}$ se hodnoty výšek píků sice zvětšily (\blacklozenge), ale stěží se přiblížily předchozím hodnotám.

V dalším pokusu byla prováděna aktivace elektrody na začátku měření závislosti výšky píku na době akumulace (obr. 6A, tab. II) a před každým měřením nové doby akumulace (obr. 6B, tab. II), což nemělo nikterak pozitivní dopad na kalibrační závislost. Je však zřejmé, že pravidelná aktivace elektrody před každým měřením se 3 scany (obr. 6B), způsobila menší rozptyl hodnot pro jednotlivé doby akumulace, nicméně nebylo dosaženo uspokojivé reprodukce.



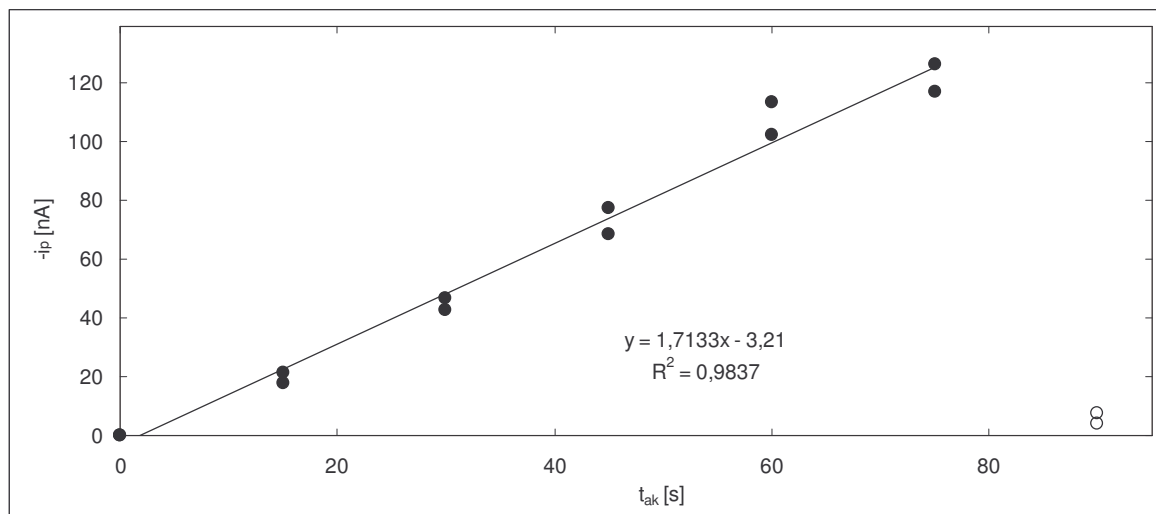
Obr.6

Závislost výšky píku i_p na době akumulace t_{ak} . Potenciál akumulace $E_{ak} = -1\,050 \text{ mV}$, $\text{pH} = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8 \mu\text{g.l}^{-1}$ (A). B jako A, ale před každým měřením (3 scany) byla elektroda aktivována v roztoku $0,2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KCl}$ po dobu 5 minut.

Tab.II.: Závislost výšky píku i_p na době akumulace. Potenciál akumulace $E_{ak} = -1\ 050$ mV, $pH = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ (A). B stejné parametry jako v případě A, ale před každým měřením elektroda aktivována v roztoku $0,2\ \text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KCl po dobu 5 minut.

Data k obr. 6 A			Data k obr. 6 B		
vzorek	t_{ak} [s]	$-i_p$ [nA]	vzorek	t_{ak} [s]	$-i_p$ [nA]
1	0	0	1	0	0
1	0	0	1	0	0
1	0	0	1	0	0
2	15	21,94	2	15	20,55
2	15	22,87	2	15	22,42
2	15	18,01	2	15	21,63
3	30	33,72	3	30	33,38
3	30	28,70	3	30	35,10
3	30	28,95	3	30	33,44
4	45	42,13	4	45	46,88
4	45	33,46	4	45	46,99
4	45	31,01	4	45	45,98
5	60	34,55	5	60	46,50
5	60	33,34	5	60	44,19
5	60	30,53	5	60	41,31

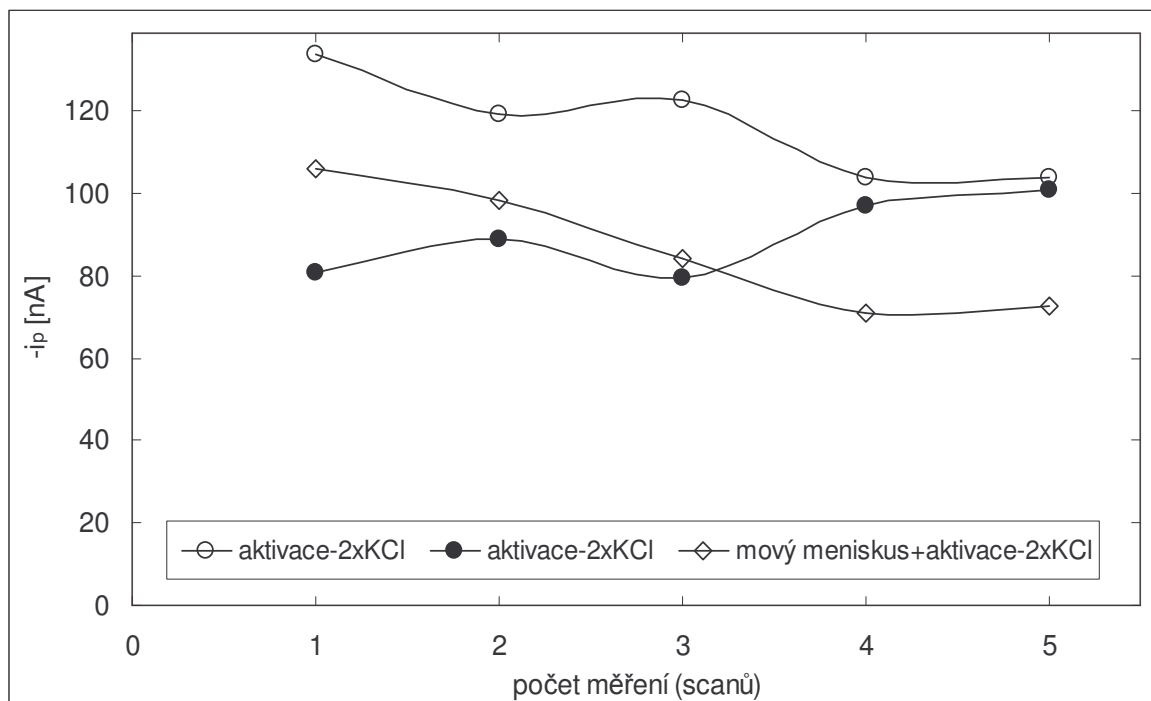
Proto byl tento postup zopakován po mechanickém očištění elektrody a po aplikaci nového menisku. Pro každou dobu akumulace byla realizována 2 měření, kdy se hodnoty od sebe již tolik neliší (obr. 7).



Obr.7

Závislost výšky píku i_p na době akumulace. Potenciál akumulace $E_{ak} = -1050$ mV, $pH = 6,16$, koncentrace šestimocného chromu $8 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$. Před každým měřením (2 scany) elektroda aktivována 5 minut v roztoku KCl.

V literatuře [14] je doporučována aktivace amalgamové elektrody s Hg meniskem (m-AgSAE) v roztoku KCl o koncentraci $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ každý den před zahájení měření a vždy když se více jak 1 hodinu neměří. Proto byl dále realizován pokus s různou aktivací amalgamové elektrody se rtuťovým meniskem (obr. 8, tab. III). Byla provedena dvojnásobná aktivace elektrody, tedy aktivace v roztoku $0,2 \text{ mol}\cdot\text{l}^{-1}$ KCl po dobu 10 minut (\circ) a bylo provedeno 5 měření. Výšky píků se měnily měření od měření a měly klesající tendenci, což by se dalo vysvětlit kontaminací Hg menisku neaktivním komplexem chromu Cr-DTPA₂. Když byl hned nato celý proces opakován, tedy opětovná desetiminutová aktivace s okamžitým pětinašobným měřením, výšky píku od prvního do pátého prakticky rostly (\bullet). Po aplikaci nového Hg menisku a dvojnásobné aktivaci v roztoku KCl hodnoty systematicky klesaly (\diamond) a byly nižší nežli v prvním případě (\circ). Rozdíl je možno spatřovat v nereprodukovatelné velikosti rtuťového menisku m-AgSAE elektrody při jeho opětovné tvorbě.



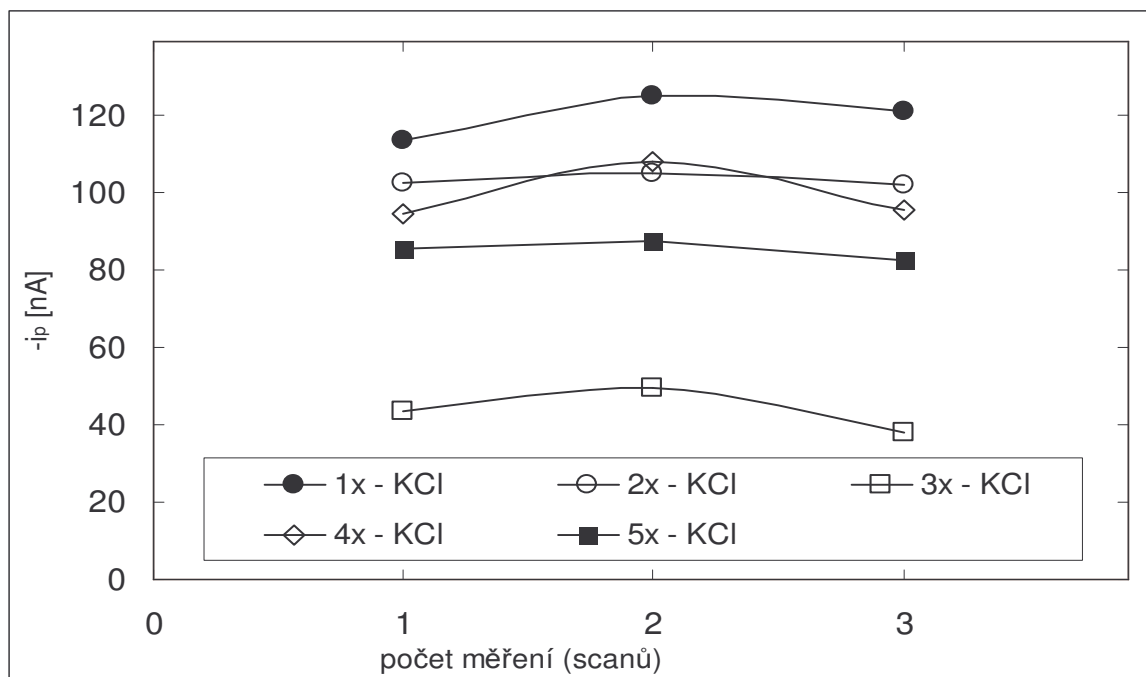
Obr.8

Závislost výšky píku i_p na počtu měření pro různé způsoby aktivace elektrody. Doba akumulace $t_{ak}=90$ s, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\ 050$ mV, $pH = 6,18$, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$.

Tab.III.: Závislost výšky píku i_p na počtu měření pro různé způsoby aktivace elektrody. Doba akumulace $t_{ak}=90$ s, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\ 050$ mV, pH = 6,18, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$.

typ aktivace	scan	$-i_p$ [nA]	typ aktivace	scan	$-i_p$ [nA]
○ 2x aktivace v 0,2 mol.l ⁻¹ KCl	1.	134,0	● 2x aktivace v 0,2 mol.l ⁻¹ KCl	1.	80,94
	2.	119,5		2.	89,15
	3.	122,6		3.	79,58
	4.	103,9		4.	96,92
	5.	104,1		5.	101,0
◇ 2x aktivace v 0,2 mol.l ⁻¹ KCl na novém menisku rtuťi	1.	105,9			
	2.	98,25			
	3.	84,17			
	4.	70,82			
	5.	72,74			

Jak je vidět na dalším obr. 9 (tab. IV), nemá pozitivní vliv na reprodukovatelnost ani zvyšování doby aktivace ze standardních 5 minut (1x) až na 25 minut (5x). Dokonce se dá říci, že 5 minutová aktivace poskytuje nejvyšší odezvu (●), 10 minutová poskytuje nejmenší rozdíl hodnot mezi scany.



Obr.9

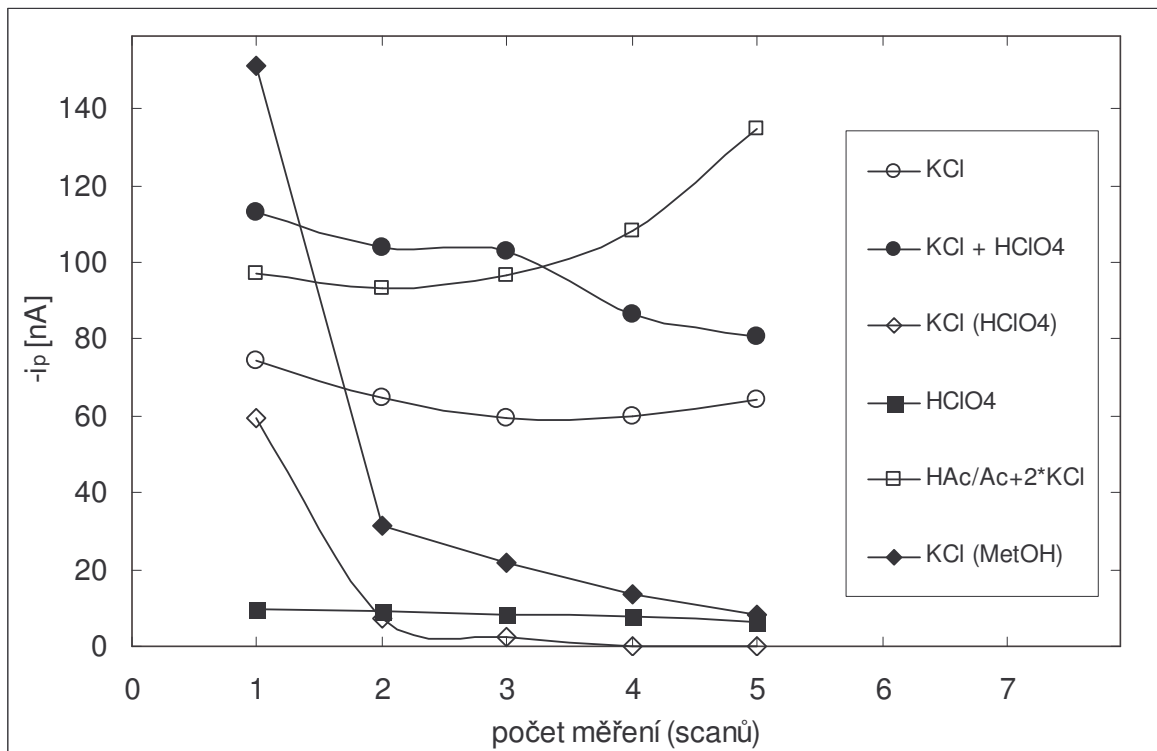
Závislost výšky píku i_p na době aktivace. Doba akumulace $t_{ak}=90$ s, potenciál akumulace

$E_{ak} = -1\ 050$ mV, pH = 6,09, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$.

Tab.IV.: Závislost výšky píku i_p na době aktivace. Doba akumulace $t_{ak}=90$ s, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\,050$ mV, pH = 6,09, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$.

typ aktivace	scan	$-i_p$ [nA]	typ aktivace	scan	$-i_p$ [nA]
● 1x aktivace v 0,2 mol.l ⁻¹ KCl	1.	113,5	◇ 4x aktivace v 0,2 mol.l ⁻¹ KCl	1.	94,62
	2.	124,8		2.	107,9
	3.	121,0		3.	95,42
○ 2x aktivace v 0,2 mol.l ⁻¹ KCl	1.	102,3	■ 5x aktivace v 0,2 mol.l ⁻¹ KCl	1.	85,70
	2.	105,0		2.	87,58
	3.	102,1		3.	82,26
□ 3x aktivace v 0,2 mol.l ⁻¹ KCl	1.	43,39			
	2.	49,50			
	3.	37,94			

Proto byla provedena aktivace nejen v roztoku $0,2\ \text{mol.l}^{-1}$ KCl (○), ale i v kyselině chloristé (■) o koncentraci cca $0,2\ \text{mol.l}^{-1}$ či v mírně kyselém prostředí acetátového pufru (□) o pH = 4,88 po dobu 5 minut (obr. 10, tab. V). V případě kyseliny chloristé byl po aktivaci použit i jeden čistící cyklus v této kyselině. Elektroda byla téměř inaktivní. Při aktivaci v acetátového pufru a následné dvojnásobné aktivaci v KCl byla citlivost vyšší, ale scan od scanu rostla.



Obr.10

Závislost výšky píku i_p na způsobu čištění elektrody. Doba akumulace $t_{ak}=90$ s, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\,050$ mV, $pH = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$.

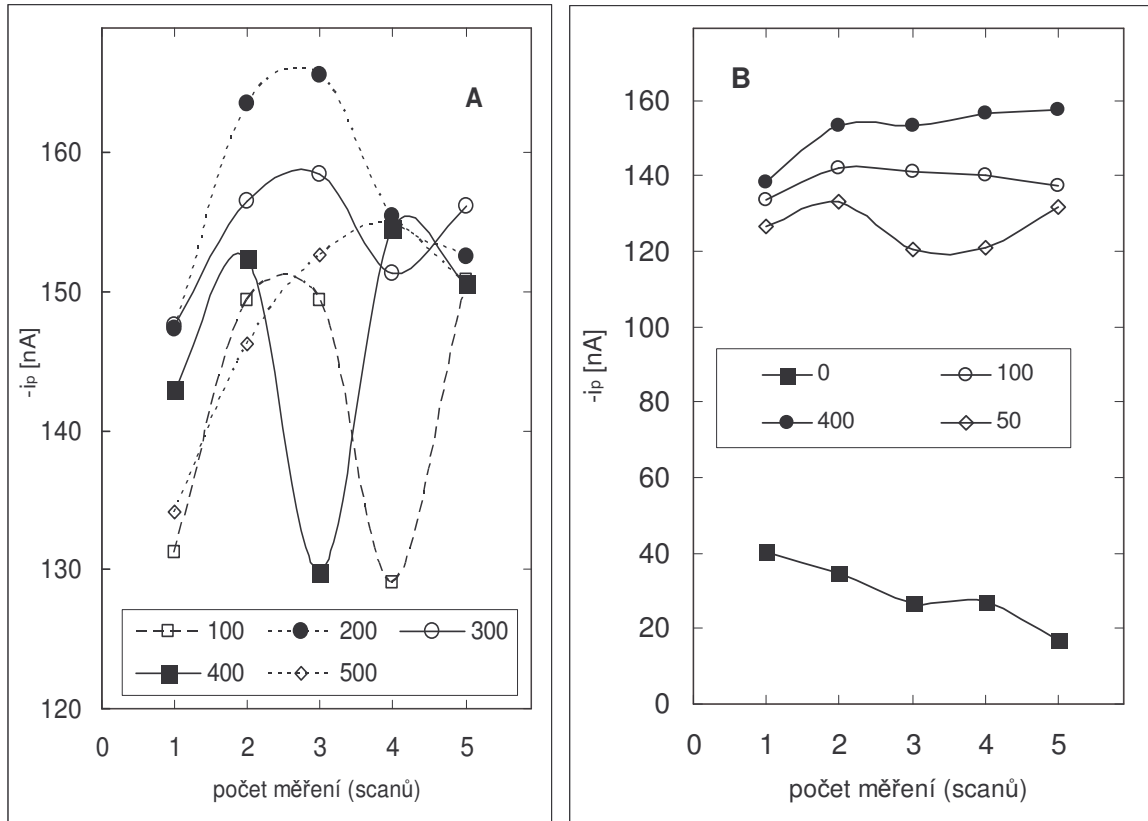
Dále byla provedena aktivace elektrody v $0,2\ \text{mol.l}^{-1}$ KCl a čištění v $0,2\ \text{mol.l}^{-1}$ HClO₄ (●). Jak je vidět hodnoty scan od scanu klesají. Pokud byl čistící krok elektrody proveden vždy v $0,2\ \text{mol.l}^{-1}$ HClO₄, místo ve vzorku (◇) klesaly výšky píků téměř exponenciálně a prakticky od čtvrtého scanu byly nulové. Snaha o vyčištění m-AgSAE elektrody od inaktivního Cr-DTPA₂ komplexu methylalkoholem (10 sekundová extrakce před každým novým scanem) nebyla rovněž úspěšná. Výška píku po druhém scanu byla téměř čtvrtinová a dále klesala.

Tab.V.: Závislost výšky píku i_p na způsobu čištění elektrody. Doba akumulace $t_{ak}=90$ s, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\,050$ mV, pH = 6,09, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$. Elektroda aktivována před každou sérií měření (5 scanů). $E_{neg} = -1\,600$ mV, $E_{poz} = -200$ mV.

Označení / úprava	Scan	$-i_p$ [nA]	Označení / úprava	Scan	$-i_p$ [nA]
○ 1x-KCl aktivace	1.	74,35	■ 1x-HClO ₄ aktivace, 1x-HClO ₄ čištění	1.	9,828
	2.	64,96		2.	9,317
	3.	59,38		3.	8,146
	4.	60,13		4.	7,625
	5.	64,44		5.	6,123
● 1x-KCl aktivace, 1x-HClO ₄ čištění	1.	113,1	◆ 1x-KCl aktivace, 5x- MetOH	1.	151,3
	2.	104,1		2.	31,20
	3.	102,7		3.	21,65
	4.	86,45		4.	13,53
	5.	80,74		5.	8,060
◇ 1x-KCl aktivace, 1x-HClO ₄ čištění před každým scanem	1.	203,4	□ 1x-KCl aktivace, HAc/Ac ⁻	1.	151,3
	2.	175,8		2.	31,20
	3.	170,1		3.	21,65
	4.	163,4		4.	13,53
	5.	160,9		5.	8,060

Proto byl v další části práce kladen důraz na optimalizaci čistícího kroku mezi jednotlivými scany. Na elektrodu je před každým měřením cyklicky vkládán negativnější potenciál ($E_{neg} = -1\,600$ mV) a pozitivnější potenciál ($E_{poz} = -200$ mV). Tento cyklus se obvykle 100 krát opakuje, přičemž doba jednoho regeneračního potenciálu se pohybuje obvykle od 0,1 do 1 s. Proto byla studována tato závislost, jak je vidět na následujícím obr. 11 (tab.VI). Pokud bylo použito 100 až 500 cyklů čištění, byly výsledky od prvního do pátého měření rozdílné, ale ani v jednom případě nebyly stejné, jak by bylo potřeba. Nejvyššího píku bylo dosaženo při 200 cyklech (●) při druhém a třetím měření, ale při čtvrtém a pátém měření bylo dosaženo znatelně nižších hodnot (obr 10 A). U stanovení kovů se obvykle jedná o jeho redukci a oxidaci a hodnoty E_{neg} a E_{poz} se poměrně

dobře odhadují a experimentálně ověří. V tomto případě se ale jedná o sorpci v závislosti na vloženém potenciálu, jak bylo prezentováno na obr. 2.



Obr.11

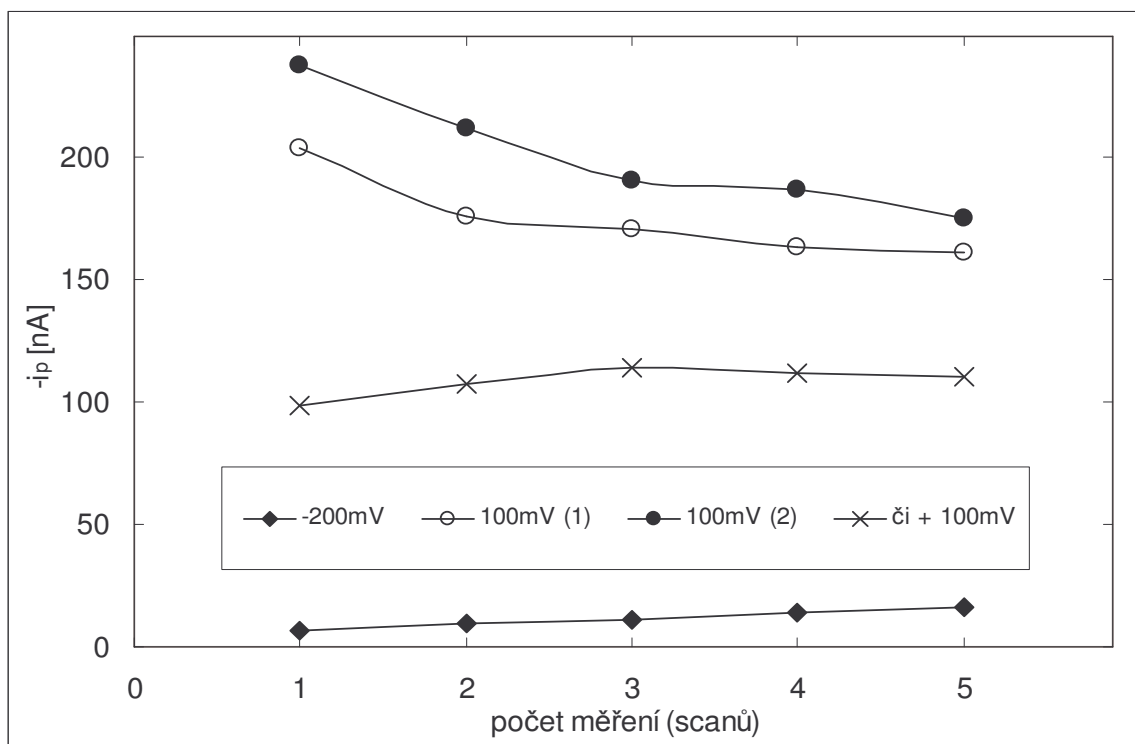
Závislost výšky píku i_p na počtu cyklů čištění (A: doba čištění 0,3s, počet cyklů 100 až 500) (B: doba čištění 0-1,2-0,6-0,15s, počet cyklů 0-50-100-400). Potenciál akumulace $E_{ak} = -1\,050\text{ mV}$, $pH = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$. Elektroda aktivována v roztoku KCl 5 minut, $E_{neg} = -1\,600\text{ mV}$, $E_{poz} = -200\text{ mV}$.

Proto byl v druhé části měněn počet cyklů a současně doba regeneračního potenciálu tak, aby součin obou hodnot byl konstantní. Jak je vidět z obr. 10 B, při použití 400 cyklů s dobami regeneračního potenciálu 0,15 s (●) bylo dosaženo nejvyšší citlivosti, ale hodnoty mírně rostly od prvního do pátého scanu. Při použití 100 cyklů s dobami regeneračního potenciálu 0,60 s (○) bylo dosaženo o něco nižší citlivosti, ale hodnoty od 2. do 5. měření se příliš nelišily i když přece jen mírně klesaly. Snížení na 50 cyklů s dobou regeneračního potenciálu 1,20 s (◇) nepřineslo očekávaný efekt. Pro ilustraci je uvedeno i měření 5 scanů a to bez čistícího kroku (■), kde je velice dobře vidět klesající trend, který je pravděpodobně způsoben adsorpcí neaktivního komplexu Cr-DTPA₂, jež potom brání sorpci aktivního komplexu Cr-DTPA.

Tab.VI.: Závislost výšky píku i_p na počtu cyklů a na době čištění. Potenciál akumulace $E_{ak} = -1\,050$ mV, pH = 6,09, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$. Elektroda aktivována před každou sérií měření (5 scanů) v roztoku $0,2\ \text{mol.l}^{-1}$ KCl 5 minut, $E_{neg} = -1\,600$ mV, $E_{poz} = -200$ mV.

Data k obr. 10. A					Data k obr. 10. B				
označení	scan	Počet cyklů	Doba čištění [s]	$-i_p$ [nA]	označení	scan	Počet cyklů	Doba čištění [s]	$-i_p$ [nA]
□ 1x-KCl aktivace	1.	100	0,3	131,2	■ 1x-KCl aktivace	1.	0	0	131,2
	2.	100	0,3	149,4		2.	0	0	149,4
	3.	100	0,3	149,4		3.	0	0	149,4
	4.	100	0,3	129,1		4.	0	0	129,1
	5.	100	0,3	150,8		5.	0	0	150,8
● 1x-KCl aktivace	1.	200	0,3	147,3	○ 1x-KCl aktivace	1.	100	0,6	133,7
	2.	200	0,3	163,6		2.	100	0,6	141,8
	3.	200	0,3	165,6		3.	100	0,6	141,2
	4.	200	0,3	155,5		4.	100	0,6	140,0
	5.	200	0,3	152,6		5.	100	0,6	137,3
○ 1x-KCl aktivace	1.	300	0,3	147,6	● 1x-KCl aktivace	1.	400	0,15	138,0
	2.	300	0,3	156,5		2.	400	0,15	153,1
	3.	300	0,3	158,5		3.	400	0,15	153,4
	4.	300	0,3	151,3		4.	400	0,15	156,6
	5.	300	0,3	156,2		5.	400	0,15	157,3
■ 1x-KCl aktivace	1.	400	0,3	143,0	◇ 1x-KCl aktivace	1.	50	1,2	126,6
	2.	400	0,3	152,4		2.	50	1,2	133,3
	3.	400	0,3	129,8		3.	50	1,2	120,2
	4.	400	0,3	154,6		4.	50	1,2	121,0
	5.	400	0,3	150,6		5.	50	1,2	131,7
◇ 1x-KCl aktivace	1.	500	0,3	134,2					
	2.	500	0,3	146,2					
	3.	500	0,3	152,7					
	4.	500	0,3	154,8					
	5.	500	0,3	150,5					

V závěru diplomové práce byl ještě sledován vliv potenciálů čištění na výšce voltametrického píku (obr.12, tab. VII). Elektroda byla po aktivaci v KCl čistěna těsně před scanem (\blacklozenge), kdy byla hodnota negativnějšího potenciálu $E_{\text{neg}} = -1600$ mV, hodnota pozitivnějšího pak $E_{\text{poz}} = -200$ mV. Výšky píků byly malé a pomalu plynule rostly. Pokud se změnil pozitivnější potenciál na hodnotu $+100$ mV výšky píků scan od scanu klesaly (\circ), ale byly prakticky o jeden řád vyšší. Opakováním byl trend stejný a hodnoty ještě o cirká 10 % vyšší (\bullet). Pokud bylo místo 5-ti minutové aktivace použito čištění v roztoku KCl před vlastním měřením při potenciálech $E_{\text{neg}} = -1600$ mV, $E_{\text{poz}} = +100$ mV, byly výšky píků téměř poloviční oproti předchozímu postupu, ale od 3. do 5. scanu prakticky totožné, čili reprodukovatelné.



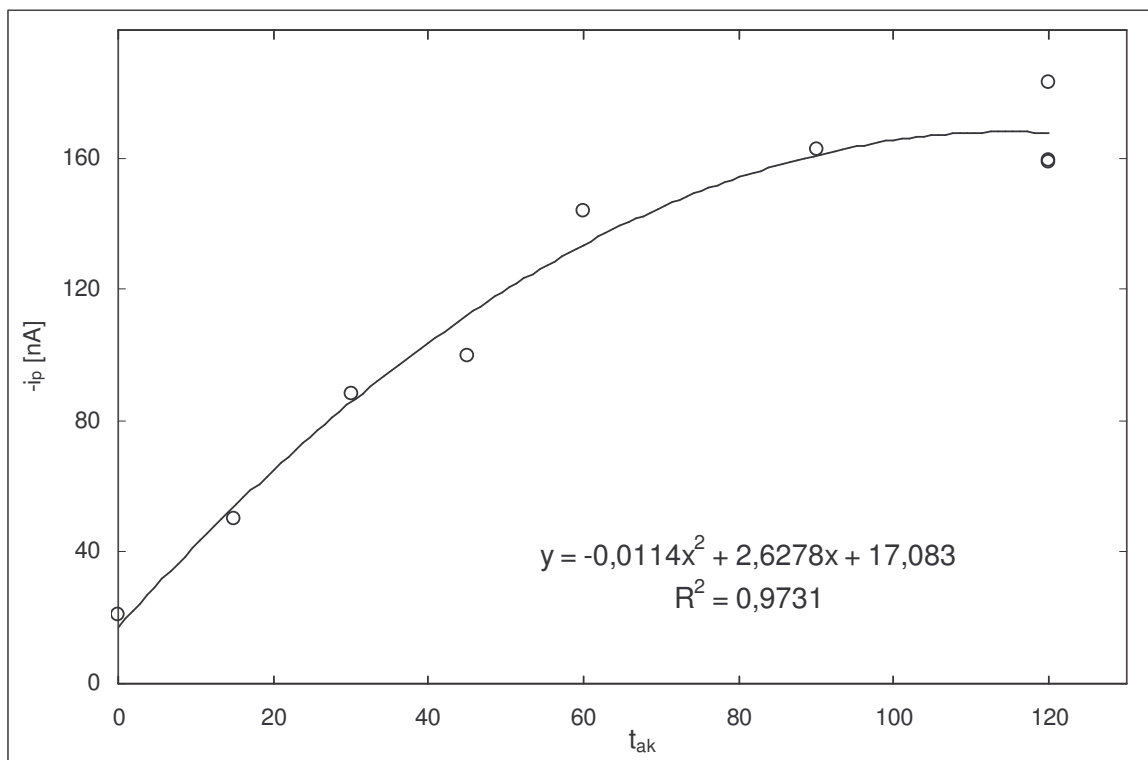
Obr.12

Závislost výšky píku i_p na počáteční hodnotě čištění. Doba akumulace $t_{\text{ak}}=90$ s, potenciál akumulace $E_{\text{ak}} = -1050$ mV, $\text{pH} = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8 \mu\text{g.l}^{-1}$.

Tab.VII.: Závislost výšky píku i_p na počáteční hodnotě čištění. Doba akumulace $t_{ak}=90$ s, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\ 050$ mV, pH = 6,09, koncentrace šesti-mocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$.

označení	scan	E_{poz} [mV]	$-i_p$ [nA]	označení	scan	E_{poz} [mV]	$-i_p$ [nA]
◇ 1x-KCl aktivace	1.	-200	6,672	● 1x-KCl aktivace	1.	100	237,4
	2.	-200	9,419		2.	100	211,9
	3.	-200	10,99		3.	100	190,6
	4.	-200	14,21		4.	100	186,5
	5.	-200	16,33		5.	100	174,9
○ 1x-KCl aktivace	1.	100	203,4	x 1x-KCl čištění	1.	100	98,06
	2.	100	175,8		2.	100	107,3
	3.	100	170,1		3.	100	114,1
	4.	100	163,4		4.	100	111,5
	5.	100	160,9		5.	100	110,5

Při měření akumulací křivky byla použita 5 minutová aktivace v $0,2\ \text{mol.l}^{-1}$ KCl a čištění při 100 cyklech s hodnotami $E_{neg} = -1\ 600$ mV, $E_{poz} = +100$ mV. Závislost nebyla v daném rozsahu lineární, ale hodnoty byly vyšší jak na počátku práce. Tyto hodnoty by bylo třeba ještě ověřit. Lze konstatovat, že oproti HMDE je citlivost testované elektrody podstatně nižší a nepodařilo se nalézt ideální čistící program, který by nahradil prakticky bleskovou obměnu Hg kapky na HMDE elektrodě.



Obr.13

Závislost výšky píku i_p na době akumulace t_{ak} pro šestimocný chrom. $pH=6,09$, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\ 050\ mV$. po 5 minutové aktivaci v roztoku $0,2\ mol.l^{-1}\ KCl$.
 $E_{neg} = -1\ 600\ mV$, $E_{poz} = +100\ mV$, počet cyklů 100, doba cyklu 1s

ZÁVĚR

Byl nalezen optimální potenciál pro akumulaci Cr-DTPA komplexu na stříbrnou amalgamovou elektrodou se rtuťovým meniskem m-AgSAE vůči nasycené argenticchloridové elektrodě (- 1 050 mV). Byla testována doba aktivace amalgamové elektrody a to i v jiných roztocích jak v roztoku KCl a především podmínky pro čištění této pracovní elektrody.

Aktivace elektrody byla prováděna ve 0,2 mol.l⁻¹ KCl při - 2 500 mV po dobu 5 min, vždy na začátku dne, po přestávce trvající déle než jednu hodinu a po amalgamací. Testováno bylo i zvýšení doby aktivace z původních 5 min až na 25 min, aktivace před každým měřením, případně před každým scanem. Aktivace byla prováděna i v 0,2 mol.l⁻¹ HClO₄, či v mírně kyselém prostředí acetátového pufru o pH = 4,88 po dobu 5 minut při -2 500 mV a bylo konstatováno, že nedošlo ke zlepšení reprodukovatelnosti voltametrických píků.

Dále se práce zabývá nalezením optimálních podmínek pro čištění elektrody mezi jednotlivými scany. Negativnější potenciál čištění byl - 1 600 mV, pozitivnější - 200 mV, respektive + 100 mV. Doba vloženého potenciálu se lišila v rozmezí 0,15 až 1,2 s, počet cyklů od 100 do 500. Ze sledovaných podmínek, byly jako nejoptimálnější podmínky: 100 cyklů, doba vloženého potenciálu 0,6 s, negativnější potenciál $E_{neg} = - 1 600$ mV, pozitivnější potenciál $E_{poz} = + 100$ mV. Při 100 cyklech, době vloženého potenciálu 1,0 s, negativnějším potenciálu $E_{neg} = - 1 600$ mV, $E_{poz} = + 100$ mV bylo sice dosaženo vyšší citlivosti, ale méně reprodukovatelných hodnot, které scan od scanu klesaly.

Závislost výšky píků na době akumulace nebyly lineární a dokonce poskytovaly atypický průběh, jak bylo již dříve dokázáno pro rtuťovou elektrodu. Rovněž kalibrační křivky nebyly lineární.

Z časových důvodů se nepodařilo nalézt ideální program čištění. Potíže s perfektním vyčištěním elektrody jsou pravděpodobně zapříčiněny sorpcí neaktivního Cr-DTPA₂ komplexu. Bylo by dobré v práci pokračovat především s ohledem na životní prostředí (absence kovové rtuti).

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] Komeda, J.: Chemie I (skritum). 1.vydání, SNTL, Praha 1986
- [2] Kupec, J.: Toxikologie (skritum). 2.vydání, Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Zlín 2004, ISBN 80-7318-216-5
- [3] Greenwood N. N., Earnshaw A. : Chemie prvků. 1. díl. Informatorium, Praha 1993, ISBN 80-85427-38-9
- [4] IRZ: Chrom [online] [cit. 2009-11-05]. Dostupné z
www: <http://www.irz.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/voda/chrom.pdf>
- [5] TNV 75 7389: Jakost vod - Stanovení rozpuštěné mědi, olova, kadmia, selenu, thalia, kobaltu, niklu, chromu a rtuti rozpouštěcí (stripping) voltametrií, odvětvová technická norma vodního hospodářství, 2001
- [6] Golimowski, J. a kol.: Trace Determination of Chromium in Various Water Types by Adsorption Differential Pulse Voltammetry, *Frasenius Z Anal Chem*, 1985, p. 315-322
- [7] Houser, J.: Hypotéza o chemizmu při stanovní chromu AdCSDPV, UTB Zlín, disertační práce, 2005
- [8] Grabarczyk, M., Korolczuk, M.: Determination of labile chromium in water samples by cathodic adsorptive stripping voltammetry in on-line systém, *Elektroanalysis*, 2003, Vol. 15, Iss. 5-6, p. 524-528
- [9] Holzbecher Z., Churáček J., a kol: Analytická chemie. 1.vydání, SNTL/ALFA, Praha 1987
- [10] Berek, J., Pecková, K., Vyskočil, V.: Kam směřují moderní elektroanalytické metody 50 let po udělení Nobelovy ceny za polarografii, *Chem. Listy* 103, 889-893 (2009)
- [11] Novotný, L., Yosypchuk, B.: Pevné stříbrné amalgámové elektrody, *Chem. Listy* 94, 1118-1120 (2000)
- [12] Yosypchuk, B., Berek, J.: Vlastnosti pevných a pastových amalgámových pracovních elektrod odlišné od elektrod z kovové rtuti, *Chem. Listy* 103, 284–290 (2009)

- [13] Yosypchuk, B., Novotný, L.: Reference Electrodes Based on Solid Amalgams, *Electroanalysis*, 2004, Vol. 16, No.3, p. 238 - 241
- [14] Yosypchuk, B., Novotný, L.: Voltametrické stanovení Cu, Pb, Cd, Zn a Tl pomocí stříbrné pevné amalgámové elektrody, *Chem. Listy* 96, 756–760 (2002)
- [15] Yosypchuk, B., Novotný, L.: Pevné stříbrné amalgámové elektrody, *Chem. Listy* 94, 1118-1120 (2000)
- [16] Yosypchuk, B., Novotný, L.: Merkursulfátová referenční elektroda na základě stříbrné pevné amalgamy, *Chem. Listy* 97, 1083–1086 (2003)
- [17] Kokkinos, Ch., Raptis, I., Economou, A., Speliotis T.: Disposable micro-fabricated electrochemical bismuth sensors for the determination of Tl(I) by stripping voltammetry, *Procedia chemistry* 1, 1039-1042 (2009)
- [18] Baldrianová, L., Agrafiotou, P., Švancara, I., Vytřas, K., Sotirooulos, S.: The determination of cysteine at Bi-powder carbon paste electrodes by cathodic stripping voltammetry, *Electrochemistry Communications* 10, Issue 6, 918-921 (2008)
- [19] Švancara, I., Vytřas, K.: Elektroanalýza s bismutovými elektrodami, *Chem. Listy* 100, 90–113 (2006)
- [20] Pecková, K., Mocko, V., Opekar, F., Swain, G., Zima, J., Barek, J.: Miniaturizované ampérometrické detektory pro HPLC a kapilární zónovou elektroforézu, *Chem. Listy* 100, 124–132 (2006)
- [21] Musilová, J., Barek, J., Pecková, K.: Použití diamantových elektrod dopovaných borem pro stanovení organických látek, *Chem. Listy* 103, 469–478 (2009)
- [22] Vukomovic, D and kol.: Determination of chromium (VI) and (III) by adsorptive stripping voltammetry with pyrocatechol Violet, *Microchemical journal*, 1997, Vol. 57, p. 86-95
- [23] Domínguez, O., Arcos, M.: Speciation of Chromium by Adsorptive Stripping Voltammetry Using Pyrocatechol Violet, *Electroanalysis*, 2000, Vol. 12, No. 6, p. 449 - 458
- [24] Domínguez, O., a kol.: Application of an Optimization Procedure for the Determination of Chromium in Various Water Types by Catalytic – Adsorptive Stripping

- Voltammetry, *Electroanalysis*, 2001, Vol. 13, No. 8, p. 1505 - 1512
- [25] Grabarczyk, M., Kaczmarek, L., Kolorczuk, M.: Voltammetric determination of Cr(VI) with application of CDTA as a Masking Agent, *Polish journal of chemistry*, Vol. 78, Iss.9, p. 1627 - 1634
- [26] Grabarczyk, M., Kaczmarek, L., Kolorczuk, M.: Determination of Cr(VI) by Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry with Application of Nitrilotriacetic as a Masking Agent, *Electroanalysis*, 2004, Vol. 16, No. 18, p. 1503 - 1507
- [27] Kolorczuk, M., Grabarczyk, M.: Voltammetric determination of traces of Cr(VI) in the flow system in the presence of bipyridyne, *Talanta*, 1999, Vol. 49, p. 703 - 709
- [28] Domínguez, O., Alonso, M., Arcos, M.: Application of an Optimization Procedure in Adsorptive Stripping Voltammetry for the Determination of Chromium with Ammonium Pyrrolidine Dithiocarbamate, *Electroanalysis*, 2002, Vol. 14, No. 15-16, p. 1083 – 1089
- [29] Domínguez, O., Arcos, M.: Simultaneous determination of chromium (VI) and chromium (III) at trace levels by adsorptive stripping voltammetry, *Analytica Chimica Acta* , 2002, Vol. 470, p. 241 - 252
- [30] Grabarczyk, M.: Protocol for Extraction and Determination of Cr(VI) in Solid Materials with a High Cr(III)/Cr(VI) Ratio Using EDDS as a Leaching Agent for Cr(VI) and a Masking Agent for Cr(III), *Electroanalysis*, 2008, Vol. 20, No. 17, p. 1857 - 1862
- [31] Korolczuk, M.: How faster and cheaper to determine chromium by adsorptive cathodic stripping voltammetry in the presence of DTPA a nitrate, *Fresenius J Anal Chem*, 2000, Vol.367, p. 761-762
- [32] Sander, S., Navrátil, T., Bašová, P., Novotný, L.: Electrosorption of Chromium-diethylenetriaminepentaacetic Acid on Mercury Electrode under Voltammetric Conditions, *Elektroanalysis*, 2002, Vol.14, Iss. 15-16, p.1133-1137
- [33] Houser, J.: Possibility of using of AdCSDPV for COD determination. In IV. International conference on inorganic environmental analysis. Proceeding of the IV. Conference, Pardubice 19.-22. Semtember 2005. p. 109-111. Sborník, [CD-ROM]
- [34] Sečkářová, V.: Voltametrické stanovení chromu, UTB ve Zlíně, diplomová práce, 2000

2009

- [35] Chytilová, P.: Stanovení trojmocného chromu metodou AdCSDPV po mikrovlnné mineralizaci, UTB ve Zlíně, diplomová práce, 2005
- [36] Houser, J.: Objasnění některých nežádoucích vlivů při stanovení chromu metodou AdCSDPV a možnosti jejich eliminace. In Houser, J., Využití chromu a voltametrické stanovení v životním prostředí, UTB Zlín, 2005. 248 s. dizertační práce
- [37] Julinová, M.: Voltametrické stanovení chromu, UTB ve Zlíně, diplomová práce, 2001
- [38] Houser, J.: Perspektiva použití Diferenční Pulsní Adsorpční katodické rozpouštěcí Voltametrie při stanovení Chemické Spotřeby Kyslíku, Sborník přednášek, 2006.
- [39] Sander, S., Navrátil, T., Novotný, L.: 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, No. 19, p. 1513-1521
- [40] Korolczuk, M.: Voltametric determination of traces of Cr(VI) in the presence of Cr(III) and humic acid, *Analytica Chimica Acta*, 2000, Vol.414, Iss.1 - 2, p. 165 - 171
- [41] Grabarczyk, M., Korolczuk, M.: Modification of catalytic adsorptive stripping voltammetric method of hexavalent chromium determination in the presence of DTPA and nitrate, *Anal Bioanal Chem*, 2003, Vol. 155, p. 1115-1118
- [42] Hrdlička, J.: Voltametrické stanovení chromu, UTB ve Zlíně, diplomová práce, 2003
- [43] Aleksandrova, a kol.: Possibilities of using severe for accumulation in the stripping voltammetry of chromium, *Journal of Analytical Chemistry*, 1999, Vol. 54, p. 756-759
- [44] Houser, J.: Hypotéza o chemizmu při stanovení chromu AdCSDPV In HOUSER. J., Využití chromu a voltametrické stanovení v životním prostředí, UTB Zlín, 2005. 248 s. Dizertační práce
- [45] Grabarczyk, M.: Speciation Analysis of Chromium by Adsorptive Stripping Voltammetry in Tap and River Water Samples, *Electroanalysis*, 2003, Vol. 15, p. 1115-1118

- ammety in Tap and River Water Samples, *Elektroanalysis*, 2008, Vol. 20, p. 2217-2222
- [46] Grabarczyk, M.: Ultrasensitive and Sensitive Determination of Cr(VI) in the Presence of a High Excess of Cr(III) in Natural Waters with a Complicated Matrix, *Electroanalysis*, 2008, Vol. 13, no. 20, p. 1495-1498
- [47] Kolorczuk, M., Grabarczyk, M.: Voltametric 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, Iss.1, p. 97-102

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

ppm	Parts per milion („dílů či částic na jeden milion“)
NPK	Nejvyšší přípustná koncentrace
FIA	Průtoková injekční analýza
CFA	Kontinuální průtoková analýza
DPCSV	Diferenčně pulzní katodická rozpouštěcí voltametrie
Edep	Potenciál vylučování
Edep	Potenciál vylučování
Ein	Počáteční potenciál
Efin	Konečný potenciál
tdep	Doba vylučování
trest	Klidová doba
RKE	Rtuťová kapková elektroda
HMDE	Rtuťová kapková elektroda
MeSAE	Pevná amalgámová elektroda
WE	Pracovní elektroda
SCE-AgSA	Nasyčená kalomelová elektroda založená na pevném stříbrném amalgámu
SCE	Nasyčená kalomelová elektroda
PVC	Pyrokatechol violet´
HEDTA	Hydroxyethylethylendiamin-trioctová kyselina
DPAdSV	Diferenční pulsní adsorpční stripping voltametrie
CDTA	Cyklohexdiamintetraoctová kyselina
NTA	Nitrilotrioctová kyselina
APDC	Amonium-pyrolidindithiokarbamát
DTPA	Diethylentriaminpentaoctová kyselina

EDDS	Ethylendiaminjantarová kyselina
E_{neg}	Negativnější potenciál
E_{poz}	Pozitivnější potenciál
PIPES	Kyselina piperazinethansulfonová

SEZNAM OBRÁZKŮ

- Obr.1. Schéma komplexotvorných a redoxních reakcí $\text{Cr}^{\text{III}+}$ a $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ s DTPA při podmínkách CAdSV stanovení [13] 28
- Obr.2. Závislost výšky píku i_p na potenciálu akumulace E_{ak} pro šestimocný chrom o koncentraci $5 \mu\text{g.l}^{-1}$. $\text{pH}=6,198$, doba akumulace $t_{\text{ak}} = 60 \text{ s}$ 38
- Obr.3. Závislost výšky píku i_p na době akumulace t_{ak} pro šestimocný chrom o koncentraci $5 \mu\text{g.l}^{-1}$ (\circ), respektive $2 \mu\text{g.l}^{-1}$ (\bullet), $\text{pH}=6,08$, potenciál akumulace $E_{\text{ak}} = -1050 \text{ mV}$ 39
- Obr.4. Závislost výšky píku i_p na koncentraci depolarizátoru pro šestimocný chrom. Doba akumulace $t_{\text{ak}}=15 \text{ s}$, $\text{pH}=6,14$, potenciál akumulace $E_{\text{ak}} = -1050 \text{ mV}$. Opakováno po 1 hodině (\bullet), respektive po 5 minutové aktivaci v roztoku $0,2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KCl}$ (\diamond) 40
- Obr.5. Závislost výšky píku i_p na koncentraci depolarizátoru (šestimocný chrom). Doba akumulace $t_{\text{ak}} = 15 \text{ s}$, potenciál akumulace $E_{\text{ak}} = -1050 \text{ mV}$. $\text{pH} = 6,18$ (pro kalibraci), $\text{pH} = 6,12$ (pro nový standard) 41
- Obr.6. Závislost výšky píku i_p na době akumulace t_{ak} . Potenciál akumulace $E_{\text{ak}} = -1050 \text{ mV}$, $\text{pH} = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8 \mu\text{g.l}^{-1}$ (A). B jako A, ale před každým měřením (3 scany) byla elektroda aktivována v roztoku $0,2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KCl}$ po dobu 5 minut 42
- Obr.7. Závislost výšky píku i_p na době akumulace. Potenciál akumulace $E_{\text{ak}} = -1050 \text{ mV}$, $\text{pH} = 6,16$, koncentrace šestimocného chromu $8 \mu\text{g.l}^{-1}$. Před každým měřením (2 scany) elektroda aktivována 5 minut v roztoku KCl 44
- Obr.8. Závislost výšky píku i_p na počtu měření pro různé způsoby aktivace elektrody. Doba akumulace $t_{\text{ak}}=90 \text{ s}$, potenciál akumulace $E_{\text{ak}} = -1050 \text{ mV}$, $\text{pH} = 6,18$, koncentrace šestimocného chromu $8 \mu\text{g.l}^{-1}$ 45
- Obr.9. Závislost výšky píku i_p na době aktivace. Doba akumulace $t_{\text{ak}}=90 \text{ s}$, potenciál akumulace $E_{\text{ak}} = -1050 \text{ mV}$, $\text{pH} = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8 \mu\text{g.l}^{-1}$ 47
- Obr.10. Závislost výšky píku i_p na způsobu čištění elektrody. Doba akumulace $t_{\text{ak}}=90 \text{ s}$, potenciál akumulace $E_{\text{ak}} = -1050 \text{ mV}$, $\text{pH} = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8 \mu\text{g.l}^{-1}$ 49
- Obr.11. Závislost výšky píku i_p na počtu cyklů čištění (A: doba čištění 0,3s, počet cyklů 100 až 500) (B: doba čištění 0-1,2-0,6-0,15s, počet cyklů 0-50-100-400). Potenciál akumulace $E_{\text{ak}} = -1050 \text{ mV}$, $\text{pH} = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8 \mu\text{g.l}^{-1}$. Elektroda aktivována v roztoku KCl 5 minut, $E_{\text{neg}} = -1600 \text{ mV}$, $E_{\text{poz}} = -200 \text{ mV}$ 51
- Obr.12. Závislost výšky píku i_p na počáteční hodnotě čištění. Doba akumulace $t_{\text{ak}}=90 \text{ s}$, potenciál akumulace $E_{\text{ak}} = -1050 \text{ mV}$, $\text{pH} = 6,09$, koncent- 54

race šestimocného chromu $8 \mu\text{g.l}^{-1}$

- Obr. 13. Závislost výšky píku i_p na době akumulace t_{ak} pro šestimocný chrom. $\text{pH}=6,09$, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\,050 \text{ mV}$. po 5 minutové aktivaci v roztoku $0,2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ KCl}$. $E_{neg} = -1\,600 \text{ mV}$, $E_{poz} = +100 \text{ mV}$, počet cyklů 100, doba cyklu 1s

56

SEZNAM TABULEK

Tab. I.	Parametry voltametrického měření	37
Tab. II.	Závislost výšky píku i_p na době akumulace. Potenciál akumulace $E_{ak} = -1\ 050\text{ mV}$, $pH = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$ (A). B stejné parametry jako v případě A, ale před každým měřením elektroda aktivována v roztoku $0,2\ \text{mol.l}^{-1}$ KCl po dobu 5 minut	43
Tab. III.	Závislost výšky píku i_p na počtu měření pro různé způsoby aktivace elektrody. Doba akumulace $t_{ak}=90\text{ s}$, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\ 050\text{ mV}$, $pH = 6,18$, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$	46
Tab. IV.	Závislost výšky píku i_p na době aktivace. Doba akumulace $t_{ak}=90\text{ s}$, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\ 050\text{ mV}$, $pH = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$	48
Tab. V.	Závislost výšky píku i_p na způsobu čištění elektrody. Doba akumulace $t_{ak}=90\text{ s}$, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\ 050\text{ mV}$, $pH = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$. Elektroda aktivována před každou sérií měření (5 scanů). $E_{neg} = -1\ 600\text{ mV}$, $E_{poz} = -200\text{ mV}$	50
Tab. VI.	Závislost výšky píku i_p na počtu cyklů a na době čištění. Potenciál akumulace $E_{ak} = -1\ 050\text{ mV}$, $pH = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$. Elektroda aktivována před každou sérií měření (5 scanů) v roztoku $0,2\ \text{mol.l}^{-1}$ KCl 5 minut, $E_{neg} = -1\ 600\text{ mV}$, $E_{poz} = -200\text{ mV}$	53
Tab. VII.	Závislost výšky píku i_p na počáteční hodnotě čištění. Doba akumulace $t_{ak}=90\text{ s}$, potenciál akumulace $E_{ak} = -1\ 050\text{ mV}$, $pH = 6,09$, koncentrace šestimocného chromu $8\ \mu\text{g.l}^{-1}$	55

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

Sigla (místo uložení bakalářské práce)	Ústřední knihovna UTB
Název diplomové práce	Možnost voltametrického stanovení chromu s amalgámovou elektrodou
Autor diplomové práce	Jiří Orsava
Vedoucí diplomové práce	Ing. Josef Houser, Ph.D.
Vysoká škola	Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Adresa vysoké školy	nám. T.G. Masaryka 5555, 760 01 Zlín
Fakulta (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Fakulta technologická, nám. T.G. Masaryka 275, 760 01 Zlín
Katedra (adresa, pokud je jiná než adresa VŠ)	Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
Rok obhájení DP	2010
Počet stran	67
Počet svazků	1
Vybavení (obrázky, tabulky...)	Obrázky 13, tabulky 7
Klíčová slova	voltametrie, Cr(VI), AdCSDPV, DTPA, amalgámová elektroda, m-AgSAE