

Hodnocení vlivu matrice na elektrochemickou detekci potenciálně toxických kovů

Bc. Josef Šťastný

Diplomová práce
2023



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Akademický rok: 2022/2023

ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: Bc. Josef Šťastný
Osobní číslo: T21472
Studijní program: N0712A030001 Environmentální inženýrství
Forma studia: Prezenční
Téma práce: Hodnocení vlivu matrice na elektrochemickou detekci potenciálně toxických kovů

Zásady pro vypracování

- 1) Literární rešerše zadaného tématu.
- 2) příprava elektrochemického senzoru kovů, příprava vzorků s různými vlastnostmi matrice.
- 3) zjišťování vlivu matrice na odezvu matrice, kvantifikace a charakterizace tohoto vlivu.
- 4) zhodnocení výsledků včetně návrhu eliminace negativních vlivů matrice pro zvýšení citlivosti stanovení potenciálně toxických kovů.

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

Seznam doporučené literatury:

- [1] WANG, Hemin et al., 2019. Polymer-based Electrochemical Sensing Platform for Heavy Metal Ions Detection – A Critical Review. *International Journal of Electrochemical Science* 14, 8760.
- [2] KUDR, Jire et al., 2015. Simultaneous Automatic Electrochemical Detection of Zinc, Cadmium, Copper and Lead Ions in Environmental Samples Using a Thin-Film Mercury Electrode and an Artificial Neural Network. *Sensors* 15, 592.
- [3] LU, Yuanyuan et al., 2018. A review of the identification and detection of heavy metal ions in the environment by voltammetry. *Talanta* 178, 324.
- [4] Vědecké práce zahrnuté v databázích Web of Science, ScienceDirect, SciFinder Scholar, Medline aj.

Vedoucí diplomové práce: **Ing. Jaroslav Filip, Ph.D.**
Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Datum zadání diplomové práce: **31. prosince 2022**

Termín odevzdání diplomové práce: **12. května 2023**

L.S.

prof. Ing. Roman Čermák, Ph.D.
děkan

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

Ve Zlíně dne 17. února 2023

PROHLÁŠENÍ AUTORA DIPLOMOVÉ PRÁCE

Beru na vědomí, že:

- diplomová práce bude uložena v elektronické podobě v univerzitním informačním systému a dostupná k nahlédnutí;
- na moji diplomovou 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;
- podle § 60 odst. 1 autorského zákona má Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně právo na uzavření licenční smlouvy o užití školního díla v rozsahu § 12 odst. 4 autorského zákona;
- podle § 60 odst. 2 a 3 autorského zákona mohu užit své dílo – diplomovou 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);
- pokud bylo k vypracování diplomové práce využito softwaru poskytnutého Univerzitou Tomáše Bati ve Zlíně nebo jinými subjekty pouze ke studijním a výzkumným účelům (tj. k nekomerčnímu využití), nelze výsledky diplomové práce využít ke komerčním účelům;
- pokud je výstupem diplomové práce jakýkoliv softwarový produkt, považuji se za součást práce rovněž i zdrojové kódy, popř. soubory, ze kterých se projekt skládá. Neodevzdání této součásti může být důvodem k neobhájení práce.

Prohlašuji,

- že jsem diplomovou práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval. V případě publikace výsledků budu uveden jako spoluautor.
- že odevzdaná verze diplomové práce a verze elektronická nahraná do IS/STAG jsou obsahově totožné.

Ve Zlíně dne:

Jméno a příjmení studenta:

.....
podpis studenta

ABSTRAKT

Voltametrie čtvercové vlny (SWV) patří v současné době mezi populární a často využívané metody pro stanovení potenciálně toxických kovů. Problémem této detekce je však nízká reprodukovatelnost dat a náchylnost podléhat mnohým rušivým vlivům při stanovení v reálných matricích.

Tato diplomová práce se zaměřila na studium možností korekce voltametrických dat při užití voltametrie čtvercové vlny (SWV) pro stanovení olova. Pro kvantifikaci potenciálně rušivých vlivů bylo využito sledování vlivu vlastností elektrolytu na elektrochemickou detekci olova. Úspěšně se podařilo popsat a kvantifikovat vliv měrné konduktivity elektrolytu na detekci olova. Při sledování vlivu dle literatury problematických kovů v rámci SWV detekce olova byla potvrzena a kvantifikována interference mědi na toto stanovení. Kadmium naopak nevykazovalo významný interferenční vliv na detekci olova v testovaném rozmezí koncentrací. U dalších testovaných kovů vykazovalo významný interferenční vliv železo v koncentraci 5 mg/L na SWV detekci olova.

Úspěšně byly získané korekční koeficienty využity pro korekci výšky píku detekovaného olova v laboratorně připraveném vzorku s interferujícími kovy. Při testování detekce SWV v půdních výluzích byl pozorován významný negativní vliv příliš kyselého pH na detekci olova a patrně také interference organických látek. Tyto skutečnosti je v případném dalším výzkumu v této oblasti nutno zohlednit.

Tato diplomová práce poskytuje a diskutuje některé nástroje korekce voltametrických dat, které by mohly být prvním krokem například k vývoji kombinovaného elektrochemického senzoru těžkých kovů schopného korigovat analýzu SWV pomocí vhodně zvoleného algoritmu, a to nejen pro účely detekce v environmentálních matricích.

Klíčová slova: voltametrie čtvercové vlny, těžké kovy, vliv matrice, korekce dat

ABSTRACT

Square wave voltammetry (SWV) is currently one of the popular and frequently used methods for the determination of potentially toxic metals. However, a problem with this detection method is the low reproducibility of the data and its susceptibility to many interferences when applied in real samples.

This thesis focused on the study of the possibility for correction of voltammetric data when using square wave voltammetry (SWV) for the determination of lead. Monitoring the effect of electrolyte properties on the electrochemical detection of lead was used to quantify potential interferences. The effect of specific conductance of the electrolyte on lead detection was successfully described and quantified. By monitoring the influence of metals of concern according to the literature on the SWV detection of lead, the interference of copper on this determination was confirmed and quantified. Cadmium, on the other hand, did not show a significant interference effect on lead detection over the concentration range tested. For the other metals tested, iron at a concentration of 5 mg/L showed a significant interference effect on the SWV detection of lead.

The obtained correction factors were successfully used to correct the peak height of detected lead in the laboratory sample with interfering metals. When determining lead in soil leachates, a significant negative effect of overly acidic pH was observed, and probably also interference from organic matter. These facts should be considered in any further research in this area.

This thesis provides and discusses tools for correction of voltammetric data, which could be a first step, for example, towards the development of a combined electrochemical sensor for heavy metals, which is capable of correcting SWV analysis using a suitably chosen algorithm, not only for detection purposes in environmental matrices.

Keywords: square-wave voltammetry, heavy metals, data correction

Tímto chci poděkovat vedoucímu diplomové práce, panu Ing. Jaroslavu Filipovi, Ph. D., který mi byl v každé situaci ochoten podat pomocnou ruku, a pod jehož dohledem byla vždy radost pracovat.

Velké poděkování patří také mé rodině a přítelkyni Věře za podporu a notnou dávku trpělivosti v době psaní této práce.

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

OBSAH

ÚVOD	10
I TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ELEKTROCHEMICKÉ STANOVENÍ TOXICKÝCH KOVŮ	12
1.1 VOLTAMETRIE.....	13
1.1.1 Cyklická voltametrie	13
1.1.2 Voltametrie čtvercové vlny (SWV)	14
1.1.3 Rozpouštěcí voltametrické metody	14
1.2 SENZORY PRO ELEKTROCHEMICKOU DETEKCI KOVŮ	15
2 RUŠIVÉ VLIVY PŘI ELEKTROCHEMICKÉ DETEKCI KOVŮ	17
2.1 VLIV IONTOVÉ SÍLY	17
2.2 VLIV PH	18
2.3 VLIV INTERFERENCÍ KOVŮ	20
2.4 VLIV ORGANICKÝCH LÁTEK	22
3 MOŽNOSTI KOREKCE VOLTAMETRICKÝCH DAT	23
II PRAKTICKÁ ČÁST	25
4 CÍLE PRÁCE	26
5 MATERIÁL A INSTRUMENTACE	27
5.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE.....	27
5.2 POUŽITÁ INSTRUMENTACE	27
5.3 POUŽITÉ METODY	28
5.3.1 Cyklická voltametrie (CV).....	28
5.3.2 Anodická rozpouštěcí voltametrie čtvercové vlny (ASWV)	28
5.4 PŘÍPRAVA ELEKTROLYTŮ A ÚPRAVA VZORKŮ	29
5.4.1 Příprava používaných elektrolytů	29
5.4.2 Příprava používaných výluhů z půd.....	29
5.4.3 Příprava používaných elektrod.....	29
6 VÝSLEDKY A DISKUSE	30
6.1 KALIBRAČNÍ ŘADA SLEDOVANÉHO KOVU (PB).....	30
6.1.1 Limit detekce používané metody pro stanovení olova.....	31
6.2 KVANTIFIKACE IONTOVÉ SÍLY	32
6.3 VLIV PH NA ELEKTROCHEMICKÉ STANOVENÍ OLOVA	35
6.4 SLEDOVÁNÍ INTERFERUJÍCÍCH KOVŮ	37
6.4.1 Vliv kadmia na elektrochemickou detekci olova	37
6.4.2 Vliv mědi na elektrochemickou detekci olova.....	40
6.4.3 Vliv dalších kovů na elektrochemickou detekci olova	43
6.5 TESTOVÁNÍ KOREKČNÍCH KOEFICIENTŮ V LABORATORNÍCH PODMÍNKÁCH.....	44
6.6 TESTOVÁNÍ KOREKCE VOLTAMETRICKÝCH DAT VE VÝLUŽÍCH Z PŮD.....	47
6.6.1 Charakterizace připravených půdních výluhů dle vlastností elektrolytu.....	47

6.6.2	Sledování vlastností elektrolytu na detekci Pb u ředěných půdních výluhů.....	52
7	ZÁVĚR.....	57
	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY.....	59
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	63
	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	64
	SEZNAM TABULEK.....	66

ÚVOD

Od předání Nobelovy ceny za chemii profesoru Jaroslavu Heyrovskému za objevení polarografie uplynulo více než 60 let, avšak elektrochemické metody odvíjející se od této analytické techniky se dodnes stále zdokonalují a nalézají uplatnění v široké škále oborů včetně environmentální analýzy. Právě v této oblasti je jednou z nejvyužívanějších metod voltametrie čtvercové vlny (SWV). Tato metoda je vhodným prostředkem i pro detekci potenciálně toxických kovů, nicméně ve srovnání s jinými metodami instrumentální analýzy (jako je například atomová absorpční spektrometrie) neposkytuje dostatečně přesné a reprodukovatelné výsledky při analýze v reálných maticích. Tato diplomová práce se soustřeďuje na zkoumání a případné možnosti kvantifikace a korekce rušivých vlivů SWV analýzy při detekci těžkých kovů.

Teoretická část práce je rozdělena do tří hlavních kapitol. První kapitola obohatí čtenáře o poznatky v oblasti současných znalostí elektrochemické detekce potenciálně toxických kovů a metodami, pomocí kterých je tyto kovy možné detekovat. Součástí této kapitoly je rovněž stručný přehled elektrochemických senzorů, které jsou v oblasti detekce kovů využívány. Druhá kapitola teoretické části seznámí čtenáře s rušivými vlivy na analýzu SWV, a na základě literární rešerše nabídne některá možná řešení těchto interferencí. Třetí a poslední kapitolou teoretické části je kapitola diskutující možnosti korekce voltametrických dat v elektrochemické analýze.

Praktická část práce se zaměřuje na testování a kvantifikaci rušivých vlivů při detekci metodou SWV. Důraz je zde kladen především na sledování vlivu obecných vlastností elektrolytu (iontové síly, pH) na detekci olova, není opomenuto ani vyhodnocení rušivých vlivů přítomných jiných kovů v elektrolytu, přičemž tyto popsání interference se opírají o dosavadní teoretické poznatky. Získané korekce vlivu výše uvedených parametrů na detekci olova pomocí SWV jsou testovány jak na laboratorně připravených elektrolytech, tak na půdních výluzích.

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ELEKTROCHEMICKÉ STANOVENÍ TOXICKÝCH KOVŮ

Elektrochemie obecně je založena na redoxních reakcích na rozhraní mezi elektrolytem a pracovní elektrodou. Tento typ analýzy zkoumá vlastnosti daného elektrolytu, které jsou závislé na jeho složení a koncentraci rozpuštěných látek. Výstupní signál z pracovní elektrody je veden do měřicího zařízení, které zaznamená danou sledovanou veličinu – takovou může být konduktivita, elektrický proud, potenciál a další. (Skoog, Holler, Crouch 2006)

Elektrochemická detekce se dnes využívá v širokém spektru oborů – při obecných potenciometrických metodách stanovení, jako je například měření pH, při stanovení konkrétních analytů pomocí iontově-selektivních elektrod, ale také při analýze mnohých chemických prvků a některých organických molekul, například pesticidů (Saha, Bhushan, Singh 2023). Velkého významu nabývá v současné době elektrochemie pro analýzu potenciálně toxických kovů, a to především kovů těžkých. Existuje vícero metod, které mohou být k detekci těchto kovů úspěšně využity.

Potenciometrická stanovení jsou populární především v kvantitativní analýze látek – často za využití iontově-selektivních elektrod (ISE); přestože tato metoda může poskytovat četné výhody při stanovení toxických kovů, kterými jsou kupříkladu vysoká selektivita a rychlost stanovení, ve srovnání s jinými metodami detekce má tato metoda příliš vysoké limity detekce a relativně nízkou citlivost stanovení. (Aragay, Merkoçi 2012)

Pro stanovení potenciálně toxických kovů jsou v současné době hojně využívané voltametrické metody.

1.1 Voltametrie

Jedná se o metodu založenou na měření výstupního proudu, který je v podstatě funkcí elektrodového potenciálu. Pracovní elektroda je ponořena do analyzovaného roztoku a mezi elektrody je vkládáno napětí – vlastnosti elektrolytu jsou poté charakterizovány výstupním proudem. Výše zmíněnou závislost není nutno měřit při konstantním potenciálu, ale také při nestacionárních podmínkách – příkladem může být cyklická voltametrie (CV) nebo voltametrie čtvercové vlny (SWV). Voltametrie obecně je v rámci elektrochemické analýzy preferovanou metodou pro detekci těžkých kovů, a to jak při kvalitativní, tak při kvantitativní analýze. Významným pozitivem této analýzy je nízký limit detekce (LOD), který se pro některé kovy může pohybovat v rozmezí desetin až jednotek nmol/L. Další kvality skýtá voltametrie v možnostech modifikace použitých senzorů pro kýženou detekci, jako je kupříkladu aplikace materiálů na povrch pracovní elektrody pro zvýšení citlivosti detekce. (Privett, Shin, Schoenfisch 2010)

1.1.1 Cyklická voltametrie

Při cyklické voltametii (CV) dochází ke změnám napětí v určité oblasti potenciálu. Toto umožňuje zjistit, zda zkoumaný vzorek podléhá reverzibilním elektrochemickým redoxním reakcím – směrem ke kladným hodnotám potenciálu dochází k oxidaci, směrem k záporným hodnotám potenciálu dochází k redukci. Výstupem CV je voltamogram s případnými katodickými či anodickými píky při příslušném potenciálu. (Kissinger, Heineman 1983)

Cyklická voltametrie je univerzální elektrochemickou metodou. Krom toho, že může být využita k detekci širokého spektra elektroaktivních látek, je tato metoda běžně využívána jako vstupní analýza neznámých vzorků pro elektrochemická stanovení. Tato metoda zastupuje významný podíl při detekci toxických kovů – nejběžněji je v této kategorii zastoupena detekce olova, kadmia, rtuti a mědi (Malik et al. 2019).

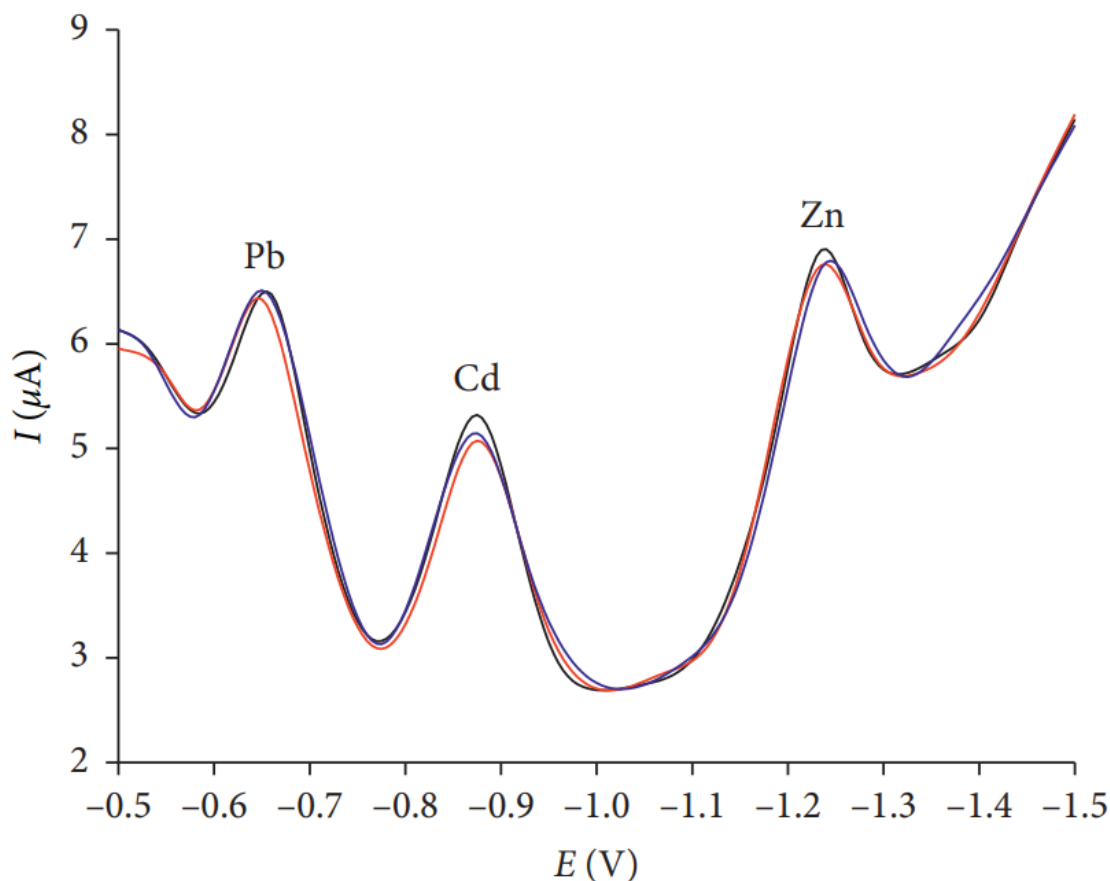
Příkladem univerzálního využití CV je studie (Thirupathi et al. 2017), v níž je detailně popsána příprava funkcionalizovaného redukovaného grafen oxidu pro modifikaci elektrod k elektrochemickému stanovení těžkých kovů – kadmia, rtuti a olova. Právě metoda CV je zde využívána k elektrochemické redukci připraveného materiálu, který provedenou redukcí získá významně lepší vlastnosti k elektrochemické detekci zmíněných kovů, a to konkrétně voltametrií čtvercové vlny (SWV).

1.1.2 Voltametrie čtvercové vlny (SWV)

Zvláštní pozornost je v této práci věnována rozpouštěcí voltametrii čtvercové vlny (SWV). Tato metoda prakticky spadá do kategorie diferenční pulzní a cyklické voltametrie. Spočívá v přívodu střídavého napětí, které má pravoúhlý tvar, o nízké amplitudě – ze střídavého napětí získá elektroda potenciál, který se v čase skokově mění. Před vložením pulzu a na konci každého vloženého pulzu je měřen proud. Z rozdílu naměřených proudů je vyhodnocena výsledná křivka ve formě SWV voltamogramu. (Mirceski, Skrzypek, Stojanov 2018)

1.1.3 Rozpouštěcí voltametrické metody

Tyto metody jsou založeny na prvotním zakoncentrování vzorku na elektrodě při vhodně zvoleném potenciálu – to může nastat elektrolýzou (u katodické a adsorptivní rozpouštěcí voltametrie), nebo fyzikální sorpcí na povrch elektrody (například při detekci těžkých kovů anodickou rozpouštěcí voltametrií). Po prvotní fázi zakoncentrování nastává fáze rozpouštěcí, kdy je měřen výstupní signál. K tomuto lze využít kteroukoliv z výše uvedených metod, velmi populární je kombinace rozpouštěcí voltametrie se SWV, v případě detekce potenciálně toxických kovů se hojně využívá anodická rozpouštěcí voltametrie čtvercové vlny (ASWV) (Pattadar et al. 2019). Příklad využití rozpouštěcích voltametrických metod ilustruje Obrázek 1.



Obrázek 1: Příklad voltamogramu získaného aplikací rozpouštěcí SWV analýzy pro detekci kovů – olova, kadmia a zinku pomocí GCE elektrody modifikované bismutovým filmem (Thanh et al. 2019, s. 5)

1.2 Senzory pro elektrochemickou detekci kovů

Jak již bylo naznačeno, i v rozpouštěcích voltametrických metodách jsou běžně používány rozličné typy elektrod, jejichž povrch může být dále modifikován pomocí vhodného materiálu pro zlepšení vlastností stanovení.

Pracovní elektrody pro voltametrická stanovení by bylo možné rozdělit do tří obecných kategorií, a to podle materiálu, ze kterého sestávají: Do první kategorie spadají elektrody rtuťové, které je možno využít k analýze širokého spektra kovů. Výhodou rtuti pro využití v elektroanalýze je její nízká kapacitance (Wang 1985). V dnešní době ve většině odvětví elektrochemické analýzy bývají tyto elektrody nahrazovány jinými alternativami – jednak pro nemožnost měření v oblastech kladného potenciálu (kvůli oxidaci rtuti), a především pak kvůli toxicitě rtuti a bezpečnosti práce s tímto kovem (Compton, Laborda, Ward 2014).

Další alternativou pracovních elektrod pro voltametrická stanovení jsou elektrody z ušlechtilých kovů – v současné době jsou hojně využívány elektrody zlaté a platinové. I tyto elektrody je možné efektivně využít k elektrochemické detekci toxických kovů. Vyjímají se značnou stabilitou a dostatečně širokým potenciálovým oknem pro elektrochemická stanovení. (García-Miranda Ferrari et al. 2020)

Příkladem využití takových elektrod může být studie (Albalawi et al. 2023) zabývající se současnou detekcí olovnatých (Pb^{2+}) a kadmiových (Cd^{2+}) kationtů za využití tištěné zlaté elektrody, která byla modifikována aktivovanými ionty ruthenium-bipyridinovým komplexem. Metodami CV a ASWV byla prováděna stanovení olova a kadmia, přičemž využití modifikované zlaté tištěné elektrody nabízelo limit detekce 12,5 ppb pro Cd^{2+} a významně nižší limit detekce 2,5 ppb pro Pb^{2+} . Se stejně modifikovanou elektrodou byla také prováděna měření v pitné a povrchové vodě – naměřené koncentrace kovů byly dle autorů studie srovnatelné se stanovením pomocí atomové absorpční spektrometrie (AAS).

Dalším a v dnešní době populárním typem elektrod pro elektrochemická stanovení jsou elektrody uhlíkové, mezi které se řadí i poslední dobou hojně využívané elektrody ze skelného uhlíku – glassy carbon electrode (GCE).

Kromě výborných elektrochemických vlastností disponují oproti jiným typům elektrod velmi širokým potenciálovým oknem, ve kterém lze měřit, z čehož vyplývá jejich široké využití. Svou popularitu si tyto elektrody zaslouhují též jistou flexibilitou díky nemalým možnostem modifikace jejich povrchu (Pocard et al. 1992).

Příkladem využití GCE s modifikovaným povrchem může být studie (Anastasiadou et al. 2011), která se zabývá stanovením ekotoxických kovů – olova, kadmia, mědi a zinku pomocí ASWV s využitím elektrod ze skelného uhlíku (GCE) modifikovaných bismutovým filmem. Za daných podmínek je dle této studie možné uvedené ekotoxické kovy detekovat v koncentraci alespoň 1 $\mu\text{g/L}$ s vysokou mírou reprodukovatelnosti, a to jak v referenčních, tak v reálných vzorcích vody.

2 RUŠIVÉ VLIVY PŘI ELEKTROCHEMICKÉ DETEKCI KOVŮ

Na základě rešerše v rámci první kapitoly této práce se metoda SWV v rámci elektrochemické detekce nabízí jako velmi vhodný kandidát pro stanovení relativně širokého spektra toxických kovů. Nicméně stejně jako je tomu i u jiných analytických metod, i voltametrická detekce skýtá některé nevýhody, které je zapotřebí zmínit.

Právě vysoká citlivost a možné nízké limity detekce (LOD) této metody mají za následek to, že samotná analýza je citlivá na různé interference. Článek zabývající se chemickou modifikací pracovních elektrod pro rozpouštěcí SWV analýzu těžkých kovů (Zhao, Wang, Liu 2017) zmiňuje, že využití SWV analýzy těžkých kovů v reálných matricích, především ve vzorcích vod a vyluzích z půd, skýtá jistá úskalí týkající se interakcí iontů kovů a vlivu samotné matrice na stanovení těchto kovů – v reálných vzorcích mnohdy dochází ke snížení či zvýšení odezvy stanovovaného kovu. Dle autorů článku není dodnes většina těchto interferujících vlivů způsobující nekonsistentní výsledky SWV analýzy dostatečně popsána.

2.1 Vliv iontové síly

Složení samotného elektrolytu je jeden z nejdůležitějších parametrů v elektrochemické analýze – přestože může být sledován pouze jeden konkrétní analyt, i malá odchylka ve složení elektrolytu může způsobit významnou chybu v naměřených datech.

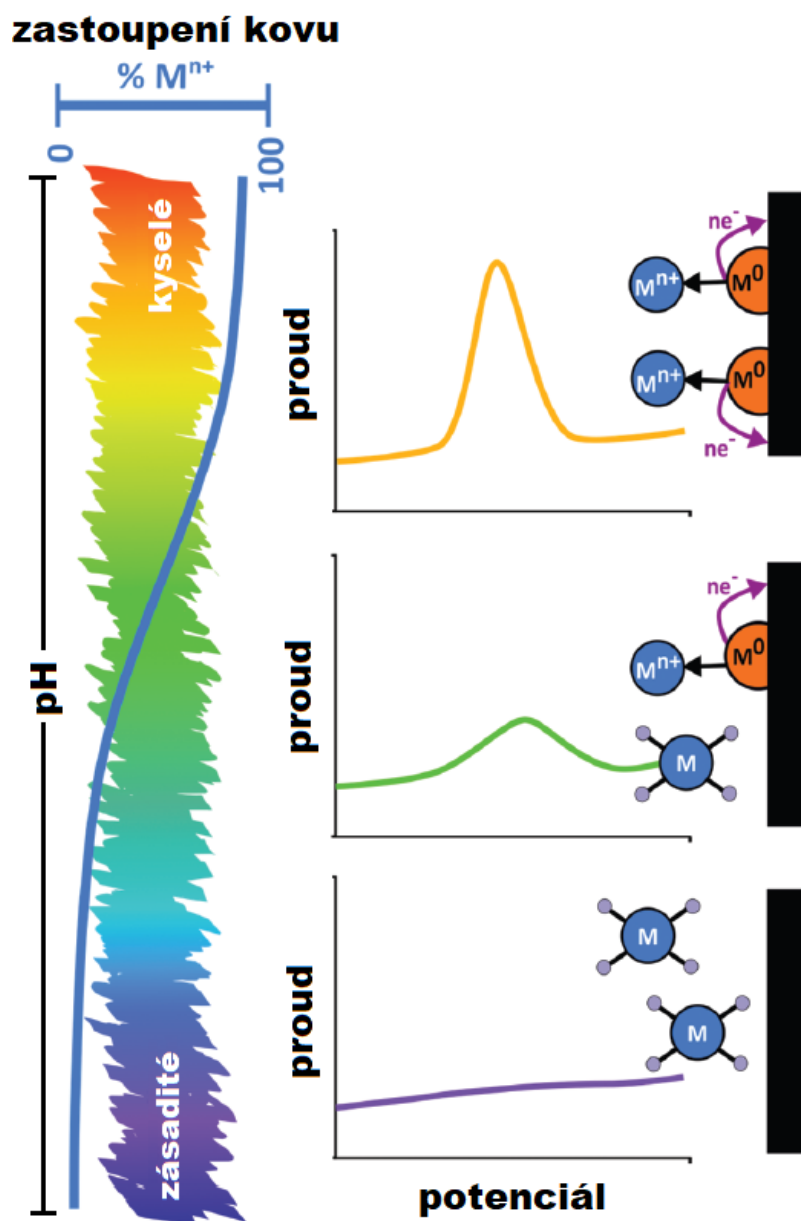
S rozvojem využití SWV voltametrie se rozvíjí též využití rozličných elektrolytů v různých koncentračních rozmezech pro tato stanovení. Studie (Xiong et al. 2015), která se jako jedna z mála zabývá interferencemi při stanovení toxických kovů (konkrétně olova, rtuti a kadmia) při stanovení ASWV za využití nanokompozitů, se částečně zaměřuje právě na vliv použitého elektrolytu na výstup SWV analýzy. Pro stanovení olovnatých kationtů byly testovány elektrolyty o jednotné koncentraci (0,1 mol/L) a pH = 5, a to fosfátový pufr, dále elektrolyt NH₄Cl-HCl, a nakonec acetátový pufr (NaAc-HAc). Nejvyšší odezva pro detekci olova byla zaznamenána při použití acetátového pufru. Acetátový pufr disponoval z testovaných elektrolytů nejnižší iontovou silou, což může být dle autorů důvod kvalitnější odezvy stanovovaného kovu, neboť příliš vysoká iontová síla elektrolytu může mít za následek jakési zastínění povrchu pracovní elektrody a snížení dostupnosti povrchu elektrody pro stanovované ionty kovu, což zapříčiňuje pokles hodnoty výšky píku detekovaného kovu.

Azizi a Babakhanian (2018) se ve svém článku zabývali vývojem elektrochemického senzoru na bázi uhlíku pro stanovení selenu ve vzorcích pitných vod a některých potravin. Kromě charakterizace a testování samotného senzoru byl též sledován vliv použitého elektrolytu na samotné stanovení. Byly testovány tři různé elektrolyty, a to KCl, KNO₃ a KClO₄ v koncentračním rozmezí 0–1,0 mol/L. Nejpřesnějších výsledků bylo dosaženo za použití 0,1M elektrolytu, přičemž nejlepší odezva (nejvyšší výšky píků) stanoveného selenu byla zaznamenána při použití KClO₄. Autoři toto opodstatňují tím, že chloristanový aniont (ClO₄⁻) ve srovnání s anionty výše uvedených elektrolytů vykazuje nejnižší schopnost adsorpce na povrch pracovní elektrody při detekci.

Z uvedených příkladů vyplývá, že typ elektrolytu, jeho iontová síla i koncentrace mohou značně ovlivnit výstup SWV analýzy. V rámci snahy o korekci těchto vlivů se vybízí tyto parametry kvantifikovat, nicméně není možné je simultánně přímo měřit spolu s prováděnou detekcí pro případnou eliminaci rušivých vlivů. Vhodným kandidátem pro souhrnnou kvantifikaci výše zmíněných vlastností elektrolytu by mohlo být měření měrné konduktivity.

2.2 Vliv pH

Při použití rozpouštěcích voltametrických metod pro detekci kovů hraje pH elektrolytu velmi významnou roli, neboť jeho hodnota rozhoduje o formě přítomných iontů stanoveného kovu. Význam pH při analýze metodou ASWV ilustruje Obrázek 2. V kyselé oblasti pH se majoritní podíl obsaženého kovu v elektrolytu vyskytuje ve své iontové formě Mⁿ⁺, která se při aplikaci záporného potenciálu účastní elektrodové reakce na povrchu pracovní elektrody. Naopak v zásadité oblasti pH se stanovovaný kov v tomtéž elektrolytu vyskytuje ve formě, u které není možné zúčastnit se elektrodové reakce – u těžkých kovů to může být například za daných podmínek nerozpustný hydroxid (v případě olova je to hydroxid olovnatý – Pb(OH)₂). S rostoucím počtem takto nedostupných forem iontů kovů pro elektrodovou reakci při analýze SWV klesá elektrochemická odezva ve formě výšky píku. (Borrill, Reily, Macpherson 2019)



Obrázek 2: Schéma vlivu pH na ASWV stanovení kovu M – s klesajícím podílem iontů kovu M^{n+} klesá také výška piku. Přeloženo a upraveno dle (Borrill, Reily, Macpherson 2019)

Kvůli výše uvedené problematice stanovení kovů pomocí ASWV se běžně pracuje v oblastech nízké hodnoty pH. Podobně je vliv pH na elektrochemickou detekci studován také v článku (Hwang et al. 2019), který se zabývá detekcí potenciálně toxických kovů (Zn, Pb, Cd) za použití plochých uhlíkových elektrod modifikovaných biopolymerem chitosanem. Autoři zmiňují jakousi „bezpečnou horní hranici pH“ pro stanovení kovů pomocí ASWV, a sice hodnotu $\text{pH} = 4,5$. Od této hranice směrem k nižším hodnotám pH by se měla většina testovaných kation-tvořících kovů vyskytovat převážně právě ve své rozpuštěné formě.

Studie navrhující elektrochemický senzor na bázi mědi pro stanovení Zn v krevním séru (Pei et al. 2014) testuje vlastnosti takového senzoru v různých oblastech pH za využití acetátového pufru (rozpětí pH 4,65 – 6,50). Autoři zdůrazňují, že optimálních výsledků s minimem interferencí bylo dosaženo při měření u dolní (kyselé) hranice tohoto rozpětí. Je zde také vyzdviženo, že obecně pro stanovení ASWV je pH elektrolytu nutno udržovat v kyselém rozmezí zejména u kovů jako je olovo nebo kadmium, a to právě pro ochotu těchto kovů tvořit nerozpustné hydroxidy v zásadité oblasti pH.

Neméně důležitým negativním faktorem při elektrochemické detekci kovů pomocí ASWV může být též nárůst tzv. lokální hodnoty pH, ke které dochází při elektrodepozici kovu v okolí povrchu pracovní elektrody. Tento negativní faktor je možné vyřešit přidáním vhodného pufru do elektrolytu (Kawde et al. 2017).

Obecně je sledování vlivu pH na výšku voltametrického píku víceméně standardním krokem při popisu nových senzorů, nicméně slouží k „optimalizaci“ podmínek pro následná měření, nikoliv pro kvantifikaci tohoto vlivu a matematickou úpravu/korekci analytického signálu.

2.3 Vliv interferencí kovů

Využití voltametrické analýzy ke sledování jednoho konkrétního kovu může být velmi přesné a efektivní, nicméně pro měření v reálných maticích (například ve vzorcích odpadních vod či půdních výluzích) v podstatě nelze získat elektrolyt, jenž by obsahoval právě jeden kov. Přítomnost ostatních kovů v elektrolytu může samotné stanovení významně ovlivnit.

Při SWV analýze elektrolytu, v němž jsou přítomny různé kovy, může dojít k formování takzvaných intermetalických sloučenin. Tyto mohou vznikat při vzájemné společné depozici u povrchu pracovní elektrody. Přítomnost těchto sloučenin tak může znemožnit nejen kvantitativní analýzu sledovaných kovů, při níž může být ovlivněna výstupní výška píku sledovaného kovu, ale i kvalitativní analýzu, neboť rozpouštěcí pík intermetalické sloučeniny může překrývat píky sledovaných kovů (Wang et al. 2000).

Přestože vznik mnohých intermetalických sloučenin byl popsán za použití rtuťových pracovních elektrod, jejich význam je stejně značný i při použití elektrod kovových a elektrod na bázi uhlíku (Wang et al. 2001). Ve snaze detekovat pomocí analýzy ASWV vícero potenciálně toxických kovů jsou byly dodnes některé interference dvojic kovů (včetně jejich případných intermetalických sloučenin) již částečně popsány.

Při elektrochemické detekci olova je přikládán význam interferencím především mědi a kadmia. Studie (Ye et al. 2023) zabývající se právě současnou detekcí Pb a Cd v půdách uvádí, že při stanovení olova za přítomnosti kadmia metodou ASWV může docházet k významnému poklesu píku detekovaného olova. Bylo zde testováno koncentrační rozmezí těchto kovů v řádu desítek až stovek $\mu\text{g/L}$, přičemž v této oblasti koncentrace byly zaznamenány poklesy píků detekovaného olova. Kromě této skutečnosti studie zmiňuje, že pro tato simultánní stanovení kovů může být výhodnější použít evaluaci plochy píků (nikoliv jejich výšek), přičemž výstupy provedené analýzy tohoto typu pak mohou být dle této studie úspěšně korigovány využitím algoritmů umělé inteligence.

Dalším významným rušivým kovem při detekci olova metodou ASWV je měď. Studie (Soares et al. 2022) se zabývala využitím SWV pro společnou detekci Pb a Cu v alkoholických produktech z cukrové třtiny za využití modifikovaných uhlíkových elektrod. Důležitou součástí této studie bylo zkoumání možných interferencí mědi na detekované olovo. Testována byla oblast koncentrace kovů v elektrolytu v rozmezí 0–500 $\mu\text{g/L}$. V uvedeném rozpětí koncentrací byly sice pozorovány jen nízké odchylky ve výškách píků stanovovaných kovů, nicméně studie uvádí, že pokud koncentrace mědi v elektrolytu převyšuje koncentraci olova, dochází k drastickému snížení odezvy detekovaného olova, a to o více než 50 % původní výšky píku. Autoři studie tento významný rušivý vliv přikládají právě tvorbě intermetalických sloučenin mezi mědí a olovem.

2.4 Vliv organických látek

Kromě četného množství anorganických látek v environmentálních matricích pro elektrochemická stanovení nelze opomenout ani význam organických látek. Přestože spektrum těchto látek zastoupených v reálných vzorcích může být značně široké, z této kategorie v rámci stanovení kovů metodou SWV je nutno vyzdvihnout možný negativní vliv komplexačních schopností organických látek, se kterými se lze běžně v půdách (a některých vodách) setkat.

Těmito jsou huminové látky – jejich komplexační schopnosti popisuje například studie zabývající se charakterizací interakcí huminových kyselin a některých kovů (Bosire, Kgarebe, Ngila 2016). Autoři článku zmiňují, že schopnost vazby testovaných kovů (Cu^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+}) na huminové kyseliny závisí především na koncentraci přítomných huminových kyselin, ale také na koncentraci iontů Ca^{2+} a Mg^{2+} v matrici. Pro účely této studie byla zvolena metoda ultrafiltrace spojená s atomovou emisní spektrometrií s indukčně vázaným plazmatem. Testován byl také vliv pH – dle autorů roste schopnost komplexace huminových kyselin s ionty Cu^{2+} a Zn^{2+} s rostoucí hodnotou pH.

Komplexační schopnosti nemají pouze huminové kyseliny, ale huminové látky obecně. Příkladem může být studie (Orsetti et al. 2013), která podrobně zkoumá afinitu Pb^{2+} k huminovým látkám za využití komplexní instrumentální analýzy. Autoři zmiňují jakési dvě úrovně vaznosti olova na huminové látky – první úroveň (nízkoafinitní interakce) je pouhou interakcí jediného iontu Pb^{2+} s jedním volným atomem kyslíku z funkční skupiny ($\text{R}-\text{COO}^-$) přítomné v molekule huminových látek. Druhou úrovní (vysokoafinitní interakcí) je chelatace olova mezi dvěma molekulami huminových látek – konkrétně dochází k jakémusi obklopení iontu kovu dvěma až čtyřmi funkčními skupinami ($\text{R}-\text{COO}^-$). Tato skutečnost byla prokázána díky využití analýzy infračervenou spektrometrií s Fourierovou transformací (FTIR).

Z uvedených příkladů vyvstává, že právě huminové látky mohou hrát významnou roli v rámci elektrochemického stanovení, při kterém by mohlo docházet ke snížení odezvy (snížení výšky píku detekovaného kovu) právě kvůli komplexačním schopnostem těchto organických látek. Tento typ interference je však v rámci elektrochemického stanovení obtížně kvantifikovatelný – ke stanovení huminových látek je třeba zvolit vhodnější analytickou metodu, například FTIR spektrometrii.

3 MOŽNOSTI KOREKCE VOLTAMETRICKÝCH DAT

Při voltametrické detekci se dodnes běžně využívá regresní analýzy k interpretaci dat. S rozvojem SWV analýzy a současným pokrokem ve vývoji moderních technologií se k tomuto účelu však nabízí využít i jiné dostupné systémy či modely.

Pro analýzu ASWV může být vhodným kandidátem k interpretaci dat systém umělých neuronových sítí – artificial neural networks (ANN). Tato metoda umělé inteligence využívá ke zpracování vstupních informací síť vzájemně propojených umělých neuronů, které pracují na podobném principu jako neurony biologické. Významnou výhodou ANN je schopnost učit se (zpravidla se tak děje při zpracování velkého objemu dat), a to díky nediskrétnosti vazeb prvků tohoto systému – jejich vzájemné provázanosti, a také možnosti přidělení váhové funkce každému prvku v této síti, což může být výhodné právě pro elektrochemickou analýzu (Jalalvand, Goicoechea, Rutledge 2017).

Ve voltametrické analýze již bylo využití ANN testováno pro různé účely. Příkladem může být studie zabývající se společným stanovením kadmia a olova v průtočném systému za využití rtuťové kapkové elektrody (Alpizar et al. 1997). Tato studie se zaměřila mimo jiné také na využití umělé neuronové sítě k evaluaci interferencí, které vznikaly v důsledku tvorby intermetalických sloučenin. Bylo zde pracováno se třemi vrstvami ANN, přičemž vstupní vrstva sestávala ze dvou neuronů, které byly zastoupeny výškami píků detekovaných kovů, dále skrytou vrstvou a výstupní vrstvou, kterou tvořily 2 neurony reprezentující koncentraci zastoupených kovů. Takovýto systém dle autorů studie umožnil za uvedených podmínek stanovení částečně eliminovat vzájemnou interferenci olova a kadmia, ovšem pouze při měření v laboratorních podmínkách (nikoliv v reálných maticích).

Umělé neuronové sítě nalézají své uplatnění také v potenciometrické analýze, jak dokazuje studie (Wilson et al. 2012). V této studii byla prováděna současná analýza Zn^{2+} , Cu^{2+} , Pb^{2+} a Cd^{2+} ve vzorcích půd pomocí série potenciometrických senzorů, přičemž k evaluaci výstupních dat ve formě výšek píků detekovaných kovů byla využita neuronová síť. Autoři zmiňují, že klasická analýza s využitím lineární regrese je pro tento typ senzoru nedostačující, ovšem využití ANN vedlo ke stanovení Zn^{2+} , Cu^{2+} a Pb^{2+} s vysokou přesností (při stanovení kovů v koncentrační oblasti jednotek až stovek mg/L) v porovnání s analýzou AAS. Tento systém naopak nebyl vhodný pro stanovení kadmia, nicméně dle autorů byla tato skutečnost zapříčiněna nízkým obsahem kadmia ve vzorcích půd hraničící s limitem detekce použité elektrochemické metody.

Umělé neuronové sítě nacházejí v současné době v elektrochemické analýze mnohá uplatnění – obecně pro vyhodnocování kalibračních závislostí více než dvou proměnných (Ahmed et al. 2022), konkrétněji například pro simultánní detekci kovů a v neposlední řadě existují experimenty také ve využití ANN pro zohlednění možných rušivých vlivů při elektrochemické detekci, například formování intermetalických sloučenin (Chan et al. 1987).

Pro účely práce v oblasti nalézání rušivých vlivů a jejich případné kvantifikace ve voltametrické analýze by mohly být umělé neuronové sítě velmi zajímavým a efektivním nástrojem, nicméně pro správnou funkci ANN je zapotřebí relativně velký objem vstupních dat. Zajímavým přístupem by pro účely této práce mohla být i korekce dat díky podrobnému sledování interferenčních vlivů na elektrochemickou detekci.

II. PRAKTICKÁ ČÁST

4 CÍLE PRÁCE

Z teoretické části této práce vyplývá, že anodická rozpouštěcí voltametrie čtvercové vlny (ASWV) je v dnešní době hojně využívána k detekci mnohých látek, a to včetně potenciálně toxických kovů. S rozvojem nových postupů a aplikací této metody a širokého uplatnění pracovních elektrod ze skelného uhlíku (GCE) včetně možnosti jejich modifikace a funkcionalizace však vyvstávají také některé problémy, které souvisí s rušivými vlivy tohoto stanovení.

Na základě literární rešerše by mohly být některé významné interference nepřímo kvantifikovatelné díky možnému měření fyzikálně-chemických vlastností elektrolytu, konkrétněji pH, měrné konduktivity a případně měřením vlivu interferujících kovů.

Na základě výstupů z uvedených měření bude provedena kvantifikace potenciálních interferencí způsobených vlivem matrice. Díky této kvantifikaci bude naměřená hodnota daného potenciálně toxického kovu korigována a zpřesněna pomocí korekčních koeficientů zjištěných na základě regresní analýzy interferujících veličin.

Hlavní body praktické části bude tvořit:

- ❖ měření kalibrační řady pro přepočítání výšek píků Pb ve výstupních SWV voltamogramech na koncentraci tohoto kovu
- ❖ ověření možnosti kvantifikace koncentrace iontů v elektrolytu měřením měrné konduktivity
- ❖ sledování vlivu pH elektrolytu na SWV stanovení olova
- ❖ sledování vlivu přítomnosti jiných kovů v elektrolytu na SWV stanovení olova
- ❖ testování získaných korekčních koeficientů na:
 - laboratorně připraveném elektrolytu s interferujícími kovy
 - půdních výluzích

5 MATERIÁL A INSTRUMENTACE

5.1 Použité chemikálie

- ❖ dusičnan olovnatý (Lachema, N. P. Brno)
- ❖ dusičnan měďnatý (Lachema, N. P. Brno)
- ❖ dusičnan kademnatý (Lachema, N. P. Brno)
- ❖ chlorid draselný (čistota p.a.; Fischer scientific)
- ❖ kyselina dusičná (Lach-Ner, 65%)
- ❖ certifikované referenční materiály (CRM) – kovy (Astasol; ANALYTIKA s. r. o)
 - Al; ($1 \pm 0,002$) g/L v HNO₃
 - Cd; ($1 \pm 0,005$) g/L v HNO₃
 - Cu; ($1 \pm 0,002$) g/L v HNO₃
 - Fe; ($1 \pm 0,005$) g/L v HNO₃
 - Ni; ($1 \pm 0,002$) g/L v HNO₃
 - Pb; ($1 \pm 0,002$) g/L v HNO₃
 - Zn; ($1 \pm 0,002$) g/L v HNO₃
- ❖ lešticí prášek MicroPolish II alumina 0,3 μm (Buehler)

5.2 Použitá instrumentace

Voltametrická detekce v této práci byla prováděna ve stacionární elektrochemické cele s tříelektrodovým uspořádáním. Pomocnou elektrodou byla elektroda s platinovým drátkem, referenční elektrodou byla argentchloridová elektroda (Ag/AgCl) obsahující 3M KCl. Vůči této elektrodě budou ve výsledkové a diskusní části práce vztahovány veškeré hodnoty potenciálu (E).

- ❖ potenciostat/galvanostat PGSTAT101 (Autolab, Metrohm, Švýcarsko)
 - elektrody GCE (BVT Technologies, Brno)
- ❖ konduktometr (WTW inoLab cond 730, CB&S, USA)
- ❖ pH metr (WTW inoLab 735 pH/Ion metr, CB&S, USA)

5.3 Použité metody

Není-li v obsahu výsledkové a diskusní části této práce uvedeno jinak, bude pracováno s takovými parametry metod, které jsou uvedeny v Tabulce 1 a Tabulce 2.

5.3.1 Cyklická voltametrie (CV)

Tabulka 1: Zvolené parametry metody cyklické voltametrie

počáteční potenciál [V]	-1,2
konečný potenciál [V]	0,8
rychlost skenování [V/s]	0,1
počet cyklů	3

5.3.2 Anodická rozpouštěcí voltametrie čtvercové vlny (ASWV)

Tabulka 2: Zvolené parametry metody rozpouštěcí voltametrie čtvercové vlny

depoziční potenciál [V]	-1,2
depoziční čas [s]	90
počáteční potenciál [V]	-1,1
konečný potenciál [V]	+0,2
výška kroku [V]	0,01
amplituda [V]	0,02
frekvence [s⁻¹]	25
rychlost skenu [V/s]	0,2518

5.4 Příprava elektrolytů a úprava vzorků

5.4.1 Příprava používaných elektrolytů

- ❖ Výchozím elektrolytem pro experimenty v praktické části je 0,1M chlorid draselný (KCl) okyselený 5% kyselinou dusičnou (HNO_3) – na 1 litr elektrolytu je použito 10 mL 5% HNO_3 , takto připravený elektrolyt má hodnotu $\text{pH} = 2,15$.
- ❖ Dále jsou využity elektrolyty KCl v koncentracích 0,005; 0,01; 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 a 0,5 mol/L, tyto jsou vždy okyseleny 5 % kyselinou dusičnou tak, aby výsledné pH elektrolytu bylo $\text{pH} = 2,15$.
- ❖ Při sledování vlivu interferencí kovů je využito dusičnanových solí těchto kovů – $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ a $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ o koncentraci kovu 100 mg/L. Tyto jsou naředěny do požadovaných koncentrací iontů daného kovu pomocí 0,1M KCl; $\text{pH} = 2,15$.
- ❖ Pro sledování vlivu ostatních kovů na elektrochemickou detekci olova byly využity CRM s kovy o koncentraci 1 g/L kovu. Tyto kovy byly do kýžených koncentrací naředěny pomocí 0,1M KCl; $\text{pH} = 2,1$.

5.4.2 Příprava používaných výluhů z půd

Pro účely této práce jsou použity 2 typy půdních výluhů:

- ❖ kyselé půdní výluhy – 5 g půdy bylo doplněno do 50mL 2M HNO_3 , tato suspenze byla po dobu 6 h protřepávána na třepáče. Vzniklý produkt byl centrifugován, přičemž takto získaný supernatant byl dále využit jako kyselý půdní výluh.
- ❖ vodné půdní výluhy – 20 g půdy bylo suspendováno ve 100 mL destilované vody a 30 minut protřepáváno na třepáče. Poté byla provedena filtrace přes papír ze skleněných vláken. Takto získaný filtrát byl dále využit jako vodný půdní výluh.

5.4.3 Příprava používaných elektrod

Používané pracovní elektrody ze skelného uhlíku (GCE) byly čištěny mechanicky na čisticí podložce s aluminovou pastou, která byla připravena z lešticího prášku MicroPolish II alumina (0,3 μm). Takto předčištěné elektrody byly vloženy v kádince s deionizovanou vodou do ultrazvukové lázně po dobu 2 minut (Elgrishi et al. 2018).

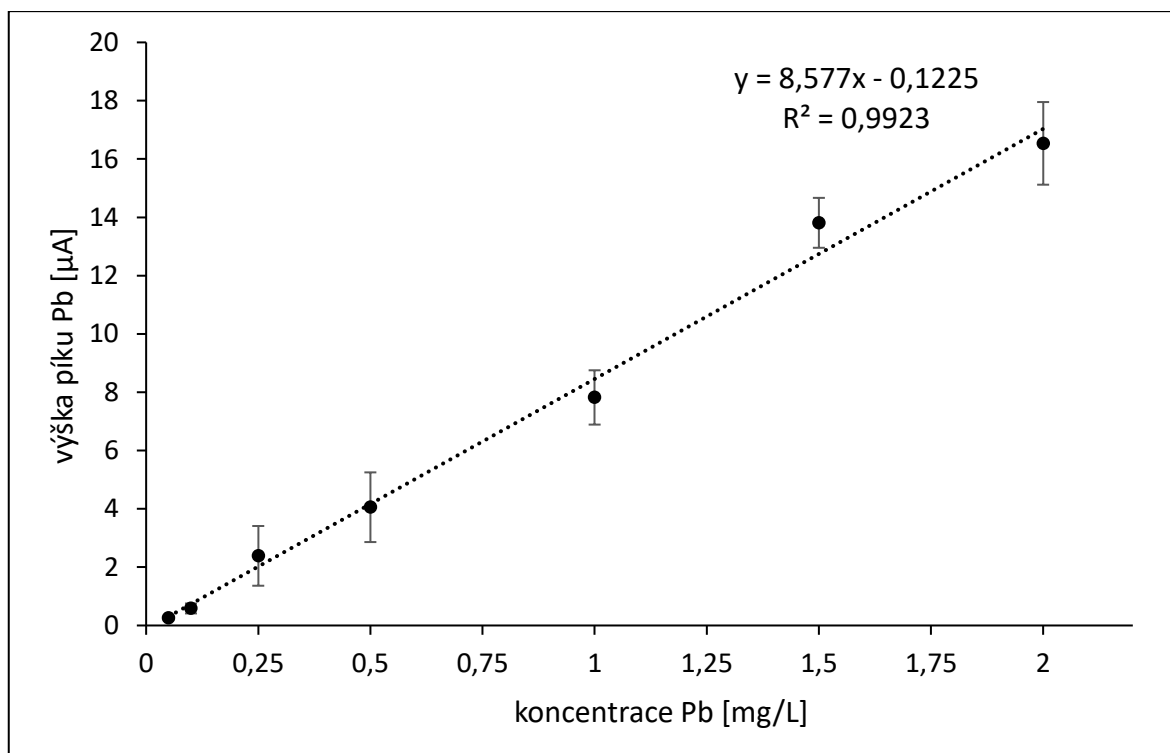
6 VÝSLEDKY A DISKUSE

6.1 Kalibrační řada sledovaného kovu (Pb)

Vzhledem k vysoké kvantitě potřebných analýz bylo nutné zvolit kov, se kterým budou prováděna další měření. Pro tyto účely bylo zvoleno olovo, které je metodou ASWV dobře stanovitelné, nicméně v reálných matricích hůře detekovatelné kvůli mnohým rušivým vlivům. Při zvolené metodice by se poloha píku na ose potenciálu měla vyskytovat přibližně na hodnotě $E = (-0,50)$ V oproti používané referenční elektrodě Ag/AgCl obsahující 3M KCl.

Pro další účely experimentu byla připravena kalibrační řada – bylo zvoleno rozpětí koncentrací Pb 0,05–2 mg/L v elektrolytu 0,1M KCl; pH = 2,15. Takto připravené elektrolyty byly podrobeny SWV analýze, pro níž byl zvolen depoziční čas 60 s.

Nakonec byly vyhodnoceny výšky píků z výstupních voltamogramů při potenciálu cca $E = (-0,5)$ V.



Obrázek 3: Kalibrační závislost pro přepočtení výšky rozpouštěcího píku olova na koncentraci Pb^{2+} v elektrolytu 0,1M KCl; pH = 2,15

Jak znázorňuje Obrázek 3, ve zvoleném koncentračním rozmezí olovnatých kationtů dochází k lineárnímu nárůstu rozpouštěcích píků olova. Tato kalibrační řada bude dále sloužit k výpočtům a zohlednění případných interferujících vlivů v dalších experimentech.

6.1.1 Limit detekce používané metody pro stanovení olova

Pro metodu a nastavení, které bylo zvoleno pro elektrochemickou detekci olova v této práci, byl s využitím kalibrační závislosti detekovaného olova na Obrázku 3 vypočten limit detekce:

$$LOD = \frac{3 \cdot \sigma_B}{a} \quad (1)$$

- LOD* - limit detekce olova použitou metodou [mg/L]
a - směrnice regresní rovnice na Obrázku 3 (pro $y = ax + b$)
 σ_B - směrodatná odchylka parametru *b* z rovnice na Obrázku 3

S využitím rovnice (1) byl limit detekce olova touto metodou stanoven na $LOD = 0,123 \text{ mg/L Pb}$. V porovnání s limity detekce senzorů využívaných k elektrochemické detekci olova uváděných v literatuře (Malik et al. 2019) je tato hodnota relativně vysoká, nicméně dosažení nízkého limitu detekce (vysoké citlivosti) není primárním účelem této práce. Takto zvolená metoda včetně jejího nastavení se tedy hodí spíše k analýze více znečištěné environmentální matrice. Za zmínku rovněž stojí fakt, že se jedná o odezvu „čisté“ GCE elektrody, přičemž stopové a ultrastopové voltametrické analýzy jsou typicky umožněny úpravou/modifikací elektrody sofistikovanými a mnohdy laboratorně a materiálně náročnými metodami.

6.2 Kvantifikace iontové síly

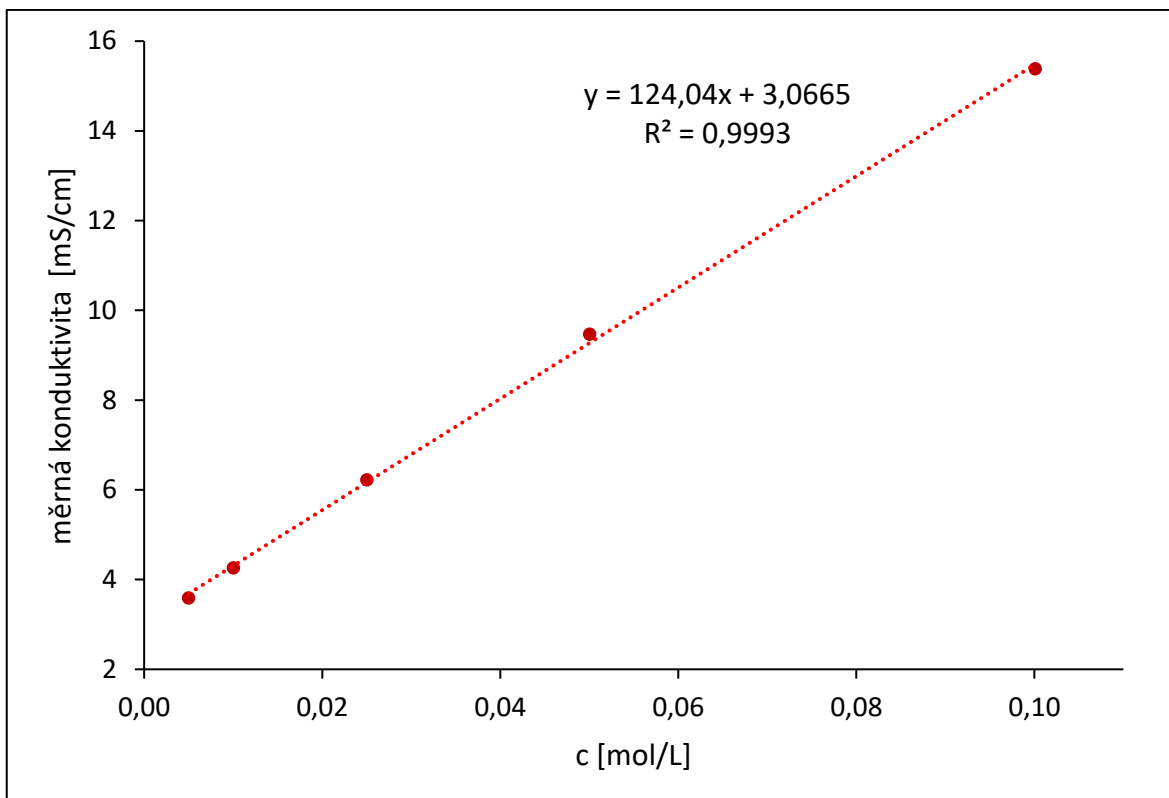
Následujícím krokem ve snaze eliminovat interference při použití SWV analýzy je nalezení efektivnějšího způsobu vyjádření iontové síly či koncentrace iontů v elektrolytu. Tímto by mohlo být měření měrné konduktivity, které by teoreticky mohlo být integrováno do komplexního senzoru kovů. Nejprve bylo třeba ověřit, závislost měrné konduktivity na rostoucí koncentraci zvoleného elektrolytu (KCl).

Obrázek 4 ilustruje lineární nárůst konduktivity testovaných elektrolytů KCl (okyselených kyselinou dusičnou; výsledné pH = 2,15) v koncentračním rozmezí KCl 0,05–0,1 mol/L. Měrná konduktivita byla měřena při teplotě $(23,5 \pm 0,3) ^\circ\text{C}$. Jak je možné vidět, ve zvoleném koncentračním rozmezí dochází k lineárnímu nárůstu měrné konduktivity s korelačním koeficientem 0,9993. Rovnice získané závislosti umožňuje přepočet naměřené konduktivity na koncentraci daného elektrolytu:

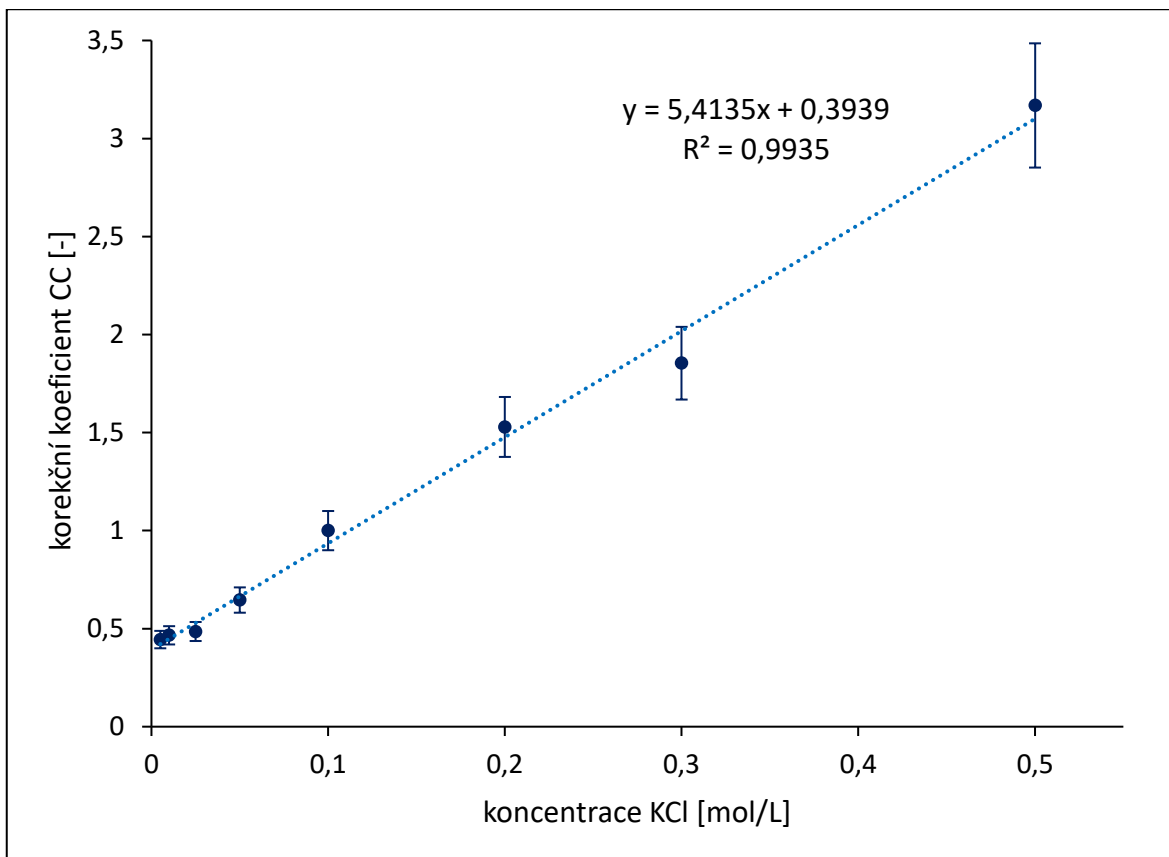
$$c_{KCl} = \frac{\kappa - 3,07}{124,04} \quad (2)$$

c_{KCl} - koncentrace elektrolytu KCl [mol/L]

κ - měrná konduktivita elektrolytu při teplotě $23,5 ^\circ\text{C}$ [mS/cm]



Obrázek 4: Experimentálně zjištěná lineární závislost měrné konduktivity na koncentraci elektrolytu



Obrázek 5: Závislost poměru zjištěné výšky píku Pb vůči výšce píku Pb v 0,1M KCl (dále jako korekční koeficient konduktivity CC) při zvyšující se koncentraci KCl v elektrolytu

V dalším experimentu byly připraveny elektrolyty KCl v koncentračním rozmezí 0,005–0,5 mol/L s přidavkem sledovaného kovu (Pb) o koncentraci Pb^{2+} vždy 1 mg/L, $\text{pH} = 2,15$. Takto připravené elektrolyty byly podrobeny SWV analýze, při níž byl zvolen depoziční čas 60 s. Obrázek 5 ukazuje lineární nárůst poměru výšek měřených píků olova vůči výšce píku olova v 0,1M KCl (tento parametr byl označen jako korekční koeficient konduktivity CC) při zvyšujících se koncentracích elektrolytu. Tato lineární závislost se dá využít k výpočtu korekčního koeficientu konduktivity ze znalosti koncentrace elektrolytu:

$$CC = 5,41c_{KCl} + 0,39 \quad (3)$$

CC - korekční koeficient konduktivity [-]

Je-li známo, že koeficient CC je poměrem experimentální výšky píku olova a výšky píku olova v 0,1 M KCl (pro který je $CC = 1$), lze s dosazením rovnice (2) do rovnice (3) vypočítat korigovanou výšku píku olova:

$$I_{CC} = \frac{I}{0,044\kappa + 0,264} \quad (4)$$

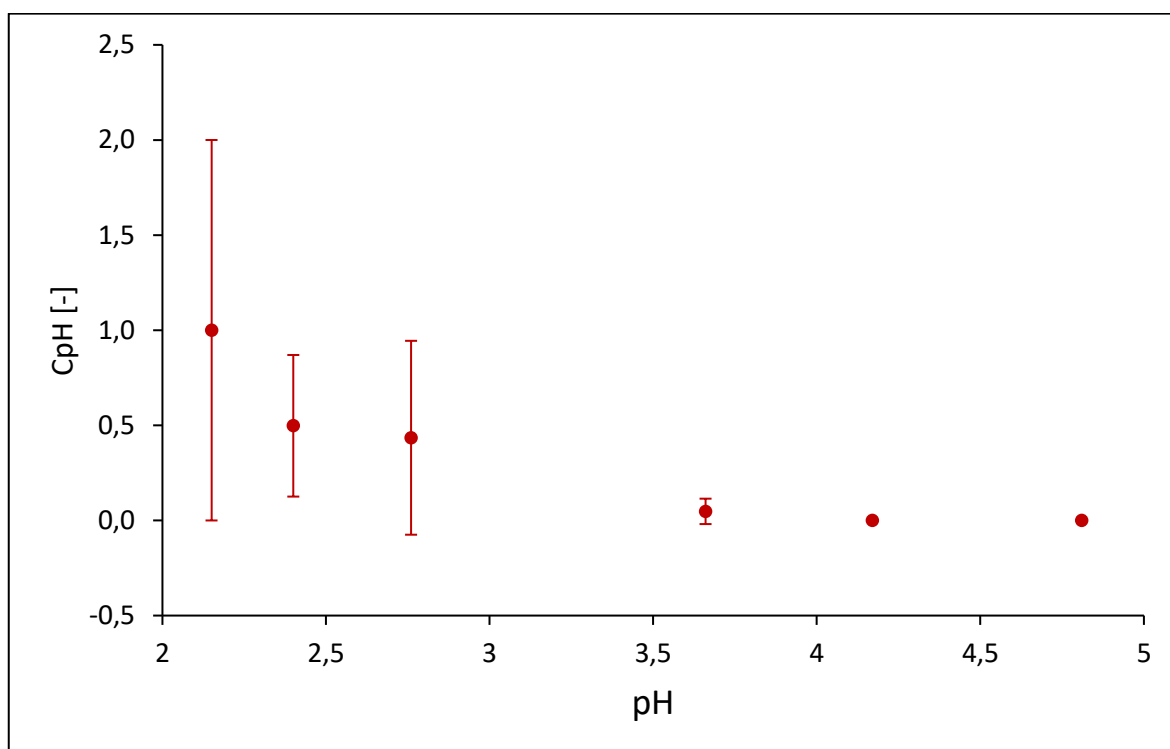
I - naměřená výška píku olova [μA]

I_{CC} - korigovaná výška píku olova na konduktivitu elektrolytu [μA]

Odvozená rovnice (4) tedy může sloužit jako nástroj pro korekci výšky píku při libovolné hodnotě měrné konduktivity elektrolytu KCl (v rámci rozsahu získaných závislostí).

6.3 Vliv pH na elektrochemické stanovení olova

Dalším z faktorů, který při detekci pomocí SWV může významně ovlivnit výstup stanovení, je pH. V tomto experimentu byla připravena řada měřicích roztoků o jednotné koncentraci Pb (1 mg/L) v 0,1M KCl, přičemž každý z těchto elektrolytů byl okyselen 5% HNO₃ tak, aby bylo vhodně pokryto rozpětí pH 2–5. Každý z těchto kalibračních roztoků byl podroben SWV analýze a ze získaných voltamogramů byly vyhodnoceny výšky píku detekovaného olova.



Obrázek 6: Závislost poměru výšky píku Pb vůči výšce píku při $pH = 2,15$ (korekční koeficient CpH) při zvyšující se hodnotě pH

Obrázek 6 dokazuje, že při nejnižší zvolené hodnotě $pH = 2,15$ jsou píky detekovaného olova (vyjádřené pro možné další účely jako relativní hodnota CpH) nejvyšší. S nárůstem pH výška píku Pb významně klesá, při $pH > 4$ již nebyl detekován žádný rozpouštěcí pík detekovaného kovu.

Výsledky tohoto experimentu korespondují s literaturou, podobný vztah v rámci sledování pH (za použití jiných elektrod i metodiky) popsali pro detekci mědi také Ghanei-Motlagh a kolektiv (2016). V uvedené studii byla zvolena série měření v rozmezí pH 1–8, nejlepší odezvy (ve formě výšky píku) bylo dosaženo při nejnižší hodnotě pH a od hodnoty pH 4 výše byly zaznamenány výšky píku stanovované mědi nejnižší.

Obrázek 6 též vykazuje největší chybovost (směrodatnou odchylku) stanovení při nejnižších hodnotách pH. Může tomu být proto, že při takto kyselých hodnotách pH již nemusí být blízko povrchu měrné elektrody dosaženo při depozici jednotných podmínek (změna lokálního pH), tuto skutečnost by však mohlo vyřešit přidání vhodného pufru do elektrolytu.

V rámci snahy o minimalizaci možných interferencí nebyl nalezen vhodný matematický vztah, který by závislost na Obrázku 6 dobře reprezentoval. Pro nalezení vhodné závislosti je v případných budoucích experimentech záhodno provést sledování vlivu na elektrochemickou detekci olova podrobněji (například za využití většího množství dat).

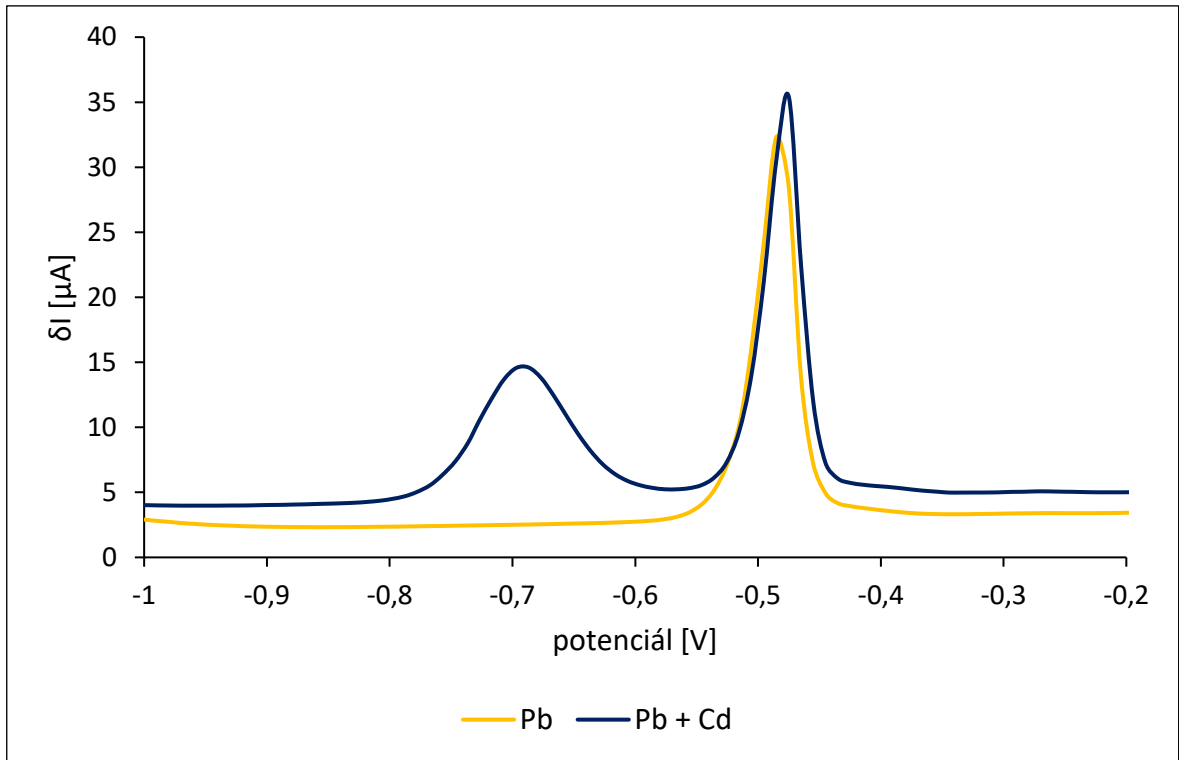
6.4 Sledování interferujících kovů

Na základě literární rešerše v teoretické části této práce kovy jako kadmium a měď významně narušují stanovení olova metodou ASWV. Proto byly primárně právě tyto kovy vybrány ke sledování (a případné kvantifikaci) jejich rušivých vlivů na elektrochemickou detekci olova. K tomuto účelu byly využity zásobní roztoky testovaných kovů (Pb, Cd, Cu), ze kterých byly vhodným ředěním okyseleným zásobním elektrolytem (0,1M KCl; pH = 2,15) připraveny kalibrační řady daného kovu. Pro sledování interferencí Cd a Cu na detekci olova byla použita konstantní koncentrace Pb = 1 mg/L.

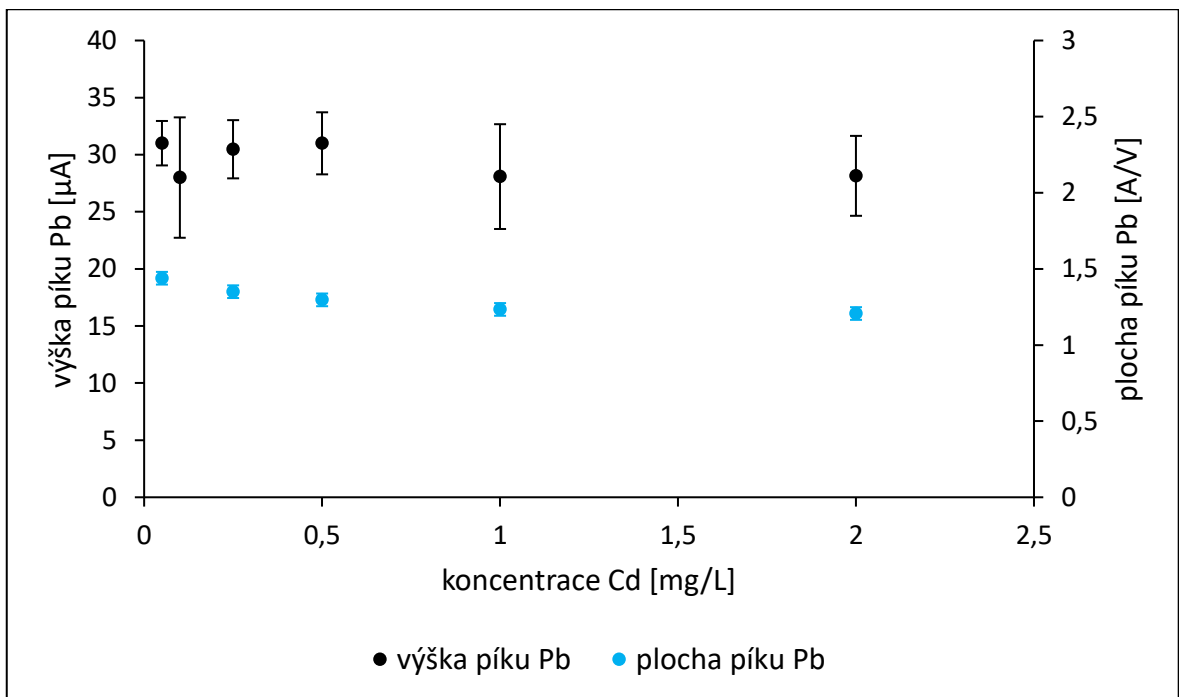
6.4.1 Vliv kadmia na elektrochemickou detekci olova

Měření pro sledování interference kadmia na detekci olova byla prováděna v koncentračním rozpětí kadmia 0–2,0 mg/L, přičemž byla zachována jednotná koncentrace Pb = 1 mg/L. Nejprve byly vyhodnoceny zaznamenané píky – Obrázek 7 je kombinací dvou naměřených ASWV voltamogramů. Žlutý voltamogram byl získán ASWV stanovením olova v jinak čistém elektrolytu 0,1M KCl, patrný je pík v oblasti $E = (-0,50)$ V. Modře znázorněný voltamogram na Obrázku 7 vykazuje dva rozlišitelné nedeformované píky – v oblasti potenciálu $E = (-0,70)$ V se nachází rozpouštěcí pík detekovaného kadmia, v oblasti potenciálu $E (-0,50)$ V pak pík detekovaného olova.

Jak je ilustrováno na Obrázku 8, výška píku detekovaného olova za daných podmínek není zvyšující se koncentrací kadmia (v daném rozmezí koncentrací) významně ovlivňována. U plochy píků olova dochází k velmi mírnému poklesu při nárůstu koncentrace kadmia v elektrolytu.

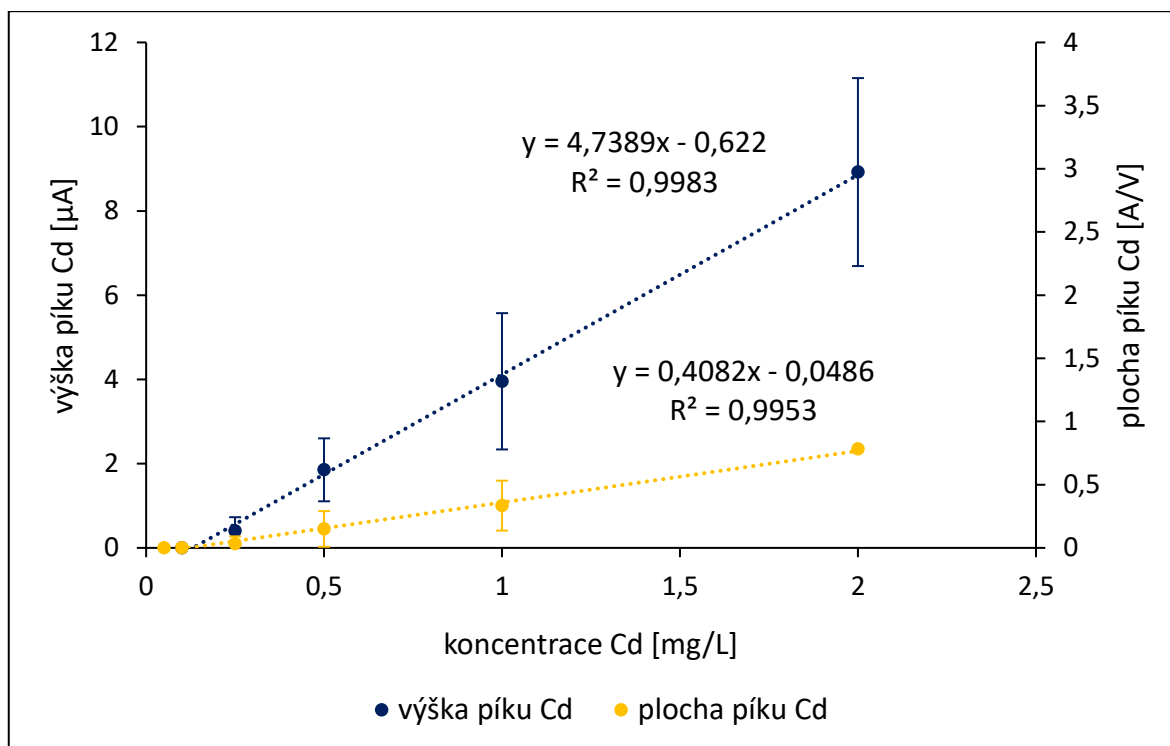


Obrázek 7: Voltamogramy detekce olova o koncentraci Pb 1 mg/L (žlutá křivka) a simultánní ASVV detekce Pb (1 mg/L) a Cd (2 mg/L) (modrá křivka) v 0,1M KCl; pH = 2,15



Obrázek 8: Sledování vlivu zvyšující se koncentrace kadmia na detekovanou výšku píku (černá) a plochu píku (světle modrá) konstantní koncentrace Pb (1 mg/L) v 0,1M KCl, pH = 2,15

Dále byly vyhodnoceny výšky a plochy píků odpovídající kadmium – pík kadmia by za uvedených podmínek měl být detekován při potenciálu $E = (-0,7)$ V vůči používané referenční elektrodě Ag/AgCl. Jak dokazuje Obrázek 9, výška i plocha píku detekovaného Cd se zvyšují lineárně s rostoucí koncentrací kadmia. Přítomnost olova ovšem mohla významně negativně ovlivnit detekci kadmia při nižších koncentracích (0,05 a 0,1 mg/L Cd), neboť pík příslušící Cd nebyl při těchto měřeních vůbec detekován.



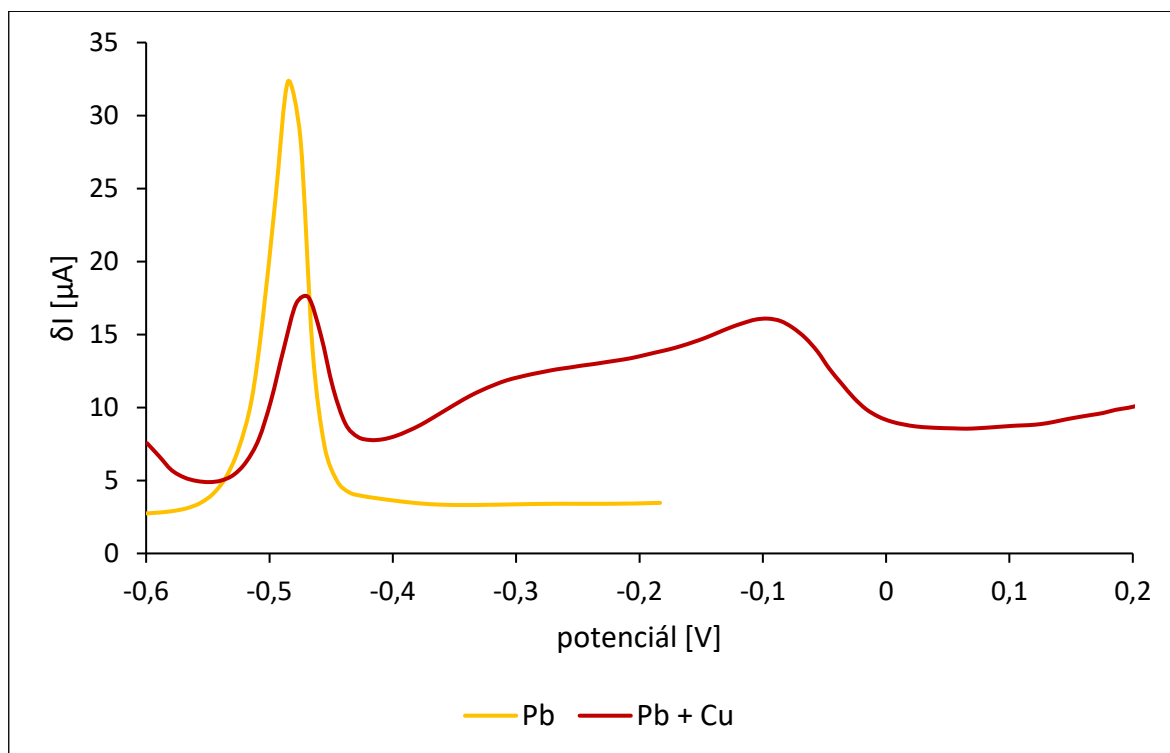
Obrázek 9: Závislosti zvyšující se výšky píku (modrá) a plochy píku (žlutá) kadmia v závislosti na rostoucí koncentraci Cd v 0,1M KCl; pH = 2,15, koncentrace Pb = 1 mg/L

Skutečnost, že při simultánním stanovení Pb a Cd není negativně ovlivněna pouze detekce olova, ale i detekce kadmia, dokazuje studie (Liu, Zhao, Liu 2021). Je zde zmíněno, že při SWV detekci kadmia s využitím modifikovaných GCE elektrod dochází za přítomnosti olova k významným poklesům výšky píku kadmia – byla zde testována detekce kadmia v koncentračním rozmezí 0–35 μ g/L.

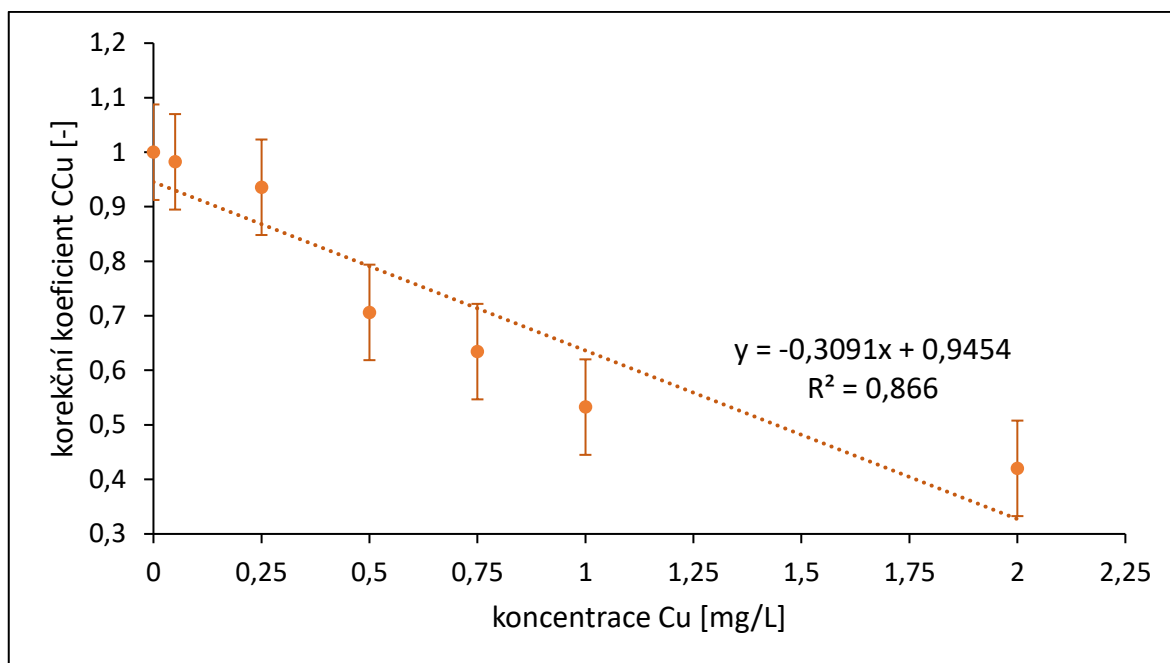
I přes to, že dle literatury je interference kadmia a olova při SWV stanovení relativně dobře známa, patrně může být znatelná pouze při nižších stanovovaných koncentracích těchto kovů (diskutované studie v teoretické části práce uvádějí interference při stanovení kovů v řádu jednotek až stovek μ g/L) – při analýze vyšších koncentrací těchto kovů, jako je tomu v tomto experimentu, nemusí být rušivý vliv tolik znatelný.

6.4.2 Vliv mědi na elektrochemickou detekci olova

Podobně jako v případě sledování vlivu kadmia bylo provedeno také sledování možné interference mědi na detekci olova. Zvolené koncentrační rozmezí mědi bylo 0 – 2,0 mg/L, přičemž byla zachována jednotná koncentrace Pb = 1 mg/L; zvoleným elektrolytem byl opět 0,1M KCl; pH = 2,15. Voltamogram na Obrázku 10 vykazuje relativně nedeformovaný pík červené křivky v oblasti potenciálu $E = (-0,50)$ V, jehož pozice odpovídá pozici píku samostatně detekovaného olova (žlutá křivka). V oblasti potenciálu $E = (-0,4)$ V až 0,0 V je značně deformovaný, patrně spojený pík detekované mědi ($E = -0,1$ V) s blíže neurčenou kovovou elektrolytickou sloučeninou či intermetalickou sloučeninou Pb-Cu. Z Obrázku 10 je také patrné, že přítomnost mědi v elektrolytu negativně ovlivňuje výšku píku detekovaného olova.



Obrázek 10: Voltamogramy detekce olova o koncentraci Pb 1 mg/L (žlutá křivka) a simultánní ASWV detekce Pb (1 mg/L) a Cu (0,5 mg/L) (červená křivka) v 0,1M KCl; pH = 2,15



Obrázek 11: Závislost poměru výšek píků olova (při nulové koncentraci mědi vs. při nenulové koncentraci mědi) ve formě korekčního koeficientu mědi (CCu) na rostoucí koncentraci mědi

Jak ilustruje Obrázek 11, v tomto případě je pozorován klesající trend – se zvyšující se koncentrací mědi klesá výška píku detekovaného olova – to je na uvedeném Obrázku 11 pro další účely tohoto experimentu reprezentováno korekčním koeficientem mědi (CCu), který je poměrem výšky píku olova při nulové koncentraci mědi vůči výškám píku olova při nenulových koncentracích mědi. Uvedená lineární závislost není příliš přesná, neboť koeficient determinace je v tomto případě relativně nízký – jeho hodnota je 0,866.

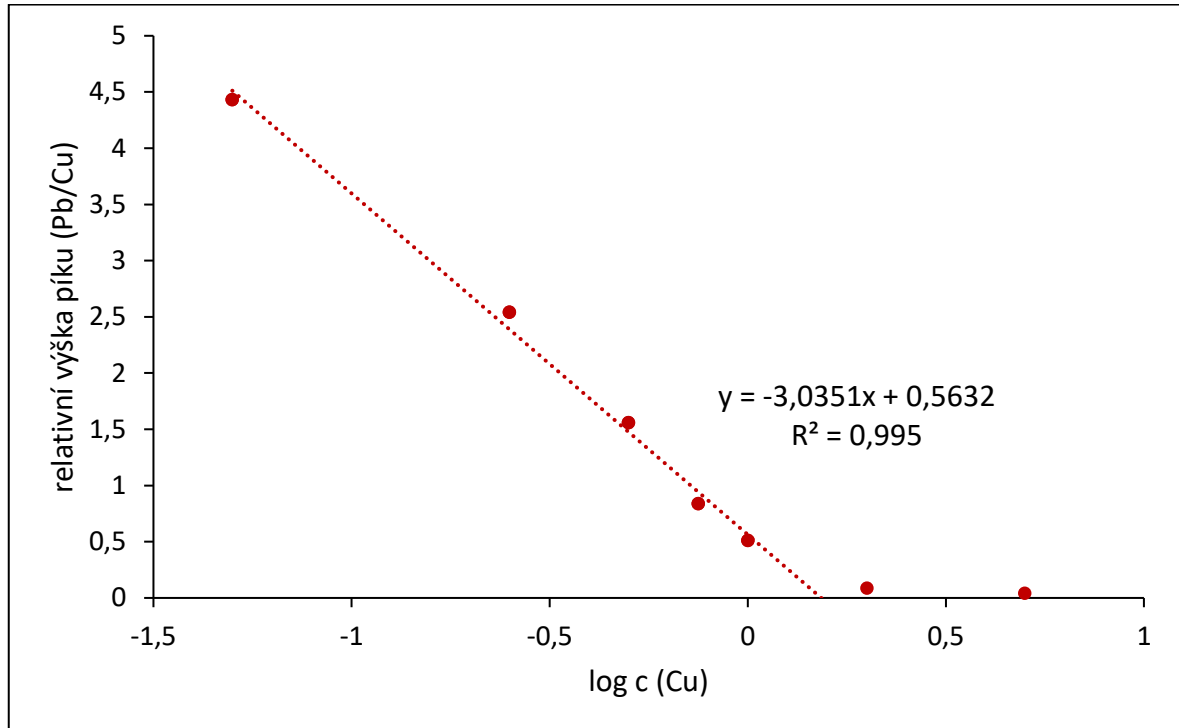
Výpočet korekčního koeficientu mědi (CCu) je možné dle získaného vztahu na Obrázku 11 vypočítat následovně:

$$CCu = -0,31c_{Cu} + 0,95 \quad (4)$$

c_{Cu} - koncentrace mědi v elektrolytu [mg/L]

Dále bylo pozorováno, že s rostoucí koncentrací mědi rostla též výška píku tohoto kovu, nikoliv však lineárně. Proto byla provedena linearizace tohoto vztahu tak, že na svislou osu byl vynesena poměr naměřené výšky píku olova ku naměřené výšce píku mědi a na vodorovnou osu byl vynesena logaritmus koncentrace mědi přítomné v elektrolytu. Tímto byla získána částečně linearizovaná závislost, kterou je možné vidět na Obrázku 12. Z tohoto je patrné, že v rozmezí koncentrací mědi od 0,05 do cca 1,53 mg/L Cu (horní hranice tohoto

rozpětí byla vypočtena z hodnoty, ve které linearizovaná závislost na Obrázku 12 protíná osu x) se snižuje poměr výšek píku Pb a Cu. Pokud je koncentrace mědi vyšší než 1,53 mg/L, výška měřeného píku olova je téměř nulová.



Obrázek 12: Linearizovaná závislost poměru výšek píků Pb a Cu vůči logaritmu koncentrace mědi

Z uvedené závislosti na Obrázku lze spočítat v rámci linearizovaného úseku přibližnou koncentraci mědi v elektrolytu ze znalosti poměru výšek píků olova a mědi:

$$c_{Cu} = 10^{\left(\frac{0,563 - I_p}{3,04}\right)} \quad (5)$$

I_p - poměr výšky píku Pb vs. výška píku Cu [-]

Z uvedených rovnic (4) a (5) je tedy po vzájemném dosazení možné spočítat korekci voltametrické odezvy olova (výšky píku) při interferenci přítomné mědi, a to pouze ze znalostí výšek píku těchto kovů. Získaným korekčním koeficientem CCu stačí podělit naměřenou výšku píku olova:

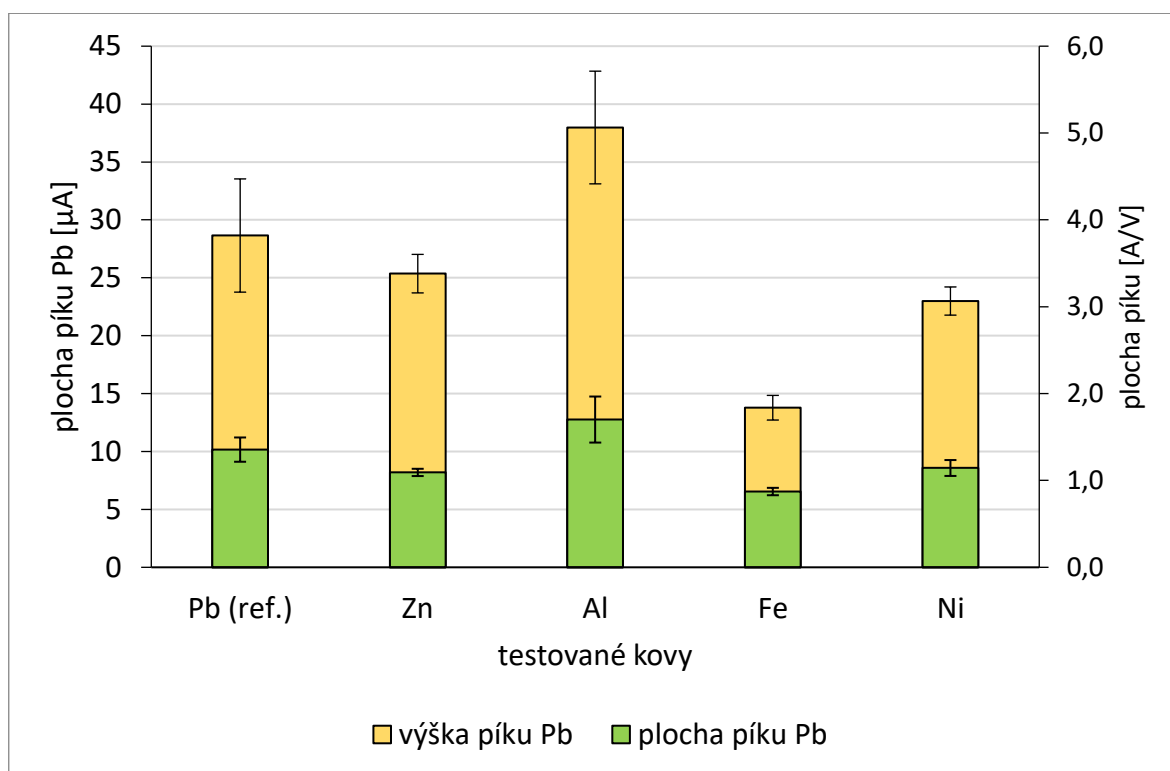
$$I_{CCu} = \frac{I}{CCu} \quad (6)$$

I - naměřená výška píku olova [μA]

I_{CCu} - korigovaná výška píku olova [μA]

6.4.3 Vliv dalších kovů na elektrochemickou detekci olova

Kromě podrobnějšího sledování vlivu jednotlivých kovů (Cd, Cu) na ASWV analýzu olova byl sledován též vliv několika dalších kovů na tuto detekci. V tomto případě bylo již pracováno pouze s kyselými elektrolyty KCl (0,1 M; pH = 2,15), které obsahovaly vždy dvojici kovů o jednotné koncentraci – olovo o koncentraci Pb = 1 mg/L a dále sledovaný kov o koncentraci vždy 5 mg/L. Ze SWV voltamogramů byly vyhodnoceny výšky píku olova (naměřených v přítomnosti těchto testovaných kovů), které byly srovnány s referenční výškou píku olova měřenou za stejných podmínek bez přítomnosti jiných kovů – viz Obrázek 13. Testován byl také vliv přítomných kovů na plochu píku detekovaného olova, nicméně tyto hodnoty vykazovaly v podstatě stejný trend, jak ilustrují zelené sloupce na Obrázku 13.



Obrázek 13: Vliv přítomnosti různých kovů (o koncentraci 5 mg/L) na výšku píku olova (oranžové sloupce) a plochu píku olova (zelené sloupce), koncentrace Pb = 1 mg/L, elektrolyt 0,1M KCl; pH = 2,15

Ve srovnání s referenční hodnotou výšky píku Pb (ref.) je z Obrázku 13 zřejmé, že přítomný zinek a nikl v koncentraci 5 mg/L nemají na detekci olova příliš významný vliv. Přítomnost hliníku v dané koncentraci detekovanou výšku píku olova dokonce vylepšila.

Značně významný rušivý vliv ovšem vykazovala přítomnost železa, kvůli níž byly detekovány téměř poloviční výšky píku olova oproti referenční hodnotě. Vzhledem k tomu, že železo může být poměrně hojně zastoupeno v environmentálních matricích (např. v půdách), je nabíledni do budoucna blíže prozkoumat vliv tohoto kovu na elektrochemickou detekci olova. Studie zabývající se determinací kovů pomocí ASWV v jezerních vodách (Chau, Lum-Shue-Chan 1974) zmiňuje možný negativní vliv přítomného železa na stanovení olova metodou ASWV, nicméně podrobněji zde tento vliv není diskutován.

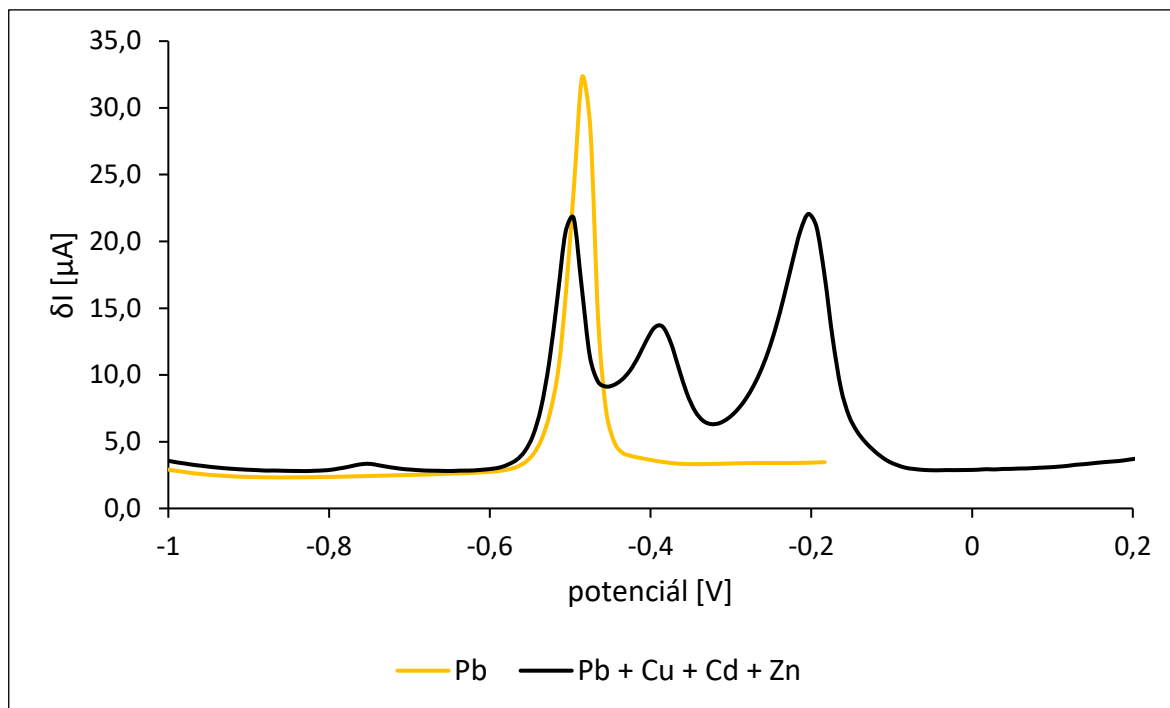
6.5 Testování korekčních koeficientů v laboratorních podmínkách

Pro tento pokus byl připraven elektrolyt 0,1M KCl o $pH = 2,15$, který obsahoval různé koncentrace kovů. Obsah tohoto testovacího elektrolytu podrobně popisuje Tabulka 3.

Tabulka 3: Obsah kovů v testovacím elektrolytu (0,1M KCl; $pH = 2,15$) pro ověření korekčních koeficientů

kov	koncentrace [mg/L]
Pb	1,0
Cd	2,0
Cu	0,75
Zn	5,0

Takto připravený elektrolyt byl podroben ASWV analýze olova (třikrát vedle sebe) a výstupní voltamogram byl srovnán s referenčním měřením olova v jinak čistém elektrolytu za stejných podmínek. Porovnání těchto voltamogramů ukazuje Obrázek 14.



Obrázek 14: Voltamogramy ASWV detekce testovacího elektrolytu s kovy (černá křivka) a referenční detekce olova o koncentraci $Pb = 1 \text{ mg/L}$ (žlutá křivka) v $0,1M \text{ KCl}$; $pH = 2,15$

Přítomnost různých kovů v elektrolytu zapříčinila vznik hned několika píků – na Obrázku 14 (černá křivka) je důležitý pík v oblasti potenciálu $E = (-0,5) \text{ V}$, který by měl náležet právě detekovanému olovu (viz referenční pík Pb – žlutá křivka na Obrázku) a pík v oblasti potenciálu $E = (-0,2) \text{ V}$, který by měl reprezentovat detekovanou měď. Blíže neidentifikované píky by mohly náležet vzniknuvším intermetalickým sloučeninám (pík v oblasti $E = (-0,4) \text{ V}$) a detekovanému kadmium (nízký pík v oblasti $E = (-0,7) \text{ V}$).

Protože v tomto pokusu není testována korekce konduktivity a pH, jediným problematickým kovem v Tabulce 3, jenž má na základě nabytých znalostí ve zkoumaných interferencích v práci negativní vliv na ASWV detekci olova, by měla být měď. Proto bude provedena korekce výšky píku vyhodnocené z černé křivky na Obrázku 14 podle rovnic (4) a (5):

$$c_{Cu} = 10^{\left(\frac{0,563 - I_p}{3,04}\right)} = 10^{\left(\frac{0,563 - 0,856}{3,04}\right)} = 0,80 \frac{\text{mg}}{\text{L}} Cu$$

I_p - poměr výšky píku Pb vůči výšce píku Cu (černá křivka na Obrázku 14) [-]

c_{Cu} - vypočítaná koncentrace mědi v elektrolytu [mg/L]

Podle odvozené rovnice (5) byla ze získaných závislostí při sledování interference mědi na detekci olova vypočtena koncentrace mědi v testovaném elektrolytu s kovy $c_{Cu} = 0,80 \frac{mg}{L}$, což je hodnota velmi blízká reálnému obsahu mědi v elektrolytu (0,75 mg/L).

Vypočtenou koncentraci mědi je nyní možno dosadit do rovnice (4) a vypočítat korekční koeficient pro rušivý vliv mědi (CCu):

$$CCu = -0,31c_{Cu} + 0,95 = -0,31 \cdot 0,80 + 0,95 = 0,702$$

Získaný korekční koeficient zbývá dosadit do rovnice (6) a vypočítat korigovanou výšku píku olova (I_{CCu}):

$$I_{CCu} = \frac{I}{CCu} = \frac{14,87}{0,702} = 21,2 \mu A$$

I - výška píku olova v testovacím elektrolytu (viz černá křivka na Obrázku 14)

Referenční výška píku olova (v 0,1M KCl; pH = 2,15) za činila ($28,6 \pm 4,9$) μA . Výška píku olova za přítomnosti potenciálně interferujících kovů v připraveném elektrolytu, jehož složení je popsáno v Tabulce 3, činila ($14,9 \pm 2,6$) μA . Provedená korekce tedy částečně dokázala výšku píku olova opravit (zohlednit rušivý vliv přítomné mědi).

Důvodem nedostatečné korekce může být jednak skutečnost, že závislost, ze které vychází rovnice (4), má nízký koeficient determinace a tím nemusí tedy plně reprezentovat sledovaný trend, jednak nemusely být zohledněny další rušivé vlivy – kupříkladu tvorba intermetalických sloučenin, nebo rušivý vliv Zn na detekci olova.

6.6 Testování korekce voltametrických dat ve výluzích z půd

6.6.1 Charakterizace připravených půdních výluhů dle vlastností elektrolytu

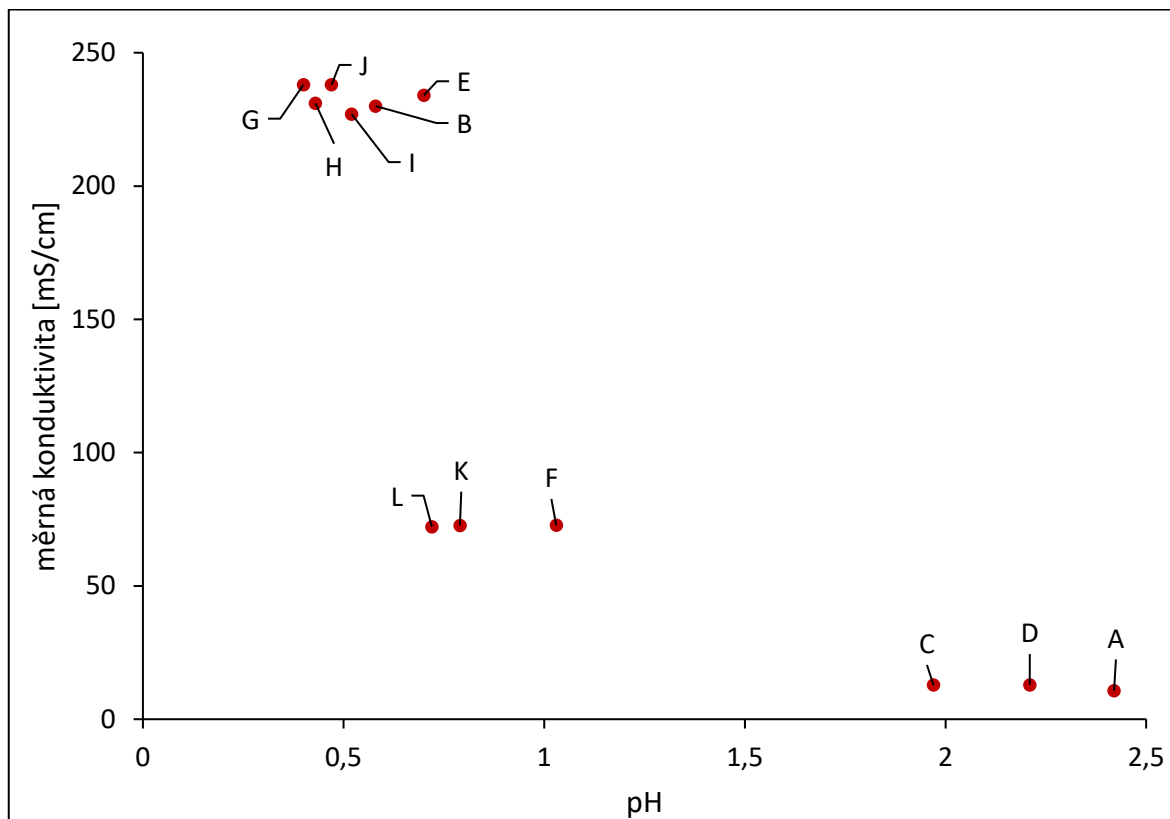
V této části práce je pracováno s výluhy z půd, které byly využity pro testování korekce detekce olova při měření v reálné matrici. Celkem bylo připraveno 12 různých půdních výluhů. Tyto byly využity také v kapitole 6. 6. 2. pro přípravu ředění.

Všechny připravené půdní výluhy (kyselé i vodné) byly upraveny tak, aby obsahovaly 1 mg/L Pb. Za využití SWV analýzy byly vyhodnoceny výšky píků detekovaného olova. Měřena byla také měrná konduktivita a pH. Jak je možné vidět v Tabulce 4, rozpouštěcí pík olova byl detekován pouze v takových půdních výluzích, jejichž pH bylo vyšší nebo rovno hodnotě $\text{pH} = 0,72$. S výjimkou výluhu F byly nejvyšší detekované píky Pb zaznamenány u výluhů půd provedených destilovanou vodou.

Tabulka 4: Souhrn připravených půdních výluhů s příslušnými hodnotami pH, měrné konduktivity při teplotě 23 °C a detekované výšky píku pomocí SWV

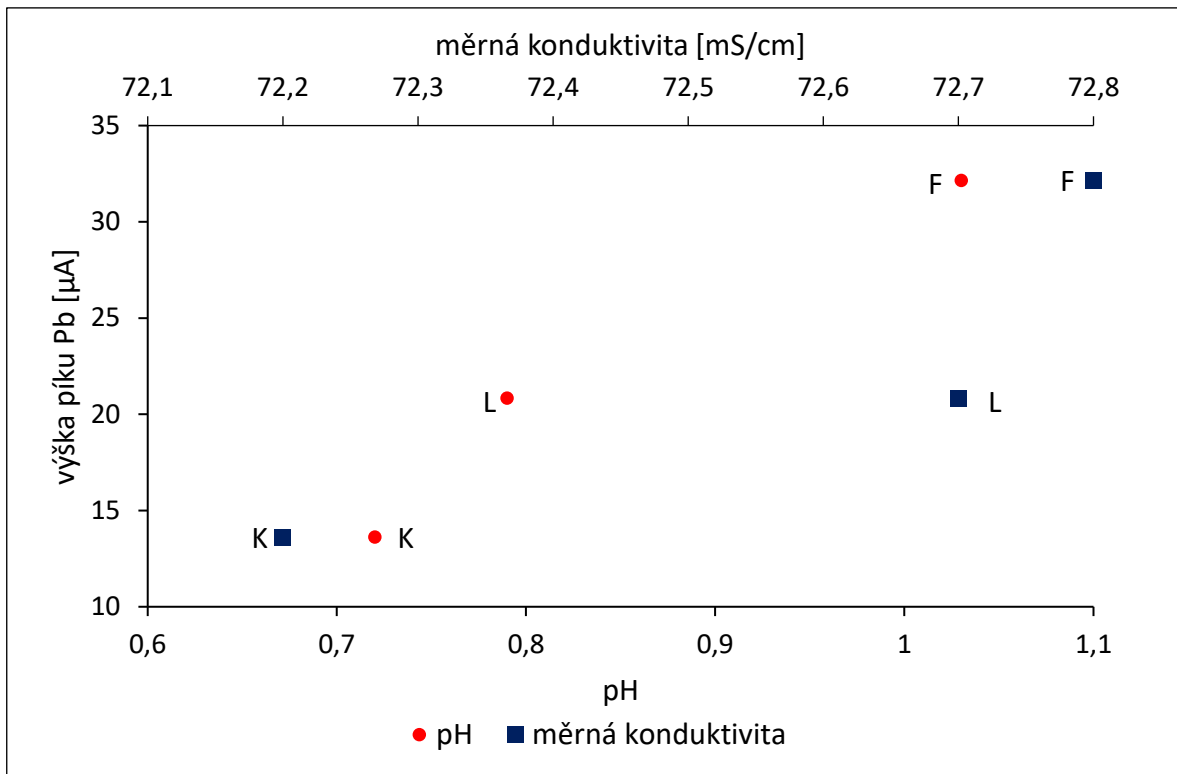
označení	způsob přípravy	pH	měrná konduktivita [mS/cm]	výška píku Pb [μA]
A	vodný výluh	2,42	10,7	26,28
B	kyselé výluh	0,58	230	-
C	vodný výluh	1,97	12,8	25,12
D	vodný výluh	2,21	12,9	36,45
E	kyselé výluh	0,70	234	-
F	kyselé výluh	1,03	72,8	32,15
G	kyselé výluh	0,40	238	-
H	kyselé výluh	0,43	231	-
I	kyselé výluh	0,52	227	-
J	kyselé výluh	0,47	238	-
K	kyselé výluh	0,79	72,7	20,84
L	kyselé výluh	0,72	72,2	13,61

Pro účely bližší analýzy připravených výluhů byla provedena kategorizace výluhů dle naměřených hodnot měrné konduktivity a pH. Toto rozdělení je možné pozorovat na Obrázku 15.

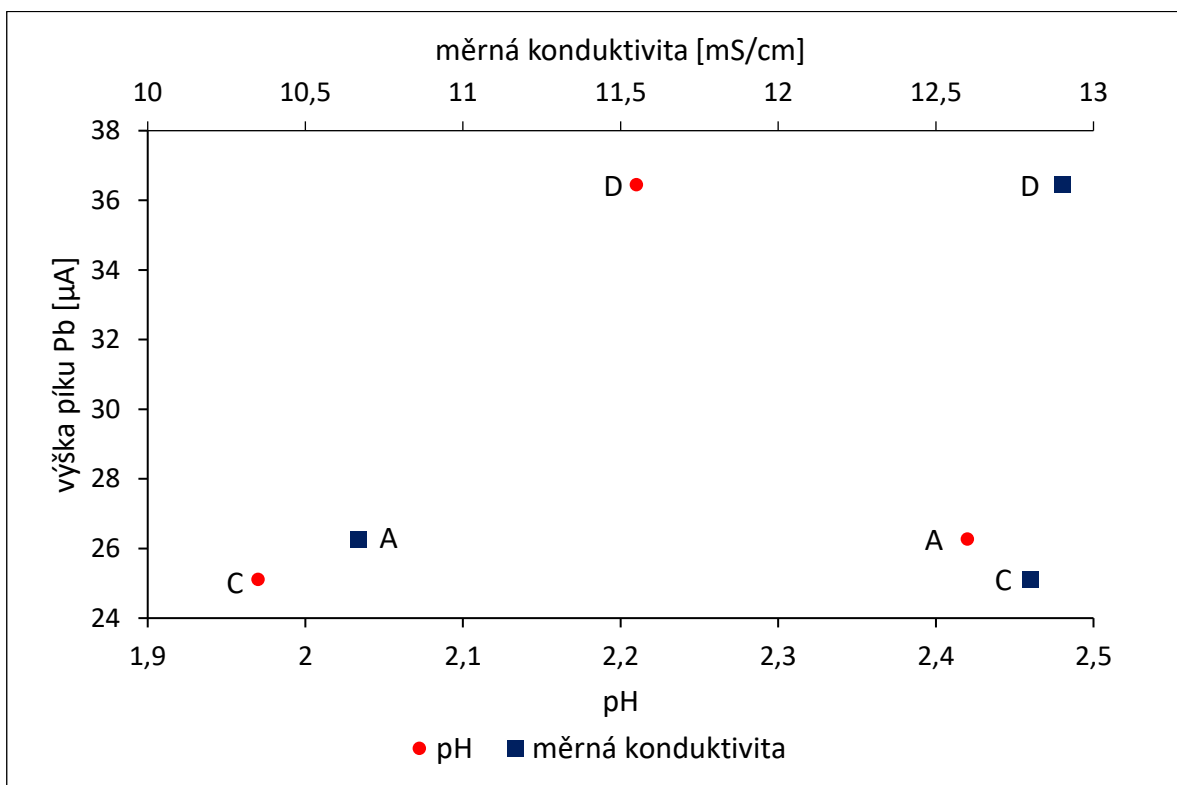


Obrázek 15: Klasifikace půdních výluhů podle jejich naměřených hodnot měrné konduktivity a pH

Data na Obrázku 15 poukazují ve srovnání s Tabulkou 4 na to, že kyselé výluhy vykazující se nejvyšší měrnou konduktivitou (B, E, G, H, I, J) jsou zároveň těmi výluhy, u které nebyl detekován žádný pík olova. Skupina výluhů F, K, L (kyselé výluhy s nižší konduktivitou) a C, D, A (výluhy destilovanou vodou) byla dále podrobena další analýze z hlediska zkoumání vlivu měřených parametrů pH a konduktivity na detekovanou výšku píku olova.



Obrázek 16: Sledování vlivu pH (červené body) a měrné konduktivity (modré čtverce) na detekovanou výšku píku Pb u skupiny kyselých výluhů F, K a L

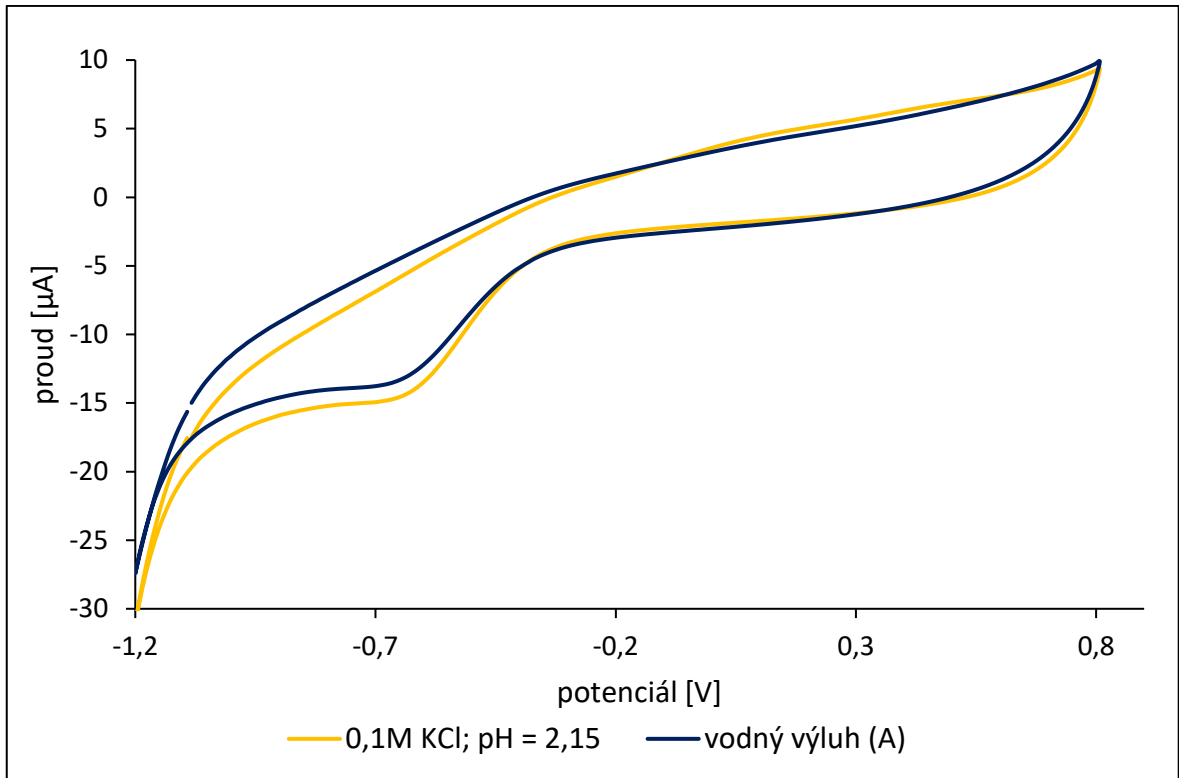


Obrázek 17: Sledování vlivu pH (červené body) a měrné konduktivity (modré čtverce) na detekovanou výšku píku Pb u skupiny vodných výluhů A, C a D

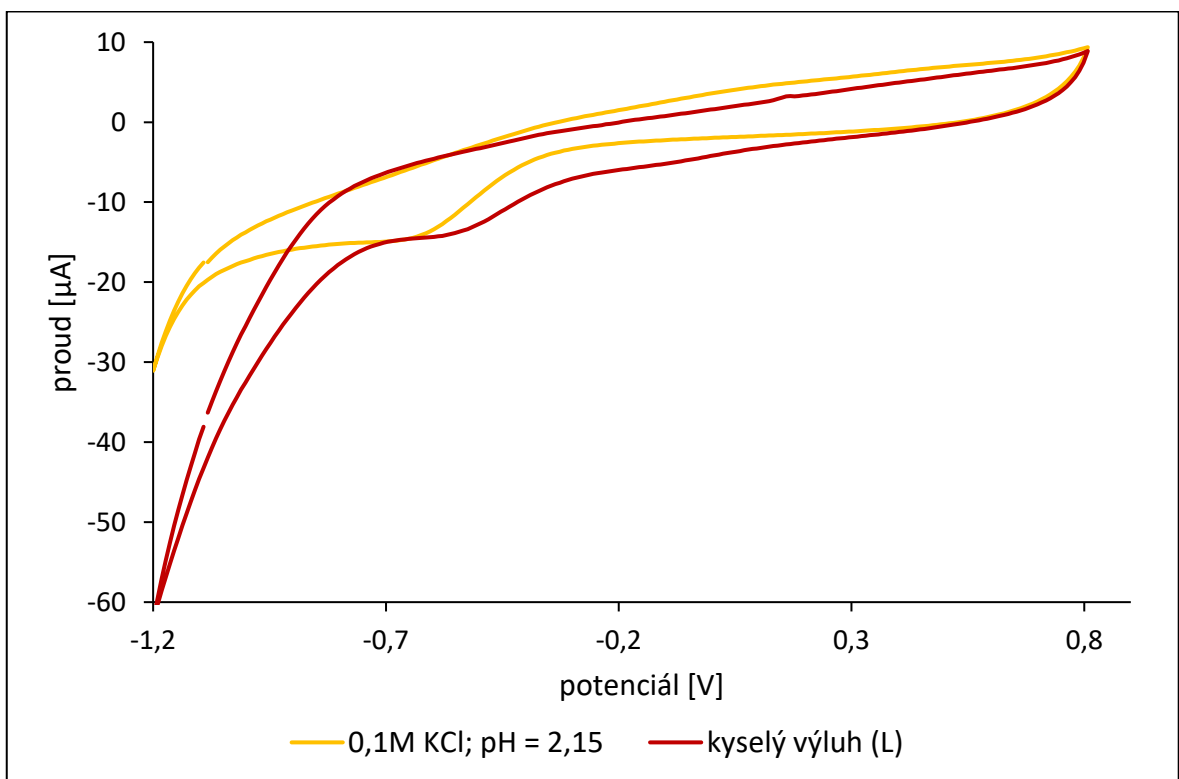
Při pozorování znázorněných skupin kyselých výluhů L, K, F na Obrázku 16 lze vidět, že u těchto výluhů roste elektrochemická odezva ve formě detekované výšky píku olova s rostoucími hodnotami měrné konduktivity a pH. Toto v podstatě potvrzuje, že oba tyto parametry (jak pH, tak měrná konduktivita) mají na elektrochemické stanovení olova významný vliv.

Sada výluhů A, C, D znázorněných na Obrázku 17 pro sledování vlivu pH a měrné konduktivity na SWV stanovení olova na rozdíl od předchozího případu nevykazuje žádnou jasně popsatelnou závislost těchto parametrů na elektrochemickou detekci olova. Na základě pozorování lze předpokládat, že u těchto vodných výluhů bude mít na elektrochemickou analýzu Pb vliv pravděpodobně nějaký jiný faktor. Tímto by mohla být přítomnost komplexotvorných organických látek, konkrétně látek huminových.

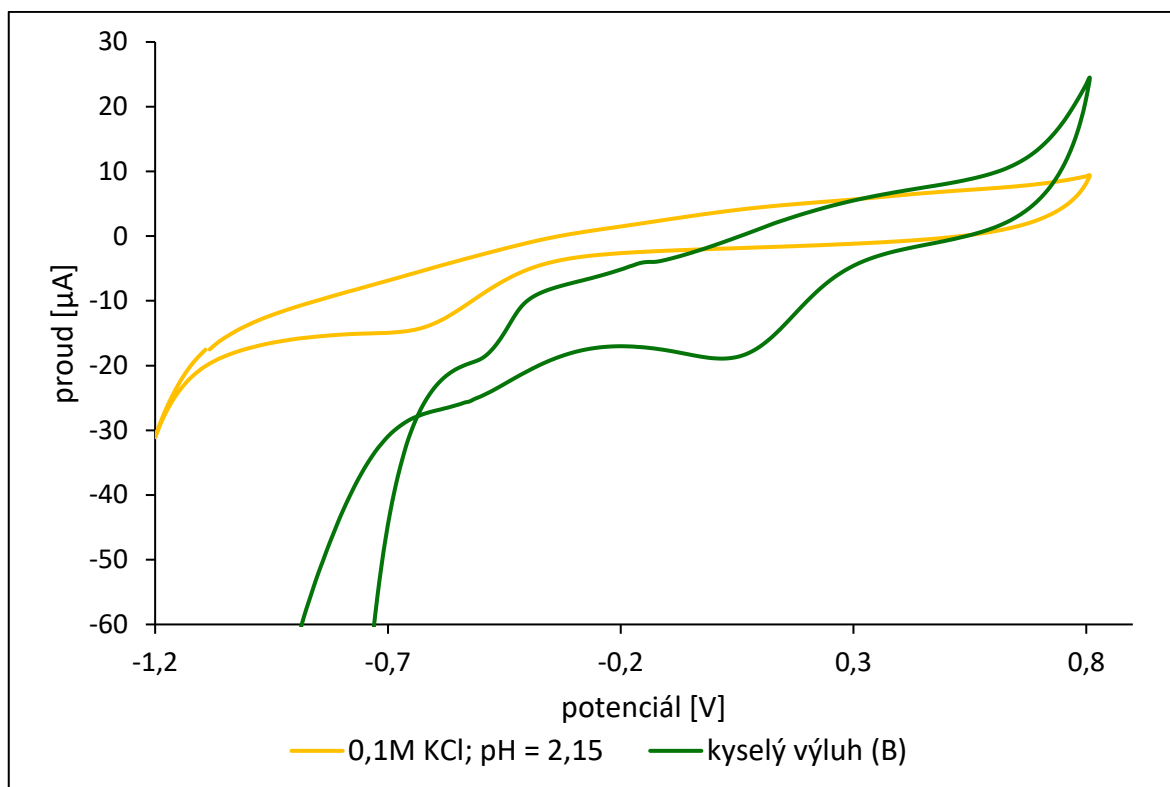
Pro sledování dalších rozdílů jednotlivých skupin půdních výluhů (rozdělených dle Obrázku 15) byla provedena další měření. Tentokrát se jednalo o cyklickou voltametrii, přičemž bylo provedeno měření slepého vzorku, kterým byl elektrolyt 0,1M KCl; pH = 2,15 a dále příslušné půdní výluhy. Ze tří kategorií výluhů znázorněných na Obrázku 15 bylo vybráno pro názornost vždy po jednom voltamogramu daného výluhu ve srovnání se slepým vzorkem. Tyto voltamogramy jsou znázorněny na Obrázcích 18, 19 a 20.



Obrázek 18: Voltamogram CV vodného výluhu z půdy A (modrá křivka) v porovnání s voltamogramem 0,1M KCl, pH = 2,15 (žlutá křivka)



Obrázek 19: Voltamogram CV kyselého výluhu z půdy L (červená křivka) v porovnání s voltamogramem 0,1M KCl, pH = 2,15 (žlutá křivka)



Obrázek 20: Voltamogram CV kyselého výluhu z půdy B o vysoké měrné konduktivitě (zelená křivka) v porovnání s voltamogramem 0,1M KCl, pH = 2,15 (žlutá křivka)

Při porovnání voltamogramů CV na Obrázcích 18, 19 a 20 je patrné, že se tvary voltamogramů u všech tří těchto skupin výluhů liší. Největších rozdílů nabývají sledované voltamogramy u katodických procesů, které je možno sledovat od potenciálu $E = (-0,70)$ V směrem k nižším hodnotám potenciálu. Vyšší naměřený proud v této oblasti patrně signalizuje vliv redukce vodíkových kationtů H^+ . Hodnoty proudu detekovaného ve zmiňované oblasti potenciálu $E = (-1,2) - (-0,7)$ slouží po srovnání všech voltamogramů (Obrázků 18, 19 a 20) jako vhodný parametr pro rozřazení připravených půdních výluhů, což může pomoci určit jejich další charakterizaci.

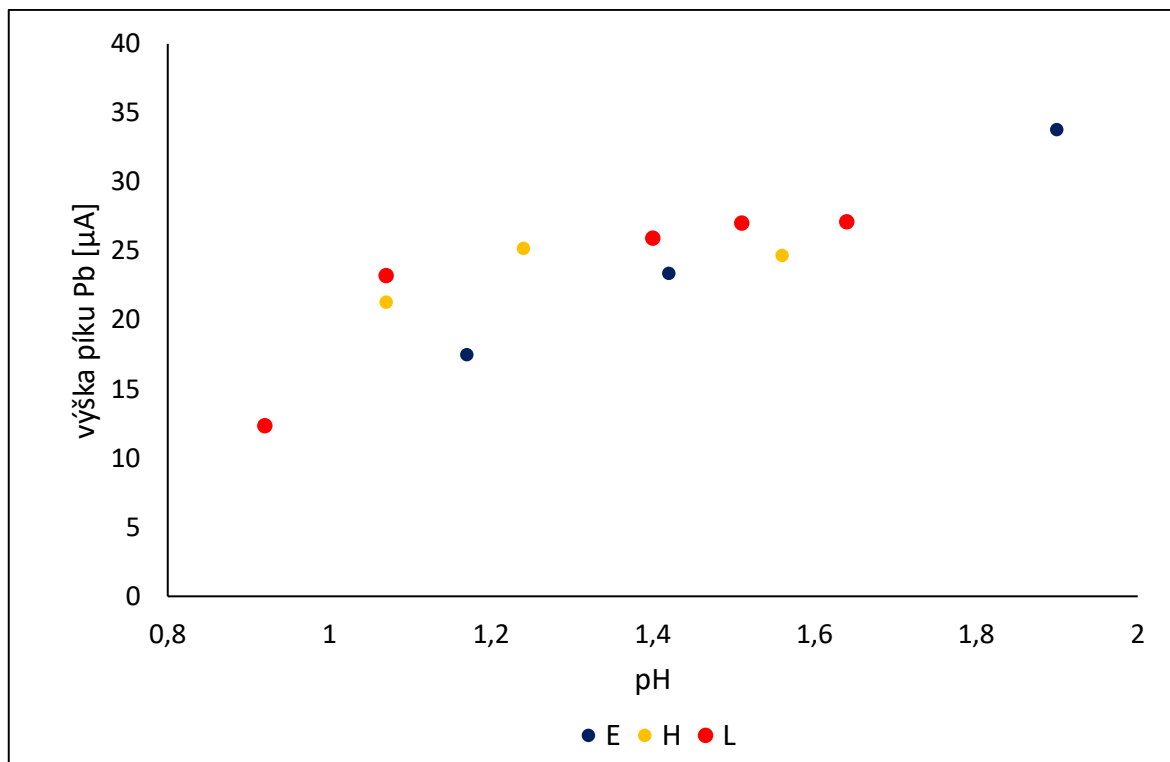
6.6.2 Sledování vlastností elektrolytu na detekci Pb u ředěných půdních výluhů

Ve vybraných kyselých půdních výluzích (E, H, L) bylo také otestováno, jaký vliv má ředění výluhu na elektrochemickou detekci olova. Ředění bylo prováděno pomocí 0,1M KCl; pH = 2,15 a po zředění výluhu bylo přidáno olovo tak, aby jeho koncentrace v elektrolytu byla 1 mg/L. I u těchto ředěných výluhů byly měřeny hodnoty pH a měrné konduktivity, souhrn měření je shrnut v Tabulce 5.

Tabulka 5: Souhrn měření pH, konduktivity a výšky píku detekovaného Pb u ředěných kyselých výluhů E, H a L

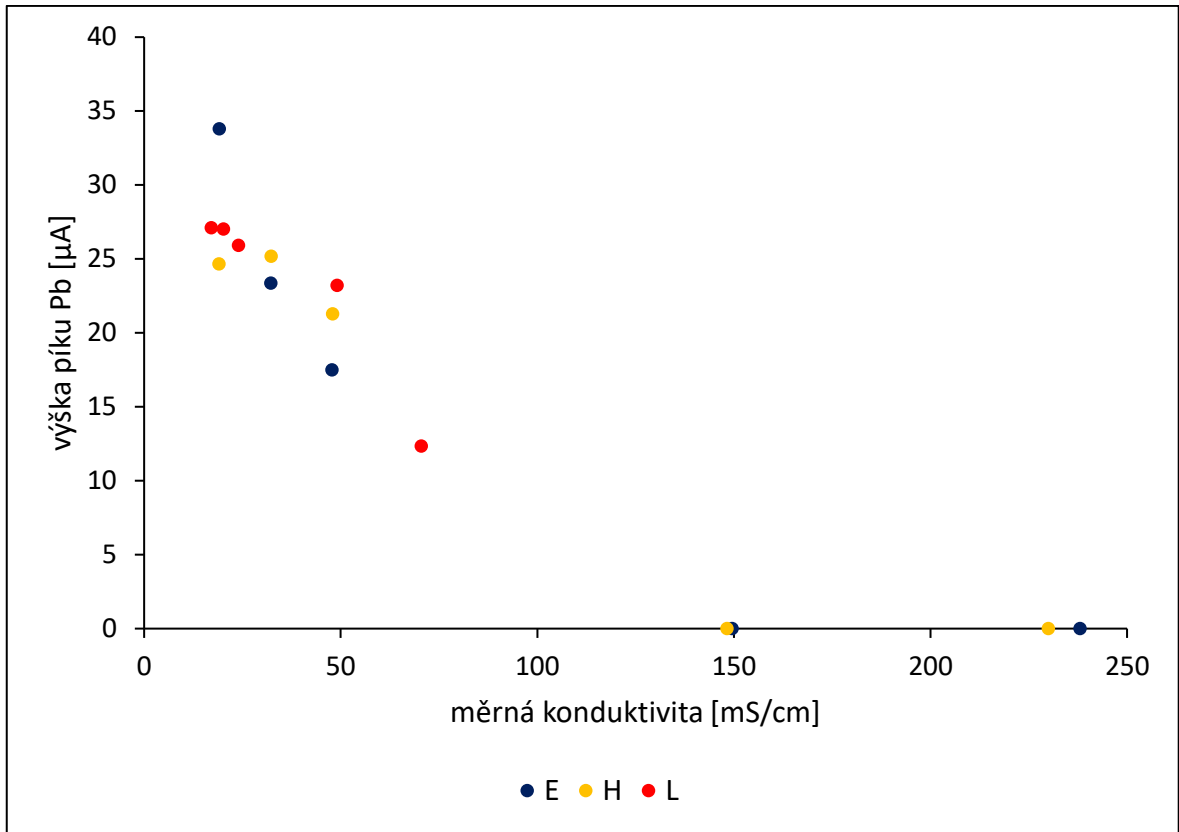
označení výluhu	násobek ředění výluhu	pH	měrná konduktivita [mS/cm]	výška píku Pb [μ A]	směrodatná odchylka výšky píku Pb [μ A]
E	200	1,90	20,4	33,79	4,54
	40	1,42	34,4	23,37	2,88
	20	1,17	51,0	17,49	5,59
	4	0,67	159,6	-	-
	2	0,67	254,1	-	-
H	200	1,56	20,3	24,67	2,40
	40	1,24	34,5	25,18	1,60
	20	1,07	51,1	21,29	0,32
	4	0,69	158,2	-	-
	2,00	0,49	245,6	-	-
L	200	1,64	18,2	27,10	0,32
	40	1,51	21,6	27,01	2,24
	20	1,40	25,6	25,92	0,94
	4	1,07	52,4	23,21	1,46
	2	0,92	75,3	12,34	1,23

Z naměřených dat v Tabulce 5 je patrné, že hodnota pH výluhu se zvyšuje s postupným naředěním výluhu, nicméně nikdy nepřesáhne hodnotu pH = 2. Stejně tak je pozorovatelný pokles konduktivity vlivem naředění půdního výluhu. Vliv pH na detekovanou výšku píku olova v ředěných výluzích ukazuje Obrázek 21.

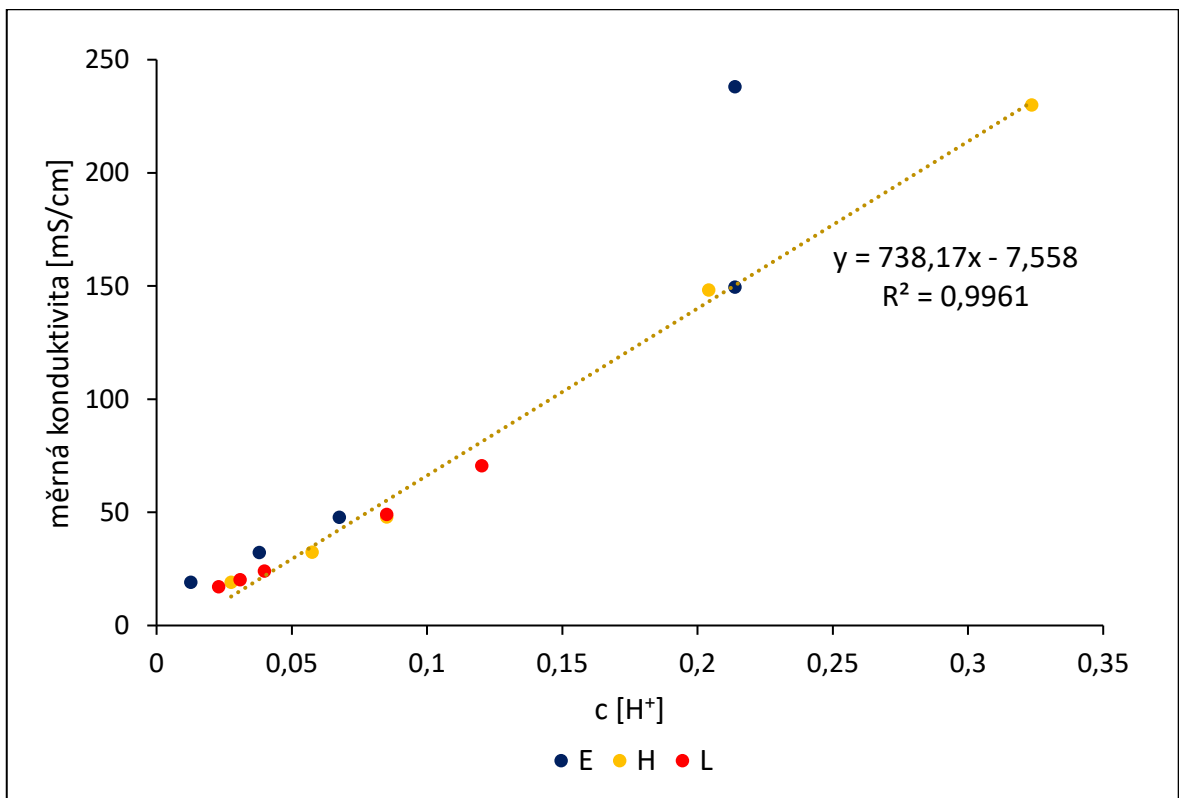


Obrázek 21: Sledování vlivu pH na výšku detekovaného píku olova o jednotné koncentraci Pb 1 mg/L u ředěných kyselých výluhů E (modrá), H (žlutá), L (červená)

Na Obrázku 21 je patrný opačný trend vlivu pH na elektrochemickou detekci Pb než ten, který byl sledován při snaze korigovat vliv pH na elektrochemickou detekci (Obrázek 6, kapitola 6.3) – v tomto případě však dochází v daném rozpětí pH k nárůstu detekované výšky píku Pb. Tento jev může být způsoben tím, že příliš kyselé pH elektrolytu zapříčiňuje významnou protonizaci funkčních skupin na povrchu pracovní elektrody, což částečně zabraňuje přítomným olovnatým kationtům účastnit se elektrodové reakce při stanovení.



Obrázek 22: Sledování vlivu měrné konduktivity výluhů E (modrá), H (žlutá) a L (červená) na výšku detekovaného píku olova



Obrázek 23: Sledování závislosti koncentrace vodíkových kationtů a měrné konduktivity ředěných půdních výluhů E (modrá), H (červená) a L (žlutá)

Obrázek 22 ilustruje také opačný trend, než je ten, který byl popsán v dřívějších experimentech této práce (Obrázky 4 a 5; kapitola 6.2). Detekované píky olova klesají s rostoucí konduktivitou elektrolytu (půdního výluhu). Tato skutečnost je zřejmě dána tím, že vysoká konduktivita elektrolytu v tomto případě odkazuje na vysokou koncentraci přítomných H^+ iontů. Lineární vztah koncentrace H^+ iontů (tato je spočítána z exponenciálně vzaté záporné hodnoty pH) a měrné konduktivity ilustruje Obrázek 23. Pro ilustraci je zde vynesena také přímka regresní analýzy jednoho z výluhů (H).

Z výše uvedených poznámek vyplývá, že u kyselých půdních výluhů hrála hlavní roli velmi nízká hodnota pH, což se projevilo v opačném trendu závislosti pH a měrné konduktivity. Nicméně u vodných výluhů i přes pozorovaný vliv pH a měrné konduktivity bylo možné pozorovat nějaký další interferenční vliv. Tímto by mohla být již zmíněná přítomnost huminových látek v elektrolytu. Jeho přesnější kvantifikace však bude vyžadovat zevrubnější elektrochemickou analýzu v porovnání s měřeními vykonanými v rámci této práce.

7 ZÁVĚR

V rámci této práce byly testovány rušivé vlivy na detekci olova pomocí voltametrie čtvercové vlny. K samotné analýze olova byly využity nemodifikované elektrody ze skelného uhlíku, přičemž limit detekce byl stanoven na $LOD = 0,123 \text{ mg/L Pb}$.

Při sledování vlivů vlastností elektrolytu na používanou detekci byl v rámci měření v laboratorních elektrolytech úspěšně kvantifikován vliv koncentrace iontů v elektrolytu, kterou lze jednoduše elektrochemicky vyjádřit měřením měrné konduktivity, na detekovanou výšku píku olova. Byl sledován také vliv pH na elektrochemickou detekci – tento byl značný a od hodnot $\text{pH} > 4$ již nebyly detekovány rozpouštěcí píky olova. Tento vliv se však nepodařilo jednoduše matematicky vyjádřit.

Byl také testován možný vliv některých kovů na detekci olova. Při současné detekci olova a kadmia nebyl pozorován významný vliv kadmia na stanovované olovo pro dané koncentrační rozmezí kadmia (0,05–2,0 mg/L), ovlivněny nebyly ani rozpouštěcí píky kadmia přítomným olovem v elektrolytu. Současná detekce Pb + Cu prokázala značný pokles výšky detekovaných rozpouštěcích píků Pb s rostoucí koncentrací mědi (v rozmezí 0,05–2,0 mg/L). Testován byl též vliv dalších kovů na elektrochemickou detekci olova (Zn, Al, Fe, Ni v koncentraci 5 mg/L), přičemž významný pokles píků detekovaného olova byl zaznamenán při přítomnosti Fe v elektrolytu; ostatní zmiňované kovy měly na tuto detekci jen zanedbatelný vliv.

Získané korekční rovnice byly testovány na detekci olova v laboratorně připraveném elektrolytu s obsahem kovů o různých koncentracích. Detekovaná výška píku olova byla kvůli vlivu matrice téměř poloviční ($14,9 \pm 2,6 \mu\text{A}$) oproti referenční výšce píku olova o stejné koncentraci ($28,6 \pm 4,9 \mu\text{A}$). Pomocí získaných korekčních vztahů se podařilo detekovanou výšku píku korigovat na hodnotu ($21,2 \pm 4,2$) μA . V této oblasti se vybízí interferenční vztahy dále zkoumat a kvantifikovat, což by mohlo vést k ještě lepší korekci takovýchto dat.

V poslední části této práce byla testována SWV detekce olova o jednotné koncentraci v připravených půdních výlužích. Interpretací těchto výsledků bylo zjištěno, že připravené vodné výluhy nevykazují vhodně popsatelnou závislost v rámci měření konduktivity a pH, což by mohlo být zapříčiněno vlivem organických látek s komplexačními schopnostmi (huminových látek). Připravené kyselé výluhy se lišily při detekci olova od závislostí popsaných v kapitolách 6.2 a 6.3 – při nárůstu pH v oblasti 0,5–2 byl prokázán nárůst

detekovaných výšek píku olova. Naopak s rostoucí měrnou konduktivitou docházelo k poklesu výšky píku detekovaného olova, a to patrně v důsledku protonizace funkčních skupin povrchu GCE při měření ve velmi nízkých hodnotách pH.

Hlavními výsledky této práce jsou blíže popsány interferenční vlivy odvíjející se od vlastností elektrolytu a přítomnosti jiných kovů, které prokazatelně vedou ke korekci voltametrických dat. U reálných vzorků ve formě výluhů z půd je nutno vyzdvihnout významný vliv pH na elektrochemickou detekci. Výsledky této práce mohou být do budoucna využity pro algoritmus, který na základě získaných vztahů a změřených veličin umožní daleko preciznější voltametrické stanovení těžkých kovů v různých maticích bez nutnosti jejich úpravy.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

AHMED, Riham K., SAAD, Engy M., FAHMY, Hussein M. a EL NASHAR, Rasha M., 2022. Multivariate experimental design: towards more reliable electrochemical detection. 1. únor 2022. Elsevier B.V. DOI 10.1016/j.coelec.2021.100880

ALBALAWI, Ibtihaj, HOGAN, Anna, ALATAWI, Hanan, ALSEFRI, Samia a MOORE, Eric, 2023. A novel comparative study for simultaneous determination of Cd (II) and Pb (II) based on ruthenium complex-nanoparticles-nafion modified screen-printed gold electrode. *Sensors and Actuators B: Chemical*. 1. duben 2023. Vol. 380. DOI 10.1016/j.snb.2022.133273.

ALPIZAR, J, CLADERAB, A, CERDIBT, V, LASTRESC, E, GARCIA, L a CATASGSA, M, 1997. *ANALYTICA CHIMICA ACTA Simultaneous flow injection analysis of cadmium and lead with differential pulse voltammetric detection*. DOI 10.1016/S0003-2670(96)00547-8

ANASTASIADOU, Z. D., SIPAKI, I., JANNAKOUDAKIS, P. D. a GIROUSI, S. T., 2011. *Square-wave anodic stripping voltammetry (swasv) for the determination of ecotoxic metals, using a bismuth-film electrode*. leden 2011. DOI 10.1080/00032711003790023

ARAGAY, Gemma a MERKOÇI, Arben, 2012. Nanomaterials application in electrochemical detection of heavy metals. *Electrochimica Acta*. 1. prosinec 2012. Vol. 84, pp. 49–61. DOI 10.1016/j.electacta.2012.04.044.

AZIZI, Zohreh a BABAKHANI, Arash, 2018. Fabricating a new electrochemically modified pencil graphite electrode based on acetophenone (2,4-dinitrophenyl)hydrazone for determining selenium in food and water samples. *Analytical Methods*. 21. listopad 2018. Vol. 10, no. 43, pp. 5205–5213. DOI 10.1039/c8ay01959b.

BORRILL, Alexandra J., REILY, Nicole E. a MACPHERSON, Julie V., 2019. *Addressing the practicalities of anodic stripping voltammetry for heavy metal detection: A tutorial review*. 7. prosinec 2019. Royal Society of Chemistry. DOI 10.1039/C9AN01437C

BOSIRE, G. O., KGAREBE, B. V. a NGILA, J. C., 2016. Experimental and Theoretical Characterization of Metal Complexation with Humic Acid. *Analytical Letters*. 21. září 2016. Vol. 49, no. 14, pp. 2365–2376. DOI 10.1080/00032719.2016.1141415.

COMPTON, Richard G, LABORDA, Eduardo a WARD, Kristopher R, 2014. *Understanding Voltammetry*. 2nd ed. WSPC, Evropa: IMPERIAL COLLEGE PRESS. ISBN 978-1-78326-323-3.

ELGRISHI, Noémie, ROUNTREE, Kelley J., MCCARTHY, Brian D., ROUNTREE, Eric S., EISENHART, Thomas T. a DEMPSEY, Jillian L., 2018. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *Journal of Chemical Education*. 13. únor 2018. Vol. 95, no. 2, pp. 197–206. DOI 10.1021/acs.jchemed.7b00361.

GARCÍA-MIRANDA FERRARI, Alejandro, CARRINGTON, Paul, ROWLEY-NEALE, Samuel J. a BANKS, Craig E., 2020. *Recent advances in portable heavy metal electrochemical sensing platforms*. 1. říjen 2020. Royal Society of Chemistry. DOI 10.1039/D0EW00407C

GHANEI-MOTLAGH, M., KARAMI, Ch, TAHER, M. A. a HOSSEINI-NASAB, S. J., 2016. Stripping voltammetric detection of copper ions using carbon paste electrode modified with aza-crown ether capped gold nanoparticles and reduced graphene oxide. *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, no. 92, pp. 89167–89175. DOI 10.1039/c6ra10267k.

HWANG, Jae Hoon, WANG, Xiaochen, PATHAK, Pawan, REX, Matthew M., CHO, Hyoung J. a LEE, Woo Hyoung, 2019. Enhanced Electrochemical Detection of Multiheavy Metal Ions Using a Biopolymer-Coated Planar Carbon Electrode. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*. 1. červenec 2019. Vol. 68, no. 7, pp. 2387–2393. DOI 10.1109/TIM.2019.2908045.

CHAN, Helen, BUTLER, Alexander, FALCK, David M a FREUND, Michael S, 1987. *Trace Substances in Environmental Health VI* online. VCH Publishers, Inc. Získáno z: <https://pubs.acs.org/sharingguidelines>

CHAU, Y. K. a LUM-SHUE-CHAN, K., 1974. Determination of labile and strongly bound metals in lake water. *Water Research*. 1. červen 1974. Vol. 8, no. 6, pp. 383–388. DOI 10.1016/0043-1354(74)90052-9.

JALALVAND, Ali R., GOICOECHEA, Hector C. a RUTLEDGE, Douglas N., 2017. *Applications and challenges of multi-way calibration in electrochemical analysis*. 1. únor 2017. Elsevier B.V. DOI 10.1016/j.trac.2016.11.002

KAWDE, A., ISMAIL, A., AL-BETAR, A. R. a MURAZA, O., 2017. Novel Ce-incorporated zeolite modified-carbon paste electrode for simultaneous trace electroanalysis of lead and cadmium. *Microporous and Mesoporous Materials*. 2017. Vol. 243, pp. 1–8. DOI 10.1016/j.micromeso.2017.02.008.

KISSINGER, Peter T. a HEINEMAN, William R., 1983. Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*. 1. září 1983. Vol. 60, no. 9, pp. 702. DOI 10.1021/ed060p702.

LIU, Ning, ZHAO, Guo a LIU, Gang, 2021. Accurate SWASV detection of Cd(II) under the interference of Pb(II) by coupling support vector regression and feature stripping currents. *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 15. květen 2021. Vol. 889. DOI 10.1016/j.jelechem.2021.115227.

MALIK, Lateef Ahmad, BASHIR, Arshid, QUREASHI, Aaliya a PANDITH, Altaf Hussain, 2019. *Detection and removal of heavy metal ions: a review*. 1. prosinec 2019. Springer Verlag. DOI 10.1007/s10311-019-00891-z

MIRCESKI, Valentin, SKRZYPEK, Sławomira a STOJANOV, Leon, 2018. Square-wave voltammetry. *ChemTexts*. 1. prosinec 2018. Vol. 4, no. 4. DOI 10.1007/s40828-018-0073-0.

ORSETTI, Silvia, MARCO-BROWN, Jose L., ANDRADE, Estela M. a MOLINA, Fernando V., 2013. Pb(II) binding to humic substances: An equilibrium and spectroscopic study. *Environmental Science and Technology*. 6. srpen 2013. Vol. 47, no. 15, pp. 8325–8333. DOI 10.1021/es400999q.

PATTADAR, Dhruva K., SHARMA, Jay N., MAINALI, Badri P. a ZAMBORINI, Francis P., 2019. *Anodic stripping electrochemical analysis of metal nanoparticles*. 1. únor 2019. Elsevier B.V. DOI 10.1016/J.COELEC.2018.12.006

PEI, Xing, KANG, Wenjing, YUE, Wei, BANGE, Adam, HEINEMAN, William R. a PAPAUTSKY, Ian, 2014. Disposable copper-based electrochemical sensor for anodic stripping voltammetry. *Analytical Chemistry*. 20. květen 2014. Vol. 86, no. 10, pp. 4893–4900. DOI 10.1021/ac500277j.

POCARD, Nicolas L, AISMEYER, Daniel C, MCCREERY, Richard L, NEENAN, Thomas X a CALLSTROM, Matthew R, 1992. *Doped Glassy Carbon: A New Material for Electrocatalysis*. DOI 10.1039/JM9920200771

PRIVETT, Benjamin J., SHIN, Jae Ho a SCHOENFISCH, Mark H., 2010. Electrochemical sensors. *Analytical Chemistry*. 15. červen 2010. Vol. 82, no. 12, pp. 4723–4741. DOI 10.1021/ac101075n.

SAHA, Chandan, BHUSHAN, Mayank a SINGH, L. Robindro, 2023. *Pesticide sensing using electrochemical techniques: a comprehensive review*. 1. únor 2023. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH. DOI 10.1007/s13738-022-02666-w

SKOOG, Douglas A, HOLLER, F James a CROUCH, Stanley R, 2006. Electroanalytical chemistry. In: *Principles of Instrumental Analysis*. 6th ed. Belmont, CA: Thomson Brooks/Cole. pp. 628–635. ISBN 978-0-495-01201-6.

SOARES, Priscila I., LIMA, Thaís M., DO NASCIMENTO, Luiza A., COELHO, Rafael M., FRANCO, Diego L., PEREIRA, Arnaldo C. a FERREIRA, Lucas F., 2022. Co-detection of Copper and Lead in Artisanal Sugarcane Spirit Using Caffeic Acid-modified Graphite Electrodes. *Electroanalysis*. 2022. DOI 10.1002/elan.202200302.

THANH, Nguyen Mau, LUYEN, Nguyen Dinh, THANH TAM TOAN, Tran, HAI PHONG, Nguyen a VAN HOP, Nguyen, 2019. Voltammetry determination of Pb(II), Cd(II), and Zn(II) at bismuth film electrode combined with 8-hydroxyquinoline as a complexing agent. *Journal of Analytical Methods in Chemistry*. 2019. Vol. 2019. DOI 10.1155/2019/4593135.

THIRUPPATHI, Antony Raj, SIDHUREDDY, Boopathi, KEELER, Werden a CHEN, Aicheng, 2017. Facile one-pot synthesis of fluorinated graphene oxide for electrochemical sensing of heavy metal ions. *Electrochemistry Communications*. 1. březen 2017. Vol. 76, pp. 42–46. DOI 10.1016/j.elecom.2017.01.015.

WANG, Joseph, LU, Jianmin, ANIK KIRGÖZ, Ülkü, HOCEVAR, Samo B a OGOREVC, Bozidar, 2001. *Insights into the anodic stripping voltammetric behavior of bismuth film electrodes*. DOI 10.1016/S0003-2670(01)00818-2

WANG, Joseph, LU, Jianmin, HOCEVAR, Samo B., FARIAS, Percio A.M. a OGOREVC, Bozidar, 2000. Bismuth-coated carbon electrodes for anodic stripping voltammetry. DOI 10.1021/ac000108x

WANG, Joseph, 1985. *Stripping analysis : principles, instrumentation, and applications*. 1. Deerfield Beach, FL: Weinheim, Německo. ISBN 0895731436.

WILSON, Deivy, GUTIÉRREZ, Juan Manuel, ALEGRET, Salvador a DELVALLE, Manel, 2012. Simultaneous Determination of Zn(II), Cu(II), Cd(II) and Pb(II) in Soil Samples Employing an Array of Potentiometric Sensors and an Artificial Neural Network Model. *Electroanalysis*. prosinec 2012. Vol. 24, no. 12, pp. 2249–2256. DOI 10.1002/elan.201200440.

XIONG, Shiquan, YANG, Bingyi, CAI, Dongqing, QIU, Guannan a WU, Zhengyan, 2015. Individual and Simultaneous Stripping Voltammetric and Mutual Interference Analysis of Cd²⁺, Pb²⁺ and Hg²⁺ with Reduced Graphene Oxide-Fe₃O₄ Nanocomposites. *Electrochimica Acta*. 10. prosinec 2015. Vol. 185, pp. 52–61. DOI 10.1016/j.electacta.2015.10.114.

YE, Wenshuai, LIU, Ning, ZHAO, Guo a LIU, Gang, 2023. Accurate Detection of Cd²⁺ and Pb²⁺ Concentrations in Soils by Stripping Voltammetry Peak Areas under the Mutual Interference of Multiple Heavy Metals. *Metals*. 1. únor 2023. Vol. 13, no. 2. DOI 10.3390/met13020270.

ZHAO, Guo, WANG, Hui a LIU, Gang, 2017. *Recent advances in chemically modified electrodes, microfabricated devices and injection systems for the electrochemical detection of heavy metals: A review*. 1. září 2017. Electrochemical Science Group. DOI 10.20964/2017.09.39

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AAS	Atomová absorpční spektrometrie
ANN	Umělá neuronová síť
ASWV	Anodická rozpouštěcí voltametrie čtvercové vlny
CRM	Certifikovaný referenční materiál
CV	Cyklická voltametrie
FTIR	Infračervená absorpční spektrometrie s Fourierovou transformací
GCE	Elektroda ze skelného uhlíku
ISE	Iontově-selektivní elektroda
LOD	Limit detekce
SWV	Voltametrie čtvercové vlny

SEZNAM OBRÁZKŮ

<i>Obrázek 1: Příklad voltamogramu získaného aplikací rozpouštěcí SWV analýzy pro detekci kovů – olova, kadmia a zinku pomocí GCE elektrody modifikované bismutovým filmem (Thanh et al. 2019, s. 5)</i>	15
<i>Obrázek 2: Schéma vlivu pH na ASWV stanovení kovu M – s klesajícím podílem iontů kovu M^{n+} klesá také výška píku. Přeloženo a upraveno dle (Borrill, Reily, Macpherson 2019)</i>	19
<i>Obrázek 3: Kalibrační závislost pro přepočtení výšky rozpouštěcího píku olova na koncentraci Pb^{2+} v elektrolytu 0,1M KCl; pH = 2,15</i>	30
<i>Obrázek 4: Experimentálně zjištěná lineární závislost měrné konduktivity na koncentraci elektrolytu</i>	33
<i>Obrázek 5: Závislost poměru zjištěné výšky píku Pb vůči výšce píku Pb v 0,1M KCl (dále jako korekční koeficient konduktivity CC) při zvyšující se koncentraci KCl v elektrolytu</i>	33
<i>Obrázek 6: Závislost poměru výšky píku Pb vůči výšce píku při pH = 2,15 (korekční koeficient CpH) při zvyšující se hodnotě pH</i>	35
<i>Obrázek 7: Voltamogramy detekce olova o koncentraci Pb 1 mg/L (žlutá křivka) a simultánní ASWV detekce Pb (1 mg/L) a Cd (2 mg/L) (modrá křivka) v 0,1M KCl; pH = 2,15</i>	38
<i>Obrázek 8: Sledování vlivu zvyšující se koncentrace kadmia na detekovanou výšku píku (černá) a plochu píku (světle modrá) konstantní koncentrace Pb (1 mg/L) v 0,1M KCl, pH = 2,15</i>	38
<i>Obrázek 9: Závislosti zvyšující se výšky píku (modrá) a plochy píku (žlutá) kadmia v závislosti na rostoucí koncentraci Cd v 0,1M KCl; pH = 2,15, koncentrace Pb = 1 mg/L</i>	39
<i>Obrázek 10: Voltamogramy detekce olova o koncentraci Pb 1 mg/L (žlutá křivka) a simultánní ASWV detekce Pb (1 mg/L) a Cu (0,5 mg/L) (červená křivka) v 0,1M KCl; pH = 2,15</i>	40
<i>Obrázek 11: Závislost poměru výšek píků olova (při nulové koncentraci mědi vs. při nenulové koncentraci mědi) ve formě korekčního koeficientu mědi (CCu) na rostoucí koncentraci mědi</i>	41
<i>Obrázek 12: Linearizovaná závislost poměru výšek píků Pb a Cu vůči logaritmu koncentrace mědi</i>	42
<i>Obrázek 13: Vliv přítomnosti různých kovů (o koncentraci 5 mg/L) na výšku píku olova (oranžové sloupce) a plochu píku olova (zelené sloupce), koncentrace Pb = 1 mg/L, elektrolyt 0,1M KCl; pH = 2,15</i>	43
<i>Obrázek 14: Voltamogramy ASWV detekce testovacího elektrolytu s kovy (černá křivka) a referenční detekce olova o koncentraci Pb = 1 mg/L (žlutá křivka) v 0,1M KCl; pH = 2,15</i>	45
<i>Obrázek 15: Klasifikace půdních výluhů podle jejich naměřených hodnot měrné konduktivity a pH</i>	48
<i>Obrázek 16: Sledování vlivu pH (červené body) a měrné konduktivity (modré čtverce) na detekovanou výšku píku Pb u skupiny kyselých výluhů F, K a L</i>	49
<i>Obrázek 17: Sledování vlivu pH (červené body) a měrné konduktivity (modré čtverce) na detekovanou výšku píku Pb u skupiny vodných výluhů A, C a D</i>	49

- Obrázek 18: Voltamogram CV vodného výluhu z půdy A (modrá křivka) v porovnání s voltamogramem 0,1M KCl, pH = 2,15 (žlutá křivka) 51
- Obrázek 19: Voltamogram CV kyselého výluhu z půdy L (červená křivka) v porovnání s voltamogramem 0,1M KCl, pH = 2,15 (žlutá křivka) 51
- Obrázek 20: Voltamogram CV kyselého výluhu z půdy B o vysoké měrné konduktivitě (zelená křivka) v porovnání s voltamogramem 0,1M KCl, pH = 2,15 (žlutá křivka)..... 52
- Obrázek 21: Sledování vlivu pH na výšku detekovaného píku olova o jednotné koncentraci Pb 1 mg/L u ředěných kyselých výluhů E (modrá), H (žlutá), L (červená) 54
- Obrázek 22: Sledování vlivu měrné konduktivity výluhů E (modrá), H (žlutá) a L (červená) na výšku detekovaného píku olova 55
- Obrázek 23: Sledování závislosti koncentrace vodíkových kationtů a měrné konduktivity ředěných půdních výluhů E (modrá), H (červená) a L (žlutá) 55

SEZNAM TABULEK

<i>Tabulka 1: Zvolené parametry metody cyklické voltametrie</i>	<i>28</i>
<i>Tabulka 2: Zvolené parametry metody rozpouštěcí voltametrie čtvercové vlny</i>	<i>28</i>
<i>Tabulka 3: Obsah kovů v testovacím elektrolytu (0,1M KCl; pH = 2,15) pro ověření korekčních koeficientů</i>	<i>44</i>
<i>Tabulka 4: Souhrn připravených půdních výluhů s příslušnými hodnotami pH, měrné konduktivity při teplotě 23 °C a detekované výšky píku pomocí SWV</i>	<i>47</i>
<i>Tabulka 5: Souhrn měření pH, konduktivity a výšky píku detekovaného Pb u ředěných kyselých výluhů E, H a L.....</i>	<i>53</i>

