

# Voltametrické stanovení chromu

Bc. Veronika Sečkářová

---

Diplomová práce  
2009



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická

---

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně  
Fakulta technologická  
Ústav inženýrství ochrany živ. prostředí  
akademický rok: 2008/2009

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Bc. Veronika SEČKÁŘOVÁ**  
Studijní program: **N 2808 Chemie a technologie materiálů**  
Studijní obor: **Inženýrství ochrany životního prostředí**  
  
Téma práce: **Voltametrické stanovení chromu**

Zásady pro vypracování:

- 1) Proveďte literární rešerši ohledně voltametrického stanovení chromu.
- 2) Výsledky literární rešerše kriticky zhodnoťte. Zaměřte se především na stanovení s kyselinou diethylentriamin-N,N',N'',N'''-pentaocetovou.
- 3) Najděte optimální podmínky stanovení a pokuste se nahradit rtuťovou elektrodu elektrodou amalgámovou.
- 4) Dosažené výsledky kriticky zhodnoťte.

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:

**9. února 2009**

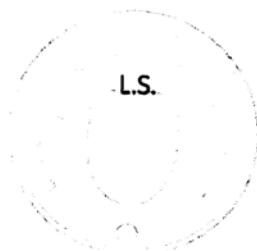
Termín odevzdání diplomové práce:

**15. května 2009**

Ve Zlíně dne 10. února 2009



doc. Ing. Petr Hlaváček, CSc.  
*děkan*



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



## ABSTRAKT

Tato práce popisuje stanovení chromu metodou diferenční pulsní adsorpční stripping voltametrie za přítomnosti DTPA a dusičnanů. Byl stanoven optimální potenciál měření pomocí  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  a to jak při dvou-elektrodovém tak tří-elektrodovém uspořádání. Dále byla sledována kinetika probíhajících dějů při stanovení  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  metodou prediktivní voltametrie a sestavena kalibrační křivka. Realizován byl i postup sestavení kalibrační křivky z hodnot výšek píků  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  měřených cca 1 minutu po přidání standardu. Obojí bez akumulčního kroku. Při stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  v přítomnosti  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  bylo dokázáno, že je důležitý hmotnostní poměr těchto dvou forem chromu ve vzorku. Také byla stanovena optimální koncentrace dusičnanů ve vzorku.

Klíčová slova:

polarografie, stripping voltametrie, chrom, DTPA

## ABSTRACT

This thesis describe determination of chromium by method Differential Pulse Adsorption Stripping Voltammetry in the presence of the DTPA and nitrate ions. The optimal potential measuring was determination helped by  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  during two and three electrode system. Next task was observation of kinetics simultaneous running processes during determination of  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  by method of predictive voltammetry and calibration graph was construction. The calibration graph construction was also realized from the values of peaks of  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  measured approximately one minute after standard injection. Both methods were proceeded without accumulation time. During determination  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  in presence of  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  was proved that important is the weight ratio of these two forms of chromium in a sample. Finally optimal concentration of nitrate ions in a sample was determined.

Keywords:

polarography, stripping voltammetry, chromium, DTPA

Na tomto místě bych chtěla poděkovat vedoucímu mé diplomové práce panu Ing. Josefu Houserovi Ph.D. za odbornou pomoc a čas věnovaný této práci.

„Proti blbosti i bohové bojují marně.“

Jan Werich

Prohlašuji, že jsem na diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala. V případě publikace výsledků, je-li to uvedeno na základě licenční smlouvy, budu uvedena jako spoluautorka.

Ve Zlíně

.....  
Podpis diplomanta

# OBSAH

|   |           |
|---|-----------|
| ÚVOD .....  | 8         |
| <b>I TEORETICKÁ ČÁST.....</b>   | <b>9</b>  |
| <b>1 CHROM .....</b>  | <b>10</b> |
| <b>2 POLAROGRAFIE .....</b>   | <b>12</b> |
| 2.1 ROZPOUŠTĚCÍ VOLTAMETRIE .....   | 13        |
| <b>3 VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ CHROMU.....</b>  | <b>14</b> |
| 3.1 STANOVENÍ CHROMU ZA PŘÍTOMNOSTI DUSIČNANŮ A<br>DIETHYLENTRIAMINPENTAOCOVÉ KYSELINY ( DTPA ) .....   | 14        |
| 3.1.1 Faktory ovlivňující stanovení.....  | 16        |
| 3.1.2 Stanovení chromu za přítomnosti<br>ethylendiamintetraoctové kyseliny ( EDTA ) .....               | 18        |
| 3.1.3 Stanovení chromu za přítomnosti EDTA spolu s DTPA.....  | 19        |
| 3.1.4 Stanovení chromu za přítomnosti bipyridinu.....   | 19        |
| 3.1.5 Stanovení chromu za přítomnosti<br>amonium-pyrolidindithiokarbamátu ( APDC ) .....                | 20        |
| 3.1.6 Stanovení chromu za přítomnosti<br>cyklohexdiamintetraoctové kyseliny ( CDTA ) .....              | 20        |
| 3.1.7 Stanovení chromu za přítomnosti nitrilotriaoctové<br>kyseliny ( NTA ) .....                       | 20        |
| 3.1.8 Stanovení chromu za přítomnosti hydroxyethyl-<br>ethylendiamin-trioctové kyseliny ( HEDTA ) ..... | 21        |
| 3.1.9 Stanovení chromu za přítomnosti pyrokatechol violeti .....  | 21        |
| 3.1.10 Stanovení chromu za přítomnosti difenylkarbazidu<br>( DPCI ) .....                               | 21        |
| 3.2 VLIVY RUŠÍCÍ STANOVENÍ CHROMU .....   | 22        |
| 3.3 AMALGÁMOVÉ PRACOVNÍ ELEKTRODY .....   | 23        |
| 3.4 DALŠÍ ZAJÍMAVÉ PUBLIKACE.....   | 24        |
| <b>II PRAKTICKÁ ČÁST .....</b>  | <b>25</b> |
| <b>4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST .....</b>  | <b>26</b> |
| 4.1 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ .....  | 26        |
| 4.2 CHEMIKÁLIE A ČINIDLA.....   | 27        |
| 4.3 ROZTOKY .....   | 28        |
| 4.4 PARAMETRY METODY .....  | 32        |
| 4.5 STANOVENÍ CHROMU.....   | 32        |
| 4.5.1 Stanovení optimálního potenciálu akumulace $E_{aku}$ pro<br>$Cr^{VI+}$ .....                      | 32        |
| 4.5.2 Časový průběh stanovení $Cr^{III+}$ a kalibrační závislost.....                                   | 36        |
| 4.5.3 Kalibrační závislost $Cr^{III+}$ měřená po minutě od přidání<br>standardu .....                   | 39        |
| 4.5.4 Stanovení $Cr^{VI+}$ v přítomnosti $Cr^{III+}$ .....  | 41        |

|   |  |           |
|---|--|-----------|
| 4.5.5   | Vliv koncentrace DTPA na časový průběh stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ ....  | 44        |
| 4.5.6   | Stanovení optimální koncentrace dusičnanů $\text{NO}_3^-$ pro $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ .....                                   | 48        |
| 4.5.7   | Kalibrační závislost $\text{Cr}^{\text{III}+}$ měřená po minutě od přidání standardu při optimální koncentraci dusičnanů ..... | 51        |
| 4.6   | UŽITÍ AMALGÁMOVÉ ELEKTRODY.....  | 52        |
| <b>ZÁVĚR .....</b>                              |  | <b>54</b> |
| <b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>          |  | <b>56</b> |
| <b>SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK .....</b> |  | <b>60</b> |
| <b>SEZNAM OBRÁZKŮ .....</b>                     |  | <b>62</b> |
| <b>SEZNAM TABULEK .....</b>                     |  | <b>64</b> |

## ÚVOD

Životní prostředí je kontaminováno různými xenobiotiky organického a anorganického původu, mezi něž patří i chrom. Jeho koncentrace i koncentrace ostatních kontaminantů v prostředí člověka ( vodě, půdě a vzduchu ) se stává vážným problémem a je proto nutné stanovovat stále nižší koncentrace látek ve stále složitějších systémech, tedy jsou kladeny stále vyšší nároky na stopové analýzy.

Většinou je kontaminace chromem zaznamenávána v okolí bývalých i současných koželužen, spaloven odpadů a galvanizoven, odkud se dostává chrom do odtoků a pak do přírody.

Chrom patří do skupiny těžkých kovů a při jeho stanovení je důležité rozlišovat jeho mocenství. Trojmocný chrom je totiž biogenním prvkem, kdežto chrom šestimocný, stejně jako jeho sloučeniny, je toxický i při nízkých koncentracích. Některé sloučeniny dokonce vykazují karcinogenní účinky ( např.  $\text{CrO}_3$  ). Šestimocný chrom je v reálných vzorcích přítomen v relativně malém množství oproti trojmocnému chromu. Jeho toxicita je však asi 1000krát vyšší pro živé buňky než u chromu trojmocného [1].

Stanovení chromu se provádí metodami jako jsou spektrofotometrie, atomová absorpční a emisní spektrometrie, hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plasmou, iontová chromatografie, rentgenová fluorescenční spektrometrie, elektromigrační a elektrochemické metody [1].

Elektrochemické metody zaujímají v této skupině metod důležité místo vzhledem k jejich instrumentální jednoduchosti a přesnosti při stanovení mnoha látek.

Dle technické oborové normy [2] byla pro stanovení chromu v této práci zvolena metoda DPAdCSV s užitím DTPA. Tato metoda převládá v elektrochemických metodách především pro svou citlivost.



## I. TEORETICKÁ ČÁST

## 1 CHROM

Chrom je významným polutantem životního prostředí, ve kterém se nejčastěji vyskytuje ve dvou oxidovaných formách jako  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  a  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ . Ve vodě se vyskytuje chrom trojmocný hlavně jako  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ ,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$  a chrom šestimocný jako  $\text{CrO}_4^{2-}$  a  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ , poměr jednotlivých forem závisí zejména na pH prostředí [3].

Trojmocný chrom je biogenním prvkem, který hraje významnou roli v metabolismu některých tuků a cukrů [4]. Účinkuje společně s insulinem a je tak nezbytný pro schopnost organismu využít cukr. Má komplexotvorné vlastnosti a za normálních podmínek nedochází k jeho oxidaci na  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ .

Šestimocný chrom má vysoký redox potenciál v kyselém prostředí a má tedy schopnost narušovat biologické membrány. V přírodních vodách se vyskytuje v koncentracích 0,1 - 0,5  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ , ve znečištěných podzemních vodách se vyskytuje až v koncentracích 200  $\mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$  [4].

Dvojmocný chrom má silně redukční vlastnosti a v přírodě se nevyskytuje.

Toxicita sloučenin chromu stoupá s jejich oxidačním stupněm. Při inhalaci prachů sloučenin  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  mohou být vyvolány astmatické potíže, při požití způsobuje poškození ledvin a jater. Karcinogenní účinky se také projevují na nosní sliznici, tvorbu vředů i rakovinu plic [5].

Nejstálější sloučeniny chromu jsou chromité a chromové.

Elementární chrom reaguje s kyselinami, pokud nedochází k jeho pasivaci působením kyseliny dusičné  $\text{HNO}_3$ .

60 % až 70 % ze 107 tun chromu, co se ročně vyrobí, se používá ve slitinách včetně nerezové oceli. V průmyslu se nejčastěji využívá chrom k pochromování kovů jako ochrana proti korozi v chladicích systémech a k činění usní. Oxid chromitý je zelený prášek a užívá se jako pigment do barev. Dichromany jsou používána jako silná oxidační činidla např. při stanovení CHSK. Krystalické sloučeniny chromu různých oxidačních stupňů i jejich roztoky jsou charakteristické řadou barevných odstínů.

Z důvodu uvedených vlastností chromu je sledován jeho obsah ve všech přírodních složkách. Vhodnou metodou pro jeho stanovení ve vodných matricích je polarografie a voltametrie.

V odvětvové oborové normě vodního hospodářství TNV 75 73 89 [2] je uveden postup stanovení 8 kovů ( Cu, Pb, Cd, Se, Tl, Co, Ni, Hg ) a to i chromu pomocí metody rozpouštěcí ( stripping ) voltametrie, kdy je možno stanovit nízké koncentrace chromu až do  $20 \text{ ng.l}^{-1}$  [2].

Tuto metodu stanovení chromu již roku 1985 publikoval Golimovský a kol. [6]. Problémem je ale, že trojmocný chrom se při tomto stanovení chová odlišně než chrom šestimocný, a ruší tak stanovení šestimocného chromu, jak upozornil Houser [7] a následně podpořila Grabarczyk a Korolczuk [8]. Sander a kol. [4] uvádí, že komplex  $\text{Cr}^{\text{III}}$ -DTPA, který vzniká z trojmocného chromu má asi 30krát nižší afinitu k povrchu rtuťové kapky než komplex, který vzniká redukcí chromu šestimocného.

## 2 POLAROGRAFIE

Tuto metodu objevil a vyvíjel Jaroslav Heyrovský a obdržel za ni roku 1959 Nobelovu cenu. Detekční limit dosahuje až  $10^{-5} \text{ mol.l}^{-1}$ .

Polarografie je elektrochemická metoda, založena na sledování protékajícího proudu v závislosti na vloženém napětí mezi pracovní a referenční elektrodou, které jsou umístěny v základním elektrolytu s depolarizátorem ( vzorkem ). Na kapce rtuti měrné elektrody se tvoří elektrická dvojvrstva, zvyšováním napětí mezi elektrodami dochází k vylučování příslušných iontů na měrné elektrodě a zvyšuje se proud.

Jako polarizovatelná ( měrná - pracovní ) elektroda se užívá v klasické polarografii rtuťová kapková elektroda, která má výhodné elektrochemické vlastnosti, u voltametrie dále elektrody zlaté, uhlíkové a poslední dobou i pastové. Nepolarizovatelná elektroda má konstantní potenciál a slouží tak jako srovnávací elektroda. U klasické polarografie se využívá rtuťové dno v jiných případech se užívá elektrody kalomelové, argentschloridové nebo merkurosulfátové. U tříelektrodového systému pak prochází proud mezi polarizovatelnou a pomocnou elektrodou ( platinová, uhlíková ).

Polarografické ( voltametrické ) křivky znázorňují tedy závislost proudu procházejícího elektrodou na jejím potenciálu. Růst proudu je omezen difúzí a je ukončen dosažením limitního difúzního proudu a opětovnou polarizací elektrody. Kvalitativní stanovení dané látky určíme z půlvlnového potenciálu ( středu nárůstu polarizační křivky – inflexní bod ). Množství této látky ( kvantitu ) pak určíme z výšky této vlny.

Renesanci metody způsobily pulsní techniky, především diferenční pulsní voltametrie a square wave voltametrie, u nichž je omezen negativní vliv kapacitního proudu a detekční limit tak dosahuje hodnot až  $10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$ .

## 2.1 Rozpouštěcí voltametrie

Elektrochemické rozpouštěcí analýzy jsou mezi elektrodovými metodami nejcitlivější, obzvláště používají-li se v kombinaci s diferenčními pulsními technikami. Lze je užít nejen pro stanovení kovů, ale i některých organických látek a chelátů. Detekční limity pro stanovované látky sahají až do koncentrace  $10^{-11}$  mol.l<sup>-1</sup>.

Při rozpouštěcí voltametrické dochází nejdříve k akumulaci analytu ve formě vhodného depositu na povrchu nebo v objemu pracovní elektrody a ve druhém kroku se rtuťová elektroda katodicky ( anodicky ) polarizuje a během této polarizace dochází k elektrochemické redukci ( oxidaci ) prvku přítomného ve vhodné sloučenině na povrchu elektrody-rozpouštění depositu.

Akumulace se provádí substechiometricky, tedy po stejnou dobu u všech standardů i vzorků. Nahromadění probíhá buď při konstantním potenciálu ( tento potenciál se volí v blízkosti limitního difuzního proudu stanovovaného kovu ) nebo za konstantního vylučovacího proudu. Získaný signál je úměrný nahromážděnému množství a tím i koncentraci analytu v roztoku vzorku.

Při daném potenciálu nemusí k nahromadění látky docházet při oxidaci nebo redukci, ale i při adsorpci ( adsorpční stripping voltametrie ).

### 3 VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ CHROMU

Chrom lze stanovit řadou voltametrických postupů, kdy se hledá selektivní a co nejcitlivější stanovení. Nejčastěji se však užívá voltametrické stanovení za přítomnosti DTPA ( diethylentriamin - N, N, N',N'',N''' - pentaoctové kyseliny ) a dusičnanů nahromaděním na povrchu rtuťové kapkové elektrody - HMDE ( Hanging Mercury drop electrode ).

#### 3.1 Stanovení chromu za přítomnosti dusičnanů a diethylentriaminpentaoctové kyseliny ( DTPA )

Akumulace chromitého komplexu probíhá při negativním potenciálu -1000 mV a při pH 6,0 - 6,2 [9]. Pro stabilizaci pH lze užít acetátový pufr nebo např. MES ( morfolinethansulfonová kyselina ) pufr [10] nebo PIPES ( piperazinethansulfonovou kyselinu ) [11].

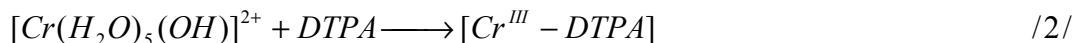
Elektrochemické rozpouštění je prováděno katodickou polarizací s využitím katalytického efektu iontů  $\text{NO}_3^-$  [11]. Stanovení chromu nastává při potenciálu -1,22V.

V roztoku acetátového pufru a DTPA jsou ionty chromu redukovány ve dvou krocích. První ( při půlvlnovém potenciálu  $E_{1/2} = -0,05 \text{ V}$  ) je určený tří-elektronovou redukcí z  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  na  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ , Druhý ( jedno-elektronová redukce ) odpovídá redukcí komplexně vázaného  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  na  $\text{Cr}^{\text{II}+}$  při  $E_{1/2} = -1,22 \text{ V}$  [6].

Chromitý kation ve vodném prostředí je jako hexa-aqua chromitý komplex, který se chová jako poměrně silná kyselina a je tedy za podmínek stanovení ( při pH 6,1 - 6,2 ) disociován zcela do prvního stupně /1/. Vyskytuje se tedy téměř výhradně jako hydroxopenta - aqua chromitý ion  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$  a s kyselinou diethylentriaminpentaoctovou poskytuje komplex /2/ [8]. Rychlostní konstanta komplexotvorných reakcí tohoto chromitého iontu je velice nízká ( $k \sim 10^{-6} \text{ s}^{-1}$ ) [12].

Akumulace tohoto komplexu se provádí substechiometricky na statické rtuťové elektrodě HMDE.

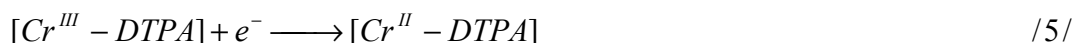




Cr<sup>VI+</sup> při podmínkách voltametrického stanovení je přítomen jako chroman a netvoří komplex s DTPA, která je přítomna dle pH stanovení jako H<sub>3</sub>Y<sup>2-</sup> a H<sub>2</sub>Y<sup>3-</sup>, ale nejprve dojde k jeho redukci na Cr<sup>III+</sup> /3/, který tvoří bezprostředně komplex s DTPA /4/ v jejím přebytku na povrchu HMDE elektrody.



Komplex [Cr<sup>III</sup>-DTPA] je dále redukován na [Cr<sup>II</sup>-DTPA] /5/ a reoxidován zpět na [Cr<sup>III</sup>-DTPA] vlivem přítomných dusičnanů, jež se redukují na dusitany /6/. Tato skutečnost umožňuje podstatné zvýšení detekčního limitu.

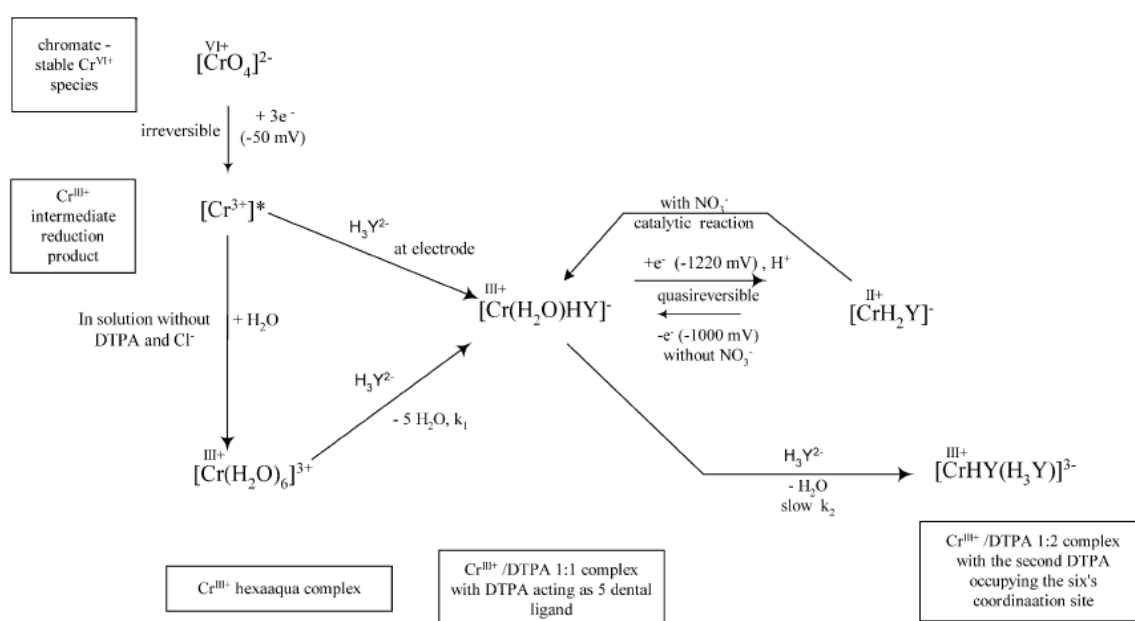


Jestliže se přidá DTPA do vzorku obsahujícího hydratovaný Cr<sup>III+</sup> vzniká jako první komplex 1:1, který je elektrochemicky aktivní, a reaguje s dalším DTPA ligandem přítomným jako H<sub>3</sub>Y<sup>2-</sup> a pomalu vzniká druhý produkt, inaktivní, který je v poměru 1:2 (Cr:DTPA), což zkoušela objasnit metodou UV/VIS spektroskopie Sanders a kol. [13] a potvrdili Kolorczuk a Grabarczyk [10]. V této formaci je všech šest koordinačních míst obsazených DTPA, z nichž je pět obsazených karboxylovou skupinou prvního a šestý druhého ligandu. Cr<sup>III+</sup> ionty jsou tak prostorově stíněné do té míry, že se stávají neaktivní.

Množství Cr<sup>III+</sup> ve formě [Cr<sup>III</sup>-DTPA] s reakčním časem klesá, neboť v roztoku klesá koncentrace tohoto aktivního komplexu který přechází na voltametricky neaktivní formu [Cr<sup>III</sup>-(DTPA)<sub>2</sub>] /7/. Tato přeměna vykazuje charakter kinetiky 1. řádu [12] a lze ji dokázat spektrofotometrickým měřením ve viditelné oblasti [14].



Dojde-li k redukci  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  a k akumulaci vzniklého komplexu  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-DTPA}]$  až po navázání  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  do inaktivního komplexu  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-(DTPA)}_2]$ , lze stanovit pouze šestimocný chrom katodickou redukcí za katalytického působení dusičnanových iontů [9].  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-DTPA}]$  komplex, vzniklý z trojmocného chromu, má asi 30krát nižší afinitu k povrchu rtuťové kapky, nežli komplex, který vznikl redukcí šestimocného chromu. Pro redoxní reakce  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  a  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  s DTPA ze získaných faktů bylo navrženo schéma na Obr.1.

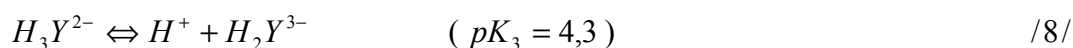


Obr. 1 : Schéma komplexotvorných a redoxních reakcí  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  a  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  s DTPA při podmínkách CADSV stanovení [13]

### 3.1.1 Faktory ovlivňující stanovení

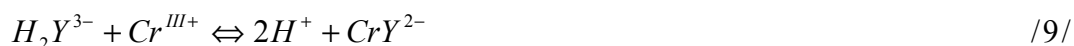
#### pH

Velký vliv na výšku voltametrického píku má pH, kdy maximálních hodnot dosahuje chrom při pH 6,1 - 6,2 [6, 14], což vychází z rovnovážných konstant DTPA, kdy pouze jedna protonová rovnováha je brána v úvahu viz. rovnice /8/





Při tomto pH se tedy DTPA vykytuje v roztoku ve formě  $H_3Y^{2-}$  a  $H_2Y^{3-}$ . Komplexy  $[Cr^{III}\text{-DTPA}]$  jsou tedy tvořeny dle rovnic /9/ a /10/, kde  $CrY^{2-}$  reprezentuje nejvíce stabilní komplex  $[Cr^{III}\text{-DTPA}]$  s konstantou stability  $pK$  15,34 [1].



Tento interval pH ( 6,1 - 6,2 ) byl použit i v experimentální části této diplomové práce.

V tab. 1 jsou uvedeny hodnoty  $pK$  pro chelatony 3, 4 a 5 a také pro pufrы MES a HAc. Je zřejmé, že morfolinethansulfonový pufr je vhodný zejména pro jeho puфраční kapacitu, která je větší než u acetátového pufru, a také blíže oblasti pH stanovení. Dále Korolczuk [8] prokázal, že užitím tohoto pufru umožňuje přítomnost kyslíku při stanovení.

Tab. 1 : Hodnoty  $pK$  pro dané chelatony a pufrы

| DTPA        | pK   | EDTA        | pK   | CDTA        | pK   | HA  | pK   |
|-------------|------|-------------|------|-------------|------|-----|------|
| $H_5L$      | 1,86 | $H_4L$      | 1,99 | $H_4L$      | 2,44 | MES | 6,15 |
| $H_4L^-$    | 2,79 | $H_3L^{1-}$ | 2,67 | $H_3L^{1-}$ | 3,50 | HAc | 4,86 |
| $H_3L^{2-}$ | 4,29 | $H_2L^{2-}$ | 6,16 | $H_2L^{2-}$ | 5,21 |     |      |
| $H_2L^{3-}$ | 8,01 | $HL^{3-}$   | 10,2 | $HL^{3-}$   | 10,7 |     |      |
| $HL^{4-}$   | 10,5 |             |      |             |      |     |      |

### Doba akumulace

Při akumulaci  $Cr^{VI+}$  dochází s rostoucí dobou akumulace k nárůstu voltametričeského píku a později k jeho snižování. Závislost výšky píku na době akumulace má netypický charakter. Pík roste jen do určité hodnoty ( závisí na koncentraci chromu ) a pak dokonce klesá až na velmi nízké hodnoty. K transformaci aktivního komplexu na neaktivní dochází v roztoku a není tedy rozhodující velikost adsorpční konstanty, ale velikost rychlostních konstant sorpce a desorpce [7]. V této práci se užívalo doby akumulace pouze od 0 s do 60 s, kde se nadměrné hodnoty neuplatňují.

### Reakční teplota

Teplota stanovení má důležitý vliv na stanovení zejména  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ , kdy dle Kolorczuka [32] již po 30 min při teplotě  $40^\circ\text{C}$  není komplex  $\text{Cr}^{\text{III}}-\text{DTPA}$  detekován a dochází tak ke zkrácení doby analýzy  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ . Zvýšená teplota nenarušuje stabilitu  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  a v některých případech dokonce selektivitu měření zvyšuje. Děje se tak pouze v případě asi 50 - 100 násobném přebytku  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  nad  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ , kdy nedochází k detekci neaktivního  $[\text{Cr}^{\text{III}}-\text{DTPA}]$  komplexu. V práci Chytilové [15] byl sledován průběh kalibračních závislostí v rozmezí teplot  $20^\circ\text{C} - 24,5^\circ\text{C}$ , které odpovídají běžným laboratorním teplotním výkyvům, a bylo zjištěno, že teplota má vliv na směrnici kalibrační křivky.

I pro tuto práci však nebyly nádoby temperovány a různá laboratorní teplota měření ovlivňovala nejen kinetiku reakce, ale i adsorpci depolarizátoru na HMDE elektrodě, a některá měření tak dosáhla nerepredukovatelný výsledků.

### Akumulační proud

Aleksandrova a kol. ve své práci [16] uvádí výhody vysokého akumulacího proudu (  $-20\text{ V}$  až  $-300\text{ V}$  ) pro stanovení chromu stripping voltametrií. Bylo dokázáno, že při této metodě signál  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  nelze pozorovat na anodické křivce, ale pík křivky  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  je zřetelný. Detekční limit byl  $1 \cdot 10^{-9}\text{ mol.l}^{-1}$  při  $-300\text{ V}$  a době 10 min.

Spousta autorů ve svých publikacích uvádí různé postupy stanovení chromu s různými cheláty a v různých systémech, z nichž některé jsou popsány níže.

#### **3.1.2 Stanovení chromu za přítomnosti ethylendiamintetraoctové kyseliny ( EDTA )**

Grabarczyk popsala ve své práci [17], že komplexotvorná reakce mezi  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  a EDTA závisí hlavně na teplotě roztoku a koncentraci ligandu. Až do  $50^\circ\text{C}$  se koncentrace  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  nemění. Ani organické látky přítomny ve

vzorku vody neměly rušivý vliv na stanovení. Pomocí EDTA lze stanovovat  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  i z pevných vzorků a také kalů z čistíren s půdním znečištěním.

Tato práce ukazuje, že EDTA je vhodným komplexotvorným činidlem, jako extrakční agent a zároveň při stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  jako maskovací činidlo pro  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ . Detekční limit u této metody dosahuje  $7 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1} \text{ Cr}^{\text{VI}+}$ .

### 3.1.3 Stanovení chromu za přítomnosti EDTA spolu s DTPA

U vzorků vod, kde koncentrace  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  je větší než  $1 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ , se stanovuje  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  i  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  současně v jedné voltmetrické cele. Je-li koncentrace  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  nižší, pak je stanovován pouze  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  i v přítomnosti  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ , který však stanovení neovlivňuje (je maskován EDTA) [1]. EDTA reaguje stejným způsobem jako DTPA, vzniká komplex  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-EDTA}]$ , který je vzápětí redukován na  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{-EDTA}]$ , k jeho zpětné oxidaci pomáhají  $\text{NO}_3^-$ . Dalším krokem je přidání DTPA do cely s následnou 30 s akumulací při  $-1,0 \text{ V}$ , což zajistí redukci  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  na  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  a vznik aktivního komplexu, jež se adsorbuje na HMDE. V tomto druhém kroku tak stanovujeme  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  ve formě komplexu  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-EDTA}]$  a komplexu  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-DTPA}]$ , kde  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  vznikl redukcí  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ . Koncentrace  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ , se vypočte z rozdílu píků. Výhodou této metody je široké rozpětí lineární závislosti kalibračních grafů a nízké detekční limity  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  [1]. Při teplotě  $40^\circ\text{C}$  a době 15 min vzniká úplná komplexotvorná reakce a molární poměr  $\text{Cr}^{\text{III}+} : \text{EDTA}$  se rovná  $1 : 500$ . Při nedodržení podmínek se může stát, že  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  zůstane ve volné formě a naváže se na přidanou DTPA a naruší tak stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ .

### 3.1.4 Stanovení chromu za přítomnosti bipyridinu

V práci Kolorczuka a Grabarczyka [18] bylo popsáno stanovení šestimocného chromu v průtočném systému (flow systém), založené na kombinaci selektivního hromadění produktu redukce  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  ve formě  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  na HMDE a citlivé voltametrické metody stanovení celkového chromu v přítomnosti bipyridinu. Tento systém zabezpečuje minimalizaci ovlivnění stanovení šestimocného chromu v přítomnosti chromu trojmocného. Měření bylo prováděno při  $\text{pH} = 4,5$  a jako vhodný potenciál byl na základě měření zvolen  $-0,25 \text{ V}$ . V těchto podmínkách se pouze

vzniklé ionty  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  hromadí na povrchu elektrody, zatímco  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  ionty přítomné v roztoku jsou kumulované s velmi nízkou účinností, z důvodu různých adsorpčních vlastností. Nebyly projeveny žádné negativní vlivy způsobené přítomností PAL. Detekční limit stanovení je asi  $10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$ .

### **3.1.5 Stanovení chromu za přítomnosti amonium-pyrolidindithiokarbamátu ( APDC )**

Metoda stanovení šestimocného chromu metodou DPAdSV s užitím APDC jako komplexotvorného činidla umožňuje stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  i v přítomnosti  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ , a to při pH rovno nebo nižším než 3 [19], kdy při těchto hodnotách volný  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  nedává komplex. Detekčních limitů zde bylo dosaženo až  $1,09 \cdot 10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$  při akumulacním času 412 s. Tento postup lze úspěšně použít u stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  a celkového chromu pro různé vzorky vod, zejména pak u vzorků s vysokým obsahem organické hmoty, jako například odpadní vody z koželužen, což není možné provést metodou s DTPA.

### **3.1.6 Stanovení chromu za přítomnosti cyklohexdiamintetraoctové kyseliny ( CDTA )**

Stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  v přítomnosti  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  bylo prováděno v průtočném systému pomocí CDTA jako maskovacího činidla [20]. Pro akumulacní čas 60 s detekční limit dosahoval  $2 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$ . Validace této metody s CDTA ( Chelaton 4 ) byla provedena na základě srovnání výsledků analýzy pro vodu a půdu s těmito vzorky získané referenční metodou.

### **3.1.7 Stanovení chromu za přítomnosti nitrilotriaoctové kyseliny ( NTA )**

V literatuře [21] byla pro stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  zvolena metoda katodické adsorpční stripping voltametrie ( CAdSV ) s průtočným systémem, kde pro minimalizaci rušivých vlivů přebytku  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  byla použita NTA ( Chelaton 1 ) jako maskovací činidlo a to v koncentraci  $0,025 \text{ mol.l}^{-1}$ , kdy tvoří komplex s  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ . Detekční limit pro akumulacní dobu 60 s a potenciálu  $-1,0 \text{ V}$  byl  $4 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$ . Rychlost komplexotvorné

reakce byla stanovena na 10 min a ideální teplota 50°C.  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  lze stanovit touto metodou v přírodních vodách i u půdních vzorků a to i v tisícinásobném přebytku  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ . pH nemusí být upravováno, nedochází k redukci organickými látkami. K ovlivnění dochází přítomností asi 1000 násobku  $\text{Fe}^{3+}$ , který způsobí až 70 % pokles píku.

### 3.1.8 Stanovení chromu za přítomnosti hydroxyethyl-ethylendiamin-trioctové kyseliny ( HEDTA )

Metoda DPAdSV s N - ( 2 - hydroxyethyl ) ethylenediamin - N, N', N' - trioctovou kyselinou ( HEDTA ) popsána v práci Dominiqueze [22], je vhodná pro stanovení chromu u všech druhů vod. Metodou s HEDTA dostáváme lepší detekční limity (  $1,84 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$  ) než u metod s použitím jiných běžných komplexů jako např. DTPA. Signály jsou získané jak pro  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  tak i  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ , lze tedy určit buďto  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  nebo  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  přítomný samostatně ve vzorku, aniž by bylo za potřebí předchozích oxidačních kroků.

### 3.1.9 Stanovení chromu za přítomnosti pyrokatechol violeti

Stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  a  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  adsorpční stripping voltametrií s pyrokatechol violeti provedl Vukomanovic a spol. [23]. Metoda je založená na zakoncentrování komplexu [ $\text{Cr}^{\text{VI}}$ - pyrokatechol violet] na HMDE. Tento komplex je dále redukován a dává pík při potenciálu -0,73 V. Celkový chrom je detekován po oxidaci  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  na  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  UV zářením v roztoku nasyceném kyslíkem. Detekční limit dosahuje  $3 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1}$ .

### 3.1.10 Stanovení chromu za přítomnosti difenylkarbazidu ( DPCI )

Při adsorpční rozpouštěcí voltametrii s užitím DPCI jako komplexotvorného činidla ke stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  dochází v prvním kroku při nízkém pH k oxidaci difenylkarbazidu dichromanem na difenylkarbazon, který tvoří komplex s ionty  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ . Detekční limit dosahoval hodnot  $10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$ [24].

### 3.2 Vlivy rušící stanovení chromu

#### Cizí ionty

Při studii ovlivnění stanovení chromu cizími ionty bylo dokázáno [25], že až při tisícinásobku prvků  $Zn^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$ ,  $MnO_4^-$ ,  $Cd^{2+}$  a stonásobku  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $VO_3^-$  a  $MoO_4^{2-}$  se teprve projevují rušící vlivy. Stejně jako přídavek  $MgSO_4$  nebo  $CaCl_2$  v koncentraci  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  nemá vliv na pík.

#### Povrchově aktivní látky ( PAL )

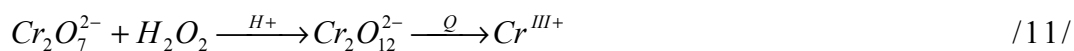
Dalším rušivým vlivem může být, ( zejména u přírodních vod ) přítomnost povrchově aktivních látek, kterého se zbavujeme většinou fotolýzou UV zářením za přítomnosti  $H_2O_2$  pro rozklad organické směsi, jež by mohla plnit funkci komplexotvorného ligandu, nebo funkci sorbentu na povrchu rtuťové elektrody. Tento způsob však je nevhodný pro kyselé prostředí, kdy dochází ke ztrátám chromu až z 90 % z důvodu redukce  $Cr^{III+}$  na  $CrO_2$  a  $Cr_2O_3$ . Kolorczuk pro omezení vlivu PAL použil on-line systém s použitím askorbátu sodného [10].

Vliv potenciálně rušivých látek, jako jsou organické hmoty, Grabarczyk [26] úspěšně odstranila tím, že využila adsorpčních vlastností polymerních pryskyřic. Jako maskovací činidlo pro  $Cr^{III+}$  využila EDDS. Vzorek se temperuje na  $40^\circ C$ , kdy se komplex  $[Cr^{III+}-EDDS]$  stává elektrochemicky inertní a současně se organické látky přítomné ve vzorku adsorbují na Amberlite XAD-7 pryskyřici. Po ochlazení vzorku na pokojovou teplotu pryskyřice sedimentují na dno lahvičky a roztok je připraven k analýze. Tato metoda však dobře funguje pouze v přítomnosti více jak 100 násobného přebytku  $Cr^{III+}$ .

#### Mineralizace vzorku UV zářením

Golimowski [6] vysvětlil ztráty vzniklé při mineralizaci UV zářením s  $H_2O_2$  v kyselém prostředí jako redukcí vzniklý  $CrO_2$ , který přechází přes těžkavý chromylchlorid  $CrO_2Cl_2$  až na stabilní  $Cr_2O_3$ . Houser [9] však uvedl, že takto nedochází ke ztrátám  $Cr^{VI}$ , ale že vznikají

peroxidochromany ( až pentaperoxodichromany ), které jsou nestálé a vlivem tepla se rozkládají za vzniku iontu chromitého dle rovnice /11/.



### 3.3 Amalgámové pracovní elektrody

Pracovní elektrody založené na kovové rtuti ( HMDE, DME ) jsou nejlepší z hlediska reprodukovatelnosti výsledků měření a považují se za nepřekonatelný standard. Avšak kvůli obavám z toxicity kovové rtuti se objevují publikace, kde ke stanovení chromu se užívá elektrod jiných než rtuťových ( např. elektroda zlatá, pastová a především amalgámová [27] ).

Zatím však amalgámová elektroda nedosahuje užitečných vlastností rtuťových elektrod, ale díky rozsahu jejích funkčních parametrů, relativní jednoduchosti, robustnosti a nejedovosti má šanci významně se uplatnit v praxi.

Amalgámové elektrody se dělí dle stavu povrchu na:

- leštěné ( pevná amalgámová elektroda, neobsahující kapalnou rtuť )
- filmové ( leštěná MeSAE pokrytá rtuťovým filmem )
- meniskové ( leštěná MeSAE pokrytá rtuťovým meniskem )
- pastové ( na bázi pastového amalgámu, nebo na bázi jemného prášku pevného amalgámu a pastovací kapaliny )
- kompozitní ( elektroda na bázi jemného prášku pevného amalgámu a pevného polymeru ).

Podle základních vlastností se dělí amalgámové elektrody na dvě hlavní skupiny. V první skupině amalgám tvoří kov, který je elektrochemicky méně aktivní než rtuť ( např. Ag, Au ). V té druhé tvoří amalgám kov elektrochemicky aktivnější než rtuť ( např. Cu, Bi, Cd ).

Porovnání vlastností těchto typů elektrod bylo provedeno v práci Yosypchuka a Bareka [28]. Při stanovení nitrosloúčenin bylo zjištěno, že na polohu píku má vliv nejen skupenství povrchu elektrody, ale i povaha

kovu rozpuštěného ve rtuti. Nejvýhodnějších vlastností pro stanovení ze zkoumaných elektrod vykazovala elektroda z pastového amalgámu AgA-PE [28]. Také bylo dokázáno, že pevné elektrody (neobsahující kapalnou rtuť) vykazují menší přepětí vodíku než rtuť a nejsou proto využitelné při vysokých negativních potenciálech.

Užitím nasycené kalomelové elektrody založené na stříbrném pevném amalgámu nahrazením za tekutou rtuťovou elektrodu se zabývali Yosypchuk a Navrátil [29]. Pevným amalgámem je zde slitina stříbra a rtuti, kdy anodickou oxidací je schopný poskytnout potřebné rtuťné ionty. Vzhledem k prakticky totožným elektrodovým potenciálům u obou typů jsou výsledky získané pomocí SCE-AgSA zcela srovnatelné s výsledky naměřenými na SCE.

### 3.4 Další zajímavé publikace

Práce Dominguez a kol. [30] je zajímavá z důvodu užití DPAdCSV pro stanovení chromu ve víně a to za použití různých chelátů, pro něž byl stanoven detekční limit. Nejvyšší limit byl registrován při stanovení s chelatonem 5 ( $4 \cdot 10^{-10} \text{ mol.l}^{-1}$ ) a byl proto použit pro stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  u různých vzorků vín.

Voltametrickým stanovením chromu  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  pro stanovení CHSK se zabýval Dan a kol. a také Houser [9].

V kvěťáku sledovali množství chromu Somer a Ünal [31] pomocí diferenční pulsní polarografie s EDTA v acetátovém pufru při  $\text{pH} = 4$ . Bylo zjištěno, že množství chromu v kvěťáku záleží také na ročním období.



## **II. PRAKTICKÁ ČÁST**

## 4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST



Obr. 2 : Přístroj Eco- Tribo polarograf

### 4.1 Přístroje a zařízení

- a) Eco – Tribo polarograf POLARO - SENZORS spol. s.r.o. Praha s pracovní visící rtuťovou kapkovou elektrodou, respektive amalgámovou meniskovou elektrodou, argentschloridovou referenční elektrodou 113 a platinovou pomocnou elektrodou PPE
- b) Analytické váhy R180 D Sartorius AG, Göttingen SRN

- c) Mikropipeta 5-100  $\mu\text{l}$   
Biohit Proline, Finsko
- d) Mikropipeta 50-1000  $\mu\text{l}$   
Biohit Proline, Finsko
- e) Mikropipeta 100-5000  $\mu\text{l}$   
Biohit Proline, Finsko
- f) Laboratorní pipeta 5  $\mu\text{l}$   
Brand, SRN
- g) Laboratorní pH/ION metr  
inoLab 735 s kombinovanou pH elektrodou Dentic 81, pH 0-14
- h) běžné laboratorní sklo a pomůcky

## 4.2 Chemikálie a činidla

Všechny chemikálie byly vysušené a uchovávané v exsikátoru nad silikagelem.

|   |   |
|---|---|
| $\text{C}_{14}\text{H}_{23}\text{O}_{10}\text{N}_3$ | kyselina diethylentriaminpentaoctová p.a.<br>( DTPA, chelaton 5 )<br>$M_r = 393,34664$<br>Fluka Chemie AG, Buchs, Švýcarsko |
| $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | trihydrát octanu sodného p.a.<br>$M_r = 136,07987$<br>Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR                                      |
| $\text{NaNO}_3$                                     | dusičnan sodný p.a.<br>$M_r = 84,99467$<br>Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR   |
| $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$                   | dichroman draselný rekrystalizovaný<br>$M_r = 294,1846$<br>Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR                                 |

|                                |  |
|--------------------------------|--|
| $K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$ | tetrakosa hydrát síranu didraselno dichromitého<br>$M_r = 998,80992$<br>Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR   |
| $HNO_3$                        | kyselina dusičná 65% p.a.<br>$M_r = 63,01288$<br>Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR  |
| $H_2O$                         | redestilovaná voda<br>připravována reverzní osmózou a směsným ionexem, rektifikována s manganistanem draselným a kyselinou sírovou<br>ÚOŽP, UTB, Zlín ČR |
| $NaOH$                         | hydroxid sodný p.a.<br>$M_r = 39,99711$<br>Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR  |
| Ar                             | argon 4.8 (čistota 99,998 %)<br>$M_r = 39,948$<br>Linde Gas a.s., Praha ČR   |
| Sørensenův louh                | 50 % roztok NaOH v destilované vodě, po několikadenním ustálení, čirý roztok neobsahuje uhličitánové ionty   |

### 4.3 Roztoky

#### Základní elektrolyt - ZE

0,05 mol.l<sup>-1</sup> kyseliny diethylentriaminpentaocové

0,2 mol.l<sup>-1</sup> octanu sodného

2,5 mol.l<sup>-1</sup> dusičnanu sodného

0,05 mol.l<sup>-1</sup> hydroxidu sodného

Příprava: do 50 ml odměrné baňky se naváží 0,98 g DTPA, 1,36 g  $CH_3COONa \cdot 3H_2O$ , 10,63 g  $NaNO_3$ , pipetují se 0,3 ml Sørensenového louhu a doplní se redestilovanou vodou po rysku.

**Neúplný základní elektrolyt - NZE<sub>1</sub>**

0,05 mol.l<sup>-1</sup> kyseliny diethylentriaminpentaoctové

4,36 mol.l<sup>-1</sup> octanu sodného

Příprava: do 10 ml odměrné baňky se naváží 0,198 g DTPA a 5,93 g CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O a doplní se redestilovanou vodou po rysku.

**Neúplný základní elektrolyt - NZE<sub>2</sub>**

0,025 mol.l<sup>-1</sup> kyseliny diethylentriaminpentaoctové

4,36 mol.l<sup>-1</sup> octanu sodného

Příprava: do 10 ml odměrné baňky se naváží 0,099 g DTPA a 5,93 g CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O a doplní se redestilovanou vodou po rysku.

**Neúplný základní elektrolyt - NZE<sub>3</sub>**

0,1 mol.l<sup>-1</sup> kyseliny diethylentriaminpentaoctové

4,36 mol.l<sup>-1</sup> octanu sodného

Příprava: do 10 ml odměrné baňky se naváží 0,396 g DTPA a 5,93 g CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O a doplní se redestilovanou vodou po rysku.

**Neúplný základní elektrolyt - NZE<sub>4</sub>**

0,05 mol.l<sup>-1</sup> kyseliny diethylentriaminpentaoctové

0,2 mol.l<sup>-1</sup> octanu sodného

Příprava: do 10 ml odměrné baňky se naváží 0,198 g DTPA a 0,272 g CH<sub>3</sub>COONa · 3H<sub>2</sub>O a doplní se redestilovanou vodou po rysku.

Při stanoveních chromu bylo pH vzorku upravováno pomocí 1 M roztoku NaOH.

**Standardní roztok NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( STD<sub>1</sub> ) o koncentraci cca 5 mol.l<sup>-1</sup>**

10,63 g NaNO<sub>3</sub> se rozpustí v redestilované vodě a doplní na objem 25 ml.

**Standardní roztok NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( STD<sub>2</sub> ) o koncentraci cca 2,5 mol.l<sup>-1</sup>**

5,315 g NaNO<sub>3</sub> se rozpustí v redestilované vodě a doplní na objem 25 ml.

**Zásobní roztok  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  o koncentraci cca  $1 \text{ g.l}^{-1}$** 

0,28290 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  se rozpustí v redestilované vodě a doplní na objem 250 ml.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  o koncentraci cca  $100 \text{ mg.l}^{-1}$** 

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

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  o koncentraci cca  $10 \text{ mg.l}^{-1}$** 

5 ml pracovního roztoku o koncentraci  $100 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  o koncentraci cca  $4 \text{ mg.l}^{-1}$** 

20 ml zásobního roztoku o koncentraci  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  o koncentraci cca  $1 \text{ mg.l}^{-1}$** 

5 ml zásobního roztoku o koncentraci  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  o koncentraci cca  $400 \mu\text{g.l}^{-1}$** 

2 ml zásobního roztoku o koncentraci  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  o koncentraci cca  $200 \mu\text{g.l}^{-1}$** 

1 ml zásobního roztoku o koncentraci  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  o koncentraci cca  $40 \mu\text{g.l}^{-1}$** 

5 ml zásobního roztoku o koncentraci  $400 \mu\text{g.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  o koncentraci cca  $10 \mu\text{g.l}^{-1}$** 

0,5 ml zásobního roztoku o koncentraci  $1 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  o koncentraci cca  $4 \mu\text{g.l}^{-1}$** 

5 ml zásobního roztoku o koncentraci  $40 \mu\text{g.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Zásobní roztok  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci cca  $1 \text{ g.l}^{-1}$** 

0,28290 g  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  se rozpustí v redestilované vodě a doplní na objem 250 ml.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci cca  $100 \text{ mg.l}^{-1}$** 

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

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci cca  $10 \text{ mg.l}^{-1}$** 

5 ml pracovního roztoku  $100 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci cca  $4 \text{ mg.l}^{-1}$** 

2 ml zásobního roztoku o koncentraci  $100 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci cca  $2 \text{ mg.l}^{-1}$** 

10 ml zásobního roztoku o koncentraci  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci cca  $1,6 \text{ mg.l}^{-1}$** 

8 ml zásobního roztoku o koncentraci  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci cca  $1,2 \text{ mg.l}^{-1}$** 

15 ml zásobního roztoku o koncentraci  $4 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci cca  $1 \text{ mg.l}^{-1}$** 

5 ml zásobního roztoku o koncentraci  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci cca  $800 \mu\text{g.l}^{-1}$** 

10 ml zásobního roztoku o koncentraci  $4 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci cca  $400 \mu\text{g.l}^{-1}$** 

2 ml zásobního roztoku o koncentraci  $10 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci cca  $80 \mu\text{g.l}^{-1}$** 

4 ml zásobního roztoku o koncentraci  $1 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**Pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci cca  $40 \mu\text{g.l}^{-1}$** 

0,5 ml zásobního roztoku o koncentraci  $4 \text{ mg.l}^{-1}$  se pipetuje do 50 ml baňky a doplní po rysku redestilovanou vodou.

**4.4 Parametry metody**

Stanovení bylo prováděno za podmínek uvedených v tab. 2. Tyto parametry jsou ve shodě s oborovou normou [2].

Tab. 2 : Parametry voltametrického měření

|                     |                        |                      |        |
|---------------------|------------------------|----------------------|--------|
| Počáteční potenciál | -1000 mV               | Doba bublání argonem | 300 s  |
| Konečný potenciál   | -1400 mV               | Klidová doba         | 15 s   |
| Potenciál akumulace | -1000 mV               | Doba akumulace       | 0-60 s |
| Rychlost scanu      | $20 \text{ mV.s}^{-1}$ | Výška pulsu          | -50 mV |
| Počet scanů         | 1-3                    | Šířka pulsu          | 80 ms  |

**4.5 Stanovení chromu**

Stanovení chromu voltametrickou metodou závisí na mnoha podmínkách, např. hodnotě pH, potenciálu akumulace, době akumulace a teplotě stanovení. Některé optimální podmínky stanovení byly popsány v literární rešerži ( kapitola 3.1.1 - faktory ovlivňující stanovení ).

Experimentálně byla prováděna optimalizace potenciálu akumulace ( 4.5.1 ) a také optimální koncentrace dusičnanů ve vzorku ( 4.5.6 ).

**4.5.1 Stanovení optimálního potenciálu akumulace  $E_{\text{aku}}$  pro  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$** 

Optimální potenciál akumulace byl stanoven ze závislosti výšky píku chromu  $i_p$  na měnícím se potenciálu akumulace  $E_{\text{aku}}$ , a to v rozsahu



potenciálů -800 mV až -1200 mV. Toto stanovení bylo prováděno jak při 2 elektrodovém uspořádání tak i se 3 elektrodami.

### **Pracovní postup**

Pro toto stanovení byl připraven standardní roztok dusičnanů (  $STD_1$  ) o koncentraci cca  $5 \text{ mol.l}^{-1}$  a také neúplný základní elektrolyt  $NZE_1$ , který obsahuje  $0,05 \text{ mol.l}^{-1}$  DTPA a  $4,36 \text{ mol.l}^{-1}$  acetátového pufru. Dále pak pracovní roztok  $Cr^{VI+}$  o koncentraci  $40 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$ .

Při 2 elektrodovém uspořádání bylo stanovení realizováno při třech různých koncentracích dusičnanů. Do polarografické nádoby bylo dávkováno množství vody a roztoků  $STD_1$  a  $NZE_1$  dle tab. 3. Byl odstraněn kyslík probubláním argonem a změřeno pozadí (slepý pokus). Dále bylo dávkováno do roztoku  $50 \text{ } \mu\text{l}$  standardu  $Cr^{VI+}$  a provedlo se voltametrické stanovení při době akumulace  $t_{aku}$  60 s.

U 3 elektrodového systému bylo měřeno pouze při jedné koncentraci dusičnanů ( byl dávkován 1 ml  $STD_1$ , výsledná koncentrace tedy činila  $0,45 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$ ).

Tab. 3 : Dávkované objemy vody,  $NZE_1$ ,  $STD_1$  a  $Cr^{III+}$  pro přípravu roztoků a výsledná koncentrace dusičnanů v roztoku pro měření při 2 elektrodovém uspořádání

| voda<br>[ml] | $NZE_1$<br>[ml] | $STD_1$<br>[ml] | $Cr^{VI+}$<br>[ $\mu\text{l}$ ] | $c_{NO_3^-}$<br>[ $\text{mol.l}^{-1}$ ] |
|--------------|-----------------|-----------------|---------------------------------|---|
| 9            | 1               | 1               | 50                              | 0,45                                    |
| 8            | 1               | 2               | 50                              | 0,91                                    |
| 6            | 1               | 4               | 50                              | 1,82                                    |

### **Výsledky a diskuze**

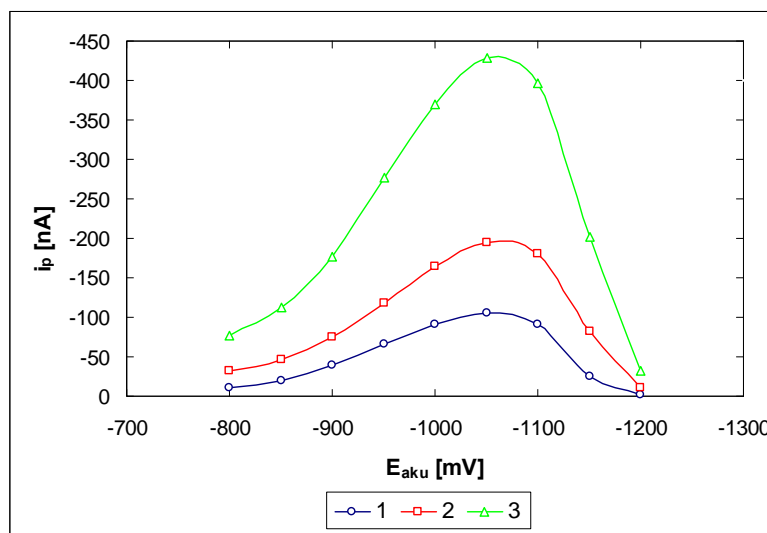
Při snižování potenciálu akumulace výška píku rostla do určité hodnoty a od této hodnoty klesala se stále klesajícím  $E_{aku}$ .

U 2 elektrodového systému k největší akumulaci chromu na povrch elektrody dochází při potenciálu akumulace -1050 mV a to u všech tří vzorků s různými koncentracemi dusičnanů viz. obr. 3. Tato hodnota se

mírně liší od hodnot uváděných výrobcem polarografu a také autory různých publikací [6, 14]. V grafu je také vidět, že s rostoucí koncentrací dusičnanů roste výška píku. Získané hodnoty jsou zapsány v tab. 4.

Tab. 4 : Hodnoty výšek píků  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$   $i_p$  v závislosti na potenciálu akumulace  $E_{\text{aku}}$  pro jednotlivé koncentrace  $\text{NO}_3^-$   $c_{\text{NO}_3^-}$  při 2 elektrodovém uspořádání

| $E_{\text{aku}}$<br>[mV] | $c_{\text{NO}_3^-}$ [mol.l <sup>-1</sup> ] |        |        |
|--------------------------|--|--------|--------|
|                          | 0,45                                       | 0,91   | 1,82   |
|                          | $i_p$ [nA]                                 |        |        |
| -800                     | -10,68                                     | -32,92 | -75,99 |
| -850                     | -20,19                                     | -46,7  | -113,1 |
| -900                     | -38,74                                     | -74,67 | -177,1 |
| -950                     | -65,42                                     | -117,6 | -277   |
| -1000                    | -91,54                                     | -165,1 | -369,8 |
| -1050                    | -105,6                                     | -194,4 | -427,8 |
| -1100                    | -91,3                                      | -180,1 | -395,6 |
| -1150                    | -24,69                                     | -82,08 | -202,3 |
| -1200                    | -2,111                                     | -10,8  | -32,71 |

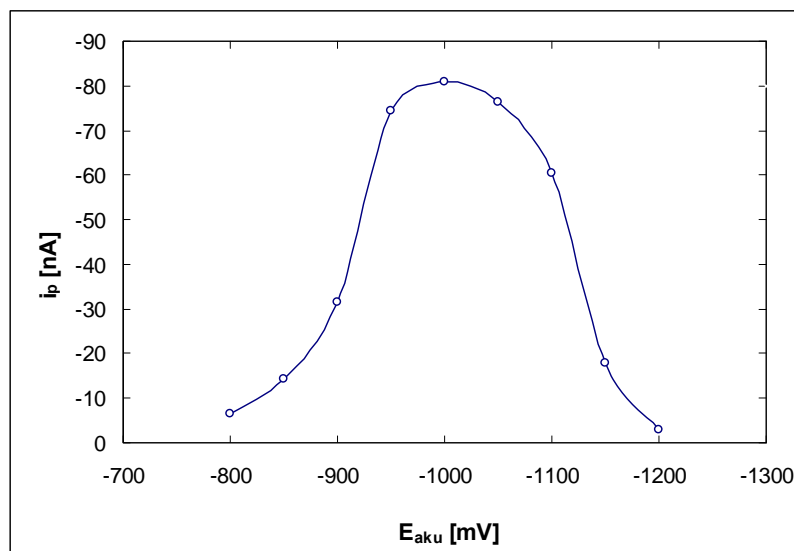


Obr. 3: Závislost výšky píku  $i_p$  na potenciálu akumulace  $E_{\text{aku}}$  pro  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  u 2 elektrodového systému (  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  182 ng.l<sup>-1</sup>, DTPA 4,5·10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup>, NaAc 0,40 mol.l<sup>-1</sup>,  $\text{NO}_3^-$  0,45 mol.l<sup>-1</sup>(1), 0,91 mol.l<sup>-1</sup>(2), 1,82 mol.l<sup>-1</sup>(3),  $t_{\text{aku}}$  60s )

Pokud bylo použito 3 elektrodového uspořádání, bylo zaznamenáno maximum píku při -1000 mV, jak je vidět na obr. 4, čili ve shodě s literárními údaji. Rozdíl byl zřejmě způsoben polarizací referentní pomocné elektrody při 2 elektrodovém uspořádání. Výsledky stanovení jsou uvedeny v tab. 5.

Tab. 5 : Hodnoty výšek píků  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$   $i_p$   
v závislosti na potenciálu akumulace  $E_{\text{aku}}$   
při 3 elektrodovém uspořádání

| $E_{\text{aku}}$<br>[mV] | $i_p$<br>[nA] | $E_{\text{aku}}$<br>[mV] | $i_p$<br>[nA] |
|--------------------------|---------------|--------------------------|---------------|
| -800                     | -6,609        | -1050                    | -76,43        |
| -850                     | -14,443       | -1100                    | -60,54        |
| -900                     | -31,36        | -1150                    | -17,779       |
| -950                     | -74,43        | -1200                    | -3,006        |
| -1000                    | -81,03        |                          |               |



Obr. 4 : Závislost výšky píku  $i_p$  na potenciálu akumulace  $E_{\text{aku}}$  pro  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$   
u 3 elektrodového uspořádání (  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  182  $\text{ng.l}^{-1}$ , DTPA  $4,5 \cdot 10^{-3}$   $\text{mol.l}^{-1}$ ,  
NaAc 0,40  $\text{mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$  0,5  $\text{mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}}$  60s )

#### 4.5.2 Časový průběh stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ a kalibrační závislost

Jak už bylo zmíněno a vysvětleno v teoretické části ( 3.1.1 ), při stanovení  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  dochází k přeměně aktivního komplexu  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-DTPA}]$  na neaktivní komplex  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-(DTPA)}_2]$  a dochází tak ke „ztrátám“ chromu.

Trojmocný chrom lze tedy stanovovat, je však nutné pracovat za konstantní teploty, což nebylo striktně realizováno a bylo pracováno při laboratorní teplotě. Měření bylo realizováno při nulové době akumulace.

##### *Pracovní postup*

Pro stanovení kalibrační závislosti  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  bylo použito  $\text{STD}_1$ ,  $\text{NZE}_1$  a pracovních roztoků  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentracích 400, 800, 1200, 1600 a 2000  $\mu\text{g.l}^{-1}$ .

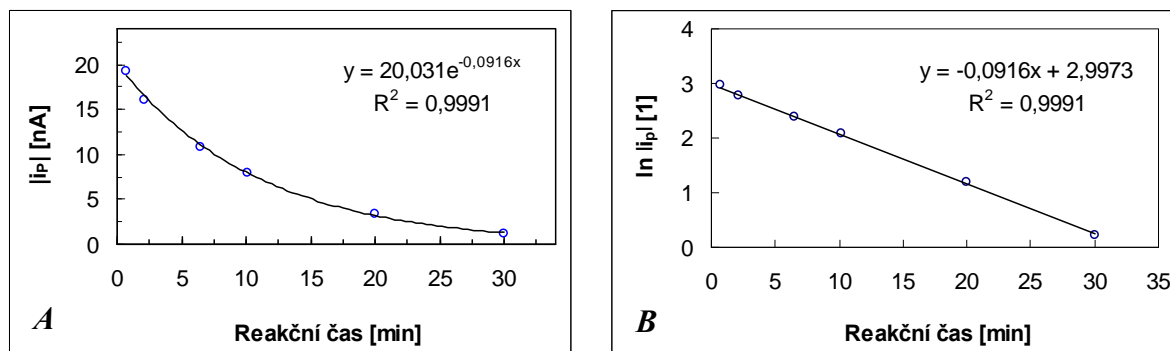
Do polarografické nádoby bylo dávkováno vždy 9 ml vody, 1 ml  $\text{STD}_1$  a 1 ml  $\text{NZE}_1$ , kyslík byl odstraněn proudem argonu a bylo změřeno pozadí. Dále bylo do roztoku dávkováno 50  $\mu\text{l}$  standardu  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  a bylo provedeno voltametrické stanovení bez akumulace. Opětovné měření roztoku bylo prováděno v časových intervalech.

##### *Výsledky a diskuze*

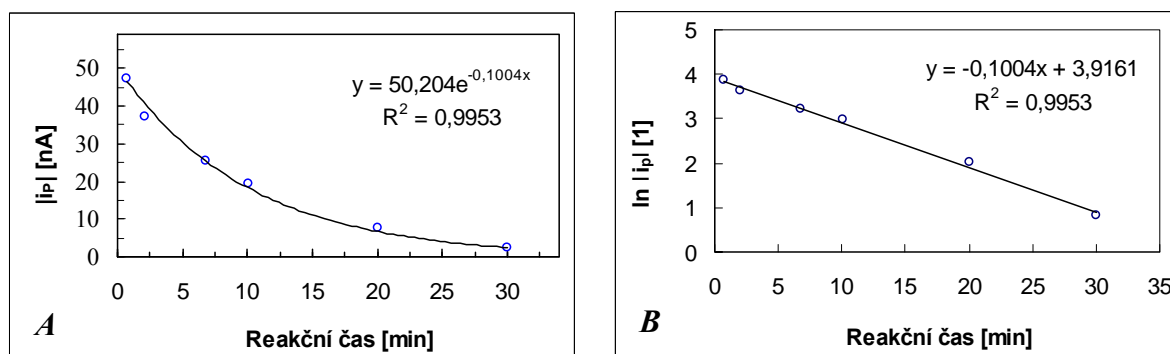
Zaznamenávají se klesající výšky píků chromu s rostoucí reakční dobou ( obr. 5 - 9 A ), tyto hodnoty jsou logaritmovány ( obr. 5 - 9 B ) a extrapolací do nulového času jsou odečteny výšky píků  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  viz. tab. 6.

Závislostí těchto hodnot na koncentraci  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  je tak získána kalibrační křivka obr. 10, která má překvapivě vysoký korelační koeficient (  $r = 0,9976$  ).

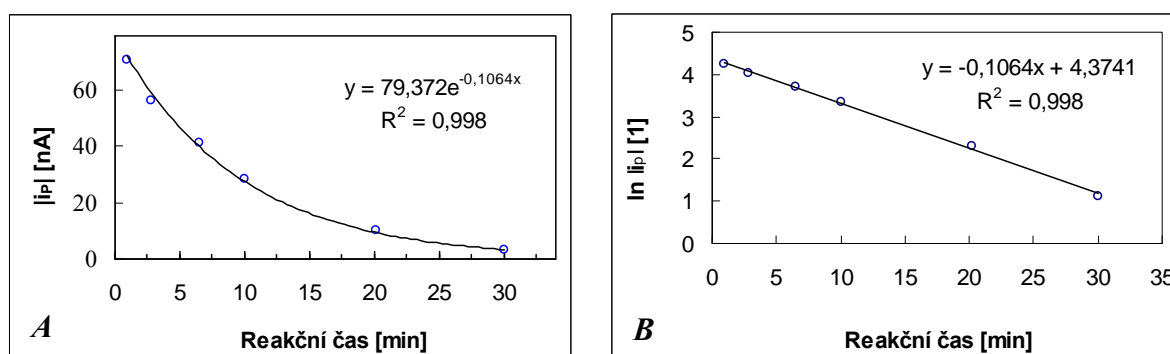
Pokud je zhruba zachován molární poměr  $\text{Cr} : \text{ligand}$  je možno tohoto postupu použít pro stanovení  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ . V tomto případě ( 1,82 $\mu\text{g.l}^{-1}$  až 9,09  $\mu\text{g.l}^{-1}$   $\text{Cr}^{\text{III}+}$  ) činí molární poměr 1 : 22500 až 1 : 112500.



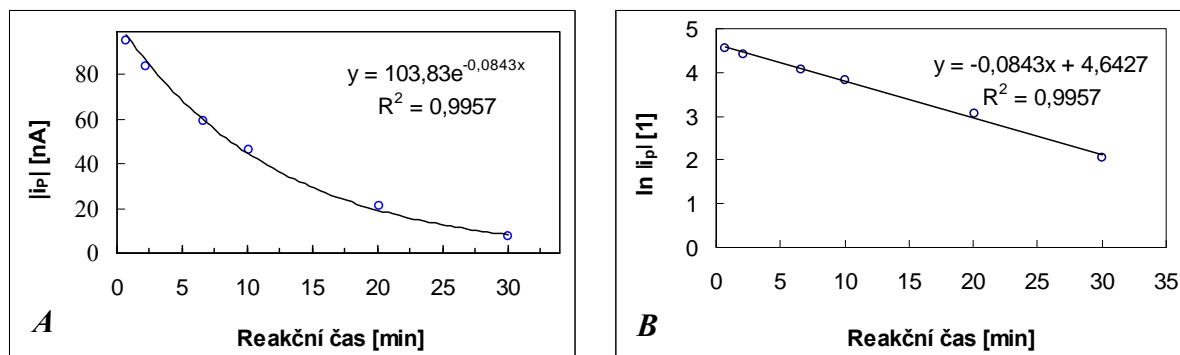
Obr. 5: Závislost výšky píku (A) a jeho logaritmované hodnoty (B) na reakčním čase pro koncentraci  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $1,82 \mu\text{g.l}^{-1}$



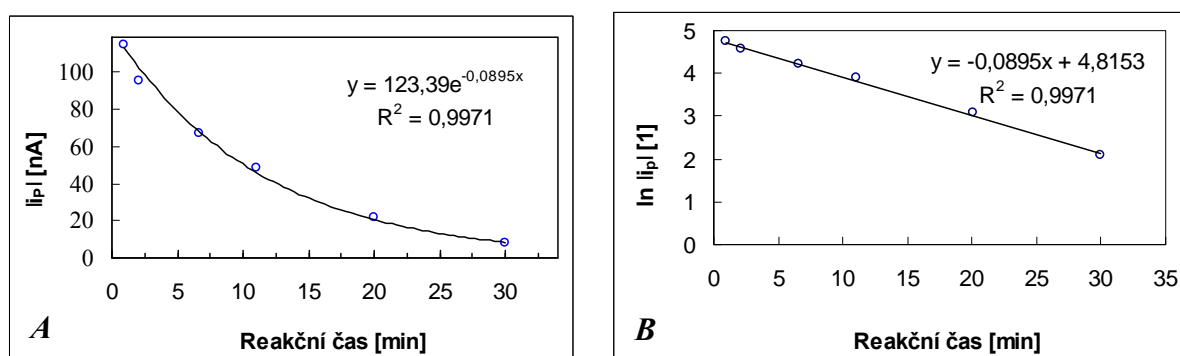
Obr. 6: Závislost výšky píku (A) a jeho logaritmované hodnoty (B) na reakčním čase pro koncentraci  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $3,64 \mu\text{g.l}^{-1}$



Obr. 7: Závislost výšky píku (A) a jeho logaritmované hodnoty (B) na reakčním čase pro koncentraci  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $5,45 \mu\text{g.l}^{-1}$



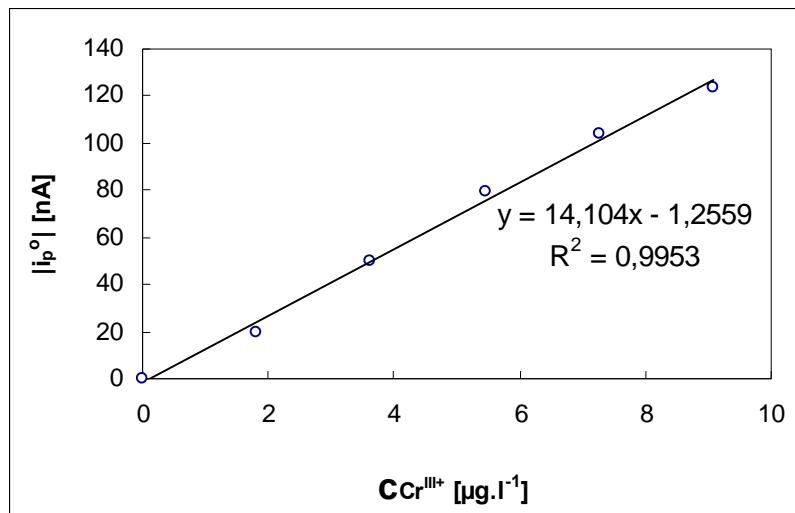
Obr. 8: Závislost výšky piku (*A*) a jeho logaritmované hodnoty (*B*) na reakčním čase pro koncentraci  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $7,27 \mu\text{g.l}^{-1}$



Obr. 9: Závislost výšky piku (*A*) a jeho logaritmované hodnoty (*B*) na reakčním čase pro koncentraci  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $9,09 \mu\text{g.l}^{-1}$

Tab. 6: Absolutní hodnoty odečtených extrapolovaných hodnot výšek píků v nulovém čase  $|i_p^0|$  pro jednotlivé koncentrace trojmocného chromu  $\text{cCr}^{\text{III}+}$

|  |   |       |       |       |       |       |
|--|---|-------|-------|-------|-------|-------|
| $\text{cCr}^{\text{III}+}$<br>[ $\mu\text{g.l}^{-1}$ ] | 0 | 1,82  | 3,62  | 5,45  | 7,27  | 9,09  |
| $ i_p^0 $<br>[nA]                                      | 0 | 20,03 | 50,20 | 79,37 | 103,8 | 123,4 |



Obr. 10: Kalibrační křivka  $Cr^{III+}$  pro koncentrace 0 - 9,09  $\mu g \cdot l^{-1}$   
 ( DTPA  $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot l^{-1}$ , NaAc  $0,40 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ ,  $NO_3^-$   $0,45 \text{ mol} \cdot l^{-1}$ ,  $t_{aku}$  0 s)

#### 4.5.3 Kalibrační závislost $Cr^{III+}$ měřená po minutě od přidání standardu

Mimo předchozího postupu pro získání kalibrace bylo odzkoušeno i stanovení  $Cr^{III+}$  v nepřítomnosti  $Cr^{VI+}$  bez sledování časových závislostí. Měření bylo prováděno vždy po 1 minutě od přidavku standardu  $Cr^{III+}$ .

##### *Pracovní postup*

Postup je analogický s předchozím postupem ( 4.5.2 ). Voltmetrické měření však proběhlo pouze jednou a to 1 minutu po přidání standardu.

##### *Výsledky a diskuze*

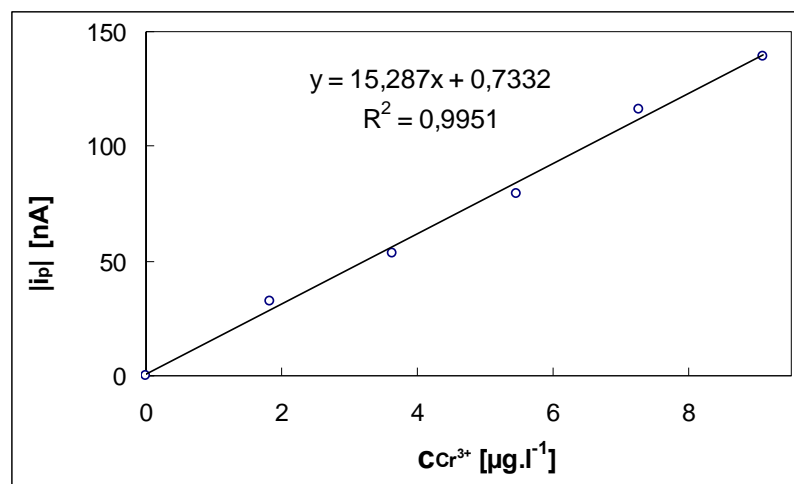
V tab. 7 jsou zaznamenány získané výšky píků a kalibrační křivka je znázorněna na obr. 11. Směrnice přímky je sice větší než u předchozí kalibrace, ale tato skutečnost mohla být způsobena stárnutím elektrolytu u předchozího měření. Elektrolyt starý několik dní poskytuje mírně odlišné hodnoty píků než elektrolyt čerstvě připravený.

Oba způsoby ( 4.5.2 a 4.5.3 ) získání kalibrační závislosti bez akumulace jsou limitovány koncentrací  $Cr^{III+}$  ve vzorku. Pokud je dostatečně vysoká koncentrace chromu ve vzorku a je možno dávkovat několik  $\mu l$  vzorku do „slepého vzorku“ ( pozadí ), pak lze použít obou způsobů. Pokud by koncentrace byly nižší a bylo třeba dávkovat větší

objemy ( nejvíce 10 ml ) je možné proměření scanem po cca 6 minutách, kdy jsou všechny výšky voltametrických píků téměř poloviční jak lze vidět na obr. 5 A - 9 A v předchozí kapitole.

Tab. 7: Absolutní hodnoty naměřených výšek píků  $|i_p|$  v čase 1 minuta pro jednotlivé koncentrace chromu  $\text{Cr}^{\text{III}+}$

| $\text{Cr}^{\text{III}+}$<br>[ $\mu\text{g.l}^{-1}$ ] | čas<br>[min] | $ i_p $<br>[nA] |
|---|--------------|-----------------|
| 0   | -            | 0               |
| 1,82  | 1,19         | 32,59           |
| 3,62  | 1,17         | 53,68           |
| 5,45  | 1,18         | 79,2            |
| 7,27  | 1,18         | 116,3           |
| 9,09  | 1,20         | 139,2           |



Obr. 11: Kalibrační křivka  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  pro koncentrace 0 - 9,09  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , měřeno 1 minutu od přidavku standardu, ( DTPA  $4,45 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>, NaAc 0,40 mol.l<sup>-1</sup>,  $\text{NO}_3^-$  0,45 mol.l<sup>-1</sup>,  $t_{\text{aku}}$  0 s )



#### 4.5.4 Stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ v přítomnosti $\text{Cr}^{\text{III}+}$

Jak již bylo dokázáno v předchozí kapitole ( 4.5.4 ), výška píku  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  se s rostoucím časem snižuje. Této skutečnosti můžeme využívat při stanovení šestimocného chromu v neznámých vzorcích, kdy po dostatečně dlouhém čase se přítomný komplex  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-DTPA}]$  stane neaktivním a v roztoku stanovíme pouze  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ .

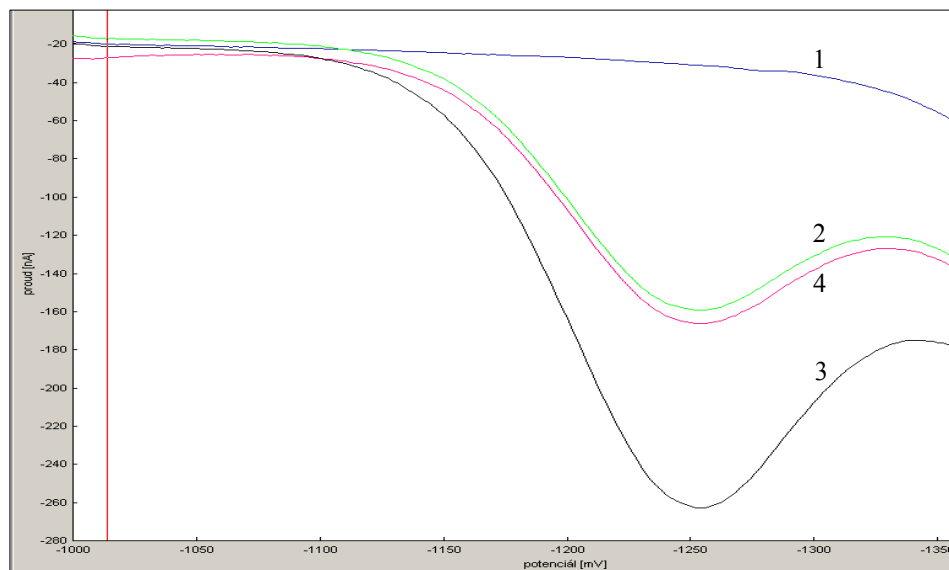
##### *Pracovní postup*

Pro stanovení byl použit standardní roztok  $\text{NO}_3^-$  (  $\text{STD}_1$  ),  $\text{NZE}_1$ , dále pracovní roztoky  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  o koncentraci  $4 \mu\text{g.l}^{-1}$  a  $40 \mu\text{g.l}^{-1}$  a pracovní roztoky  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci  $400 \mu\text{g.l}^{-1}$  a  $800 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

Do polarografické nádoby bylo dávkováno 9 ml vody, 1 ml  $\text{STD}_1$  a 1 ml  $\text{NZE}_1$ , probubláním byl odstraněn kyslík a proměřil se slepý pokus. Dále bylo dávkováno do roztoku 50  $\mu\text{l}$  standardu  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  a provedlo se voltametrické měření, poté bylo přidáno 50  $\mu\text{l}$  standardu  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  a roztok byl znovu proměřován v různých časových intervalech.

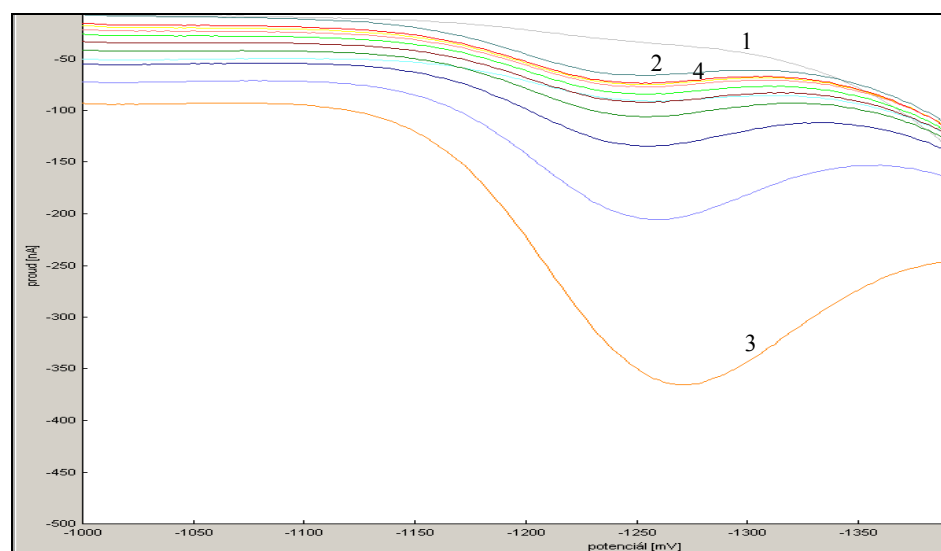
##### *Výsledky a diskuze*

Jak ukazuje obr. 12, lze stanovit  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  i v přítomnosti  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ . Ovšem ne všechny pokusy odstranit z roztoku veškerý  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  se zdařily, záleží také na poměru s  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ . Při hmotnostních poměrech (  $\text{Cr}^{\text{VI}+} : \text{Cr}^{\text{III}+}$  ) 1 : 1, 1 : 10 ( obr. 12 ) a 1 : 100 ( obr. 13 ) bylo po časovém odstupu naměřeno pouze množství dávkovaného  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ . Obtížnější již je odstranění trojmocného chromu při poměru 1 : 200 ( obr. 14 ). I bez přítomnosti  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  neochotně přechází aktivní komplex na neaktivní formu a to i v přítomnosti dvojnásobného množství DTPA ( viz kap. 4.5.5 tab. 8 dole ). Výška píku neklesla ani po zahřátí vzorku na hodnotu slepého pokusu, v takových případech pomůže nechat „stát“ roztok alespoň 16 hodin ( viz kap. 4.5.5 tab. 8 dole ).



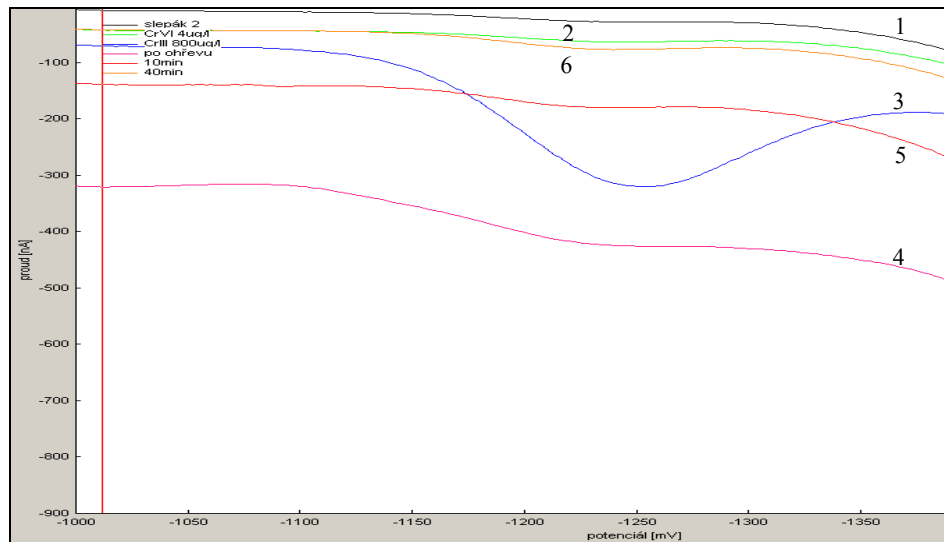
Obr.12: Voltametrický záznam stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  spolu s  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   
 ( hm. poměr 1:10 ), (  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$   $0,182 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $1,82 \mu\text{g.l}^{-1}$ , DTPA  
 $4,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , NaAc  $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$   $0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}}$  60 s )

Kde: — 1. – slepý pokus ( výška píku 0 nA )  
 — 2. – 1. +  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  ( výška píku  $-82,53 \text{ nA}$  )  
 — 3. – 2. +  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  ( výška píku  $-195,9 \text{ nA}$  )  
 — 4. – 3. měřeno po 70 min ( výška píku  $-84,13 \text{ nA}$  )



Obr. 13: Voltametrický záznam stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  spolu s  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  ( hm. poměr  
 1:100 ) v časových intervalech (  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$   $0,018 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $1,82 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  
 DTPA  $4,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , NaAc  $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$   $0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}}$  60 s )

- Kde: — 1. – slepý pokus ( výška píku 0 nA )  
 — 2. – 1. + Cr<sup>VI+</sup> ( výška píku -18,36 nA )  
 — 3. – 2. + Cr<sup>III+</sup> ( výška píku -170,7 nA )  
 — 4. – 3. měřeno po 90 min ( výška píku -18,68 nA )



Obr. 14: Voltametrický záznam stanovení Cr<sup>VI+</sup> spolu s Cr<sup>III+</sup> ( 1:200 )  
 při ohřevu vzorku ( Cr<sup>VI+</sup> 0,018 μg.l<sup>-1</sup>, Cr<sup>III+</sup> 3,64 μg.l<sup>-1</sup>, DTPA  
 4,45·10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup>, NaAc 0,40 mol.l<sup>-1</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 0,45 mol.l<sup>-1</sup>, t<sub>aku</sub> 30 s )

- Kde: — 1. – slepý pokus ( výška píku 0 nA )  
 — 2. – 1. + Cr<sup>VI+</sup> ( výška píku -9,634 nA )  
 — 3. – 2. + Cr<sup>III+</sup> ( výška píku -189,7 nA )  
 — 4. – 3. po ohřevu vzorku ( výška píku -42,23 nA )  
 — 5. – 4. měřená 10 min po ohřevu ( ještě teplý vzorek )  
 ( výška píku -28,61 nA )  
 — 6. – 4. měřené 40 min po ohřevu ( již ochlazený vzorek )  
 ( výška píku -14,63 nA )

Posun na ose y ( osa proudu ) při jednotlivých měřeních je způsoben odlišnou teplotou vzorku ( nedokonalá temperace ).

#### 4.5.5 Vliv koncentrace DTPA na časový průběh stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$

##### *Pracovní postup*

Pro stanovení byl použit standardní roztok  $\text{NO}_3^-$  ( $\text{STD}_1$ ), dále  $\text{NZE}_1$ ,  $\text{NZE}_2$  (obsahující poloviční koncentraci DTPA oproti  $\text{NZE}_1$ , čili  $0,025 \text{ mol.l}^{-1}$ ) a  $\text{NZE}_3$  (obsahující dvojnásobnou koncentraci DTPA oproti  $\text{NZE}_1$ , čili  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ ) a pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  o koncentraci  $400 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

Do polarografické nádobky bylo dávkováno vždy 9 ml vody, 1 ml  $\text{STD}_1$  a 1 ml  $\text{NZE}_1$  ( $\text{NZE}_2$ ,  $\text{NZE}_3$ ), případně bylo upraveno pH roztoku, byl odstraněn kyslík a změřeno pozadí. Dále se dávkuje do roztoku  $50 \mu\text{l}$  standardu  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  a provede se voltametrické stanovení bez akumulace.

##### *Výsledky a diskuze*

Jak je vidět z obr. 15 B - 17 B směrnice linearizovaných závislostí s rostoucí koncentrací DTPA sice rostou, jak bylo očekáváno, ale méně než by odpovídalo kinetice 2. řádu, s velkým přebytkem ligandu. Ve všech případech je závislost  $\ln|i_p|$  na reakčním čase lineární a jeví se jako kinetika pseudoprvního řádu. Dá se tedy říci, že DTPA mírně urychluje kinetiku reakce při stanovení  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ .

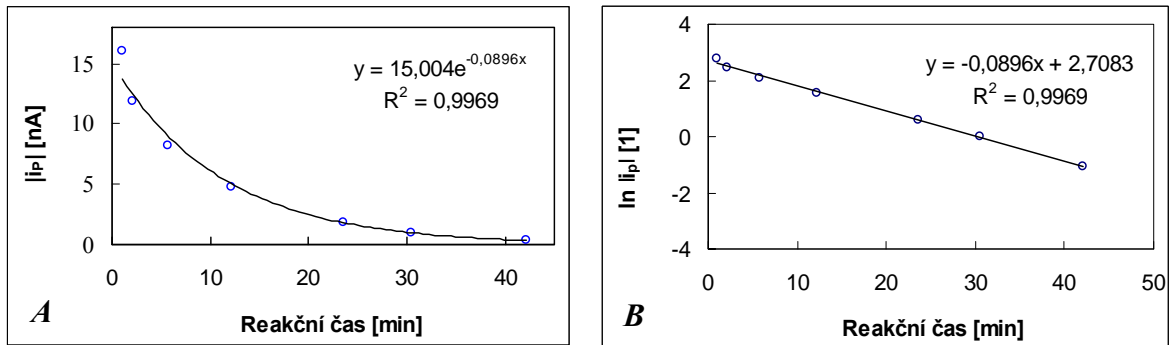
To potvrzuje literární předpoklad, že voltametricky aktivní komplex  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-DTPA}]$  přechází na neaktivní komplex  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-DTPA}_2]$ , ale vzhledem k tomu, že s rostoucí koncentrací ligandu roste směrnice křivky méně než by teoreticky bylo očekáváno, lze usuzovat na daleko složitější reakční mechanismus.

Po proměření časové závislosti standardů  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  bez akumulace byla nádobka zahřívána ve cca  $40^\circ\text{C}$  vodní lázni po dobu 30 minut. U všech koncentrací se i po ohřevu a ochlazení roztoku při akumulaci objevil pík chromu (bez akumulace nebyl pík měřitelný viz. tab. 8). Vzorky byly ponechány v klidu do dalšího dne, kdy po cca 16 hodinách při stanovení s 60 s akumulací nebyl ani v jednom případě zaznamenán pík chromu.

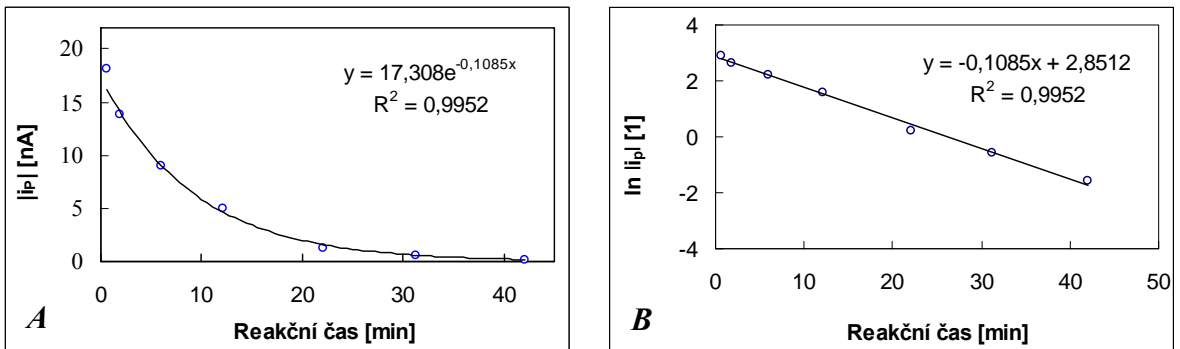
Při stanovení  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  s akumulací nelze extrapolovat hodnoty výšek píků, neboť logaritmické závislosti nejsou lineární (obr. 18 B - 20 B) na rozdíl od stanovení bez akumulace.

Tab. 8: Absolutní hodnoty naměřených výšek píků  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $|i_p|$  v časových intervalech a jejich logaritmické hodnoty  $\ln|i_p|$  pro různé koncentrace DTPA

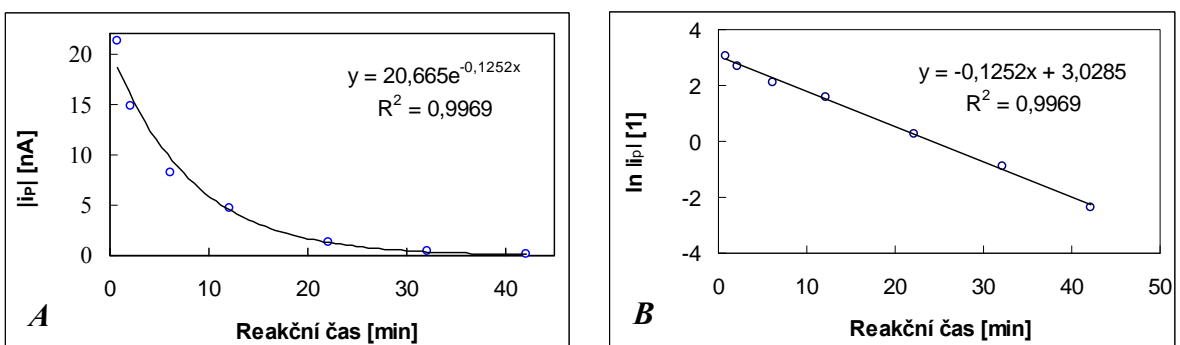
| 1/2x DTPA<br>( $2,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ )                       |                 |                    | 1x DTPA<br>( $4,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ) |                 |                    | 2x DTPA<br>( $9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ) |                 |                    |
|--|-----------------|--------------------|--|-----------------|--------------------|--|-----------------|--------------------|
| čas<br>[min]   | $ i_p $<br>[nA] | $\ln  i_p $<br>[1] | čas<br>[min]   | $ i_p $<br>[nA] | $\ln  i_p $<br>[1] | čas<br>[min]   | $ i_p $<br>[nA] | $\ln  i_p $<br>[1] |
| <i>slepý pokus</i>   | 0               | -                  | <i>slepý pokus</i>                                     | 0               | -                  | <i>slepý pokus</i>                                     | 0               | -                  |
| 0,98   | 16,03           | 2,774              | 0,6  | 18,07           | 2,894              | 0,8  | 21,22           | 3,055              |
| 2,17   | 11,89           | 2,476              | 1,87   | 13,81           | 2,625              | 2,15   | 14,78           | 2,693              |
| 5,75   | 8,143           | 2,097              | 5,95   | 8,981           | 2,195              | 6,13   | 8,163           | 2,100              |
| 12,15  | 4,818           | 1,572              | 12,1   | 4,938           | 1,597              | 12,13  | 4,752           | 1,559              |
| 23,58  | 1,813           | 0,595              | 22,12  | 1,257           | 0,229              | 22,13  | 1,326           | 0,282              |
| 30,50  | 0,982           | -0,018             | 31,22  | 0,562           | -0,576             | 32,13  | 0,419           | -0,870             |
| 42,12  | 0,351           | -1,047             | 42,08  | 0,206           | -1,580             | 42,12  | 0,096           | -2,343             |
| 52,13  | 0,127           | -2,064             | 52,13  | 0               | -                  | 52,12  | 0               | -                  |
| 62,17  | 0               | -                  |  |                 |                    |  |                 |                    |
| <b>měřeno po ohřevu vzorku ( 30 min na 40°C ) při různých časech akumulace</b> |                 |                    |  |                 |                    |  |                 |                    |
| <b>0s</b>  | <b>30s</b>      | <b>60s</b>         | <b>0s</b>  | <b>30s</b>      | <b>60s</b>         | <b>0s</b>  | <b>30s</b>      | <b>60s</b>         |
| 0  | 0,707           | 3,619              | 0  | 2,609           | 4,417              | 0  | 1,581           | 3,14               |
| <b>měřeno po cca 16 hodinách</b>   |                 |                    |  |                 |                    |  |                 |                    |
| -  | -               | 0                  | -  | -               | 0                  | -  | -               | 0                  |



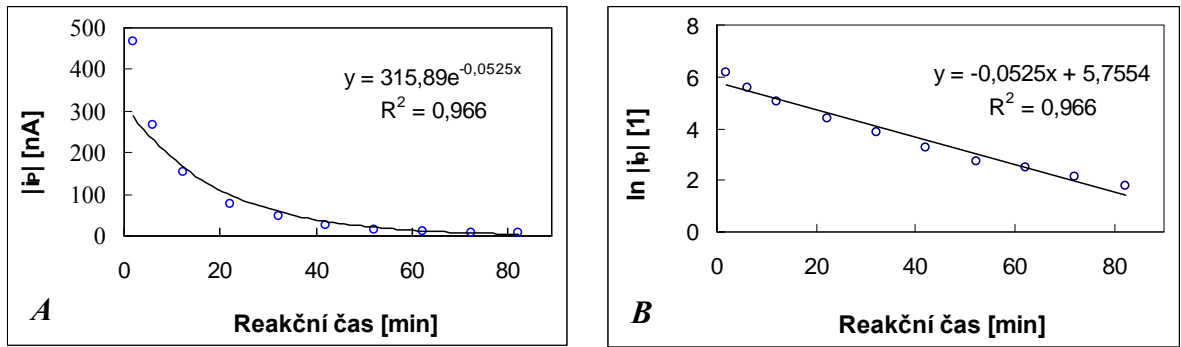
Obr. 15: Závislost výšky píku (**A**) a jeho logaritmované hodnoty (**B**) na reakčním čase (  $Cr^{III+}$   $1,82 \mu g.l^{-1}$ ,  $DTPA$   $2,27 \cdot 10^{-3} mol.l^{-1}$ ,  $NaAc$   $0,40 mol.l^{-1}$ ,  $NO_3^-$   $0,45 mol.l^{-1}$ ,  $t_{aku}$   $0 s$ )



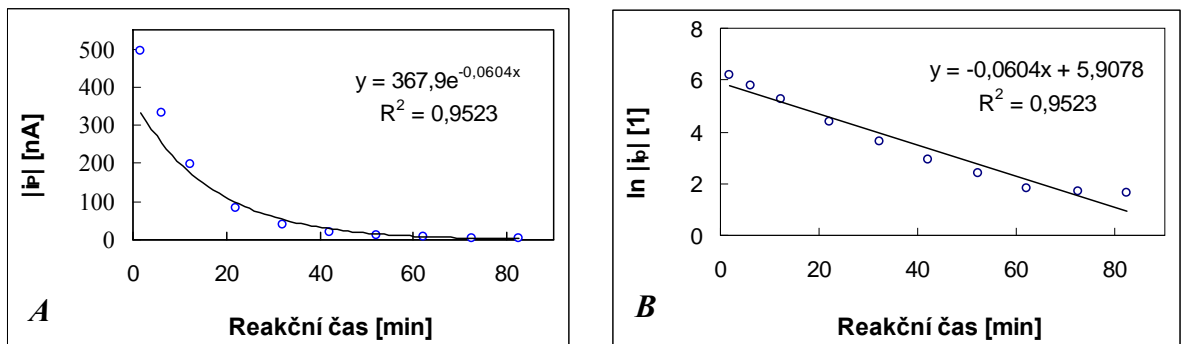
Obr. 16: Závislost výšky píku (**A**) a jeho logaritmované hodnoty (**B**) na reakčním čase (  $Cr^{III+}$   $1,82 \mu g.l^{-1}$ ,  $DTPA$   $4,54 \cdot 10^{-3} mol.l^{-1}$ ,  $NaAc$   $0,40 mol.l^{-1}$ ,  $NO_3^-$   $0,45 mol.l^{-1}$ ,  $t_{aku}$   $0 s$ )



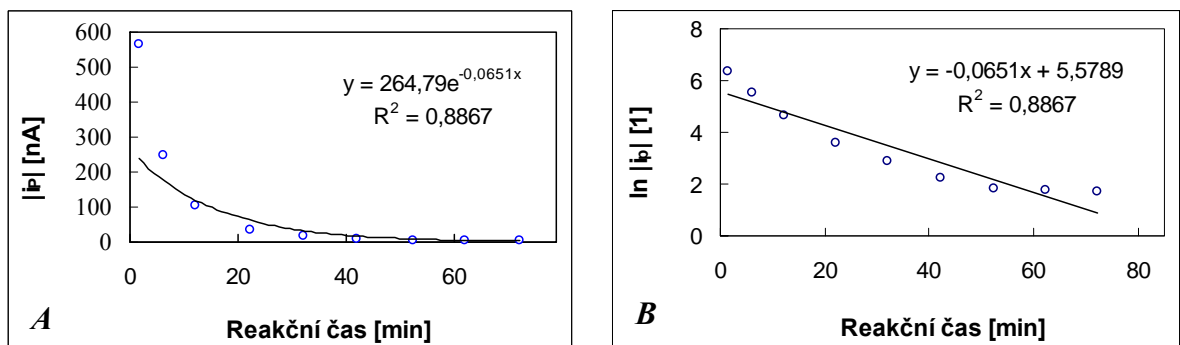
Obr. 17: Závislost výšky píku (**A**) a jeho logaritmované hodnoty (**B**) na reakčním čase (  $Cr^{III+}$   $1,82 \mu g.l^{-1}$ ,  $DTPA$   $9,09 \cdot 10^{-3} mol.l^{-1}$ ,  $NaAc$   $0,40 mol.l^{-1}$ ,  $NO_3^-$   $0,45 mol.l^{-1}$ ,  $t_{aku}$   $0 s$ )



Obr. 18: Závislost výšky píku (A) a jeho logaritmované hodnoty (B) na reakčním čase ( $\text{Cr}^{\text{III}+} 1,82 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $\text{DTPA } 2,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NaAc } 0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^- 0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}} 60 \text{ s}$ )



Obr. 19: Závislost výšky píku (A) a jeho logaritmované hodnoty (B) na reakčním čase ( $\text{Cr}^{\text{III}+} 1,82 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $\text{DTPA } 4,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NaAc } 0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^- 0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}} 60 \text{ s}$ )



Obr. 20: Závislost výšky píku (A) a jeho logaritmované hodnoty (B) na reakčním čase ( $\text{Cr}^{\text{III}+} 1,82 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $\text{DTPA } 9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NaAc } 0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^- 0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}} 60 \text{ s}$ )

#### 4.5.6 Stanovení optimální koncentrace dusičnanů $\text{NO}_3^-$ pro $\text{Cr}^{\text{VI}+}$

Dusičnany hrají při voltametričtém stanovení důležitou roli, podílí se na oxidaci  $[\text{Cr}^{\text{II}}\text{-DTPA}]$  na  $[\text{Cr}^{\text{III}}\text{-DTPA}]$ . Optimální koncentrace dusičnanů byla stanovena ze závislosti výšky píku na zvyšujícím se koncentrací dusičnanů v roztoku.

##### *Pracovní postup při použití NZE<sub>4</sub>*

Pro stanovení bylo použito standardního roztoku (STD<sub>2</sub>) o koncentraci  $2,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$ , NZE<sub>4</sub> s obsahem  $0,05 \text{ mol.l}^{-1} \text{ DTPA}$  a  $0,2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaAc}$  a pracovní roztok  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  o koncentraci  $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ .

Do polarografické nádoby bylo dávkováno množství komponent dle tab. 9. Bylo upraveno pH roztoku na hodnotu asi 6,1-6,2, byl odstraněn kyslík a změřeno pozadí (slepý pokus). Dále bylo dávkováno do roztoku  $50 \mu\text{l}$  standardu  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  ( $40 \mu\text{g.l}^{-1}$ ) a bylo provedeno voltametričtém stanovení při akumulaci 60 s. Výsledky stanovení jsou zapsány v tab. 9 a graficky zobrazeny na obr. 21.

##### *Pracovní postup při použití NZE<sub>1</sub>*

Postup je analogický předchozímu postupu, výjimkou je užití roztoku  $\text{NO}_3^-$  (STD<sub>1</sub>) o koncentraci cca  $5 \text{ mol.l}^{-1}$  a také NZE<sub>1</sub>, obsahujícím  $0,05 \text{ mol.l}^{-1} \text{ DTPA}$  a  $4,36 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NaAc}$ . pH nemuselo být upravováno, u všech vzorků se pohybovalo v rozmezí požadované hodnoty 6,1 - 6,2. Dávkovaná množství komponent rovněž jako výsledky stanovení jsou zapsány v tab. 10. Na obr. 22 je pak vidět grafické znázornění výsledku.

##### *Výsledky a diskuze*

S roztokem NZE<sub>4</sub> ( $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$  octanu sodného) bylo dosaženo nejvyšších píků chromu při koncentraci cca  $0,90 \text{ mol.l}^{-1}$  dusičnanů ve vzorku. Toto naměřené optimum je v rozporu s literaturou [6, 14], vykazuje mnohem nižší optimální koncentraci  $\text{NO}_3^-$ .

Při použití roztoku NZE<sub>1</sub> ( $4,36 \text{ mol.l}^{-1}$  octanu sodného), se sice objevilo maximum při koncentraci  $0,90 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$ , ale s rostoucí koncentrací  $\text{NO}_3^-$  výšky píku opět rostly a to až do koncentrace

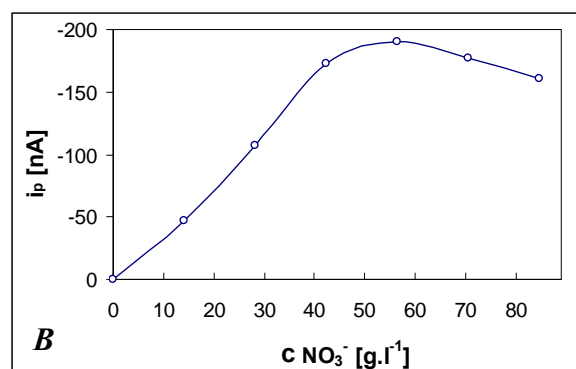
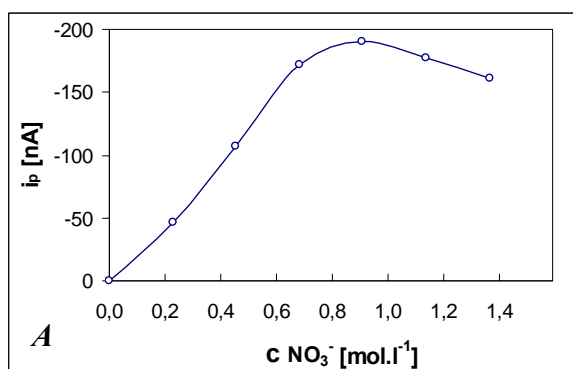


$3,2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$ . Toto měření bylo prováděno dvakrát vedle sebe, v obou případech se stejným výsledkem ( dvě maxima ).

Důvodem by mohla být zvýšená koncentrace acetátového pufru v roztoku, která byla použita, aby nemuselo být stále upravováno pH vzorku dosti velkými objemy roztoku NaOH. Tato vysoká koncentrace acetátového pufru značí vyšší pufrací kapacitu a vyšší iontovou sílu, zato menší aktivitní koeficient. Při této vyšší koncentraci octanu je sice stanovení citlivější, ale přebytek dusičnanů je tak veliký ( ředění vzorku ), že výsledný efekt je v obou případech téměř stejný.

Tab. 9 : Dávkované množství vody, NZE<sub>4</sub> a STD<sub>2</sub> a Cr<sup>VI+</sup> pro přípravu roztoků a naměřené hodnoty výšek píků  $i_p$  pro jednotlivé koncentrace dusičnanů  $\text{cNO}_3^-$

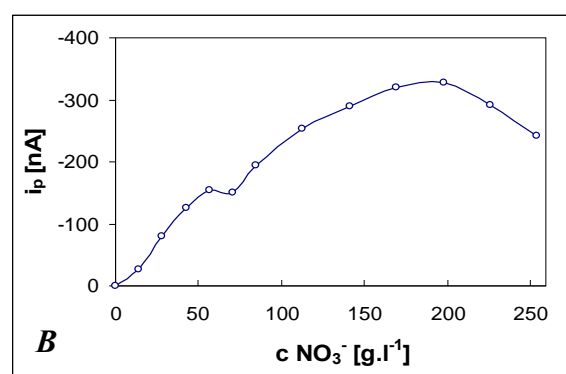
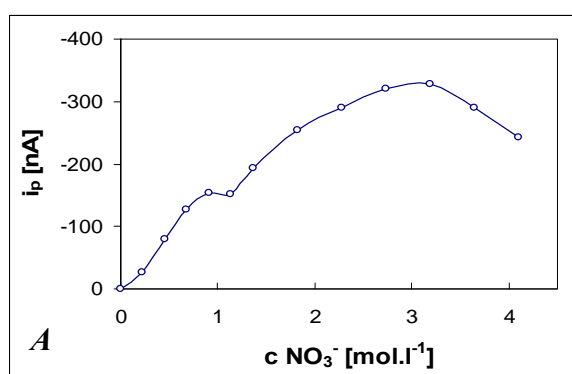
| $\text{cNO}_3^-$<br>[mol.l <sup>-1</sup> ] | $\text{cNO}_3^-$<br>[g.l <sup>-1</sup> ] | voda<br>[ml] | NZE <sub>4</sub><br>[ml] | STD <sub>2</sub><br>[ml] | Cr <sup>VI+</sup><br>[μl] | $i_p$<br>[nA] |
|--|--|--------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------|
| 0  | 0  | 10           | 1                        | 0                        | 50                        | 0             |
| 0,227                                      | 14,10                                    | 9            | 1                        | 1                        | 50                        | -46,94        |
| 0,455                                      | 28,20                                    | 8            | 1                        | 2                        | 50                        | -107,22       |
| 0,682                                      | 42,30                                    | 7            | 1                        | 3                        | 50                        | -172,21       |
| 0,909                                      | 56,40                                    | 6            | 1                        | 4                        | 50                        | -190,56       |
| 1,136                                      | 70,50                                    | 5            | 1                        | 5                        | 50                        | -176,79       |
| 1,364                                      | 84,60                                    | 4            | 1                        | 6                        | 50                        | -161,2        |



Obr. 21: Závislost výšky píků Cr<sup>VI+</sup> na koncentraci dusičnanů (A) v  $\text{mol.l}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$  (B) v  $\text{g.l}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$ , ( Cr<sup>VI+</sup> 182 ng.l<sup>-1</sup>, DTPA  $4,5 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>, NaAc  $18 \cdot 10^{-3}$  mol.l<sup>-1</sup>,  $t_{\text{aku}}$  60 s )

Tab. 10 : Dávkované množství vody, NZE<sub>1</sub> a STD<sub>1</sub> a Cr<sup>VI+</sup> pro přípravu roztoků a naměřené hodnoty výšek píků  $i_p$  pro jednotlivé koncentrace dusičnanů  $\text{cNO}_3^-$

| $\text{cNO}_3^-$<br>[mol.l <sup>-1</sup> ] | $\text{cNO}_3^-$<br>[g.l <sup>-1</sup> ] | voda<br>[ml] | NZE <sub>1</sub><br>[ml] | STD <sub>1</sub><br>[ml] | Cr <sup>VI+</sup><br>[μl] | $i_p$<br>[nA] |
|--|--|--------------|--------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------|
| 0  | 0  | 10,0         | 1                        | 0,0                      | 50                        | 0             |
| 0,227                                      | 14,10                                    | 9,5          | 1                        | 0,5                      | 50                        | -26,34        |
| 0,455                                      | 28,20                                    | 9,0          | 1                        | 1,0                      | 50                        | -79,73        |
| 0,682                                      | 42,30                                    | 8,5          | 1                        | 1,5                      | 50                        | -126,3        |
| 0,909                                      | 56,39                                    | 8,0          | 1                        | 2,0                      | 50                        | -154,3        |
| 1,136                                      | 70,49                                    | 7,5          | 1                        | 2,5                      | 50                        | -150,9        |
| 1,364                                      | 84,59                                    | 7,0          | 1                        | 3,0                      | 50                        | -193,4        |
| 1,819                                      | 112,79                                   | 6,0          | 1                        | 4,0                      | 50                        | -253,7        |
| 2,274                                      | 140,98                                   | 5,0          | 1                        | 5,0                      | 50                        | -289,7        |
| 2,729                                      | 169,18                                   | 4,0          | 1                        | 6,0                      | 50                        | -320,4        |
| 3,183                                      | 197,38                                   | 3,0          | 1                        | 7,0                      | 50                        | -328,1        |
| 3,638                                      | 225,57                                   | 2,0          | 1                        | 8,0                      | 50                        | -291,0        |
| 4,093                                      | 253,77                                   | 1,0          | 1                        | 9,0                      | 50                        | -242,3        |



Obr. 22 : Závislost výšky píku Cr<sup>VI+</sup> na koncentraci dusičnanů (A) v mol.l<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (B) v g.l<sup>-1</sup> NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ( Cr<sup>VI+</sup> 182 ng.l<sup>-1</sup>, DTPA 4,5·10<sup>-3</sup> mol.l<sup>-1</sup>, NaAc 0,40 mol.l<sup>-1</sup>, t<sub>aku</sub> 60 s )

#### 4.5.7 Kalibrační závislost $\text{Cr}^{\text{III}+}$ měřená po minutě od přidání standardu při optimální koncentraci dusičnanů

##### *Pracovní postup*

Postup byl podobný předchozímu při stanovení kalibrační závislosti ( 4.5.2 ) s tím rozdílem, že do polarografické nádoby se dávkuje vždy **6 ml vody, 4 ml  $\text{STD}_2$**  a 1 ml  $\text{NZE}_4$ . A voltametrické stanovení bez akumulace bylo provedeno po jedné minutě od přidání standardu.

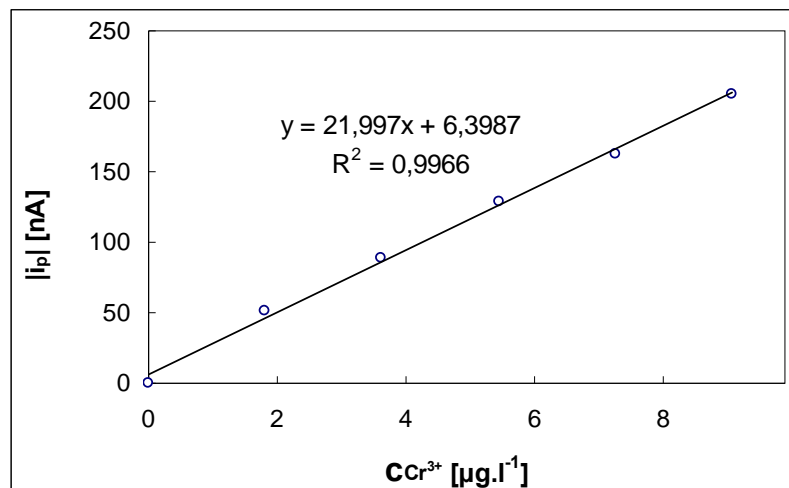
##### *Výsledky a diskuze*

Naměřená kalibrační závislost vykazuje velmi dobrý korelační koeficient - 0,9983 viz. obr. 23, směrnice lineární závislosti je však cca dvojnásobná ve srovnání s kalibračními křivkami naměřenými výše ( 4.5.2 a 4.5.3 ), což je způsobeno právě vyššími koncentracemi přítomných dusičnanů.

Vzhledem k rozpustnosti dusičnanů je nutno dávkovat podstatně více roztoku a to, co se získá na velikosti píku vlivem  $\text{NO}_3^-$ , se ztrácí ředěním. Lze toho však využít při dávkování vzorku v objemu cca 50  $\mu\text{l}$ , kdy je možno zvýšit citlivost měření téměř třikrát, takže stanovení v rozsahu 0,1 - 1  $\mu\text{g.l}^{-1}$  by mohlo být reálné.

Tab. 11: Naměřené hodnoty výšek píků v čase 1 minuta pro kalibrační závislost  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  při optimální koncentraci  $\text{NO}_3^-$

| $c_{\text{Cr}^{\text{III}+}}$<br>[ $\mu\text{g.l}^{-1}$ ] | čas<br>[min] | $ i_p $<br>[nA] |
|---|--------------|-----------------|
| 0   | -            | 0               |
| 1,82  | 1,17         | 51,62           |
| 3,62  | 1,17         | 89,30           |
| 5,45  | 1,18         | 128,6           |
| 7,27  | 1,19         | 163,1           |
| 9,09  | 1,17         | 205,2           |



Obr. 23: Kalibrační křivka pro  $Cr^{III+}$  pro koncentrace 0 - 9,09  $\mu g.l^{-1}$ , měřeno po 1 minutě od přidavku standardu, ( DTPA  $4,45 \cdot 10^{-3} mol.l^{-1}$ , NaAc  $0,40 mol.l^{-1}$ ,  $NO_3^- 0,91 mol.l^{-1}$ ,  $t_{aku}$  0 s)

#### 4.6 Užití amalgámové elektrody

V závěrečné fázi práce byla vyzkoušena možnost nahrazení pracovní kapkové rtuťové elektrody za pevnou amalgámovou elektrodu respektive za amalgámovou elektrodu se rtuťovým meniskem ( m-AgSAE ).

##### Parametry metody

Tab. 12 : Parametry voltametrického měření při užití m-AgSAE elektrody

|                                    |                |                      |          |
|------------------------------------|----------------|----------------------|----------|
| Počáteční potenciál                | -600 mV        | Doba bubláni argonem | 300 s    |
| Konečný potenciál                  | -1600 mV       | Klidová doba         | 15 s     |
| Potenciál akumulace                | -600 mV        | Doba akumulace       | 0-60 s   |
| Rychlost scanu                     | $10 mV.s^{-1}$ | Výška pulsu          | 50 mV    |
| Počet scanů                        | 1              | Šířka pulsu          | 80 mV    |
| Počet čištění                      | 50             | Potenciál čištění 1. | 100 mV   |
| Doba čištění při jednom potenciálu | 1 s            | Potenciál čištění 2. | -1600 mV |

### Pracovní postup

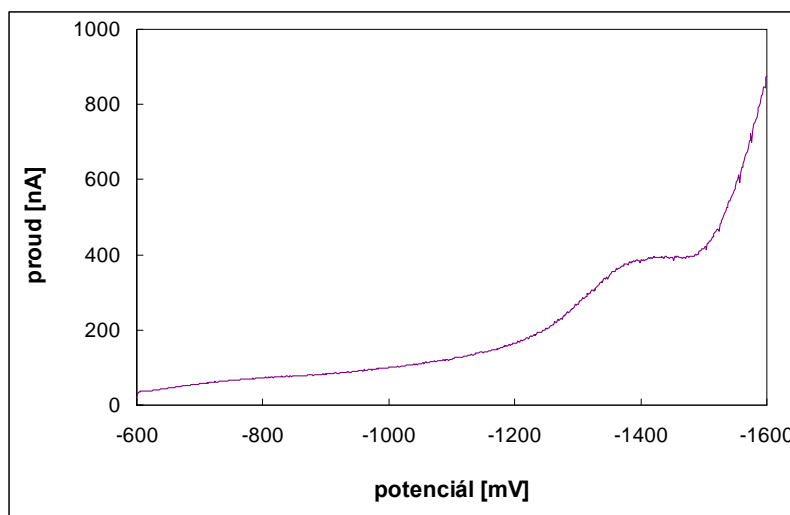
Do polarografické nádoby bylo dávkováno 9 ml vody, 1 ml roztoku  $\text{STD}_1$  a 1 ml roztoku  $\text{NZE}_1$ , byl odstraněn kyslík a změřeno pH. Dále bylo dávkováno do roztoku 50  $\mu\text{l}$  standardu  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  o koncentraci 200  $\mu\text{g.l}^{-1}$  a bylo provedeno voltametrické stanovení při akumulaci 0 s.

### Výsledky a diskuze

Na obr. 24 je znázorněna voltametrická křivka naměřená amalgámovou meniskovou elektrodou. V grafu je sice viditelný pík, ovšem není zřejmé, zda tento pík odpovídá koncentraci chromu ve vzorku. Hodnota půlvlnového potenciálu  $E_{1/2}$  tohoto píku je úplně v jiném intervalu než u předchozího měření s HMDE a vyskytuje se v oblasti kladných hodnot proudu.

Při zvyšování doby akumulace nebyly zaznamenány žádné změny křivky ani velikosti tohoto píku, dokonce ani po přidání dalšího množství  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  nevykazovala křivka žádných změn.

Tato skutečnost mohla být způsobena nesprávným nastavením parametrů metody, kdy nebyl důkladně očištěn povrch elektrody. Z časových důvodů již nebylo možno se dále tomuto problému věnovat.



Obr. 24: Voltametrický záznam stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  při použití m-AgSAE  
(  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  0,91  $\mu\text{g.l}^{-1}$ , DTPA  $4,45 \cdot 10^{-3}$   $\text{mol.l}^{-1}$ , NaAc 0,40  $\text{mol.l}^{-1}$ ,  
 $\text{NO}_3^-$  0,45  $\text{mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}}$  0 s )

## ZÁVĚR

Tato diplomová práce navazuje na předchozí diplomové práce a zabývá se voltametrickým stanovením chromu s DTPA.

Z počátku měření byl nalezen optimální potenciál akumulace pro stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  u 2 elektrodového uspořádání ( -1050 mV ), jehož hodnota se mírně lišila od literaturami uváděné hodnoty, avšak při 3 elektrodovém systému byla rovna této hodnotě ( -1000 mV ).

Pro stanovení  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  bylo užito prediktivní voltametrie, kdy byla sledována závislost výšky voltametrického píku na reakčním čase a kalibrační křivka pak byla sestrojena extrapolací výšky píku do nulové hodnoty času v závislosti na koncentraci  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ . Korelační koeficient byl roven 0,9976.

Dále bylo zjištěno, že  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  lze stanovit i pomocí kalibrační křivky, kdy hodnoty výšek píků pro jednotlivé koncentrace  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  byly odečítány až jednu minutu po přidání standardu do roztoku. V tomto případě byl korelační koeficient roven 0,9975.

Šestimocný chrom je možno stanovit i v přítomnosti chromu trojmocného a to po navázání trojmocného chromu do voltametricky neaktivního komplexu. Z naměřených výsledků plyne, že  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  lze stanovit spolu s  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  pouze tehdy, je-li hmotnostní poměr mezi nimi ve vzorku (  $\text{Cr}^{\text{VI}+} : \text{Cr}^{\text{III}+}$  ) 1:1, 1:10, 1:100, Při stanovení v poměru 1:200 dochází k potížím s maskováním  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ . Pro urychlení stanovení byl vzorek zahříván. V některých případech však ani ohřev nezajistil úplnou přeměnu aktivního komplexu na neaktivní formu, proto byly tyto vzorky ponechány v klidu do dalšího dne, kdy byly znovu měřeny s kladným výsledkem.

Byl sledován také vliv koncentrace DTPA na rychlost přeměny aktivního komplexu na neaktivní. Směrnice linearizovaných závislostí výšek píků  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  na reakčním čase s rostoucí koncentrací DTPA rostly, ale méně než by odpovídalo kinetice druhého řádu, která byla očekávána. Vzhledem k těmto lineárním závislostem lze usuzovat, že se jedná o kinetiku pseudoprvního řádu. Toto měření bylo prováděno bez akumulace

i se 60 s akumulací, kdy v druhém případě logaritmická závislost není lineární a nelze ho tak použít pro stanovení  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ .

Byl připraven a vyzkoušen elektrolyt, který obsahoval podstatně více acetátového pufru, a bylo jím tak zajištěno jednodušší a pohodlnější měření, neboť nemuselo být stále upravováno pH roztoku pomocí velkých objemů NaOH. Tato anomálie nebyla doposud popsána v žádné publikované práci.

S tímto elektrolytem byla provedena optimalizace koncentrace dusičnanových iontů ve vzorku a bylo dosaženo hodnoty  $3,2 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$ . S původním elektrolytem, kde nebyla zvýšena koncentrace acetátu, bylo optimum stanoveno na  $0,9 \text{ mol.l}^{-1} \text{ NO}_3^-$ . Při této koncentraci dusičnanových iontů byla opět provedena kalibrační závislost  $\text{Cr}^{\text{III}+}$ , kdy směrnice přímky vykazovala asi 2x vyšší hodnotu oproti předchozím kalibracím. Korelační koeficient byl roven 0,9983.

**SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY**

- [1] GRABARCZYK, M. *Speciation Analysis of Chromium by Adsorptive Stripping Voltammetry in Tap and River Water Samples*, Elektroanalysis, 2008, Vol. 20, p. 2217-2222
- [2] TNV 75 73 89. *Jakost vod – stanovení rozpuštěné mědi, olova, kadmia, selenu, thallia, kobaltu, niklu, chromu a rtuti rozpouštěcí (stripping) voltametří, odvětvová technická norma vodního hospodářství*, 2001
- [3] WELCH, Ch., NEKRASSOVA, O., COMPTON, R., *Reduction of hexavalent chromium at solid electrodes in acidic media: reaction mechanism and analytical applications*, Talanta, 2005 Vol. 65, p. 74-80
- [4] SANDER, S., NAVRÁTIL, T. *Electrosorption of Chromium-diethylenetriaminepentaacetic Acid on Mercury Electrode under Voltammetric Conditions*, Elektroanalysis, 2002, Vol.14, Iss. 15-16, p.1133-1137
- [5] KUPEC, J. *Toxikologie*, Fakulta technologická, Univerzita Tomáše Bati Zlín, 2004. učební texty vysokých škol 176 s. ISBN 80-77318-216-5.
- [6] GOLIMOWSKI, J. a kol. *Trace Determination of Chromium in Various Water Types by Adsorption Differential Pulse Voltammetry*, Fresenius Z Anal Chem, 1985, p. 315-322
- [7] 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.
- [8] HOUSER, J. *Využití chromu a jeho voltametrické stanovení v životním prostředí* [s.l.], 2005. 40 s. Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně. Teze disertační práce. ISBN 80-7318-386-2.



- [9] HOUSER, J. *Perspektiva použití Diferenční Pulsní Adsorpční katodické rozpouštěcí Voltametrie při stanovení Chemické Spotřeby Kyslíku*, Sborník přednášek, 2006.
- [10] KOROLCZUK, M. - GRABARCZYK, M. *Determination of labile chromium in water samples by cathodic adsorptive stripping voltammetry in on-line system*, *Electroanalysis*, 2003, Vol. 15, Iss. 5-6, p. 524-528
- [11] 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
- [12] 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.
- [13] 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
- [14] JULINOVÁ, M., *Voltametrické stanovení chromu*, UTB Zlín, diplomová práce, 2001
- [15] CHYTILOVÁ. P., *Stanovení trojmocného chromu metodou AdCSDPV po mikrovlnné mineralizaci*, UTB Zlín, diplomová práce, 2005
- [16] 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
- [17] GRABARCZYK, M. *Catalytic adsorptive stripping voltametric determination of Cr(VI) in EDTA extracts from solid samples*, *Electrochimica Acta*, 2006, Vol. 51, p. 2333-2337

- [18] 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
- [19] Dominguez, O., Alonzo, MA., ARCOS, MJ. *Application of an Optimization Procedure in Adsorptive Stripping Voltammetry for the Determination of Chromium with Amonium Pyrrolidine Dithiocarbamate*, Elektroanalysis, 2002, Vol. 14, Iss. 15-16, p. 1083-1089
- [20] GRABARCZYK, M., KACZMAREK, L., KOLORCZUK, M. *Voltammetric determination of Cr(VI) in the presence of Cr (III) with application of CDTA as a Masking Agent*, Polish journal of chemistry, Vol. 78, Iss. 9, p. 1627-1634
- [21] GRABARCZYK, M., KACZMAREK, L., KOLORCZUK, M. *Determination of Cr(VI) by Catalytic Adsorptive Stripping Voltammetry with Application of Nitrilotriacetic Acid as a Masking Agent*, Elektroanalysis, 2004, Vol. 16, Iss. 18, p. 1503-1507
- [22] DOMINGUEZ, O. a kol. *Application of an Optimization Procedure for the Determination of Chromium in Various Water Types by Catalytic-Adsorptive Stripping Voltammetry*, Elektroanalysis, 2001, Vol. 13, p.1505-1512
- [23] VUKOMANOVIC, D. a kol. *Determination of chromium (VI) and (III) by adsorptive stripping voltammetry with pyrocatechol violet*, Microchemical journal, 1997, Vol. 57, p. 86-95
- [24] DOMINGUEZ, O., SANLLORENTE, S., ARCOS, MJ. *Application of an optimazization procedure in adsoprive stripping voltammetry for the determination of chromium with diphenylcarbazine*, Quimica Analitica, 1999, Vol. 18, p. 143-149
- [25] KOROLCZUK, M., GRABARCZYK, M. *Voltametric determinat ion 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
- [26] 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
- [27] NOVOTNÝ, L., YOSYPCHUK, B. *Pevné stříbrné amalgámové elektrody*, Chemické listy 94, 2000, str. 1118-1120
- [28] YOSYPCHUK, B., BAREK, J., *Vlastnosti pevných a pastových amalgámových pracovních elektrod odlišné od elektrod z kovové rtuti*, Chemické listy 103, 2009, str. 284-290
- [29] YOSYPCHUK, B., NOVOTNÝ, L., *Reference Electrodes Based on Solid Amalgams*, Electroanalysis, 2004, Vol. 16, No. 3, p. 238-241
- [30] DOMINGUEZ, O., SANLLORENTE, S., ARCOS, M.J. *Application of an optimization procedure of adsorptive stripping voltammetry for the determination of chromium in wine*, Elektroanalysis, 1999, Vol. 11, no. 17, p. 1273-1279
- [31] SOMER, G., ÜNAL, Ü. *A new direct method for the trace element determination in couliflower by differential pulse polarography*, Talanta, 2004, Vol. 62, p. 323-328
- [32] KOROLCZUK, M., GRABARCZYK, 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

**SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK**

|                 |   |
|-----------------|---|
| AgA-PE          | Elektroda z pastového amalgámu                              |
| APDC            | Amonium-pyrolidindithiokarbamát                             |
| CAdSV           | Katodická adsorpční stripping voltametrie                   |
| $c_{Cr^{III+}}$ | Koncentrace iontů trojmocného chromu                        |
| $c_{Cr^{VI+}}$  | Koncentrace iontů šestimocného chromu                       |
| CDTA            | Cyklohexdiamintetraoctová kyselina                          |
| $c_{NO_3^-}$    | Koncentrace dusičnanů                                       |
| DPAAdSV         | Diferenční pulsní adsorpční stripping voltametrie           |
| DPAAdSCV        | Diferenční pulsní adsorpční katodická stripping voltametrie |
| DPCI            | Difenylkarbazid   |
| DTPA            | Diethylentriaminpentaoctová kyselina                        |
| DME             | Kapající rtuťová elektroda                                  |
| $E_{1/2}$       | Půlvlnový potenciál   |
| $E_{aku}$       | Potenciál akumulace   |
| EDTA            | Ethylendiamintetraoctová kyselina                           |
| HEDTA           | Hydroxyethylethylendiamintriocová kyselina                  |
| HMDE            | Rtuťová kapková elektroda                                   |
| CHSK            | Chemická spotřeba kyslíku                                   |
| $i_p$           | Výška píku  |
| MES             | Morfolinethansulfonová kyselina                             |
| MeSAE           | Pevná amalgámová elektroda                                  |
| m-AgSAE         | Amalgámová elektroda se rtuťovým meniskem                   |
| NTA             | Nitrilotriacetát  |
| PAL             | Povrchově aktivní látky                                     |

|           |   |
|-----------|---|
| PIPES     | Piperazineethansulfonová kyselina                                   |
| SCE       | Nasyčená kalomelová elektroda                                       |
| SCE-AgSA  | Nasyčená kalomelová elektroda založená na pevném stříbrném amalgámu |
| $t_{aku}$ | Doba akumulace  |

## 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].....   | 16 |
| Obr. 2 : Přístroj Eco- Tribo polarograf .....  | 26 |
| Obr. 3: Závislost výšky píku $i_p$ na potenciálu akumulace $E_{\text{aku}}$ pro $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ u 2 elektrodového systému ( $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ 182 $\text{ng.l}^{-1}$ , DTPA $4,5 \cdot 10^{-3}$ $\text{mol.l}^{-1}$ , NaAc 0,40 $\text{mol.l}^{-1}$ , $\text{NO}_3^-$ 0,45 $\text{mol.l}^{-1}$ ( <b>1</b> ), 0,91 $\text{mol.l}^{-1}$ ( <b>2</b> ), 1,82 $\text{mol.l}^{-1}$ ( <b>3</b> ), $t_{\text{aku}}$ 60s )..... | 34 |
| Obr. 4 : Závislost výšky píku $i_p$ na potenciálu akumulace $E_{\text{aku}}$ pro $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ u 3 elektrodového uspořádání ( $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ 182 $\text{ng.l}^{-1}$ , DTPA $4,5 \cdot 10^{-3}$ $\text{mol.l}^{-1}$ , NaAc 0,40 $\text{mol.l}^{-1}$ , $\text{NO}_3^-$ 0,5 $\text{mol.l}^{-1}$ , $t_{\text{aku}}$ 60s ).....  | 35 |
| Obr. 5: Závislost výšky píku ( <b>A</b> ) a jeho logaritmované hodnoty ( <b>B</b> ) na reakčním čase pro koncentraci $\text{Cr}^{\text{III}+}$ <b>1,82 <math>\mu\text{g.l}^{-1}</math></b> .....   | 37 |
| Obr. 6: Závislost výšky píku ( <b>A</b> ) a jeho logaritmované hodnoty ( <b>B</b> ) na reakčním čase pro koncentraci $\text{Cr}^{\text{III}+}$ <b>3,64 <math>\mu\text{g.l}^{-1}</math></b> .....   | 37 |
| Obr. 7: Závislost výšky píku ( <b>A</b> ) a jeho logaritmované hodnoty ( <b>B</b> ) na reakčním čase pro koncentraci $\text{Cr}^{\text{III}+}$ <b>5,45 <math>\mu\text{g.l}^{-1}</math></b> .....   | 37 |
| Obr. 8: Závislost výšky píku ( <b>A</b> ) a jeho logaritmované hodnoty ( <b>B</b> ) na reakčním čase pro koncentraci $\text{Cr}^{\text{III}+}$ <b>7,27 <math>\mu\text{g.l}^{-1}</math></b> .....   | 38 |
| Obr. 9: Závislost výšky píku ( <b>A</b> ) a jeho logaritmované hodnoty ( <b>B</b> ) na reakčním čase pro koncentraci $\text{Cr}^{\text{III}+}$ <b>9,09 <math>\mu\text{g.l}^{-1}</math></b> .....   | 38 |
| Obr. 10: Kalibrační křivka $\text{Cr}^{\text{III}+}$ pro koncentrace 0 - 9,09 $\mu\text{g.l}^{-1}$ ( DTPA $4,5 \cdot 10^{-3}$ $\text{mol.l}^{-1}$ , NaAc 0,40 $\text{mol.l}^{-1}$ , $\text{NO}_3^-$ 0,45 $\text{mol.l}^{-1}$ , $t_{\text{aku}}$ 0 s) .....   | 39 |
| Obr. 11: Kalibrační křivka $\text{Cr}^{\text{III}+}$ pro koncentrace 0 - 9,09 $\mu\text{g.l}^{-1}$ , měřeno 1 minutu od přidavku standardu, ( DTPA $4,45 \cdot 10^{-3}$ $\text{mol.l}^{-1}$ , NaAc 0,40 $\text{mol.l}^{-1}$ , $\text{NO}_3^-$ 0,45 $\text{mol.l}^{-1}$ , $t_{\text{aku}}$ 0 s ).....   | 40 |
| Obr.12: Voltametrický záznam stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ spolu s $\text{Cr}^{\text{III}+}$ .....  | 42 |
| Obr. 13: Voltametrický záznam stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ spolu s $\text{Cr}^{\text{III}+}$ ( hm. poměr 1:100 ) v časových intervalech ( $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ 0,018 $\mu\text{g.l}^{-1}$ , $\text{Cr}^{\text{III}+}$ 1,82 $\mu\text{g.l}^{-1}$ , DTPA $4,45 \cdot 10^{-3}$ $\text{mol.l}^{-1}$ , NaAc 0,40 $\text{mol.l}^{-1}$ , $\text{NO}_3^-$ 0,45 $\text{mol.l}^{-1}$ , $t_{\text{aku}}$ 60 s ).....                    | 42 |

- Obr. 14: Voltametrický záznam stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  spolu s  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  ( 1:200 ) ... 43
- Obr. 15: Závislost výšky píku (**A**) a jeho logaritmované hodnoty (**B**) na reakčním čase (  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $1,82 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $\text{DTPA}$   $2,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NaAc}$   $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$   $0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}}$  **0 s**) ..... 46
- Obr. 16: Závislost výšky píku (**A**) a jeho logaritmované hodnoty (**B**) na reakčním čase (  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $1,82 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $\text{DTPA}$   $4,54 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NaAc}$   $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$   $0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}}$  **0 s**) ..... 46
- Obr. 17: Závislost výšky píku (**A**) a jeho logaritmované hodnoty (**B**) na reakčním čase (  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $1,82 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $\text{DTPA}$   $9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NaAc}$   $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$   $0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}}$  **0 s**) ..... 46
- Obr. 18: Závislost výšky píku (**A**) a jeho logaritmované hodnoty (**B**) na reakčním čase (  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $1,82 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $\text{DTPA}$   $2,27 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NaAc}$   $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$   $0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}}$  **60 s**) ..... 47
- Obr. 19: Závislost výšky píku (**A**) a jeho logaritmované hodnoty (**B**) na reakčním čase (  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $1,82 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $\text{DTPA}$   $4,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NaAc}$   $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$   $0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}}$  **60 s**) ..... 47
- Obr. 20: Závislost výšky píku (**A**) a jeho logaritmované hodnoty (**B**) na reakčním čase (  $\text{Cr}^{\text{III}+}$   $1,82 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $\text{DTPA}$   $9,09 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NaAc}$   $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$   $0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}}$  **60 s**) ..... 47
- Obr. 21: Závislost výšky píku  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  na koncentraci dusičnanů (**A**) v  $\text{mol.l}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$  (**B**) v  $\text{g.l}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$ , (  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$   $182 \text{ ng.l}^{-1}$ ,  $\text{DTPA}$   $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ , ..... 49
- Obr. 22 : Závislost výšky píku  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  na koncentraci dusičnanů (**A**) v  $\text{mol.l}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$  (**B**) v  $\text{g.l}^{-1}$   $\text{NO}_3^-$  (  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$   $182 \text{ ng.l}^{-1}$ ,  $\text{DTPA}$   $4,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NaAc}$   $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}}$  **60 s** ) ..... 50
- Obr. 23: Kalibrační křivka pro  $\text{Cr}^{\text{III}+}$  pro koncentrace 0 -  $9,09 \mu\text{g.l}^{-1}$ , měřeno po 1 minutě od přidavku standardu, (  $\text{DTPA}$   $4,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NaAc}$   $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$   $0,91 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}}$  **0 s**) ..... 52
- Obr. 24: Voltametrický záznam stanovení  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$  při použití m-AgSAE (  $\text{Cr}^{\text{VI}+}$   $0,91 \mu\text{g.l}^{-1}$ ,  $\text{DTPA}$   $4,45 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NaAc}$   $0,40 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $\text{NO}_3^-$   $0,45 \text{ mol.l}^{-1}$ ,  $t_{\text{aku}}$  **0 s** ) ..... 53

## SEZNAM TABULEK

|   |    |
|---|----|
| Tab. 1 : Hodnoty pK pro dané chelatony a pufrы.....   | 17 |
| Tab. 2 : Parametry voltametrického měření .....   | 32 |
| Tab. 3 : Dávkované objemy vody, NZE <sub>1</sub> , STD <sub>1</sub> a Cr <sup>III+</sup> pro přípravu roztoků a výsledná koncentrace dusičnanů v roztoku pro měření při 2 elektrodovém uspořádání.....                                | 33 |
| Tab. 4 : Hodnoty výšek píků Cr <sup>VI+</sup> i <sub>p</sub> v závislosti .....   | 34 |
| Tab. 5 : Hodnoty výšek píků Cr <sup>VI+</sup> i <sub>p</sub> v závislosti na potenciálu akumulace E <sub>aku</sub> při 3 elektrodovém uspořádání .....  | 35 |
| Tab. 6: Absolutní hodnoty odečtených extrapolovaných hodnot výšek píků v nulovém čase  i <sub>p</sub> <sup>0</sup>   pro jednotlivé koncentrace trojmocného chromu cCr <sup>III+</sup> .....  | 38 |
| Tab. 7: Absolutní hodnoty naměřených výšek píků  i <sub>p</sub>   v čase 1 minuta pro jednotlivé koncentrace chromu cCr <sup>III+</sup> .....   | 40 |
| Tab. 8: Absolutní hodnoty naměřených výšek píků Cr <sup>III+</sup>  i <sub>p</sub>   v časových intervalech a jejich logaritmické hodnoty ln i <sub>p</sub>   pro různé koncentrace DTPA .....  | 45 |
| Tab. 9 : Dávkované množství vody, NZE <sub>4</sub> a STD <sub>2</sub> a Cr <sup>VI+</sup> pro přípravu roztoků a naměřené hodnoty výšek píků i <sub>p</sub> pro jednotlivé koncentrace dusičnanů cNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....  | 49 |
| Tab. 10 : Dávkované množství vody, NZE <sub>1</sub> a STD <sub>1</sub> a Cr <sup>VI+</sup> pro přípravu roztoků a naměřené hodnoty výšek píků i <sub>p</sub> pro jednotlivé koncentrace dusičnanů cNO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ..... | 50 |
| Tab. 11: Naměřené hodnoty výšek píků v čase 1 minuta pro kalibrační závislost Cr <sup>III+</sup> při optimální koncentraci NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> .....   | 51 |
| Tab. 12 : Parametry voltametrického měření při užití m-AgSAE elektrody .....  | 52 |