

Stanovení CHSK s voltametrickou koncovkou stanovení

Determination of COD with Voltammetric Methods

Oldřich Kovařík

Diplomová práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Vložit oficiální zadání diplomové/bakalářské práce

Děkuji Ing. Josefu Houserovi, vedoucímu diplomové práce, za odborné vedení, poskytnuté zkušenosti, rady a pozornost, kterou mi věnoval při vypracování diplomové práce. Dále děkuji Ing. Markétě Julinové, Ph.D. za její cenné rady a konzultace.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracoval samostatně a použitou literaturu jsem citoval.

Ve Zlíně, 31. 05. 2005

.....

jméno diplomanta

Abstrakt

Tato diplomová práce se zabývá koncovkami stanovení chemické spotřeby kyslíku. Nejprve byla stanovována chemická spotřeba kyslíku (CHSK) fotometrickou koncovkou, poté byla stanovena CHSK koncovkou voltametrickou. Obě tyto koncovky stanovení byly vzájemně porovnány a na základě dosažených výsledků byla vyhodnocena úspěšnost aplikace těchto metod.

This master thesis deals with determination of chemical oxygen demand (COD) by voltametric methods. At first COD by photometer method, than COD by voltametric method have been used. These both determination methods were compared and based on reached results the success of methods application was analysed.

OBSAH

ÚVOD.....	7
1 TEORETICKÁ ČÁST.....	8
1.1 Chemická spotřeba kyslíku	8
1.2 Dichromanová metoda CHSK	9
1.2.1 Uzanční refluxní metoda.....	11
1.2.2 Semimikrometody v uzavřené zkumavce	11
1.2.3 Mikrovlnná metoda (MW).....	12
1.2.4 Stanovení průtokovou injekční analýzou (FIA).....	14
1.3 Koncovky stanovení CHSK	14
1.3.1 Titrační koncovka	14
1.3.2 Fotometrická koncovka.....	14
1.3.3 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)	15
1.4 Stanovení chromu voltametricky	15
1.4.1 Typy používaných elektrod	17
1.4.2 Katodická rozpouštěcí voltametrie (CSV).....	18
1.4.3 Anodická rozpouštěcí voltametrie (ADSV).....	18
1.4.4 Adsorpční katodická stripping diferenční pulsní voltametrie (AdCSDPV) ..	18
2 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE.....	21
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	22
3.1 Přístroje a zařízení.....	22
3.2 Chemikálie a činidla	23
3.3 Roztoky a jejich příprava.....	25
3.4 Pracovní postup.....	29
3.5 Měření pH.....	29
3.6 Kalibrace Cr^{VI} AdCSDPV	30
3.7 Měření Cr^{VI}	30
3.8 Výpočty	31

4	VÝSLEDKY A DISKUSE.....	33
4.1	Ověřování podmínek stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ a $\text{Cr}^{\text{VI}+}$	33
4.2	Porovnání kalibračních závislostí koncovkou fotometrickou a voltametrickou pro stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ a $\text{Cr}^{\text{VI}+}$	35
4.2.1	Porovnání kalibračních závislostí koncovkou fotometrickou a voltametrickou pro standard glukosu o TSK = 250 mg.l^{-1}	35
4.2.2	Porovnání kalibračních závislostí koncovkou fotometrickou a voltametrickou pro standard šťávelan sodný o TSK = 250 mg.l^{-1}	39
4.3	Porovnání standardů koncovkou fotometrickou a voltametrickou	42
4.4	Porovnání kalibračních závislostí koncovkou fotometrickou a voltametrickou se ZE 2 pro stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ a $\text{Cr}^{\text{VI}+}$	44
4.5	Porovnání kalibračních závislostí koncovkou fotometrickou a voltametrickou pro stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ a $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ u komerčního setu	47
4.6	Stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ po eliminaci $\text{Cr}^{\text{III}+}$ před ohřevem a po ohřevu	50
4.7	Kalibrační závislost pro stanovení Cr^{VI}	51
	ZÁVĚR	53
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	54
	SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK.....	58
	SEZNAM OBRÁZKŮ	59
	SEZNAM TABULEK.....	60

ÚVOD

Rychlý rozvoj průmyslu v uplynulých desetiletích měl negativní dopad na čistotu životního prostředí, zejména pak na kvalitu vody. Rostoucí průmyslová výroba a neustále se zvětšující počet obyvatel má za následek rozšíření spektra látek ve vodě. Jedním z nejdůležitějších ukazatelů čistoty vody je obsah organických látek v ní obsažených.

Díky rozmanitosti obsažených látek není vždy účelné a možné stanovovat všechny organické látky ve vodách, jednak z důvodu jejich velkého množství a také díky výskytu ve velmi nízkých koncentracích. Separace a identifikace jednotlivých látek by byla složitá a celý proces by byl finančně i časově náročný. Proto se používají metody, které kvantifikují celou skupinu látek jako množství odpovídajícího kyslíku, který je potřebný na jejich chemickou oxidaci za podmínek stanovení.

Chemická spotřeba kyslíku je základním parametrem pro hodnocení organického zatížení vod. Cílem předložené práce nebylo porovnávat různé metody stanovení CHSK, ale pokusit se použít voltametrickou koncovku stanovení, pro normovanou metodu.

1 TEORETICKÁ ČÁST

1.1 Chemická spotřeba kyslíku

Chemická spotřeba kyslíku (CHSK) je definována jako množství kyslíku, které je potřebné na oxidaci organických látek ve vodě silným oxidačním činidlem, a to za přesně definovaných podmínek. Udává se jako hmotnost kyslíku, která je ekvivalentní spotřebě daného oxidačního činidla, na objemovou jednotku vody, obvykle v mg.l^{-1} nebo kg.m^{-3} [1].

Stanovení chemické spotřeby kyslíku je jedním z důležitých faktorů pro charakterizaci kvality vod a pro sledování biologických pochodů probíhajících ve vodách v recipientu nebo na čistírnách odpadních vod. Z toho plyne, že CHSK patří k závazným ukazatelům, které je nutné sledovat u veškerých odpadních vod.

V dnešní době je celosvětově používaná metoda s dichromanem draselným, označovaná jako CHSK_{Cr} , často jen jako CHSK. V některých krajinách, včetně České republiky, je používána i metoda s manganistanem draselným. Metoda je běžně označována CHSK_{Mn} nebo jako metoda Kubelova.

Organické látky mohou být chemicky oxidované do různého stupně. Hodnota CHSK se porovnává s teoretickou spotřebou kyslíku (TSK), která se udává v gramech kyslíku potřebného pro úplnou oxidaci 1 gramu látky podle stechiometrie, resp. v mg.l^{-1} v případě vodných roztoků. Stupeň chemické oxidace chemického individua se vyjadřuje v procentech TSK.

Jakmile se ve sloučenině vyskytuje dusík, fosfor, síra nebo halogeny, počítá se TSK pro oxidaci síry na H_2SO_4 , fosforu na H_3PO_4 a u halogenů se předpokládá oxidace vázaného atomu jodu na HIO_3 a u vázaného atomu chlóru na elementární chlór. Při chemické oxidaci dusíkatých látek závisí produkty rozkladu na způsobu vazby dusíku v molekule sloučeniny. U aminolátek se dusík uvolňuje převážně jako amoniak, u nitro- a nitroso- látek se počítá s uvolněním dusíku jako HNO_3 .

Při oxidaci dusíkatých heterocyklických sloučenin se dusík odštěpuje ve více formách. Heterocyklické sloučeniny obsahující v molekule jeden atom dusíku ho odštěpují jako NH_3 , sloučeniny obsahující v molekule dva sousední atomy dusíku odštěpují jen část dusíku ve formě NH_3 a zbytek jako elementární dusík [1].

CHSK vystihuje znečištění organickými a částečně i anorganickými látkami bez ohledu na to, zda se jedná o látky biologicky rozložitelné či nerozložitelné. Pro stanovení biologicky rozložitelných látek se používá metoda pětidenní biochemické spotřeby kyslíku (BSK_5), ta je nejobvyklejší, může být i sedmi (BSK_7), popř. dvacetidenní (BSK_{20}), kdy se projeví i vliv nitrifikace, která se u stanovení BSK_5 , popřípadě BSK_7 obvykle potlačuje přidávkou 2-chlór-6-(trichlormethyl)pyridinu [2] nebo allylthiomocoviny [1].

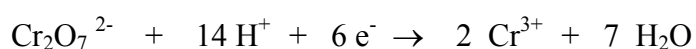
BSK_5 je definována jako množství kyslíku spotřebovaného mikroorganismy při biochemické oxidaci organických látek za aerobních podmínek za dobu 5 dní. Při správně provedených analýzách by měl platit vztah $TSK \geq CHSK_{Cr} \geq BSK_5$.

Z poměru mezi BSK_5 ku CHSK lze odhadnout poměrné zastoupení biologicky rozložitelných látek ve vodě. Ve vodě je přítomno více organických látek lehce rozložitelných, jestliže je hodnota poměru vyšší. Pomocí tohoto poměru si lze udělat předběžnou představu o biologické čistitelnosti odpadních vod. Naopak v případě nízké hodnoty se používá kombinace chemického a biologického čištění. Při hodnocení tohoto poměru je nutné brát ohled na všechny faktory, které mohou ovlivnit hodnotu BSK_5 (toxicita, adaptace inokula apod.)

U odpadních vod obsahujících snadno biologicky rozložitelné látky se poměr $BSK_5 : CHSK$ pohybuje v rozmezí od 0,50 do 0,75. U splaškových vod se hodnoty poměru pohybují v rozmezích od 0,50 do 0,55. [3,4]

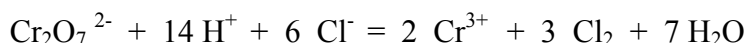
1.2 Dichromanová metoda stanovení CHSK

Nejrozšířenější a nejpropracovanější metodou pro stanovení CHSK je metoda s dichromanem draselným, kterou poprvé navrhl v roce 1926 Adeney a Dawson [5]. Dichroman v kyselém prostředí oxiduje organické, ale i anorganické látky, a sám se redukuje na chromitou sůl. Při oxidaci těchto látek probíhá reakce:



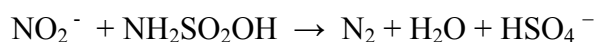
Metoda se stala univerzálnější po další úpravě navržené v roce 1936 Muersem [6], který navrhl katalyzovat reakci pomocí síranu stříbrného. Vlivem katalyzátoru dochází ke kvantitativnější oxidaci alkoholů a nízkomolekulárních látek.

Nejčastější potíže z anorganických látek způsobují chloridy, které se vyskytují v pitných vodách. Je známo, že během oxidace dichromanem dochází k oxidaci chloridů na elementární chlór [7] podle reakce:



Této nežádoucí reakce je možné zabránit přidavkem rtuťnatých, případně stříbrných nebo chromitých solí. Chloridy se převedou pomocí rtuťnaté soli na rozpustný, ale nedisociovaný HgCl_2 . Jakmile je použito stříbrných iontů vzniká nerozpustný chlorid stříbrný, který se částečně oxiduje, čímž dochází ke zvýšení hodnoty CHSK. Chromité ionty se převážně nepřidávají. Naopak vznikají redukcí dichromanu v průběhu zahřívání reakční směsi a to tím více, čím má vzorek vyšší hodnotu CHSK. Poprvé se lze setkat s přidavkem chromité soli u Thompsona [8], který jí nahradil síran rtuťnatý. Použit chromité soli vedle rtuťnatých i stříbrných iontů se pokusil Kopáček [9,10] a nejnověji lze použít chromité soli i podle normy TNV 75 720 z března 2002.

Vedle chloridů (halogenů) ruší stanovení další anorganické ionty Fe^{2+} , S^{2-} a NO_2^- . Koncentrace těchto iontů se přepočítává na oxidovatelnost ($\text{mg.l}^{-1} \text{O}_2$) a od hodnoty CHSK se odečítá [2]. Samotné dusitany lze odstranit reakcí s kyselinou amidosulfonovou [2] podle rovnice:



Možnosti provedení dichromanové metody jsou dvě. V otevřeném systému pod zpětným chladičem takzvaná uzanční refluxní metoda [2] nebo v uzavřeném systému ve zkumavkách se závitkem nebo zábrusem takzvaná semimikrometoda [1,2,9,10,11] při teplotě 150 °C dvouhodinová, popřípadě při teplotě 170 °C půlhodinová.

1.2.1 Uzanční refluxní metoda

Metoda je založena na oxidaci organických látek obsažených ve vzorku dichromanem draselným v silně kyselém prostředí H_2SO_4 při dvouhodinovém varu. Oxidace organických látek je katalyzována stříbrnými ionty a probíhá v nadbytku dichromanu. Za těchto podmínek se většina organických látek oxiduje z 90 až 100 %. Výjimkou jsou některé dusíkaté sloučeniny (methylaminy, ethylaminy) a sloučeniny obsahující vazbu $-\text{S}-\text{CH}_3$. Dále se neoxidují organické látky obsahující uhlík v oxidačním stupni IV např. močovina. Z anorganických látek se tímto postupem oxidují chloridy, jodidy, bromidy, dusitany, sulfidy a sulfan, Fe^{II} , Mn^{II} a další kovy.

Pro maskování chloridů, které jsou za podmínek stanovení oxidovány na Cl_2 a způsobují při stanovení CHSK pozitivní chybu, se přidává přebytek síranu rtuťnatého.

Některé dusíkaté organické látky jako methylamin, ethylenamin, pyridin a jeho deriváty se však oxidují tak pomalu, že po dvou hodinách zahřívání, předepsaných standardním postupem, se oxidují jen částečně. Například pyridin jen z 4,4 % a methylamin z 3,7 % [3].

Množství spotřebovaného dichromanu draselného na oxidaci látek se zjistí po ukončení oxidace titrací odměrným roztokem síranu diamonno-železnatého na indikátor ferroin [1].

1.2.2 Semimikrometody v uzavřené zkumavce

Hlavní nevýhodou standardní metody je relativně vysoká spotřeba činidel, a tím i vysoká cena jedné analýzy. Nesmíme zapomenout ani na ekologický odpad. Z důvodu vysokých cen stříbrných solí a kyseliny sírové byly nuceny provozní laboratoře omezit četnost stanovení CHSK. Právě proto byly vypracovány takzvané mikro či semimikro metody v uzavřené zkumavce. Jsou to metody s podstatně nižší spotřebou chemikálií. Zmiňuje se o nich například literatura [1], kde oxidační činidlo i reakční podmínky pro oxidaci jsou stejné jako u refluxní metody stanovení CHSK. U mikrometody se pipetuje podle normy TNV 75 720 jen 2,5 ml vzorku oproti 20 ml u klasické refluxní metody, 1,5 ml oxidačního činidla a 3,5 ml katalyzátorového roztoku. Volba metody závisí na předpokládaném rozsahu CHSK. Měření bylo prováděno při teplotě 148 °C po dobu oxidace 2h. Tato metoda je vhodná ke stanovení CHSK v povrchových a odpadních

vodách, to je hodnot vyšších než 5 mg/l nebo 10 mg/l. Přesahuje-li hodnota CHSK 800 mg/l, vzorek se ředí. Nebo zahříváme při 170 °C po dobu oxidace 30 min. Touto metodou stanovujeme CHSK v čistých povrchových a podzemních vodách a také v pitné vodě, to je v rozsahu hodnot 2 mg/l až 30 mg/l, neboť je pro toto rozmezí nejvhodnější.

Spotřebované množství dichromanu se stanovuje po ukončení oxidace titrací odměrným roztokem síranu diamonno-železnatého na indikátor ferroin, stejně jako u klasické metody [2,12] nebo se stanoví metodou absorpční spektroskopie. Tato metoda spočívá v měření intenzity zelené barvy způsobené vznikem Cr^{3+} iontů při vlnové délce 600 nm. Měření vzniklých Cr^{3+} iontů má přednost oproti měření úbytku Cr^{VI} v tom, že tolik nezáleží na přesnosti dávkovaného dichromanu. Metoda je však méně citlivá než v případě měření Cr^{VI} v oblasti 450 nm. Mimoto je znemožněno použít přídavku Cr^{3+} iontů na potlačení vlivu chloridů. Obvykle se u komerčních setů používá pro vysoké hodnoty CHSK měření vzniklých Cr^{3+} iontů a pro nízké hodnoty CHSK úbytek Cr^{VI} . Příkladem je firma Dr. Lange, která udává pro rozsah 2 – 30 a 15 – 150 mg.l^{-1} měření Cr^{VI} a pro rozsah 150 – 1000 a 1000 – 10 000 mg.l^{-1} měření Cr^{3+} .

Mikrometoda je použitelná pro stanovení CHSK u všech typů vod, jejichž CHSK je větší než 10 mg.l^{-1} . Tato metoda v uzavřené zkumavce poskytuje spolehlivé výsledky při minimalizaci množství vzniklého dichromanového odpadu, jednodušším postupu práce a aparatuře. Jedna z hlavních nevýhod klasického stanovení CHSK, dvouhodinová doba varu při 150 °C, kde není obsažena chromitá sůl, byla zkrácena zvýšením koncentrace H_2SO_4 a zvýšením teploty na 170 °C na 0,5 hodiny.

1.2.3 Mikrovlnná metoda (MW)

Časovou náročnost stanovení se někteří autoři [19] snažili řešit různými způsoby. V roce 1989 publikoval Jardim [20] stanovení CHSK mikrovlnnou technikou. Jako standardní látku použil hydrogenftalan draselný a glukosu. Reakční směs podrobil 5 minutové expozici při výkonu mikrovlnného zdroje 350 W. Výsledky porovnával s klasickou refluxní metodou. Např. standard hydrogenftalanu draselného o $\text{TSK} = 500 \text{ mg.l}^{-1}$ poskytoval $495 \pm 3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ O}_2$ proti klasické metodě $499 \pm 3 \text{ mg.l}^{-1} \text{ O}_2$. Nezreagovaný dichroman stanovoval volumetricky síranem diamonno-železnatým na ferroin. U reálných vzorků dosahoval nižších i vyšších hodnot oproti refluxní metodě.

Del Valle [21] použil mikrovlnné digesce (400 W, 4 minuty) při stanovení CHSK hydrogenftalanu draselného, šťavelanu sodného, kyseliny jantarové a ethylenglykolu s prakticky 100 % účinností. V případě octanu sodného byla účinnost oxidace pouze 60 %, přesto, že použil při stanovení Ag^+ iontů ve funkci katalyzátoru. U říčních a odpadních vod získal výsledky srovnatelné s klasickou metodou.

Mikrovlnnou metodu použili při stanovení i Slatter a Alborough [22]. Jako standardní látku zvolili rovněž KHF. Při srovnání výsledků s refluxní metodou u vzorků průmyslových a odpadních vod nenašli žádné výrazné rozdíly.

Rovněž Houser [23,24] použil mikrovlnné techniky stanovení CHSK při 550 W s 2 minutovou expozicí. U hydrogenftalanu draselného, kyseliny šťavelové i glukosy dosáhl dobré účinnosti oxidace a velmi nízké interference chloridů, které byly vázány do komplexu s Hg^{2+} ionty. V případě kyseliny glutamové však pouze 46 % účinnosti. Při stanovení použil skleněných vložek do originálních tetrafluorových nádobek, což mělo pozitivní vliv na přesnost stanovení. Přestože dosáhl dobré shody s refluxní metodou i semimikrometodou, u reálných vod z biologické čistírny městských a především koželužských vod získal systematicky nižší výsledky stanovení.

Zdá se, že v případě MW stanovení CHSK nedávají Cr^{3+} ionty s chloridy v silně kyselém oxidačním prostředí odolný komplex, ale pouze snižují reakční rychlost oxidace chloridů [25], stejně jako u oxidace některých sledovaných látek. Pouze se jeví vhodnější použití nižší hodnoty energie mikrovlnného zdroje s delší expozicí [26].

Mikrovlnný ohřev byl již zkoušen při manganistanové metodě [27] nebo u dichromanové metody fokusovaným polem [28]. Při 8 minutové expozici, 50 W a 150 °C bylo dosaženo dobrých výsledků ve srovnání s klasickou refluxní metodou, ale účinnost oxidace kyseliny glutamové, octové a benzenu byly pouze 24 % až 60 %. Proto je dosaženo i nízké interference chloridů do koncentrace 10 000 mg.l^{-1} resp. 20 000 mg.l^{-1} , jsou-li chloridy maskovány rtuťnatou solí.

Z literárních podkladů vyplývá, že při stanovení CHSK je používáno velmi rozdílných výkonů mikrovlnného zdroje (180 – 1000 W) a rozdílných dob expozice. Pokud je dosahováno nízké interference chloridů, dochází obvykle k nízkým účinnostem oxidace pomalu se oxidujících látek.

1.2.4 Stanovení průtokovou injekční analýzou (FIA)

Průtokovou injekční analýzou pro stanovení CHSK se zabývali Balconi a kol.[47]. Pro dosažení maximální rychlosti oxidace použili mikrovlnnou pec. Princip metody je založen na průtočném systému sestávajícím se ze dvou linek (voda jako nosič, dichroman draselný a směs kyseliny sírové jako činidlo), tří cívek, z kterých jedna vystupuje jako reakční činidlo, druhá jako membránová odplyňovací jednotka a třetí jako spektrofotometrický detektor. Nejlepších výsledků dosažených touto metodou bylo při výkonu mikrovlnné pece 180 W, při měření rozsahu CHSK 0 - 100 mg.l⁻¹ a detekčním limitu 1,5 mg.l⁻¹ CHSK.

1.3 Koncovky stanovení CHSK

1.3.1 Titrační koncovka

Koncovky stanovení na zjištění nespotřebovaného množství dichromanu draselného po oxidaci organických látek jsou volumetrické, kdy se po skončení oxidace titruje odměrným roztokem síranu diamonno-železnatého na indikátor ferroin, což je typické pro klasickou refluxní metodu [2,12].

1.3.2 Fotometrická koncovka

Je charakteristická pro metody zkumavkové, kdy je sledován úbytek šestimocného chromu pro nízké hodnoty CHSK nebo přírůstek trojmocného chromu pro vysoké hodnoty CHSK. V současné době je v České republice platná odvětvová technická norma na stanovení CHSK [29]. Semimikrometoda je zde nazývána fotometrickou metodou (měří se úbytek dichromanu při vlnové délce 420, 455 nebo dokonce 350 nm, je-li CHSK < 50 mg.l⁻¹ nebo přírůstek chromitých iontů při 600 nm, je-li koncentrace vyšší).

1.3.3 Atomová absorpční spektrometrie (AAS)

AAS je jednou z nejznámějších a nepoužívanějších metod pro stanovení obsahů prvků v různých typech matric. Touto metodou lze stanovovat asi 70 prvků, mezi něž patří i chrom. Nevýhodou je, že takto lze stanovit pouze obsah celkového chromu. Cr^{III} nebo Cr^{VI} je možno stanovit pouze po předchozí separaci.

Na stanovení chromu ve vodách lze použít plamenovou atomovou absorpční spektrometrii (FAAS) nebo atomovou absorpční spektrometrii s elektrotermickou atomizací, která má nižší detekční limit.

Na zakoncentrování a separaci chromu je možno využít sorpci chromu na aktivované alumině (Al_2O_3). Tento způsob sorpce a separace chromu využili A. Manová a E. Beinrohr [13] v průtočném systému on-line s AAS přístrojem.

Stanovení Cr metodou FAAS lze provádět také např. v potravinách po mineralizaci s kyselinou dusičnou a následné oxidaci Cr^{III} na Cr^{VI} a extrakci s metylisobutyl ketonem po přidavku HCl [14]. Tato metoda je dost citlivá vzhledem k obsahu chromu přítomného v potravinách, bylo dosaženo detekčního limitu $14,6 \text{ ng} \cdot \text{g}^{-1}$.

Metodou AAS byla také sledována akumulace Cr^{VI} v tkáních, svalech, antenálních žlázách a žábrech raků ve Španělsku [15]. Výsledky stanovení udávají znečištění jezerních vod chromem.

1.4 Stanovení chromu voltametricky

Voltametrie je elektrolytická metoda, která využívá elektrochemické reakce. Na stanovení relativně velkých obsahů chromu je používána voltametrie klasická (DC), která sleduje proud v závislosti na vloženém napětí mezi pracovní a referentní elektrodou, jež jsou umístěny v základním elektrolytu s depolarizátorem (vzorkem), a u které dochází k lineární změně potenciálu v čase (detekční limit cca $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$) nebo pulsní, díky vyšší citlivosti stanovení chromu, tedy pro snížení meze detekce. Mezi nejčastěji používané metody se s touto souvislostí používá diferenční pulsní voltametrie, u které měříme proud během doby kapky dvakrát, poprvé několik ms před začátkem pulzu a podruhé několik ms před ukončením pulzu (detekční limit $10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$). Rozdíl těchto dvou proudových hodnot

se zaznamenává v závislosti na hodnotě vkládaného napětí. U této metody také dochází k nelineární změně potenciálu v čase, stejně jako u metody Square wave. DPV tak spolu s metodou square-wave patří díky nízkým detekčním limitům (až $10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$) k nejcitlivějším elektrochemickým metodám.

Metoda diferenční pulsní voltametrie patří mezi nestandardní koncovky stanovení chromu. Při stanovení analytu diferenční pulsní metodou dochází k polarizaci. Na toto lineárně vzrůstající napětí jsou superponovány cca 50 mV napěťové pulsy, trvající kolem 100 ms. Proud se měří po dobu asi 20 ms před vložením napěťového pulsu a po dobu 20 ms ke konci trvání tohoto pulsu. Přístroj pak zaznamenává rozdíl obou proudů v závislosti na napětí [30]. S rostoucí velikostí pulsu se zvyšuje citlivost, ale ztrácí selektivita.

Dnes je kladen velký důraz na stanovování stále menšího množství látek, takže klasická polarografie, respektive voltametrie se v praxi již příliš často nepoužívá. Více je využívána diferenční pulsní voltametrie a SW voltametrie (*Square Wave*) avšak ani citlivost těchto metod (detekční limit $10^{-8} \text{ mol.l}^{-1}$) není v mnoha případech dostačující a stanovované látky je třeba před vlastní analýzou zakoncentrovat.

Principem elektrochemických rozpouštěcích metod je elektrolytické nahromadění látky na polarizované elektrodě ze zředěného roztoku při konstantním potenciálu, který se volí tak, aby požadovaná elektrodová reakce probíhala dostatečnou rychlostí. Roztokem se během elektrolýzy míchá, aby se zajistil konstantní přísun depolarizátoru z roztoku. U stacionárních elektrod se míchání zastaví po daném čase a roztok se nechá ustálit. V průběhu této doby tok látky k elektrodě klesá, a tudíž i hodnota elektrolytického proudu klesá rychle k hodnotě stacionárního difúzního proudu. Po této „době klidu“ se elektrolyticky rozpustí vyloučená látka.

Rozpouštěcí voltametrie probíhá ve dvou hlavních krocích:

1. dochází k akumulaci analytu ve formě vhodného depozitu na povrchu nebo v objemu pracovní elektrody
2. dochází k elektrolytickému rozpouštění depozitu tak, abychom získali dobře měřitelný signál, jehož hodnota je úměrná nashromážděnému množství a tím i koncentraci analytu v roztoku vzorku

Proces rozpouštění nashromážděného depozitu se může uskutečnit postupným zvětšováním vnitřního potenciálu pracovní elektrody v kladném směru – anodická rozpouštěcí voltametrie (*Anodic Stripping Voltammetry*) nebo v záporném směru – katodická rozpouštěcí voltametrie (*Cathodic Stripping Voltammetry*).

1.4.1 Typy používaných elektrod

Pro voltametrické stanovení chromu byly použity a odzkoušeny různé typy polarizovatelných elektrod, které je možné rozdělit do dvou základních skupin, a to na rtuťové elektrody a tuhé elektrody.

Výběr elektrody závisí také na rozmezí potenciálu, při kterém je stanovení prováděno. Pro měření v pozitivních oblastech hodnot potenciálu se používají tuhé elektrody a v negativních oblastech hodnot potenciálu rtuťové kapkové elektrody.

Rtuťové elektrody

Z rtuťových elektrod je nejpoužívanější visící rtuťová kapková elektroda HMDE (*Handing Mercury Drop Electrode*) nebo ležící rtuťová kapková elektroda SMDE (*Sitting Mercury Drop Electrode*). Méně jsou již používány rtuťové filmové elektrody.

Tuhé elektrody

Z tuhých elektrod jsou často používány grafitové elektrody, elektrody ze skelného uhlíku, uhlíkové pastové elektrody, diskové a rotační elektrody, diskové elektrody s prstencem. Dále jsou rozšířené elektrody z drahých kovů např. z platiny a zlata. V poslední době se začínají objevovat pevné amalgamové elektrody.

V případě stanovení chromu AdCSDPV je použito HMDE, která má velice výhodné elektrochemické vlastnosti a hlavně široký katodický potenciálový rozsah (vodíkové přepětí až při napětí nižším jak $-2,4$ V).

1.4.2 Katodická rozpouštěcí voltametrie (*CSV – Cathodic Stripping Voltametry*)

Pokud při voltametrickém stanovení dochází po nahromadění látky na povrchu elektrody ke katodické redukci analytu, jedná se o katodickou rozpouštěcí voltametrii. Měření je prováděno v oblasti negativních potenciálů a proto jsou pro tato stanovení nejčastěji využívány rtuťové elektrody, disponující dostatečně velkým přepětím k vylučování vodíku (až $-2,6$ V). Takto se stanovují často kovové ionty, jež se vyloučí jako elementární kov, který se při vlastním měření rozpouští.

1.4.3 Anodická rozpouštěcí voltametrie (*ASV – Anodic Stripping Voltametry*)

Při použití této voltametrické metody také nazývané anodická stripping voltametrie, dochází k redukčnímu nahromadění elektroaktivní látky na povrchu elektrody a k následné faradayské anodické oxidaci nahromaděné elektroaktivní látky na povrchu elektrody. Pro stanovení látek touto metodou jsou používány převážně tuhé elektrody, protože stanovení ke prováděno v oblasti pozitivního potenciálu. Použití rtuťové kapkové elektrody je omezeno hodnotou potenciálu, kdy v kladných oblastech cca $+0,4$ V dochází k rozpuštění rtuti.

1.4.4 Adsorpční katodická stripping diferenční pulsní voltametrie (*AdCSDPV*)

Nahromadění elektroaktivní látky na povrchu elektrody nemusí být vždy doprovázeno redukcí či oxidací, jako například při stanovení kadmia na rtuťové elektrodě, či chloridů na stříbrné elektrodě. Na povrchu elektrody může docházet při daném potenciálu pouze k adsorpci, například komplexu iontů s vhodným chelátem, jež se katodicky redukuje až při vlastním stanovení. Potom mluvíme o adsorpční stripping voltametrii, nebo-li o adsorptivní rozpouštěcí polarografii, neboť se tyto analýzy většinou provádí na rtuťové kapkové elektrodě, která je nejvhodnějším typem elektrody.

V případě, že při elektrolytickém rozpouštění elektroaktivní látky dochází za daného potenciálu k desorpci pak hovoříme o adsorpční stripping tenzametrii (tenzаметrie). Výška takto získaných tenzametrických píků je úměrná množství adsorbované látky a tudíž

původní koncentraci elektroaktivní látky ve vzorku. Adsorpční stripping tenzometrií nebo zkráceně tenzometrií lze stanovovat oleje a ropné látky.

Běžně se také provádí substechiometrické zakoncentrování na pracovní elektrodě elektrolytickým vylučováním (rozpouštěcí polarografie). Je však možno komplexotvorný ion převést s vhodným ligandem na komplex, který se při vhodném potenciálu pracovní elektrody na této sorbuje. Potom je možno stejným způsobem jako v předešlém případě provést měření, kdy dochází ke katodické redukci centrálního atomu. Metoda se nazývá adsorpční a stává se tak vysoce citlivou a více selektivní.

Chrom je možno stanovit adsorpční katodickou stripping diferenční pulsní voltametrií po nahromadění na povrchu rtuťové kapkové elektrody ve formě chelátu. Díky nahromadění na povrchu rtuťové kapkové elektrody má podstatně nižší detekční limit. Byly publikovány práce s různými chromitými cheláty, jako 2,2-bypiridinový [35,36,37], kupferonový [38], cyklohexdiamintetraacetátový [39], pyrolidindithiokarbamátový [40]. Nejvíce používaný však je diethylenetriaminpentaoctový (DTPA), kdy trojmocný chrom poskytuje s kyselinou diethylenetriamin-N, N, N', N'', N'''- pentaoctovou v pufovaném prostředí (pH = 6,1- 6,2) komplex, který se sorbuje na pracovní elektrodě. Elektrochemické rozpouštění je prováděno katodickou polarizací s využitím katalytického efektu iontů NO_3^- . Stanovení, které je velice citlivé, však v některých případech selhává.

Odvětvová technická norma vodního hospodářství platná v České republice od roku 2002 [29] uvádí postup pro voltametrické stanovení 8 kovů (Cu, Pb, Cd, Se, Ti, Co, Ni, Hg) a také pro stanovení chromu AdCSDPV, kde se praví, že je možno stanovit nízké koncentrace celkového chromu ($\text{Cr}^{\text{III}} + \text{Cr}^{\text{VI}}$) až do koncentrace 20 ng.l^{-1} . Stanovení je velice citlivé vlivem nahromadění $\text{Cr}^{\text{III}} - \text{DTPA}$ komplexu na rtuťové kapce elektrody a vlivem katalytického efektu dusičnanových iontů je dosahováno velmi nízkého detekčního limitu.

Stanovení publikoval již roku 1985 Golimowski a kol. [41] a je často používáno pro velmi nízký detekční limit. Otázkou je spolehlivost stanovení při měnícím se poměru trojmocného a šestimocného chromu. Často je upozorňováno na ztráty chromu při mineralizaci vzorku, která je nezbytná pro eliminaci organické matrice, jež by mohla plnit funkci komplexotvorného ligandu nebo funkci sorbentu na povrchu rtuťové elektrody. Tyto ztráty bývají někdy vysvětlovány jako tékání chromu ve formě chromylchloridu.

Proto je doporučováno provádět mineralizaci pomocí UV záření s peroxidem vodíku nebo klasicky s kyselinou dusičnou a H_2O_2 pod zpětným chladičem.

Houser upozornil na nestejnou citlivost a na odlišné chování trojmocného a šestimocného chromu při tomto stanovení a naznačil možnost eliminace tohoto problému [42]. Korolczuk a Grabarczyk [43] ve své práci uvádí, že trojmocný chrom ruší stanovení chromu šestimocného a Sander a kol. [44] dokládá, že Cr^{III} - DTPA komplex, vzniknuvší z trojmocného chromu, má asi 30 krát nižší afinitu k povrchu rtuťové kapky, než-li komplex, který vzniká elektrochemickou redukcí šestimocného chromu při akumulacním kroku a plně tak podporuje tvrzení Housera [45]. Grabarczyk ve své poslední práci [46] eliminuje interferenci Cr^{III} při stanovení Cr^{VI} zahřátím měřeného roztoku na 40 °C.

2 CÍLE DIPLOMOVÉ PRÁCE

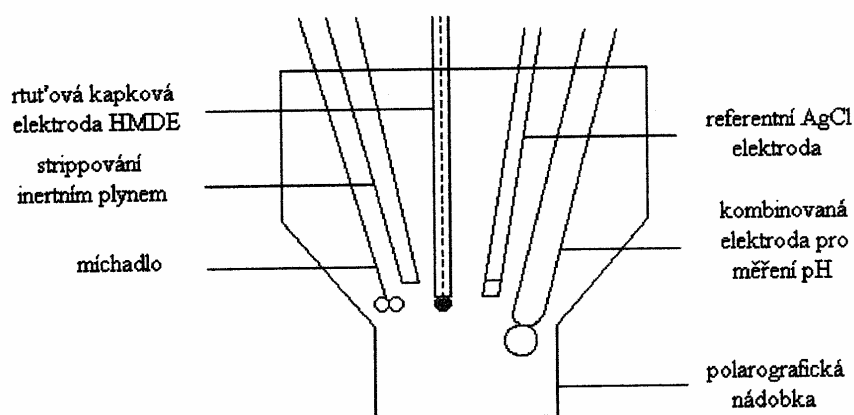
Cílem této diplomové práce bylo:

- odzkoušení adsorpční katodické stripping diferenční pulsní voltametrie jako koncovky stanovení CHSK při standardní semimikrometodě stanovení dle platné normy s fotometrickou koncovkou
- optimalizovat podmínky stanovení s ohledem na charakter vzorků a provést stanovení v reálných vzorcích

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Přístroje a zařízení

- Termostat LT 1W Dr.Bruno Lange, GmbH, Berlin, SRN
- Spectrophotometer, DR 2010 HACH Company, USA
- Eco-Tribo Polarograf, Polaro-Sensor s.r.o., Praha
- HMDE elektroda
- Nasycená argentschloridová RAE 113 elektroda, Monokrystaly, Turnov
- Analytické váhy R 180 D, Sartorius AG, Göttingen, SRN
- Analytické váhy Scaltec, SBC 32, Instruments Germany
- Pipeta - Super Large HT 2000, 3000, Polsko
- Elektronická pipeta 1000 μ l, Biohit OY, Helsinky, Finsko



Obr. 1. Schéma měřicího centra přístroje Eco-Tribo Polarograf

3.2 Chemikálie a činidla

- Hydrogenftalan draselný p.a. $\text{C}_8\text{H}_5\text{O}_4\text{K}$
Mr = 204,220 g/mol
Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
- Dichroman draselný p.a. $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
Mr = 294,18 g/mol
Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
- Kyselina sírová, ch. č. (min 96 %) H_2SO_4
Mr = 98,07g/mol
Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
- Síran rtuťnatý, p.a. HgSO_4
Mr = 296,65 g/mol
Ing. Petr Lukeš, Osvoboditelů 1815, Uherský Brod
- Síran stříbrný, p.a Ag_2SO_4
Mr = 311,8 g/mol
Safina Vestec n.p., Vestec
- Kyselina dusičná (65%) HNO_3
Mr = 63,04g/mol
Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
- Dihydrát kyseliny šťavelové, p.a. $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Mr = 126,07 g/mol
Chrudim
- Octan draselný, p.a. $\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2\text{K}$
Mr = 98,146 g/mol
Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR

- Šťavelan sodný, p.a. $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$
Mr = 134,014 g/mol
Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
- D-glukosa bezvodá p.a. $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$
Mr = 180,16 g/mol
Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
- Kyselina L-glutamová p.a. $\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4$
Mr = 147,13 g/mol
Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
- Hydroxid sodný p.a. NaOH
Mr = 39,99 g/mol
Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
- Kyselina 2- morfolino-ethansulfonová p.a. (MES) $\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}_1\text{O}_5$
Mr = 213,25 g/mol
Fluka Chemie AG, Buchs, Švýcarsko
- redestilovaná voda H_2O
UIOZP UTB, Zlín ČR
- Argon 4.8 (čistota 99,998 %) Ar
Mr = 39,948 g/mol
Linde technoplyn a.s., ČR.
- Dusičnan sodný p.a. NaNO_3
Mr = 85 g/mol
Lachema a.s., o.z. Neratovice ČR
- Pufr fталátový pH 4 Pufr - pH 4
Ústav sér a očkovacích látek, Praha ČR

- Pufr fosfátový pH 7 Pufr - pH 7
Ústav sér a očkovacích látek, Praha ČR

3.3 Roztoky a jejich příprava

Redestilovaná voda

Připravena z vody destilované čištěním metodou reverzní osmózy a rektifikací H_2SO_4 a KMnO_4 na UIOZP UTB ve Zlíně.

Zásobní roztok hydrogenftalanu draselného ($\text{CHSK}_{\text{Cr}} = 1000\text{mg/l}$)

V odměrné baňce na 250 ml se rozpustilo 0,21275 g hydrogenftalanu draselného (předem jemně rozetřeného a vysušeného do konstantní hmotnosti při teplotě 105°C až 120°C) ve vodě a doplnilo touto vodou po rysku.

Oxidační roztok pro rozsah CHSK od 50 - 800 mg/l

V 37,5 ml vody se rozpustilo 0,5108 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, sušeného 2 hodiny při teplotě 105°C 8,35 ml H_2SO_4 a 1,67 g HgSO_4 . Po ochlazení se objem doplnil do 50 ml vodou a opatrně se promíchal.

Katalytický roztok

Ve 100 ml H_2SO_4 se rozpustil 1g Ag_2SO_4 .

Standardní roztok kyseliny L – glutamové

Navážilo se 0,06390 g vysušené kyseliny L – glutamové a po rozpuštění v redestilované vodě se objem doplnil na 250 ml, což odpovídalo koncentraci 250 mg.l^{-1} .

Standardní roztok octanu draselného

Navážilo se 0,09702 g vysušeného octanu draselného při 105°C a po rozpuštění v redestilované vodě se doplnil na objem 250 ml, což odpovídalo koncentraci 250 mg.l^{-1} .

Standardní roztok kyseliny šťavelové

Navážilo se 0,49219 g kyseliny šťavelové a po rozpuštění v redestilované vodě se objem doplnil na 250ml, což odpovídalo koncentraci 250 mg.l^{-1} .

Standardní roztok glukosy

Navážilo se 0,05859 g vysušené glukosy při 105°C a po rozpuštění v redestilované vodě se objem doplnil na 250ml, což odpovídalo koncentraci 250 mg.l^{-1} .

Standardní roztok šťavelanu sodného

Navážilo se 0,52343 g vysušeného šťavelanu sodného při 105°C po dobu 2 hodin a po rozpuštění v redestilované vodě se objem doplnil na 250 ml, což odpovídalo koncentraci 250 mg.l^{-1} .

Standardní roztok hydrogenftalanu draselného

Použitý hydrogenftalan draselný se nejprve jemně rozetřel a při teplotě 120°C vysušil do konstantní hmotnosti. Potom se navážilo 0,053185 g hydrogenftalanu draselného a po rozpuštění v redestilované vodě se objem doplnil na 250 ml, což odpovídalo koncentraci 250 mg.l^{-1} .

Standardy KHF

Připravily se ředěním ze zásobního roztoku, kde $\text{TSK} = \text{CHSK} = 1000 \text{ mg.l}^{-1}$.

Standard 100 mg.l⁻¹

Napipetovalo se 5 ml zásobního roztoku ($\text{TSK} = \text{CHSK} = 1000 \text{ mg.l}^{-1}$) do 50 ml odměrné baňky a doplnilo se redestilovanou vodou po rysku.

Standard 200 mg.l⁻¹

Napipetovalo se 10 ml zásobního roztoku ($\text{TSK} = \text{CHSK} = 1000 \text{ mg.l}^{-1}$) do 50 ml odměrné baňky a doplnilo se redestilovanou vodou po rysku.

Standard 300 mg.l⁻¹

Napipetovalo se 15 ml zásobního roztoku ($\text{TSK} = \text{CHSK} = 1000 \text{ mg.l}^{-1}$) do 50 ml odměrné baňky a doplnilo se redestilovanou vodou po rysku.

Standard 500 mg.l⁻¹

Napipetovalo se 25 ml zásobního roztoku (o TSK = CHSK = 1000 mg.l⁻¹) do 50 ml odměrné baňky a doplnilo se redestilovanou vodou po rysku.

Standard 600 mg.l⁻¹

Napipetovalo se 30 ml zásobního roztoku (o TSK = CHSK = 1000 mg.l⁻¹) do 50 ml odměrné baňky a doplnilo se redestilovanou vodou po rysku.

Standard 800 mg.l⁻¹

Napipetovalo se 20 ml zásobního roztoku (o TSK = CHSK = 1000 mg.l⁻¹) do 25 ml odměrné baňky a doplnilo se redestilovanou vodou po rysku.

Základní elektrolyt – ZE1

Složení: 0,05 mol.l⁻¹ kyseliny diethylentriaminpentaoctové
0,2 mol.l⁻¹ octanu sodného
2,5 mol.l⁻¹ dusičnanu sodného
0,05 mol.l⁻¹ hydroxidu sodného

tj. 0,98 g DTPA,
1,36 g CH₃COONa.3H₂O,
10,63 g NaNO₃
0,2 g NaOH

se rozpustí v redestilované vodě a doplní na objem 50 ml.

Základní elektrolyt – ZE 2

Složení: 0,05 mol.l⁻¹ kyseliny diethylentriaminpentaoctové
0,5 mol.l⁻¹ kyseliny 2- morfolino-ethansulfonové
2,5 mol.l⁻¹ dusičnanu sodného
0,05 mol.l⁻¹ hydroxidu sodného

tj. 0,98 g DTPA,
5,34g MES,

10,66 g NaNO_3

0,2 g NaOH

se rozpustí v redestilované vodě a doplní na objem 50 ml.

Roztok CH_3COOH o koncentraci cca $0,166 \text{ mol.l}^{-1}$

0,5 ml 99% CH_3COOH se smíchalo s destilovanou vodou a doplnilo se touto vodou na objem 50 ml.

Roztok NaOH o koncentraci cca $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$

0,2 g NaOH se rozpustilo v destilované vodě a doplnilo na objem 50 ml.

Roztok NaOH o koncentraci cca 1 mol.l^{-1}

2 g NaOH se rozpustilo v destilované vodě a doplnilo na objem 50 ml.

Zásobní roztok $\text{Cr}^{\text{VI+}}$ (B) o koncentraci 1 g.l^{-1}

0,70724 g $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ vysušeného při teplotě 120°C po dobu nejméně 2 hodin a uchovávaného v exsikátoru nad silikagelem, se rozpustilo v redestilované vodě a doplnilo na objem 250 ml.

Kalibrační roztok $\text{Cr}^{\text{VI+}}$ (B1) o koncentraci 100 mg.l^{-1}

5 ml zásobního roztoku B se pipetovalo do 50 ml odměrné baňky a doplnilo se po rysku redestilovanou vodou.

Kalibrační roztok $\text{Cr}^{\text{VI+}}$ (B2) o koncentraci 10 mg.l^{-1}

5 ml pracovního roztoku B1 se pipetovalo do 50 ml odměrné baňky a doplnilo se po rysku redestilovanou vodou.

Kalibrační roztok $\text{Cr}^{\text{VI+}}$ (B3) o koncentraci 4 mg.l^{-1}

20 ml pracovního roztoku B2 se pipetovalo do 50 ml odměrné baňky a doplnilo se po rysku redestilovanou vodou.

3.4 Pracovní postup

Modifikovaná semimikrometoda v uzavřené zkumavce

Do fotometrických zkumavek z komerčního setu COD bylo dávkováno nejprve 0,9 ml oxidačního roztoku + 1,5 ml vzorku + 2,1 ml katalytického roztoku. Poté byly zkumavky uzavřeny a vloženy do termostatu a byly zahřívány 2 hodiny při teplotě 148 °C. Přebytek dichromanu (tj. množství dichromanu nespotebovaného při oxidaci organických látek) v reakční směsi se zjistí fotometricky po napipetování 3 ml redestilované vody do již vychlazených zkumavek, kdy měříme absorbanci proti destilované vodě při vlnové délce 600 nm v rozsahu CHSK 50 - 800 mg/l. V některých případech byly použity i vlnové délky 455 nm, 420 nm, taktéž v rozsahu CHSK 50 - 800 mg/l. Ve druhém pokusu bylo dávkováno 0,6 ml oxidačního roztoku + 1,0 ml vzorku + 1,4 ml katalytického roztoku. Po 2 hodinovém zahřátí a ochlazení byly pipetovány 2 ml redestilované vody. Ve všech případech byly roztoky po změření absorbance kvantitativně převedeny do 100 ml odměrných baněk a po ochlazení byly doplněny redestilovanou vodou po rysku. V takto upravených roztocích byl měřen přebytek dichromanu AdCSDPV s DTPA za účasti dusičnanových iontů. Eliminace Cr^{III} byla prováděna úpravou postupu stanovení chromu. Jako vzorek na porovnání byl použit komerční set o neznámé koncentraci, ke kterému byly pipetovány 2 ml vzorku. Komerční set byl rovněž změřen po napipetování 2 ml fotometricky při vlnové délce 600 nm a po převedení do 100 ml odměrné baňky byl změřen i voltametricky.

3.5 Měření pH

Před měřením byla provedena kalibrace pomocí tlumivých roztoků o pH = 4,01 a pH = 6,84. Korekce na teplotu během měření nebyla prováděna.

3.6 Kalibrace Cr^{VI} AdCSDPV

K 20 ml redestilované vody se přidaly 2 ml základního elektrolytu a podle potřeby se upravilo pH pomocí $0,166 \text{ mol.l}^{-1}$ kyseliny octové nebo 1 mol.l^{-1} NaOH respektive $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH na hodnotu 6,10 – 6,20. Po odstranění rozpuštěného kyslíku proudem argonu se provedlo stanovení za podmínek v tabulce I. Potom se přidalo 50 μl standardu Cr^{VI} a 5 μl ZE 1 a po promíchání a případné úpravě pH se provedlo voltametrické stanovení.

Tab. I. Parametry stanovení

Potenciál			Parametry metody	
Počáteční	[mV]	-1000	Doba bublání	[s] 600
Konečný	[mV]	-1400	Počet scanů	[I] 1
Rychlost	[mV.s ⁻¹]	20	Potenciál akumulace	[mV] -1000
			Doba akumulace	[mV] 0
			Klidová doba	[s] 15
			Výška pulzu	[mV] -50
			Šířka pulzu	[ms] 80

V případě kalibrace Cr^{VI} bylo provedeno slepé stanovení s 20 ml vody a 2 ml základního elektrolytu o pH = 6,10 – 6,20 a po promíchání a odstranění kyslíku argonem (doba trvání profoukání byla cca 600 s) se provedl scan od –1000 mV do –1400 mV. Potom bylo přidáno 50 μl standardu Cr^{VI} a 5 μl základního elektrolytu 1 a vše se důkladně promíchalo. Standard se tak ředil 401 x. Poté se přídavky opakovaly a rovněž měření. Získaly se tak hodnoty pro sestavení kalibrační závislosti v rozsahu 100-800 $\mu\text{g.l}^{-1}$ kyslíku.

3.7 Měření Cr^{VI}

K 20 ml redestilované vody se přidali 2 ml základního elektrolytu a podle potřeby se upraví pH pomocí $0,166 \text{ mol.l}^{-1}$ kyseliny octové nebo 1 mol.l^{-1} NaOH resp. $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$ NaOH na hodnotu 6,10 – 6,20 a po promíchání a odstranění kyslíku argonem se provedl scan od -1000 mV do -1400 mV . Potom bylo přidáno 50 μl vzorku ze 100 ml odměrné baňky a 5 μl základního elektrolytu, vše se důkladně promíchalo 20 s mícháním. Poté se polarografická nádobka se sivolobovou kapilárou vložila do MW trouby a zapnul se ohřev, který se vypnul těsně před bodem varu. Po následném ochlazení a temperaci se opět změřil scan. Získaná výška píku se odečetla ze záznamu a vyhodnotila z kalibrace s ohledem na ředění.

3.8 Výpočty

Kalibrace CHSK pro postup A

Pro hodnoty 0,6 ml oxidačního roztoku ke stanovení + 1 ml vzorku + 1,4 ml katalytického roztoku, při době zahřívání 2 hodin při teplotě 148°C . Po doplnění 2 ml redestilované vody, zchladnutí a následném změření absorbance bylo vše převedeno do 100 ml odměrné baňky na voltametrické stanovení, kdy se pipetovalo do polarografické nádobky 50 μl vzorku ze 100 ml odměrné baňky s 5 μl ZE, spolu s již dříve napipetovanými 20 ml redestilované vody a 2 ml ZE.

- **Navážky**

$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 10,216 \text{ g}$ do 750 ml

$\text{H}_2\text{SO}_4 = 167 \text{ ml}$ do 750 ml po ochlazení se objem doplnil na 1000 ml vodou

$\text{HgSO}_4 = 33,3 \text{ g}$ do 750 ml

- **Koncentrace Cr^{VI}**

$c \text{ Cr}^{\text{VI}} = (A \cdot B_3 / C \cdot D) \cdot E = 21,667751 \text{ mg/l}$

tedy **54,03435187 $\mu\text{g.l}^{-1}$**

kde	A	navážka dichromanu draselného = 10,216 g
	B	oxidační roztok = 0,6 ml
	C	molární hmotnost dichromanu draselného = 294,184 g/mol
	D	objem odměrné baňky = 100 ml
	E	molární hmotnost $\text{Cr}_2 = 103,9922 \text{ g/mol}$

Rozsah CHSK je 50 - 800 mg.l^{-1} . Je-li $\text{CHSK}_{\text{BLANK}} = 1000 \text{ mg.l}^{-1}$, pak při zanedbání autoredukce bylo vyčerpáno 5 až 80 % Cr^{VI} , takže bylo očekáváno 54 - 10,8 $\mu\text{g.l}^{-1} \text{Cr}^{\text{VI}}$ stanovením AdCSDPV. Tedy nárůst 3 - 44 $\mu\text{g.l}^{-1} \text{Cr}^{\text{III}}$. Byl očekáván poměr 51/3 – 10/44. Přičemž jednotlivé hodnoty byly odečteny z kalibračních závislostí, ať už se jednalo o závislost $A = f(\text{CHSK})$ nebo o závislost $I_p = f(\text{CHSK})$.

4 VÝSLEDKY A DISKUSE

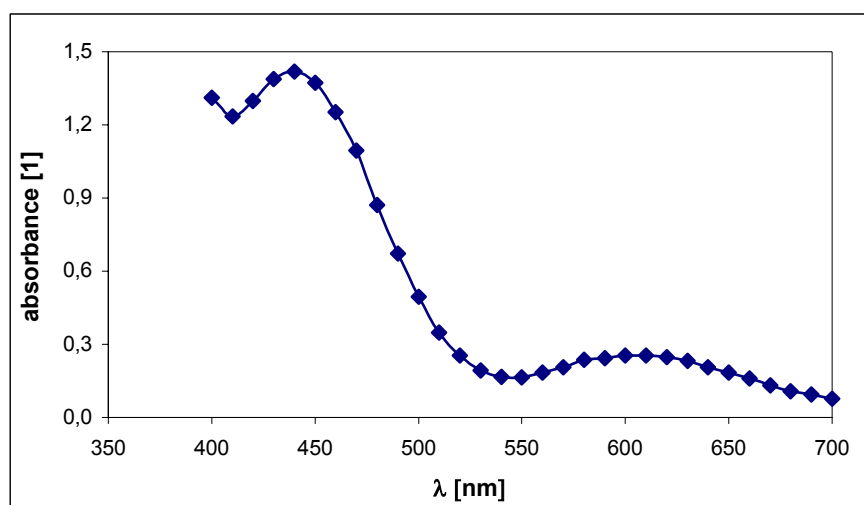
Cílem diplomové práce bylo odzkoušet standardní semimikrometody dle platné normy s fotometrickou koncovkou. Pro toto stanovení byla sledována možnost AdCSDPV jako metoda pro stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ s tím, že rušivý vliv $\text{Cr}^{\text{III}+}$ byl eliminován zahřátím roztoku $\text{Cr}^{\text{III}+}$ při vlastním stanovení. U zvolených standardů (kyselina L-glutamová, glukosa, octan draselný, šťávelan sodný, hydrogenftalan draselný) byla sledována návratnost u původní, čili u fotometrické metody a u voltametrické metody.

4.1 Ověřování podmínek stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ a $\text{Cr}^{\text{VI}+}$

Stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$, resp. $\text{Cr}^{\text{VI}+}$, bylo prováděno fotometrickou koncovkou metodou absorpční spektroskopie. Metoda spočívala v ověřování normovaných hodnot 600 a 420 nm, při kterých mělo docházet k nárůstu $\text{Cr}^{\text{III}+}$ vzniklého redukcí z dichromanu draselného, respektive k poklesu $\text{Cr}^{\text{VI}+}$. Nárůst $\text{Cr}^{\text{III}+}$ se projevoval zbarvením roztoku do zelena. Metoda však byla méně citlivá než v případě měření $\text{Cr}^{\text{VI}+}$. Z obrázku 2 (tab. II) je patrné, že k poklesu $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ docházelo od 440 nm, tedy oproti normě nárůst o 5 %. Při stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ docházelo k jeho nárůstu do 600 nm, což bylo v souladu s normovanou hodnotou 600 nm. K ověřování normovaných hodnot byl použit roztok standardu KHF o CHSK 500 mg.l^{-1} . Pitetáž roztoků byla 0,9 ml oxidačního roztoku + 2,1 katalytického roztoku + 1,5 ml vzorku, tedy o 40 % nižším dávkováním než je uvedeno v normě, kvůli použití semimikro- fotometrických zkumavek z komerčního setu COD.

Tab. II Hodnoty závislosti absorbance na vlnových délkách v rozsahu 400 - 700 nm pro standard KHF o koncentraci 500 mg .l⁻¹

λ [nm]	Absorbance [1]	λ [nm]	Absorbance [1]	λ [nm]	Absorbance [1]
400	1,312	510	0,349	620	0,248
410	1,234	520	0,254	630	0,233
420	1,299	530	0,192	640	0,206
430	1,388	540	0,167	650	0,185
440	1,42	550	0,164	660	0,159
450	1,373	560	0,183	670	0,131
460	1,253	570	0,206	680	0,107
470	1,095	580	0,236	690	0,094
480	0,872	590	0,242	700	0,076
490	0,673	600	0,254		
500	0,495	610	0,253		



Obr. 2. Závislosti absorbance na vlnových délkách v rozsahu 400-700 nm pro standard KHF o koncentraci 500 mg .l⁻¹

4.2 Porovnání kalibračních závislostí koncovkou fotometrickou a voltametrickou pro stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ a $\text{Cr}^{\text{VI}+}$

Byla odzkoušena standardní semimikrometoda dle platné normy (29) s fotometrickou koncovkou stanovení pro normované hodnoty 420 nm a 600 nm, v případě stanovení Cr^{VI} respektive $\text{Cr}^{\text{III}+}$. Pitetáž roztoků byla v poměru 0,6 ml oxidačního roztoku + 1,4 ml katalytického roztoku + 1 ml vzorku, tedy s o 60 % nižším dávkováním než je uvedeno v normě, kvůli použití semimikro fotometrických zkumavek z komerčního setu COD. Oproti normě probíhala měření před přidavkem 2 ml redestilované vody a po něm. Přičemž po přidavku vody hodnota absorbance klesla z důvodu ředění.

4.2.1 Porovnání kalibračních závislostí koncovkou fotometrickou a voltametrickou pro standard glukosu o $\text{TSK}=250 \text{ mg.l}^{-1}$

Tab. III Hodnoty absorbance standardů KHF a standardu glukosu o $\text{TSK}=250 \text{ mg.l}^{-1}$ fotometrickou metodou při vlnové délce 420 nm

CHSK [mg/l]	A1 [1]	A2 [1]	A3 [1]	A_0 [1]	c regr. _o ± s [mg/l]	η [%]
0	2,437	2,438	2,437	2,437	$-31,64 \pm 0,0005$	-
100	1,894	1,894	1,894	1,894	$194,75 \pm 0,00$	194,75
200	1,756	1,755	1,755	1,755	$252,53 \pm 0,0005$	126,27
300	1,441	1,442	1,442	1,442	$383,08 \pm 0,0005$	127,70
500	1,120	1,120	1,120	1,120	$517,25 \pm 0,00$	103,45
600	0,992	0,991	0,991	0,991	$570,86 \pm 0,0005$	95,14
800	0,534	0,535	0,534	0,534	$761,28 \pm 0,0005$	95,16
250*	1,612	1,613	1,612	1,612	$312,11 \pm 0,0005$	124,84
a*	-0,0024	$R^* = 0,9965$				
b*	2,3614					

Pozn.: *glukosa

* a, b - hodnoty z regresní přímky

* R - hodnota korelačního koeficientu

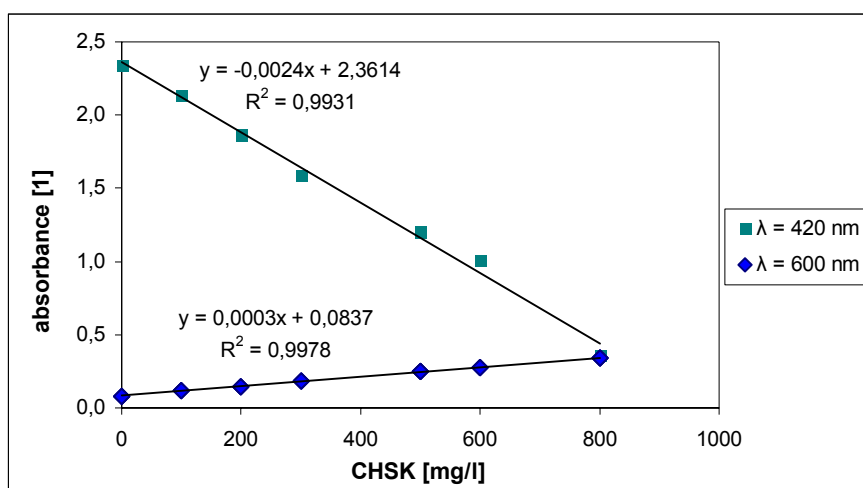
Tab. IV Hodnoty absorbance standardů KHF a standardu glukosy o TSK = 250 mg.l⁻¹ fotometrickou metodou při vlnové délce 600 nm

CHSK [mg/l]	A1 [1]	A2 [1]	A3 [1]	A ₀ [1]	c regr. ₀ ± s [mg/l]	η [%]
0	0,079	0,08	0,079	0,079	-13,47 ± 1,78	-
100	0,119	0,118	0,119	0,119	107,92 ± 1,78	107,92
200	0,144	0,144	0,145	0,144	187,14 ± 1,78	93,57
300	0,185	0,186	0,186	0,186	313,68 ± 1,78	104,56
500	0,251	0,250	0,250	0,250	514,30 ± 1,78	102,86
600	0,276	0,275	0,275	0,275	591,46 ± 1,78	98,58
800	0,338	0,338	0,339	0,338	785,91 ± 1,78	98,24
250*	0,175	0,175	0,175	0,175	281,79 ± 0,00	112,72
a*	0,000324	R* = 0,9989				
b*	0,0837					

Pozn.: * glukosa

*a, b - hodnoty z regresní přímky

* R- hodnota korelačního koeficientu



Obr. 3 Kalibrační závislosti absorbance na CHSK při vlnových délkách 420 nm a 600 nm fotometrickou metodou

Z Obr. 3 (Tab. III a IV) je patrné, že při přesnosti pipetování došlo k uspokojivé linearitě vlastní kalibrační závislosti, a to jak v případě poklesu Cr^{VI} pro hodnotu vlnové délky 420 nm, tak v případě nárůstu Cr^{III} pro hodnotu vlnové délky 600 nm. To potvrzují i hodnoty koeficientu korelace 0,9965, resp. 0,9989. Jako standard zde byla použita glukosa o TSK 250 mg.l⁻¹. Pro vlnovou délku 420 nm vyšla regresní koncentrace 312,1 ± 0,2 mg.l⁻¹

a následně návratnost, nebo-li účinnost oxidace glukosy 124,8 %. Naproti tomu pro vlnovou délku 600 nm byla vypočítána regresní koncentrace glukosy $281,8 \pm 0 \text{ mg.l}^{-1}$, účinnost oxidace glukosy byla 112,7 %. Z výsledků měření vycházela větší návratnost glukosy pro nárůst Cr^{III} při vysokých hodnotách CHSK, než návratnost glukosy při poklesu Cr^{VI} pro nízké hodnoty CHSK.

Pro fotometrické stanovení byla na porovnání zvolena metoda adsorpční katodické stripping diferenční pulsní voltametrie jako koncovka stanovení pro Cr^{VI} . Rušivý vliv Cr^{III} byl eliminován zahřátím roztoku Cr^{III} při vlastním stanovení. Eliminace Cr^{III} proběhla po jeho navázání přes voltametricky aktivní komplex na komplex voltametricky neaktivní. Vzorek byl po změření fotometrické koncovky kvantitativně převeden do 100 ml odměrných baněk a po doplnění vodou byla následně změřena výška píku odpovídající hodnotě Cr^{VI} po mikrovlnném zahřátí, probíhající cca 6 s.

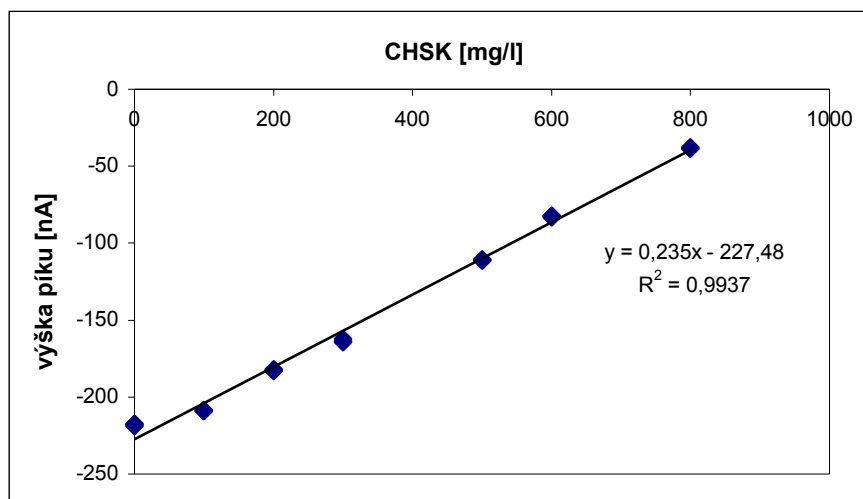
Tab. V Hodnoty výšky píků standardů KHF a standardu glukosy o $\text{TSK} = 250 \text{ mg.l}^{-1}$ po mikrovlnné mineralizaci **metodou AdCSDPV**

CHSK [mg/l]	Ip_1 [nA]	Ip_2 [nA]	Ip_3 [nA]	Ip_0 [nA]	c regr. ₀ $\pm$ s [mg/l]	η [%]
0	-218,2	-217,5	-218,8	-218,16	$39,63 \pm 2,77$	-
100	-209,2	-208,5	-209,1	-208,93	$78,92 \pm 1,61$	78,92
200	-182,2	-183,1	-182,6	-182,63	$190,84 \pm 1,92$	95,42
300	-163,5	-164,2	-162,3	-163,33	$272,97 \pm 4,09$	91,00
500	-110,8	-110,6	-111,2	-110,87	$496,23 \pm 1,30$	99,25
600	-82,3	-83,1	-82,6	-82,66	$616,23 \pm 1,72$	102,71
800	-38,5	-38,4	-37,7	-38,20	$805,45 \pm 1,86$	100,68
250*	-176,3	-176,2	-176,1	-176,20	$218,21 \pm 0,43$	87,28
a*	0,235					
b*	-227,48					

Pozn.* glukosa

*a, b - hodnoty z regresní přímky

* R- hodnota korelačního koeficientu



Obr. 4. Kalibrační závislost výšky píku na CHSK po mikrovlnné mineralizaci **metodou AdCSDPV**

Tab. VI Účinnost glukosy pro různá stanovení

Účinnost [%]		
fotometrická koncovka		voltametrická koncovka
420 nm	600 nm	-
124,84	112,72	87,28

Z Obr. 4 a Tab. V můžeme vyčíst, že hodnota korelačního koeficientu metody AdCSDPV je téměř srovnatelná s hodnotami korelačních koeficientů fotometrickou koncovkou (Obr.3). Po vypočítání regresní koncentrace glukosy (o TSK = 250 mg.l⁻¹) (z Obr. 4), která byla $218,2 \pm 0,4$ mg.l⁻¹, byla zjištěna návratnost 87,3 % pro metodu AdCSDPV. Zatímco u metody fotometrické byla zjištěna účinnost stanovení glukosy (o TSK = 250 mg.l⁻¹) pro vlnovou délku 420 nm 124,8 % a pro vlnovou délku 600 nm 112,7 %. Ačkoliv bylo dosaženo špatných návratností (účinnost až o 24,8 vyšší) byly výsledky pro vybraný standard (glukosa) u obou metod prakticky srovnatelné.

4.2.2 Porovnání kalibračních závislostí koncovkou fotometrickou a voltametrickou pro standard šťavelan sodný o $\text{TSK} = 250 \text{ mg.l}^{-1}$

Tab. VII Hodnoty absorbance standardů KHF a standardu šťavelanu sodného o $\text{TSK} = 250 \text{ mg.l}^{-1}$ **fotometrickou metodou** při vlnové délce 420 nm po přidání 2 ml redestilované vody

CHSK [mg/l]	A1 [1]	A2 [1]	A3 [1]	A ₀ [1]	c regr. ₀ ± s [mg/l]	η [%]
0	1,119	1,12	1,119	1,119	-2,48 ± 0,53	-
100	1,006	1,007	1,007	1,007	100,24 ± 0,53	100,24
200	0,893	0,892	0,893	0,893	203,58 ± 0,53	101,79
300	0,745	0,746	0,745	0,745	337,52 ± 0,53	112,51
500	0,570	0,571	0,570	0,570	496,60 ± 0,53	99,32
600	0,495	0,495	0,496	0,495	564,79 ± 0,53	94,13
800	0,188	0,188	0,188	0,188	844,20 ± 0,00	105,53
250*	0,828	0,828	0,828	0,828	262,36 ± 0,00	104,94
a*	-0,0011	R*=0,9959				
b*	1,1166					

Pozn.: * šťavelan sodný

*a, b - hodnoty z regresní přímky

* R- hodnota korelačního koeficientu

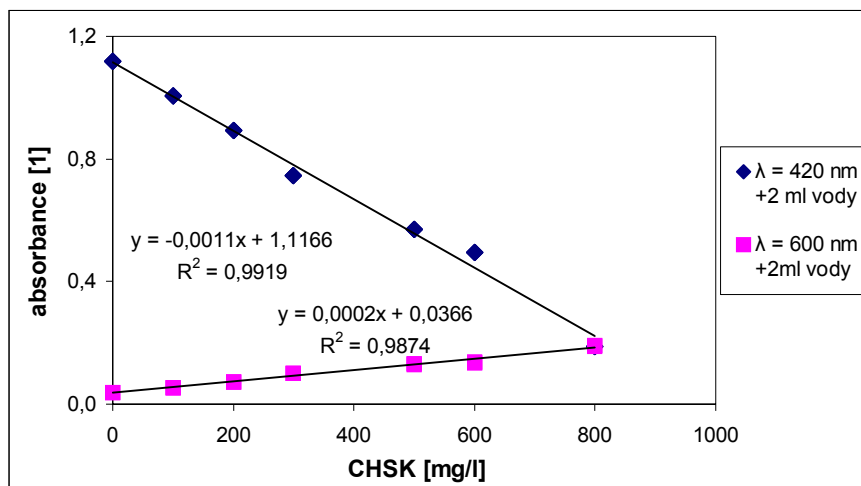
Tab. VIII Hodnoty absorbance standardů KHF a standardu šťavelanu sodného o TSK = 250 mg.l⁻¹ fotometrickou metodou při vlnové délce 600 nm po přidání 2 ml redestilované vody

CHSK [mg/l]	A1 [1]	A2 [1]	A3 [1]	A _o [1]	c regr. _o ± s [mg/l]	η [%]
0	0,037	0,037	0,037	0,037	2,16 ± 0,00	-
100	0,052	0,053	0,052	0,052	85,05 ± 3,12	85,05
200	0,073	0,073	0,073	0,073	196,76 ± 0,00	98,38
300	0,099	0,099	0,100	0,099	339,10 ± 3,12	113,03
500	0,130	0,131	0,131	0,131	508,47 ± 3,12	101,70
600	0,136	0,137	0,136	0,136	539,10 ± 3,12	107,82
800	0,190	0,189	0,190	0,190	827,39 ± 3,12	103,42
250*	0,097	0,096	0,096	0,096	322,88 ± 3,12	129,15
a*	0,000185	R*=0,9937				
b*	0,0366					

Pozn.: * šťavelan sodný

* a, b - hodnoty z regresní přímky

* R - hodnota korelačního koeficientu



Obr. 5 Kalibrační závislosti absorbance na CHSK pro vlnové délky 420 nm a 600 nm po přidavku 2 ml vody

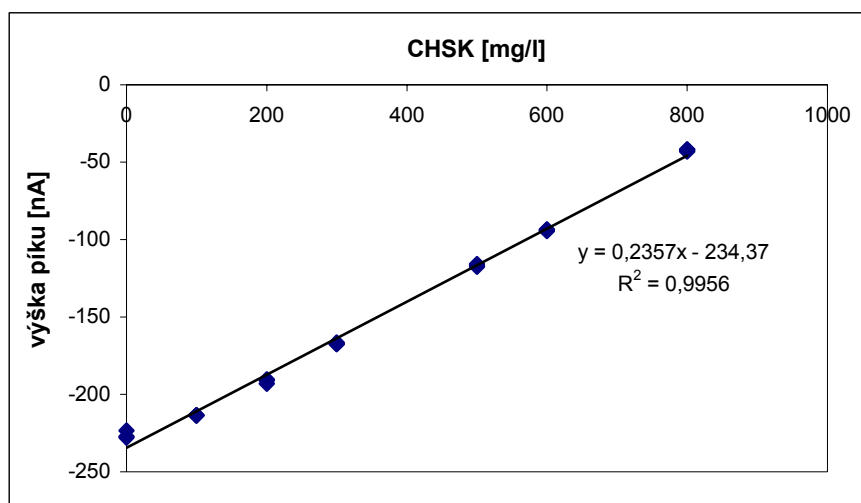
Tab. IX Hodnoty výšky píků standardů KHF a standardu šťavelanu sodného
o TSK = 250mg.l⁻¹ **metodou AdCSDPV**

CHSK [mg/l]	Ip ₁ [nA]	Ip ₂ [nA]	Ip ₃ [nA]	Ip _o [nA]	c regr. _o ± s [mg/l]	η [%]
0	-227,9	-227,4	-223,6	-226,30	34,25 ± 9,97	-
100	-213,8	-213,4	-213,5	-213,57	88,27 ± 0,88	88,27
200	-190,5	-193,2	-191,2	-191,63	191,33 ± 5,95	95,67
300	-167,5	-167,1	-166,4	-167,00	285,84 ± 2,36	95,28
500	-117,5	-115,9	-116,5	-116,63	499,53 ± 3,43	99,91
600	-93,5	-93,8	-94,4	-93,90	595,98 ± 1,94	99,33
800	-42,1	-41,8	-43,2	-42,36	814,62 ± 3,13	101,83
250*	-178,5	-178,8	-177,8	-178,37	237,62 ± 2,17	95,05
a*	0,2357	R*=0,9978				
b*	-234,372					

Pozn.: * šťavelan sodný

*a, b - hodnoty z regresní přímky

* R - hodnota korelačního koeficientu



Obr. 6 Kalibrační závislost výšky píku na CHSK po mikrovlnném ohřevu
metodou AdCSDPV

Tab. X Účinnost šťavelanu sodného pro různá stanovení

Účinnost [%]		
fotometrická koncovka		voltametrická koncovka
420 nm	600 nm	-
104,94	129,15	95,05

Z Obr. 6 můžeme vyčíst, že hodnota korelačního koeficientu metody AdCSDPV je vyšší než hodnoty korelačních koeficientů po stanovení fotometrickou koncovkou (Obr.5). Po vypočítání regresních koncentrací standardu glukosy o TSK = 250 mg.l⁻¹, které byly pro fotometrickou koncovku v oblasti vlnové délky 420 nm ($262,4 \pm 0$ mg.l⁻¹) a pro tutéž koncovku v oblasti vlnové délky 600 nm ($322,8 \pm 3,12$ mg.l⁻¹), byly zjištěny návratnosti 104,9% a 129,2 %. Naproti tomu hodnota regresní koncentrace glukosy o TSK = 250 mg.l⁻¹ pro stanovení voltametrické byla $237,6 \pm 2,2$ mg.l⁻¹, z toho návratnost 95,05 %. V porovnání s fotometrickou koncovkou byla účinnost oxidace vyšší (viz Tab. X).

4.3 Porovnání standardů koncovkou fotometrickou a voltametrickou

Tab. XI Hodnoty absorbance vybraných standardů o TSK=250 mg.l⁻¹ **fotometrickou metodou** při vlnové délce 420 nm po přidání 2 ml redestilované vody

Standardy [mg/l]		A1 [1]	A2 [1]	A3 [1]	A _o [1]	c regr. _o ± s [mg/l]	η [%]
slepý pokus		1,173	1,173	1,173	1,173	-50,4352 ± 0	-
C ₅ H ₉ NO ₄		0,918	0,918	0,919	0,918	177,15 ± 0,42	70,86
C ₂ H ₃ O ₂ K		0,905	0,905	0,906	0,905	188,77 ± 0,42	75,51
C ₆ H ₁₂ O ₆		0,88	0,88	0,881	0,88	211,11 ± 0,42	84,44
Na ₂ C ₂ O ₄		0,896	0,896	0,897	0,896	196,81 ± 0,42	78,73
C ₈ H ₅ O ₄ K		0,909	0,91	0,91	0,91	184,89 ± 0,42	73,96
a*	-0,00112	R*=0,9960					
b*	1,116563						

Pozn.: * a, b - hodnoty z regresní přímky

* R- hodnota korelačního koeficientu

Tab.XII Hodnoty absorbance vybraných standardů o TSK= 250 mg.l⁻¹ **fotometrickou metodou** při vlnové délce 600 nm po přidání 2 ml redestilované vody

Standardy [mg/l]	A1 [1]	A2 [1]	A3 [1]	A ₀ [1]	c regr. ₀ ± s [mg/l]	η [%]
slepý pokus	0,038	0,039	0,039	0,039	11,17 ± 2,55	-
C ₅ H ₉ NO ₄	0,087	0,089	0,089	0,088	279,64 ± 5,10	111,86
C ₂ H ₃ O ₂ K	0,089	0,090	0,090	0,090	286,85 ± 2,55	114,74
C ₆ H ₁₂ O ₆	0,094	0,095	0,095	0,095	313,87 ± 2,55	125,55
Na ₂ C ₂ O ₄	0,095	0,096	0,096	0,096	319,28 ± 2,55	127,71
C ₈ H ₅ O ₄ K	0,093	0,095	0,093	0,094	308,47 ± 5,10	123,38
a*	0,000185	R*=0,9937				
b*	0,036600					

Pozn.: * a, b - hodnoty z regresní přímky

* R- hodnota korelačního koeficientu

Tab. XIII Hodnoty výšky píků vybraných standardů o TSK= 250 mg.l⁻¹ po mikrovlnném ohřevu **metodou AdCSDPV**

Standardy [mg/l]	Ip ₁ [nA]	Ip ₂ [nA]	Ip ₃ [nA]	Ip ₀ [nA]	c regr. ₀ ± s [mg/l]	η [%]
slepý pokus.	-211,5	-211,8	-210,9	-211,40	97,45 ± 1,59	39,00
C ₅ H ₉ NO ₄	-175,9	-173,2	-174,3	-174,47	254,15 ± 4,70	101,66
C ₂ H ₃ O ₂ K	-185,5	-185,1	-185,9	-185,50	207,34 ± 1,39	82,94
C ₆ H ₁₂ O ₆	-159,0	-158,7	-158,5	-158,73	320,90 ± 0,87	128,36
Na ₂ C ₂ O ₄	-165,8	-166,2	-166,1	-166,03	289,93 ± 0,72	115,97
C ₈ H ₅ O ₄ K	-169,2	-168,8	-167,9	-168,63	278,90 ± 2,31	111,56
a*	0,2357	R*=0,9978				
b*	-234,3700					

Pozn.: * a, b - hodnoty z regresní přímky

* R - hodnota korelačního koeficientu

Tab. XIV Účinnosti vybraných standardů pro různá stanovení

Účinnost [%]		
fotometrická koncovka		voltametrická koncovka
420 nm	600 nm	-
70,86 - 84,44	111,86 - 127,71	82,94 - 128,36

Porovnávání koncovek fotometrické a voltametrické pro vybrané standardy bylo prováděno z lineárních regresí těchto metod. Do rovnic lineárních regresí (Obr. 5 a 6) byly vynášeny hodnoty absorbancí jednotlivých standardů v případě fotometrické koncovky a hodnoty výšek píků jednotlivých standardů v případě stanovení voltametrického. Z výsledných hodnot uvedených v tabulkách XI, XII a XIII vyplývá, že pro stanovení fotometrické o vlnové délce 420 nm s přídavkem 2 ml vody měla ze standardů největší účinnost oxidace glukosa a to 84,4 % .Naproti tomu nejmenší účinnost oxidace nebo také návratnost při této vlnové délce měla ze standardů kyselina L-glutamová a to pouze 70,9 % . Zatímco při měření v oblasti vlnové délky 600 nm s přídavkem 2 ml redestilované vody měla největší účinnost oxidace kyselina L-glutamová a to 111,9 % . A nejmenší účinnost oxidace v oblasti této vlnové délky měl šťavelan sodný s hodnotou 127,7 % . V porovnání se stanovením voltametrickým, kdy největší účinnost oxidace zjištěná z kalibrační závislosti (Obr. 6, Tab. XIII) metodou AdCSDPV byla pro standard kyselinyL- glutamové, a to 101,6 %, s regresní koncentrací $(254,2 \pm 4,7 \text{ mg.l}^{-1})$. Po analýze metody AdCSDPV se ukázalo, že CHSK u kyseliny L-glutamové je rovno $(254,2 \pm 4,7 \text{ mg.l}^{-1})$, což je hodnota srovnatelná s hodnotou TSK (250 mg.l^{-1}) . Po srovnání výsledku metody AdCSDPV s hodnotou TSK lze říci, že bylo nalezeno 101,68 % účinnosti u daného standardu.

4.4 Porovnání kalibračních závislostí koncovkou fotometrickou a voltametrickou se ZE 2 pro stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ a $\text{Cr}^{\text{VI}+}$

Měření bylo prováděno stejně jako v kapitole 4.2 , ale s tím rozdílem, že u stanovení voltametrického byl použit základní elektrolyt 2 s kyselinou 2-morfolino-ethansulfonovou, namísto ZE 1 s octanem draselný. Kyselina 2-morfolino-ethansulfonová, která byla použita namísto octanu draselného má větší schopnost stabilizovat pH v těsné blízkosti rtuťové kapky vlivem vyšší pufrační kapacity ($\text{pK}_{\text{MES}} = 6,01$ a $\text{pK}_{\text{DTPA}} = 4,67$). Při použití ZE 1 docházelo při vysokých koncentracích k posunu maxima píku k negativním hodnotám, ale při použití ZE 2 s kyselinou 2-morfolino-ethansulfonovou došlo ke zkvalitnění píku.

Tab. XV Hodnoty absorbance standardů KHF a standardu kyseliny L-glutamové o TSK = 250 mg.l⁻¹ **fotometrickou metodou** při vlnové délce 420 nm po přidání 2 ml redestilované vody

CHSK [mg/l]	A1 [1]	A2 [1]	A3 [1]	A ₀ [1]	c regr. ₀ ± s [mg/l]	η [%]
0	1,277	1,278	1,278	1,278	-18,49 ± 0,43	-
100	1,093	1,092	1,092	1,092	149,70 ± 0,43	149,70
200	1,031	1,031	1,032	1,031	205,20 ± 0,43	102,60
300	0,915	0,915	0,915	0,915	310,91 ± 0,00	103,60
500	0,694	0,695	0,695	0,695	511,21 ± 0,43	102,20
600	0,680	0,681	0,680	0,680	524,24 ± 0,43	87,40
800	0,283	0,283	0,283	0,283	885,46 ± 0,43	110,60
250*	0,985	0,984	0,985	0,985	247,58 ± 0,43	99,03
a*	-0,0011	R*=0,9860				
b*	1,257					

Pozn. * kyselina L-glutamová

* a, b - hodnoty z regresní přímky

* R- hodnota korelačního koeficientu

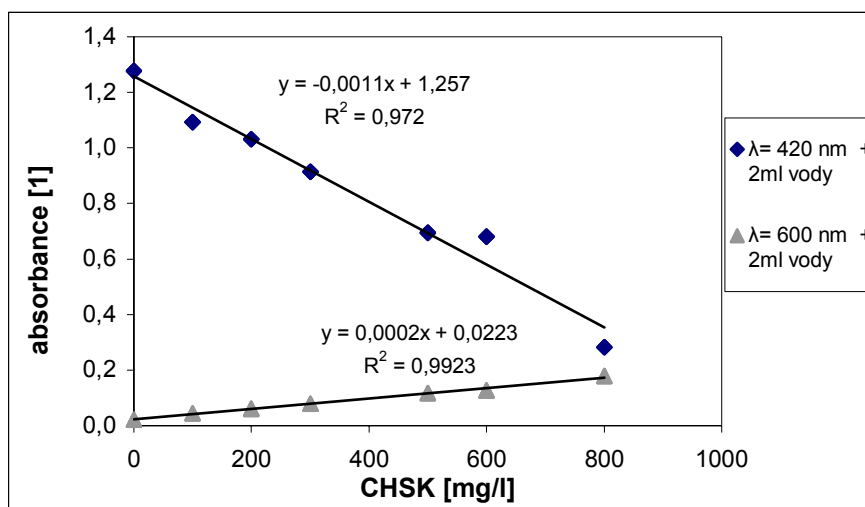
Tab. XVI Hodnoty absorbance standardů KHF a standardu kyseliny L-glutamové o TSK = 250 mg.l⁻¹ **fotometrickou metodou** při vlnové délce 600 nm po přidání 2 ml redestilované vody

CHSK [mg/l]	A1 [1]	A2 [1]	A3 [1]	A ₀ [1]	c regr. ₀ ± s [mg/l]	η [%]
0	0,021	0,021	0,022	0,021	-3,55 ± 2,51	-
100	0,045	0,044	0,044	0,044	118,79 ± 2,51	118,79
200	0,060	0,061	0,061	0,061	205,67 ± 2,51	102,84
300	0,078	0,079	0,078	0,078	299,65 ± 2,51	99,88
500	0,117	0,117	0,118	0,117	507,09 ± 2,51	101,42
600	0,126	0,126	0,126	0,126	553,1915 ± 0,00	92,20
800	0,179	0,179	0,179	0,179	835,11 ± 0,00	104,39
250*	0,070	0,070	0,070	0,070	255,32 ± 0,00	102,13
a*	0,000188	R*=0,9961				
b*	0,022					

Pozn. * kyselina L-glutamová

* a, b - hodnoty z regresní přímky

* R- hodnota korelačního koeficientu



Obr. 7 kalibrační závislosti absorbance na CHSK při vlnových délkách 420 nm a 600 nm s přídatkem 2 ml vody

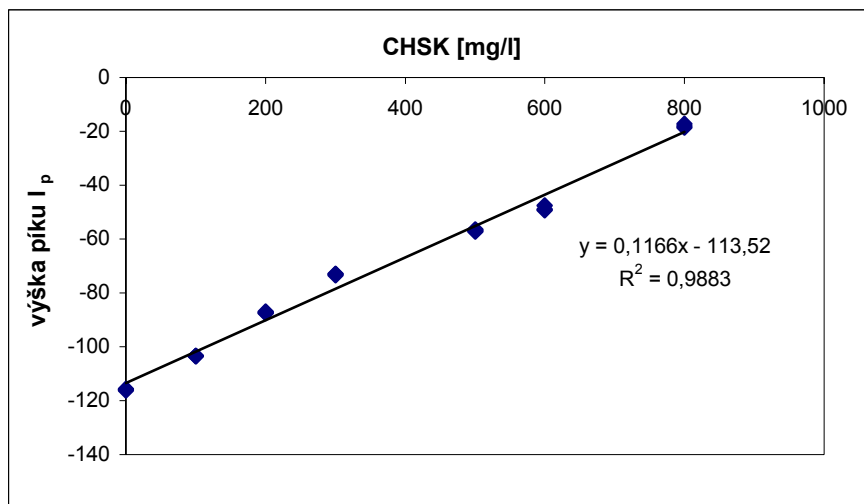
Tab. XVII Hodnoty výšky píků kyseliny L-glutamové o TSK=250 mg.l⁻¹ **metodou AdCSDPV** s použitím ZE 2

CHSK [mg/l]	Ip ₁ [nA]	Ip ₂ [nA]	Ip ₃ [nA]	Ip ₆ [nA]	c regr. ₆ ± s [mg/l]	η [%]
0	-115,6	-115,9	-116,2	-115,90	-20,41 ± 2,10	-
100	-103,5	-103,4	-103,3	-103,40	86,79 ± 0,70	86,79
200	-87,3	-86,9	-87,5	-87,23	225,44 ± 2,14	112,72
300	-73,5	-72,8	-73,1	-73,13	346,35 ± 2,46	115,45
500	-57,2	-56,5	-56,8	-56,83	486,17 ± 2,46	97,23
600	-47,6	-49,3	-48,9	-48,59	556,89 ± 6,13	92,82
800	-18,1	-18,6	-17,3	-17,98	819,38 ± 4,40	102,42
250*	-96,1	-96,02	-95,3	-95,79	152,06 ± 3,16	60,82
a*	0,1166	R*=0,9941				
b*	-113,520					

Pozn.* kyselina L-glutamová

* a, b - hodnoty z regresní přímky

* R- hodnota korelačního koeficientu



Obr.8 Kalibrační závislost výšky píku na CHSK metodou AdCSDPV s použitím ZE 2

Potvrdilo se, že záměna základního elektrolytu nebyla pro výslednou kalibraci důležitá. Jako standard na srovnání koncovek stanovení byla použita kyselina L-glutamová o TSK = 250 mg.l⁻¹, která měla nejlepší účinnost oxidace v oblasti měření vlnové délky 420 nm a to 99,03% (Obr. 7, Tab. XV). Její regresní koncentrace byla 247,58 ± 0,4 mg.l⁻¹. Po dosazení tohoto standardu do kalibrační závislosti u stanovení metodou AdCSDPV (Obr. 8, Tab. XVIII) byla zjištěna účinnost oxidace pouhých 60,82 % při hodnotě regresní koncentrace 152,06 ± 3,16 mg.l⁻¹. Malou účinnost lze přičíst chybnému pipetování při kvantitativním převodu roztoku do odměrné baňky.

4.5 Porovnání kalibračních závislostí koncovkou fotometrickou a voltametrickou pro stanovení Cr^{III+} a Cr^{VI+} u komerčního setu

Stejně jako byly porovnávány kalibrační závislosti u standardů respektive vzorků, byly porovnávány i u komerčního setu. S tím rozdílem, že u komerčního setu nebylo známo množství pipetáže, tudíž nebyla známa ani přesná koncentrace Cr.

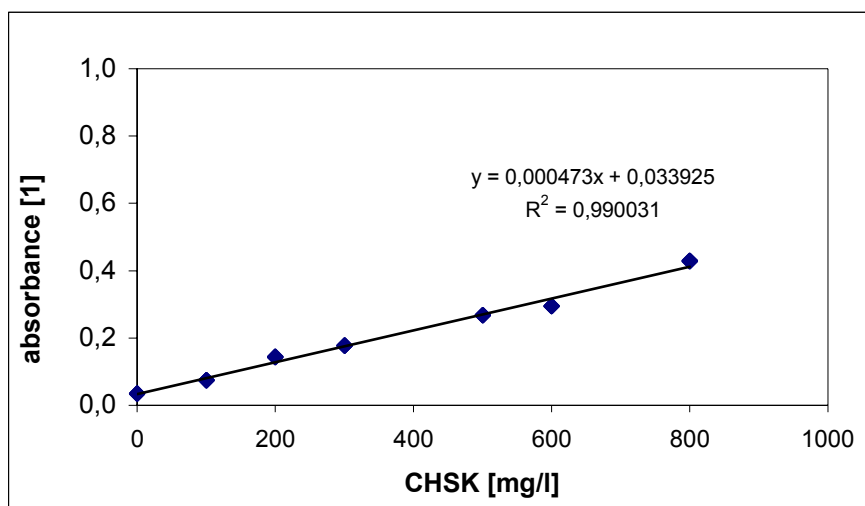
Tab. XVIII Hodnoty absorbance standardů KHF a standardu kyseliny L-glutamové TSK = 250 mg.l⁻¹ **fotometrickou metodou** při vlnové délce 600 nm po přidání 2 ml redestilované vody u komerčního setu

CHSK [mg/l]	A1 [1]	A2 [1]	A3 [1]	A ₀ [1]	c regr. ₀ ± s [mg/l]	η [%]
0	0,035	0,035	0,035	0,035	2,33 ± 0,0	-
100	0,074	0,074	0,074	0,074	84,78 ± 0,0	84,78
200	0,143	0,144	0,144	0,144	232,07 ± 1,0	116,04
300	0,177	0,178	0,177	0,177	303,24 ± 1,0	101,08
500	0,268	0,268	0,268	0,268	496,93 ± 0,0	99,40
600	0,294	0,294	0,294	0,294	549,89 ± 0,0	91,65
800	0,428	0,429	0,429	0,429	834,60 ± 1,0	104,33
250*	0,141	0,141	0,142	0,141	227,13 ± 1,0	90,86
a*	0,000473	R*=0,9950				
b*	0,0339					

Pozn.* kyselina L-glutamová

* a, b - hodnoty z regresní přímky

* R - hodnota korelačního koeficientu



Obr. 9 Kalibrační závislost absorbance na CHSK pro komerční set při vlnové délce 600 nm s přidavkem 2 ml vzorku

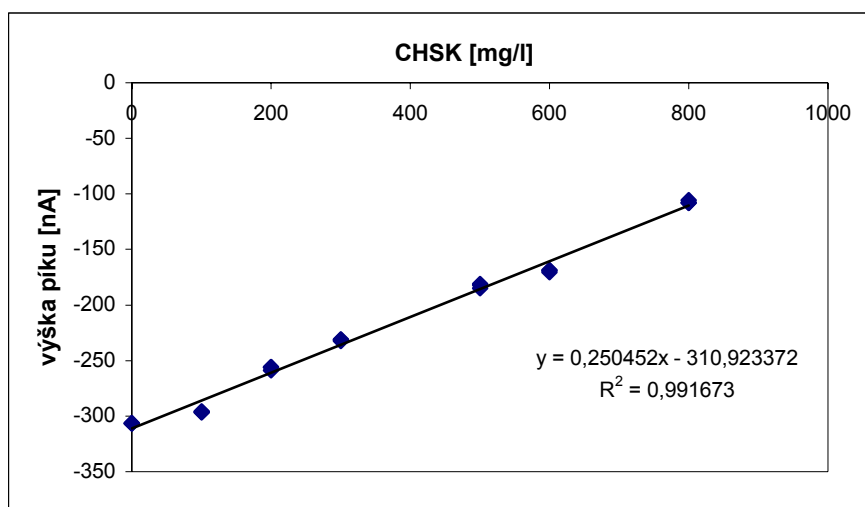
Tab. XIX Hodnoty výšky píků kyseliny L-glutamové o TSK=250 mg.l⁻¹ **metodou AdCSDPV** u komerčního setu

CHSK [mg/l]	Ip ₁ [nA]	Ip ₂ [nA]	Ip ₃ [nA]	Ip _o [nA]	c regr. ± s [mg/l]	η [%]
0	-306,5	-306,6	-306,5	-306,50	17,53 ± 0,18	-
100	-296,7	-296,2	-295,7	-296,20	58,80 ± 1,63	58,80
200	-255,7	-255,7	-258,8	-256,70	216,41 ± 5,84	108,21
300	-231,0	-231,4	-232,4	-231,60	316,79 ± 2,35	105,60
500	-181,2	-182,1	-184,9	-182,70	511,94 ± 6,29	102,40
600	-168,5	-170,3	-169,1	-169,30	565,58 ± 2,98	94,26
800	-108,1	-108,0	-105,6	-107,20	813,46 ± 4,62	101,68
250*	-223,1	-223,7	-224,1	-223,60	348,60 ± 1,64	139,44
a*	0,2504	R*=0,9960				
b*	-310,923					

Pozn.* kyselina L-glutamová

* a, b - hodnoty z regresní přímky

* R - hodnota korelačního koeficientu



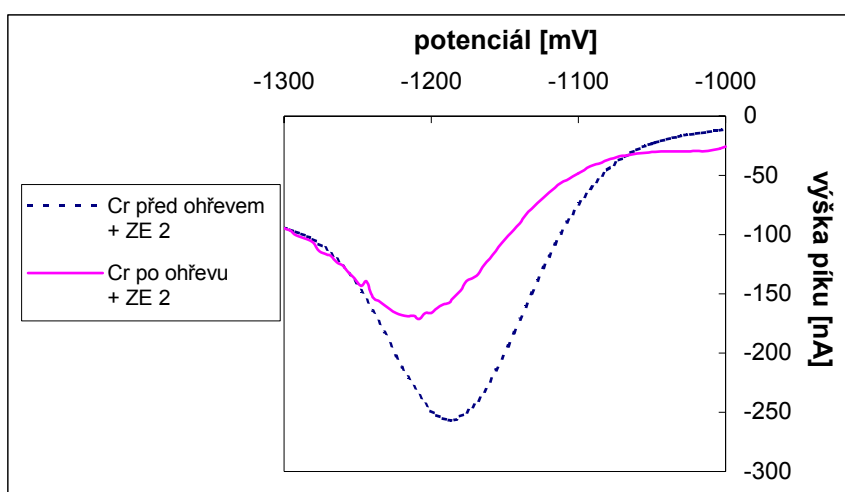
Obr. 10 Kalibrační závislost výšky píku na CHSK pro komerční set metodou AdCSDPV

Pro porovnání kalibračních závislostí komerčního setu koncovkou fotometrickou a voltametrickou byla jako standard použita kyselina L-glutamová o TSK = 250 mg.l⁻¹. Po dosažení absorbance tohoto standardu do rovnice lineární regrese pro hodnotu vlnové délky 600 nm byly zjištěny následující výsledky. Regresní hodnota koncentrace byla 227,13 ± 1,0 mg.l⁻¹, z čehož vyplývala účinnost 90,9 % (Tab. XVIII, Obr.9). Zatímco pro hodnotu standardu kyseliny L-glutamové o TSK = 250 mg.l⁻¹ metodou voltametrickou

byly vypočítány následující hodnoty: Regresní hodnota koncentrace se rovnala $348,60 \pm 1,64 \text{ mg.l}^{-1}$. Účinnost oxidace nebo také návratnost byla 139,44%. Z grafů lze vyčíst poměrně nízké hodnoty korelačních koeficientů, konkrétně 0,9950 pro koncovku fotometrickou a 0,9960 pro koncovku voltametrickou. Tuto skutečnost můžeme vysvětlit neznámým poměrem oxidačního a katalytického činidla a tudíž neznámou koncentrací Cr komerčního setu. Z dosažených výsledků lze konstatovat, že účinnost oxidace byla vyšší u fotometrické koncovky pro standard kyseliny L-glutamové, ale hodnoty korelačních koeficientů obou metod byly ekvivalentní.

4.6 Stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ po eliminaci $\text{Cr}^{\text{III}+}$ před ohřevem a po ohřevu

Stanovení Cr^{VI} probíhalo po změření výšek píků v mikrovlnné troubě po dobu 6 s, kdy se přítomný Cr^{III} vyeliminoval zahřátím. Před ohřevem v mikrovlnné troubě byly výšky píků větší než po ohřevu, díky eliminaci Cr^{III} , který se navažal na inaktivní komplex. Stanovení bylo prováděno se ZE 2, protože kyselina 2-morfolino-ethansulfonová má větší schopnost stabilizovat pH v těsné blízkosti rtuťové kapky vlivem vyšší pufrací kapacity, než má octan draselný, což značí výrazně kvalitnější píky.



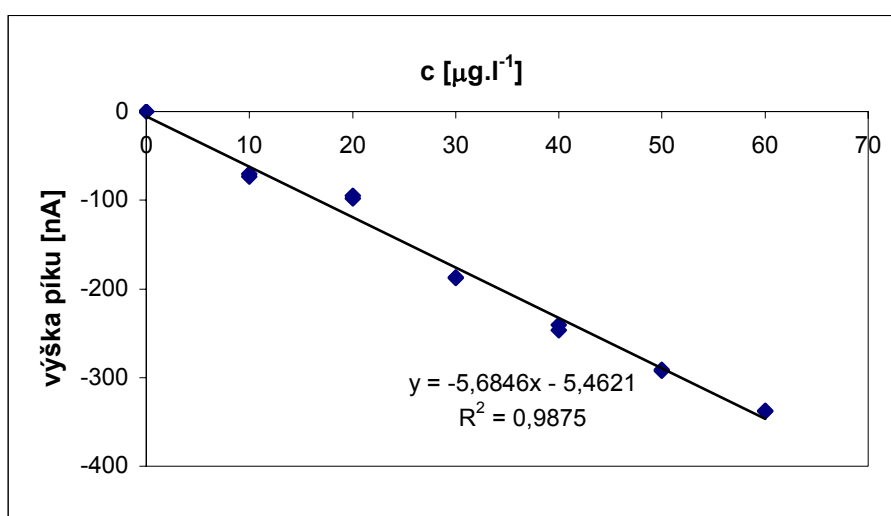
Obr. 11 Závislost výšky píku na potenciálu pro hodnoty Cr^{VI} před mikrovlnnou mineralizací a po mikrovlnné mineralizaci

4.7 Kalibrační závislost pro stanovení Cr^{VI}

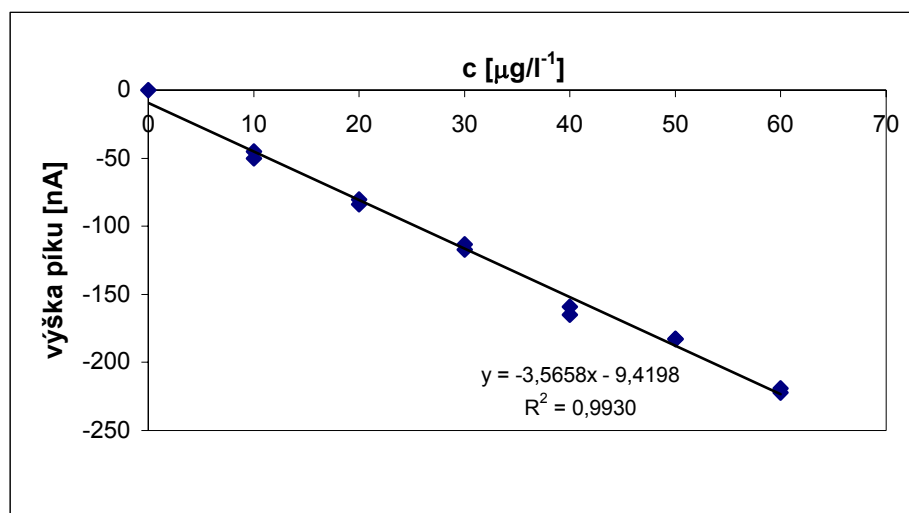
Na obr. 12 a 13 , tab. XX jsou znázorněny kalibrační závislosti včetně lineárních rovnic regrese.

Tab. XX Hodnoty kalibrační závislosti pro stanovení Cr^{VI} s použitím ZE 1 a ZE 2

ZE 1		ZE 2	
$c[\mu\text{g.l}^{-1}]$	$I_p [\text{nA}]$	$c[\mu\text{g.l}^{-1}]$	$I_p [\text{nA}]$
0	0	0	0
10	-73,5	10	-50,1
10	-70,4	10	-44,9
20	-98,3	20	-80,1
20	-95,3	20	-83,8
30	-187,8	30	-117,2
30	-187,0	30	-113,1
40	-246,5	40	-164,9
40	-240,5	40	-158,9
50	-291,2	50	-183,0
50	-292,6	50	-182,7
60	-338,2	60	-222,3
60	-337,3	60	-219,0



Obr. 12 Kalibrační závislost v rozsahu 0-60 $\mu\text{g.l}^{-1}$ při použití ZE 1



Obr. 13 Kalibrační závislost v rozsahu 0-60 µg.l⁻¹ při použití ZE 2

Na obr. 13 je vidět, že při použití ZE 2 s vyšší pufrací kapacitou, bylo dosaženo lepšího korelačního koeficientu. To bylo způsobeno lepším formováním voltametrického píku a tím lepším odečtem jeho výšky. Při stanovení koncentrace Cr^{VI} ve vzorku bylo použito lineární regresní rovnice kalibrační závislosti v rozsahu 0 - 60 µg.l⁻¹. Při výpočtech byl brán ohled na objemovou korekci.

ZÁVĚR

Diplomová práce se zabývala možností použít jako koncovku stanovení chemické spotřeby kyslíku metodou adsorpční katodické stripping diferenční pulsní voltametrie. Stanovení CHSK bylo prováděno mírně modifikovanou normovanou fotometrickou metodou. Reakční směs měla totožné složení, ale objem byl o 40 resp. 60 % nižší a dvouhodinový ohřev byl prováděn při 148 ± 2 °C místo 150 ± 2 °C vzhledem k použití termostatu.

Kalibrační závislosti fotometrického stanovení byly lineární jak pro doporučenou vlnovou délku 600 nm, tak pro vlnovou délku 420 nm, kdy je možno sledovat úbytek dichromanu. Korelační koeficienty se pohybovaly v rozmezí od 0,9859 do 0,9989.

Při použití voltametrické metody byly závislosti rovněž lineární, s korelačními koeficienty od 0,9941 do 0,9978. Účinnost stanovení vybraných standardů o TSK = 250 mg.l⁻¹ se pohybovala od 70,86 % do 127,71 % u fotometrické koncovky a u voltametrické koncovky od 82,94 % do 128,36 %.

Přesto, že bylo dosaženo u některých vybraných standardů velice špatných návratností (účinnost až o 28 % vyšší) byly výsledky pro jednotlivé standardy u obou metod prakticky srovnatelné.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] HORÁKOVÁ, M., LISCHKE, P., GRÜNWALD, A.: Chemické a fyzikální metody analýzy vod. SNTL, Praha 1986
- [2] Standard methods for the examination of water and wastewater, 17 th edition. Washington, WPCF-APHA-AWWA 1989.
- [3] PITTER, P.: Hydrochemie. SNTL, Praha 1981.
- [4] PITTER, P.: Chemie vody I. SNTL, Praha 1982.
- [5] ADENEY, W. E., DAWSON, B.B.: Sci. proc. Roy. Dublin Soc. 18, 1926.
- [6] MUERS, M. M.: J. Soc. Chem. Ind. 55, 1936.
- [7] AXÉN, E., MORRISON, G. M.: Comparison of microwave with open reflux and closed tube methods for chemical oxygen demand analysis of model compounds and sewage samples. The Analyst (v tisku).
- [8] THOMPSON, K. C., MENHAM, D., BEST, D., CASSERES, K. E.: Simple method for minimising the effect of chloride on the chemical oxygen demand test without the use of mercury salts. Analyst 111, 483-485, 1986.
- [9] HEJZLAR, J., KOPÁČEK, J.: Determination of low chemical oxygen demand values in water by the dichromate semi-micro method. Analyst 115, 1463-1467, 1990.
- [10] HEJZLAR, J., KOPÁČEK, J.: Rychlá semimikrometoda stanovení CHSK_{Cr} v povrchových a pitných vodách, Hydrochémiá ' 87, 1987.
- [11] HEJZLAR, J., CHUDOBÁ, P., CHUDOBÁ, J.: Příspěvek ke stanovení CHSK dichromanovou metodou, Hydrochémiá ' 82, Bratislava, 1982.
- [12] GIBBS, CH. R.: Einführung in den CSB, HACH Technical Center für Angewandte Analytische chemie. Technische Informationsreihe –Heft Nr. 8, 1992.
- [13] MANOVÁ, A., BEINROHR, E.: Hydrochemie, pp. 51-57, 1994.
- [14] ROSAURA FARRE, LAGARDA, M. J., ROSA MONTORO.: Atomic absorption spectrophotometric determination of chromium in foods, Anal. Chem., 1986, Vol. 36, No. 6, pp. 851-857.
- [15] HERNANDEZ, F., DIAZ, J., MEDINA, J., DEL RAMO, J., PASTOR, A.: Determination of chromium in treated crayfish, *Procambarus Clarkii*, by electrothermal AAS: Study of accumulation in different tissues, Bull Contam. Toxicol., 1986, Vol36, No. 6, pp.851-857.

- [16] ECONOMOU, A., CLARK, A. K., FIELDEN, P. R.: FIA determination of Cr (III) in tap water with chemiluminescence detection, *Analytical Communications*, Vol. 35, No. 12, pp 389-390, 1998.
- [17] MOORE, W. A., KRONER, R. C., RUCHHOFT, C. C.: Determination reflux method for determination of oxygen consumed. *Anal.Chem.* 21, pp.953-957, 1949.
- [18] DOBBS, R.A., AND WILLIAMS, R.T.: Elimination of chloride interference in the chemical oxygen demand test. *Anal. Chem.* 35, pp.1064-1067, 1963.
- [19] DAN, D.Z., DOU, F.L., XIU, D.J., QIN, Y.O.: Chemical oxygen demand determination in environmental waters by mixed -acid digestion and single sweep polarography. *Anal. Chim. Acta* 420, pp. 39-44, 2000
- [20] JARDIM, W. AND ROHWEDDER, J.J.R.: Chemical Oxygen Demand (COD) using Microwave Digestion, *Wat. Res.* 23, pp. 1069-1071, 1989.
- [21] DEL VALLE, M., POCH, M., ALONSO, J., BARTROLI, J.: Evaluation of Microwave Digestion for Chemical Oxygen Demand Determination . *Environonmental Technology* 11, pp. 1087-1092, 1990.
- [22] SLATTER, N.P. AND ALBOROUGH, H.: Chemical Oxygen Demand using Microwave Digestion: Atentative new Method. *Water SA.* 18, pp. 145-147, 1992.
- [23] HOUSER, J., DVOŘÁČKOVÁ, M., MALÝ, J., FADRUS, H.: Alternative Determination of COD by Microwave digestion. *Workshop 97, Prague*, pp. 1239-1240, 1997.
- [24] HOUSER, J. AND KRIŠŤAKOVÁ, J.: Rapid alternative determination of chemical oxygen demand by microwave digestion. *Chemické listy* 91, pp. 377-380, 1997.
- [25] HOUSER, J. AND JURÁK, M.: Vliv chromitých iontů na mikrovlnné stanovení CHSK_{Cr} . *Ekoanalytika '99, Seč u Chrudimi*, poster, pp. 177-188, 1999.
- [26] HOUSER, J. AND MÁJÍČKOVÁ, J.: Determination of COD by microwave technic. *Hydrochémia' 98, Bratislava*, pp. 59-68, 1998. (Czech).
- [27] PECHAROMAN, B.V., REINA, A.I., DE CASTRO, M.D.L.: Flow injection determination of chemical oxygen demand in leaching liquid. *Analyst* 124, pp. 1261-1264, 1999.
- [28] CHEN, S-C., TZENG, J.H., TIEN, Y., WU, L-F.: Rapid Determination of Chemical Oxygen Demand (COD) Using Focused Microwave Digestion Followed by Titrimetric Method. *Analytica Sciences* 17, pp. 551-553, 2001.

- [29] Odvětvová technická norma vodního hospodářství TNV 75 720: Jakost vod-
stanovení chemické spotřeby kyslíku dichromanem (CHSK_{Cr}). Praha 2002.
- [30] HYNKOVÁ, A.: Stanovení chromu v organických matricích, diplomová práce.
VUT Zlín 2000.
- [31] KOROLCZUK, M., GRABARCZYK, M.: Selective voltammetric determination
of chromium (VI) with DTPA and nitrate: Fresenius J. Anal. Chem., 1999, Vol.
363, No. 4, pp. 421-423, ISSN 0937-0633.
- [32] KOROLCZUK, M., GRABARCZYK, M.: Voltametric determination of Cr(VI) in
flow systém in the presence of the DTPA following its deposition in the metallic
state, Analytical Chimica Acta, 1999, Vol. 387, No.1, pp.97-102.
- [33] KOROLCZUK, M., GRABARCZYK, M.: Application of voltametric method of
total chromium determination in the presence of cupferron for selective
determination of Cr (VI) in water samples, Microchemical Journal, 1999, Vol. 62,
pp.311-315.
- [34] MANDLER, D., TURYAN, I.: Selective determination of Cr (VI) by a self –
assembled monolayer-based electrode, Analytical Chemistry 1997, Vol. 69, No.5,
pp.894-897.
- [35] GAO, Z.Q., SIOW, K.S.: Catalytic -adsorptive stripping voltammetric
determination of chromium in environmental materials. Electroanalysis 1996, Vol.
8, No. 6, pp 602-606.
- [36] KOROLCZUK, M., GRABARCZYK, M.: Voltametric determination of traces of
Cr(VI) in the flow system in the presence of bypyridine. Talanta . 1999, Vol. 49,
No. 3, pp.703-709.
- [37] KOROLCZUK, M.: Voltametric Determination of Cr(VI) in natural water in the
Presence Bypiridine Following Its Deposition to the Metallic State. Electroanalysis
1999, Vol.11, No. 16, pp. 1218-1221.
- [38] KOROLCZUK, M., GRABARCZYK, M.: Application of Voltametric Method of
Total Chromium Determination in the Presence of Cupferron for Selective
Determination of Cr(VI) in Water Samples. Microchemi. Journal 1999, Vol. 62,
No. 3, pp. 311-315.
- [39] GRABARCZYK, M., KACZMAREK, L., KOROLCZUK, M.: Voltametric
Determination of Cr(VI) in the Presence of C(III) with application of CDTA as a
masking agent. Pol. J. Chem. 2004, Vol. 78, No.9, pp. 1627-1634.

- [40] DOMINGUEZ, O., ALONSO, M. A., ARCOS, M. J.: Application of an optimization procedure in adsorptive stripping voltammetry for the determination of chromium with ammonium pyrrolidine dithiocarbamate. *Electroanalysis* 2002, Vol. 14, No. 15-16, pp. 1083-1089.
- [41] GOLIMOWSKI, J., VALENTA, P., NÜRNBERG, W.H.: Trace Determination of Chromium in Various Water Type Absorption Differential Pulse Voltammetry. *Fresenius Z. Ana. Chem.* 322 (3), pp.315-322, 1985.
- [42] HOUSER, J.: Vliv koncentrace a mocenství na stanovení chromu AdCSDPV. Moderní polarografické/ voltametrické metody analýzy vod a vodných roztoků. Praha 18.10. 2002. Sborník (Barek, J., Navrátil, T., Novotný, L., Eds.), str.81-83.
- [43] KOROLCZUK, M., GRABARCZYK, M.: Determination of labile chromium in water samples by catalytic adsorptive stripping voltammetry in on-line system. *Electroanalysis* 15, No. 5-6, pp. 524-528, 2003.
- [44] SANDER, S., NAVRÁTIL, T., NOVOTNÝ, L.: Study of the Complexation, Adsorption and Elektrode Reaction Mechanism of Chromium (VI) and (III) with DTPA Under Adsorptive Stripping Voltametric Conditions. *Electroanal.* 15 (19), pp. 1513-1521, 2003.
- [45] HOUSER, J: Stanovení chromu AdCSDPV po mikrovlnné mineralizaci pevného vzorku. Moderní elektrochemické metody XXIV. Jetřichovice 2004. Sborník (Barek, J., Navrátil, T., Novotný, L., Eds.), str. 74-76.
- [46] GRABARCZYK, M., KACZMAREK, L., KOROLCZUK, M.: Voltametric determination of Cr (VI) in the presence of Cr (III) with application of CDTA as a masking agent. *Pol. J. Chem.* 78 (9) , pp.1627-1634, 2004.
- [47] BALCONI, ML., BORGARELLO, M., FERRAROLI, REALINI, F. : Determination COD in well and river waters by flow-injection analysis using a microwave -oven during the oxidation step. *Analytica Chimica Acta*, Vol. 261, No.1, pp.295-299. 1992

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

A	absorbance [1]
AAS	atomová adsorpční spektrometrie
AdCSDPV	adsorpční katodická stripping diferenčně pulzní voltametrie
ASV	anodická rozpouštěcí voltametrie
BSK	biologická spotřeba kyslíku [g.l ⁻¹]
c_{Cr}^{VI}	koncentrace šestimocného chromu [μg.l ⁻¹], [g.l ⁻¹]
c_{reg}	průměrná regresní koncentrace [mg.l ⁻¹]
COD	„Chemical Oxygen Demand“
CSV	katodická rozpouštěcí voltametrie
DC	voltametrie klasická
DTPA	kyselina diethylen triaminpentaoctová
E	potenciál [mV]
FA-AAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie
HMDE	visící rtuťová kapková elektroda
CHSK	chemická spotřeba kyslíku [mg.l ⁻¹]
I_p	výška voltametrického píku [nA]
KHF	hydrogenftalan draselný
MW	mikrovlnná metoda
s	Směrodatná odchylka [mg.l ⁻¹]
TSK	teoretická spotřeba kyslíku [mg.l ⁻¹]
ZE	základní elektrolyt
η	účinnost [%]
λ	vlnová délka [nm]

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1	Schéma měřicího centra přístroje Eco-Tribo Polarograf.....	22
Obr. 2	Závislosti absorpance na vlnových délkách v rozsahu 400-700 nm pro standard KHF o koncentraci 500 mg .l ⁻¹	34
Obr. 3	Kalibrační závislosti absorpance na CHSK při vlnových délkách 420 nm a 600 nm fotometrickou metodou	36
Obr. 4	Kalibrační závislost výšky píku na CHSK po mikrovlnné mineralizaci metodou AdCSDPV	38
Obr. 5	Kalibrační závislosti absorpance na CHSK pro vlnové délky 420 nm a 600 nm po přidavku 2 ml vody	40
Obr. 6	Kalibrační závislost výšky píku na CHSK po mikrovlnném ohřevu metodou AdCSDPV	41
Obr. 7	Kalibrační závislosti absorpance na CHSK při vlnových délkách 420 nm a 600 nm s přídavkem 2 ml vody	46
Obr. 8	Kalibrační závislost výšky píku na CHSK metodou AdCSDPV s použitím ZE2...	47
Obr. 9	Kalibrační závislost absorpance na CHSK pro komerční set při vlnové délce 600 nm s přídavkem 2 ml vzorku	48
Obr. 10	Kalibrační závislost výšky píku na CHSK pro komerční set metodou AdCSDPV ..	49
Obr. 11	Závislost výšky píku na potenciálu pro hodnoty Cr ^{VI} před mikrovlnnou mineralizací a po mikrovlnné mineralizaci.....	50
Obr. 12	Kalibrační závislost v rozsahu 0-60 µg.l ⁻¹ při použití ZE 1	51
Obr. 13	Kalibrační závislost v rozsahu 0-60 µg.l ⁻¹ při použití ZE 2	52

SEZNAM TABULEK

Tab. I	Parametry stanovení	30
Tab. II	Hodnoty závislosti absorpance na vlnových délkách v rozsahu 400 - 700 nm pro standard KHF o koncentraci 500 mg .l ⁻¹	34
Tab. III	Měření absorpance standardů KHF a standardu glukosy o TSK=250 mg.l ⁻¹ fotometrickou metodou při vlnové délce 420 nm	35
Tab. IV	Měření absorpance standardů KHF a standardu glukosy o TSK=250 mg.l ⁻¹ fotometrickou metodou při vlnové délce 600 nm.....	36
Tab. V	Měření výšky píků standardů KHF a standardu glukosy o TSK=250 mg.l ⁻¹ po mikrovlnné mineralizaci metodou AdCSDPV	37
Tab. VI	Účinnost glukosy pro různá stanovení	38
Tab. VII	Měření absorpance standardů KHF a standardu šťavelanu sodného o TSK = 250 mg.l ⁻¹ fotometrickou metodou při vlnové délce 600 nm po přidání 2 ml redestilované vody.....	39
Tab. VIII	Hodnoty absorpance standardů KHF a standardu šťavelanu sodného o TSK = 250 mg.l ⁻¹ fotometrickou metodou při vlnové délce 600 nm po přidání 2 ml redestilované vody.....	40
Tab. IX	Hodnoty výšky píků standardů KHF a standardu šťavelanu sodného o TSK = 250mg.l ⁻¹ metodou AdCSDPV	41
Tab. X	Účinnost šťavelanu sodného pro různá stanovení	41
Tab. XI	Hodnoty absorpance vybraných standardů o TSK=250 mg.l ⁻¹ fotometrickou metodou při vlnové délce 420 nm po přidání 2 ml redestilované vody.....	42
Tab. XII	Hodnoty absorpance vybraných standardů o TSK=250 mg.l ⁻¹ fotometrickou metodou při vlnové délce 600 nm po přidání 2 ml redestilované vody.....	43
Tab. XIII	Hodnoty výšky píků vybraných standardů o TSK=250 mg.l ⁻¹ po mikrovlnném ohřevu metodou AdCSDPV	43
Tab. XIV	Účinnosti vybraných standardů pro různá stanovení.....	43
Tab. XV	Hodnoty absorpance standardů KHF a standardu kyseliny L-glutamové o TSK = 250 mg.l ⁻¹ fotometrickou metodou při vlnové délce 420 nm po přidání 2 ml redestilované vody.....	45

Tab. XVI	Hodnoty absorbance standardů KHF a standardu kyseliny L-glutamové o TSK = 250 mg.l ⁻¹ fotometrickou metodou při vlnové délce 600 nm po přidání 2 ml redestilované vody.....	45
Tab. XVII	Hodnoty výšky píků kyseliny L-glutamové o TSK=250 mg.l ⁻¹ metodou AdCSDPV s použitím ZE 2	46
Tab. XVIII	Hodnoty absorbance standardů KHF a standardu kyseliny L-glutamové o TSK=250 mg.l ⁻¹ fotometrickou metodou při vlnové délce 600 nm po přidání 2 ml redestilované vody u komerčního setu	48
Tab. XIX	Hodnoty výšky píků kyseliny L-glutamové o TSK=250 mg.l ⁻¹ metodou AdCSDPV u komerčního setu	49
Tab. XX	Hodnoty kalibrační závislosti pro stanovení Cr ^{VI} s použitím ZE 1 a ZE 2.....	51

EVIDENČNÍ LIST MAGISTERSKÉ DIPLOMOVÉ PRÁCE**Místo uložení práce:** Ústřední knihovna UTB ve Zlíně**Autor práce:** KOVAŘÍK Oldřich**Název práce**česky: **Stanovení CHSK s voltametrickou koncovkou stanovení**

anglicky: Determination of COD with Voltammetric Methods

Vedoucí práce: Ing. Josef Houser**Vysoká škola (název a adresa):**

Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně, Mostní 5139, 760 01 Zlín

Fakulta technologická, nám. T. G. Masaryka 275, 762 72 Zlín

Ústav inženýrství ochrany životního prostředí

Rok obhájení práce: 2005**Počet stran, obrázků, tabulek:** 62, 13, 20**Předmětová hesla:**

česky: chemická spotřeba kyslíku, stanovení CHSK, voltametrická koncovka, fotometrická koncovka, semimikrometoda,

anglicky: chemical oxygen demand, determination of COD, voltammetric method, photometric method, semimicromethod

Souhrn česky:

Byla odzkoušena standardní semimikrometoda dle platné normy s fotometrickou koncovkou. Pro toto stanovení byla sledována možnost AdCSDPV jako metoda pro stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ s tím, že rušivý vliv $\text{Cr}^{\text{III}+}$ byl eliminován zahřátím roztoku $\text{Cr}^{\text{III}+}$ při vlastním stanovení. U zvolených standardů (kyselina L-glutamová, glukosa, octan draselný, šřavelan sodný, hydrogenftalan draselný) byla sledována účinnost oxidace u původní, čili fotometrické metody od 70,86 % do 127,71 % a u voltametrické metody od 82,94 do 128,36 %.

anglicky:

The standard semimicromethod due to actual standards with photometric method was tested. For the purpose of testing possibility of AdCSDPV as a method for determination of $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ was observed. Destructive effect of $\text{Cr}^{\text{III}+}$ was eliminated by heating of $\text{Cr}^{\text{III}+}$ solution. At selected standards (L-glutamic acid, glucose, potassium acetate, oxalate sodium, hydrophthalic potassium) the efficiency of oxidation was observed. The photometric method had efficiency from 70,86 % to 127,71 %, the voltammetric method had efficiency from 82,94 % to 128,36 %.

