

Stanovení trojmocného chromu metodou AdCSDPV po mikrovlnné mineralizaci

Determination of chromium by AdCSDPV after
micro-wave mineralization

Petra Chytilová

Diplomová práce
2005



Univerzita Tomáše Bati ve Zlíně
Fakulta technologická

Zde bych chtěla poděkovat panu Ing. Josefovi Houserovi za vedení diplomové práce, trvalý zájem, cenné informace a za pomoc při získávání potřebných informací. Také bych chtěla poděkovat slečně Ing. Markétě Julinové Ph.D. za dobré rady a konzultace.

Prohlašuji, že jsem na celé diplomové práci pracovala samostatně a použitou literaturu jsem citovala.

Ve Zlíně, 27.05.2005

.....
podpis diplomanta

ABSTRAKT

Práce popisuje stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ po mikrovlné mineralizaci adsorpční diferenční katodickou stripping voltametrií s úzkým zaměřením na kinetiku probíhajících dějů. Popsány jsou závislosti výšky voltmetrického píku na době akumulace s mícháním a bez míchání pro různé koncentrace $\text{Cr}^{\text{VI}+}$. Sledován byl vliv teplotní prostředí na linearitu kalibračních křivek pro stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$. Dále jsou popsány akumulární křivky pro jednotlivé koncentrace $\text{Cr}^{\text{III}+}$. Z extrapolovaných hodnot je pak sestrojena kalibrační křivka $\text{Cr}^{\text{III}+}$. Stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ při různých teplotách nebylo realizováno, vzhledem k rušivým vlivům prostředí, proto jednotlivá stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ byla prováděna jen za laboratorní teploty ($22 \pm 5^\circ\text{C}$). Dále je uvedeno stanovení reálných mineralizovaných vzorků, kdy bylo dosaženo dobré shody s AAS.

This work is described determination of $\text{Cr}^{\text{III}+}$ (after micro-wave mineralization) by adsorptive differential cathodic stripping voltammetry with strict externalization on kinetic of current process. Dependences height of voltammetric peak on time of accumulation (with mix or without mix) is described at different concentration $\text{Cr}^{\text{IV}+}$. Influence of thermal environment on linearity calibration curve for determination of $\text{Cr}^{\text{IV}+}$ was observed. Then accumulation curves are described for particular concentration $\text{Cr}^{\text{III}+}$. Then calibration curve $\text{Cr}^{\text{III}+}$ is designed from extrapolation values. Determination of $\text{Cr}^{\text{III}+}$ at differential temperature wasn't realized (disturbing influence of environs). Therefore single determination $\text{Cr}^{\text{III}+}$ was realized only at laboratory temperature ($22 \pm 5^\circ\text{C}$). Then determination of real and mineralization samples is stated when it was obtained good agreement with AAS.

OBSAH

ÚVOD	6
I. TEORETICKÁ ČÁST	8
1 ROZPOUŠTĚCÍ VOLTAMETRIE	9
1.1 VOLTAMETRICKÉ STANOVENÍ CHROMU	10
1.1.1 Stanovení chromu za přítomnosti DTPA a NO_3^-	10
1.1.2 Stanovení šestimocného chromu na uhlíkaté elektrodě potažené bizmutem.....	15
1.1.3 Stanovení chromu za přítomnosti EDTA	15
1.1.4 Stanovení šestimocného chromu za přítomnosti bipyridinu	16
1.1.5 Stanovení šestimocného chromu za přítomnosti difenylkarbazinu.....	17
1.1.6 Stanovení šestimocného chromu na zlaté elektrodě – SAMs.....	17
2 NÁVAZNOSTI A CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE	18
II. PRAKTICKÁ ČÁST.....	19
3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST	20
3.1 PŘÍSTROJE A ZAŘÍZENÍ	20
3.2 CHEMIKÁLIE A ČINIDLA	20
3.3 CHARAKTERISTIKA ANALYZOVANÝCH VZORKŮ	21
3.4 ROZTOKY A JEJICH PŘÍPRAVA.....	22
3.5 PRACOVNÍ POSTUPY A VYHODNOCENÍ.....	26
3.5.1 Stanovení chromu AdCSDPV	26
3.5.2 Měření pH	27
3.5.3 Postup přípravy analyzovaných roztoků pro nejdůležitější testy.....	27
3.6 MW MINERALIZACE.....	28
4 DISKUZE VÝSLEDKŮ	29
ZÁVĚR.....	40
SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY	41
SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK	44
SEZNAM OBRÁZKŮ.....	45
SEZNAM TABULEK	47

ÚVOD

Současné problémy v technologii, biologii, ochraně životního prostředí, medicíně a v jiných oblastech vyžadují stanovovat stále nižší množství látek ve stále složitějších systémech, tedy kladou rostoucí požadavky na metody stopové analýzy. Ve skupině těchto metod zaujímá elektrochemická rozpouštěcí analýza poměrně důležité místo vzhledem ke své instrumentální jednoduchosti, velmi dobré přesnosti a správnosti při stanovení mnoha látek. V průběhu 70. let nastal rozvoj instrumentace v rozpouštěcích technikách a pokrok v aplikaci rtuťových a tuhých elektrod.

K významným polutantům životního prostředí patří chrom, který je řazen vzhledem ke svým vlastnostem do skupiny těžkých kovů. Chrom je geograficky mírně rozptýleným prvkem, existují proto lokality s jeho zvýšenou přirozenou koncentrací. V minerálech se většinou vyskytuje jako $\text{Cr}^{\text{III}+}$ a $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ v podobě oxidů, směsných oxidů a také bazických uhličitů. Trojmocný chrom je řazen mezi biogenní prvky a je pro biocenózu nepostradatelný. V těle člověka ovlivňuje hladinu glukózy v krvi, jelikož tvoří složku nízkomolekulární sloučeniny zvané „glukosový korelační faktor“. Bylo dokázáno, že jeho nedostatečný příjem vyvolává diabetes mellitus II. typu. Trojmocný chrom má významné komplexotvorné vlastnosti a je značně stabilní, k jeho oxidaci na $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ za normálních podmínek nedochází. Šestimocný chrom je stabilní pokud voda neobsahuje oxidující látky. Šestimocný chrom má vysoký redox potenciál v kyselém prostředí a to mu dává schopnost narušovat biologické membrány.

Z důvodu toxicity chromu k životnímu prostředí jej musíme monitorovat. Toto monitorování můžeme provádět nejrozličnějšími analytickými metodami, které se neustále rozvíjejí a zdokonalují. Vlastní chrom lze stanovovat různými metodami, zahrnujícími spektrofotometrii [1], atomovou absorpční a emisní spektrometrii, iontovou chromatografii, rentgenovou fluorescenční spektrometrii, průtokovou injekční analýzu FIA, elektroforézu a elektrochemické metody. Např. k monitorování znečištění vodních toků v oblasti Horního Dunjce bylo využito adsorpční katodické

stripping diferenční pulzní voltametrie (AdCSDPV), kdy bylo zjištěno, že obsah celkového chromu v environmentu mimo jiné závisí na ročním období [2].

Tato diplomová práce navazuje na předcházející výzkum a zaměřuje se především na sledování vlivu teploty na vlastní kinetiku stanovení chromu adsorpční katodickou stripping diferenční pulzní voltametrií (AdCSDPV).

I. TEORETICKÁ ČÁST

1 ROZPOUŠTĚCÍ VOLTAMETRIE

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 tedy 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 - ASV) nebo v záporném směru – katodická rozpouštěcí voltametrie (Cathodic Stripping Voltammetry - CSV).

Elektrochemické rozpouštěcí analýzy jsou metody velmi citlivé – mezi elektrodovými metodami vůbec nejcitlivější obzvláště používají-li se v kombinaci s diferenčními pulzními technikami. Stanovit lze látky o koncentraci až $10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$.

Adsorpční katodická stripping diferenční pulzní voltametrie (AdCSDPV) je jedna z metod často využívaných ke stanovení stopových koncentrací těžkých kovů ve vodné matrici. Od ASV se liší tím, že se na povrchu elektrody nevylučuje elementární kov, ale dochází k sorpci jeho komplexu se vhodným ligandem. Poté je centrální atom redukován.

1.1 Voltametrické stanovení chromu

Princip této voltametrické metody spočívá v nahromadění látky na povrchu elektrody po katodické redukci analytu. Měření se provádí rtuťovou elektrodou – HMDE (Handiny Merkury drop electrode), SMDE (Sitting merkury drop electrode) [3,4], která má velké přepětí k vylučovanému vodíku. Měření se provádí v oblastech negativních potenciálů.

1.1.1 Stanovení chromu za přítomnosti DTPA a NO_3^-

Touto metodou lze stanovit obsah $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ v přítomnosti DTPA a NO_3^- popsáno ve studii Korolczuka [3,5,6]. Vlastní voltametrické stanovení celkového chromu popisuje vydaná norma TNV 75 73 89 [7]. Vzorky se mineralizují a následně analyzují metodou AdCSDPV.

Princip:

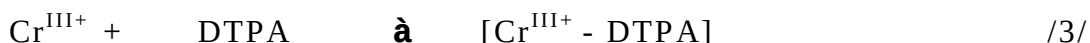
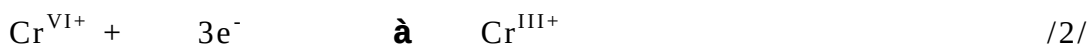
$\text{Cr}^{\text{III}+}$ a $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ je stanoven AdCSDPV po nahromadění na povrchu HMDE ve formě chelátu s DTPA. Elektrochemické rozpouštění je realizováno katodickou polarizací s využitím katalyckého efektu iontů NO_3^- [3,5,6].

Chemismus:

Přítomný $\text{Cr}^{\text{III}+}$ v podobě $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ reaguje s DTPA a vzniká komplex $\text{Cr}^{\text{III}+}$ - DTPA [6].



Pokud je přítomný $\text{Cr}^{\text{VI}+}$, nejdříve dochází k jeho elektrochemické redukci. Redukce se uskutečňuje na povrchu HMDE (potenciál – 1V). Takto vzniklý $\text{Cr}^{\text{III}+}$ reaguje s DTPA za vzniku komplexu $\text{Cr}^{\text{III}+} - \text{DTPA}$ [6].



Vzniklý komplex $\text{Cr}^{\text{III}+} - \text{DTPA}$ je při vlastním stanovení redukován na komplex $\text{Cr}^{\text{II}+} - \text{DTPA}$. Tento nově vzniklý komplex je v přítomnosti NO_3^- oxidován zpět na komplex $\text{Cr}^{\text{III}+} - \text{DTPA}$. Při tomto stanovení je koncentrace neměnná [6].



U tohoto stanovení Golimowski [6] doporučuje zahřátí roztoku až na teplotu 70 °C.

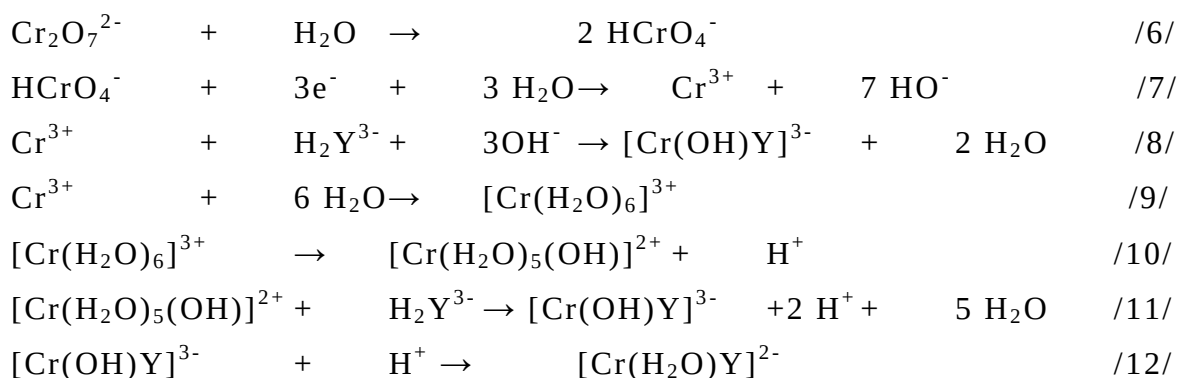
Při vyšších koncentracích $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ byly pozorovány atypické adsorpční izotermie a bylo zjištěno [8], že po jisté době akumulace dochází k poklesu povrchové koncentrace na Hg kapce, to se projevuje snížením voltametrického píku. Při delší době akumulace nebo vyšší koncentraci chromu v analytu, se maxima s rostoucí koncentrací posouvají ke kratším dobám akumulace. Důsledkem tohoto posunu je nelinearita kalibračních závislostí. U $\text{Cr}^{\text{III}+}$ nebyla tato maxima za stejných reakčních podmínek pozorována. Kalibrační závislosti byly opět nelineární. To bylo způsobeno kinetikou komplexotvorných reakcí.

Dále bylo zjištěno, že voltametricky aktivní komplex $[\text{Cr}^{\text{III}+} - \text{DTPA}]$ [8] není za daných reakčních podmínek konečným komplexem, ale pouze mezistupněm. Chromitý solvát (pentaquahydroxochromitý kationt) reaguje stejně za vzniku $\text{Cr}^{\text{III}+} - \text{DTPA}$ v roztoku, přičemž dochází k jeho sorpci na povrchu Hg kapky. Tento komplex v roztoku přechází poměrně rychle na

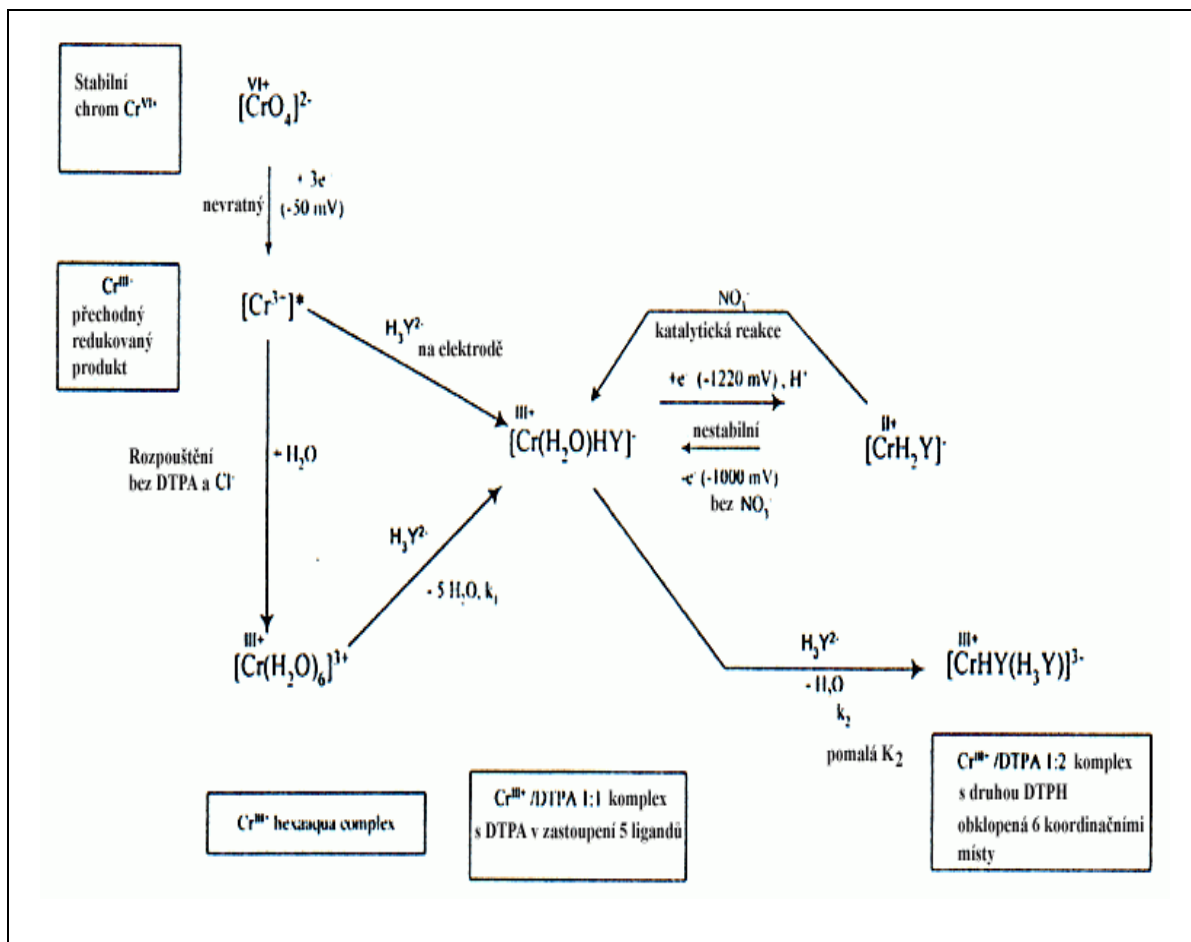
voltametricky neaktivní komplex. Adsorbovaný komplex je stabilnější, protože je na Hg elektrodě zřejmě stericky chráněn.

Jak bylo popsáno Houserem [8] Cr^{VI} se vyskytuje při pH stanovení a nízkých hodnotách koncentrace ve formě HCrO_4^- / 6 /. Ten se redukuje na Hg elektrodě na Cr^{III} / 7 / a vzniká velké množství hydroxylových iontů, které se na povrchu Hg kapky velmi těžko pufrují acetátovým pufrům. V okolí Hg kapky je chelatační činidlo ve formě H_2Y^{3-} . Tato disociace vlivem nízké pufrací kapacity roste. Vzniká tak komplex $[\text{Cr}(\text{OH})\text{Y}]^{2-}$ / 8 /, neboť aquace je obecně pomalá / 9 /, takže k ní prakticky na povrchu Hg kapky u redukci vzniklého chromitého iontu téměř nedochází. Tento hydroxo komplex je potom katodicky redukován.

Je-li ve vzorku Cr^{III} pak se vyskytuje jako solvát s koordinačním číslem šest. Tento hexaaquochromitý kation se chová jako silná kyselina, z toho vyplývá, že za podmínek stanovení je veškerý solvatovaný trojmocný chrom v disociované formě $[\text{Cr}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ / 10 /. Pravděpodobně dochází ke vzniku $[\text{Cr}(\text{OH})\text{Y}]^{3-}$ / 11 / a to velmi rychle a následuje podstatně pomalejší reakce / 12 /, to se projevuje snížením voltametrického píku. Sander [7] nevylučuje vznik komplexu $[\text{Cr} - 2\text{DTPA}]$, což by lépe vysvětlovalo inaktivnost vznikajícího komplexu. Konečný komplex je voltametricky neaktivní. To popsal Houser [8] rovnicemi 6 – 12, jako možné schema:



Probíhající děje názorně popisuje schéma na obr. 1



Obr. 1 – Schéma probíhajících dějů při voltametrickém stanovení chromu podle Sandr a kol.[9].

Rušivé vlivy:

- vliv huminových látek**

Přírodní vody stejně jako i extrakty ze vzorků půdy a sedimentu obsahují huminovy látky, které mohou zasahovat do voltametrického stanovení chromu díky své schopnosti sorpce na povrch rtuťové kapky [11,12]. Negativní vliv huminových látek je také závislý na koncentraci těchto látek a depozitním potenciálu [10,11].

- vliv cizích iontů**

Vliv cizích iontů obsažených v přírodních vodách je nepatrný. Negativní účinek se projeví až při tisícinásobku množství Pd^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} , Mo^{6+} a stonásobku množství Fe^{3+} [13].

- **vliv povrchově aktivních látek**

Voltametrické stanovení chromu mohou v přírodních vodách rušit povrchově aktivní látky (PAL). Korolczuk a Grabarczyk [14] zjistili, že v přítomnosti povrchově aktivních látek dojde až k 50% snížení katalyckého píku v závislosti na koncentraci PAL.

Proto se vzorky přírodních vod vystavují UV záření za přítomnosti malého množství H_2O_2 pro rozklad organické příměsi fotolýzou. Tento způsob je však nevhodný [6], protože v kyselém prostředí za přítomnosti HCl dochází k redukci $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ na CrO_2 (vznik nestálého CrO_2Cl_2) a nepříliš rozpustného Cr_2O_3 [6]. Tím dochází až k 90% ztrátám chromu. Použitím UV záření pro fotolýzu je vhodné při pH 7 - 8, kdy nedochází k výše uvedeným ztrátám chromu [6].

Korolczuk [15] zjistil, že použitím metody AdCSDPV u vzorků přírodní vody dochází k minimalizaci vlivu obsažených povrchově aktivních látek, pro stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ byl použit „on - line“ systém v přítomnosti askorbátu sodného.

- **vliv teploty**

Podle Korolczuka [16] při teplotě 40 °C $\text{Cr}^{\text{III}+}$ komplex není detekován. Při stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ dochází ke snížení doby celkové analýzy až o 30 min. Detekční limit analýzy je $2,5 \cdot 10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$ ($1,2 \text{ ng.l}^{-1}$).

Práce Hrdličky [17] popisuje, že po krátkém zahřátí roztoku obsahujícího $\text{Cr}^{\text{III}+}$ nebyl aktivní $\text{Cr}^{\text{III}+}$ - DTPA komplex v roztoku detekován. Kalibrační závislost pro stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ z extapolovaných hodnot do bodu nula nebyla lineární, ale jevila esovitý charakter při době akumulace 30 s, což bylo pravděpodobně způsobeno proměnnou teplotou, neboť polarografické nádoby nebyly temperovány, přičemž teplota výrazně ovlivňuje adsorpci depolarizátoru na HMDE elektrodě.

- **vliv času**

Julinová [18] ve své práci popsala přechod komplexu $\text{Cr}^{\text{III}+}$ - DTPA na polarograficky inaktivní formu. Jak plyne z této práce “ztráta” $\text{Cr}^{\text{III}+}$ má vliv na kvalitu kalibrační závislosti. Dochází nejen k prudkému snížení výšky píku, ale i charakteru křivky. Nelineární závislost přechází během 30 minut na závislost téměř lineární. Vlivem úbytku $\text{Cr}^{\text{III}+}$ v čase dochází k nežádoucímu snížení citlivosti a tím přesnosti stanovení. Tuto hypotézu potvrdili ve svých pracích Korolczuk [3,11], Domínguez [20], aj.

1.1.2 Stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ na uhlíkaté elektrodě potažené bismutem

Stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ za přítomnosti DTPA a NO_3^- provedl Lin [21] na uhlíkaté elektrodě potažené bizmutovým filmem.

Toto stanovení bylo provedeno square - wave adsorptivní stripping voltammetrií. Při měření byly srovnávány výsledky stanovení dvou povrchů uhlíkaté elektrody a to bizmutového a rtuťového filmu. U bizmutového filmu bylo zjištěno, že má stejně dobrou a citlivou odezvu i reprodukovatelnost jako rtuťový film. Obě elektrody mají dobré odezvy. U elektrody s Hg filmem to je - 1,22 V a u elektrody s Bi filmem - 1,10 V.

Dobré výsledky poukazují na použitelnost uhlíkaté elektrody s Bi filmem pro adsorptivní stripping voltmetrické měření Cr^{VI} . To by mohlo omezit používání rtuťové elektrody v praxi.

1.1.3 Stanovení chromu za přítomnosti EDTA

Polarografická redukce neprobíhá vratně. Redukce $\text{Cr}^{\text{III}+}$ chelátů může být analyticky využívána, i když redukční potenciál je více negativní než u $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Za přítomnosti acetátového pufru a EDTA jsou redukovány $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ ionty ve dvou krocích [6]:



Nedostačující redukce, nevyužívá se, půlvolný potenciál je – 0,05 V.

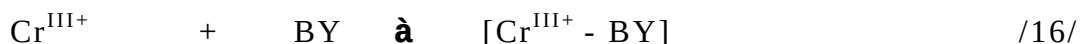
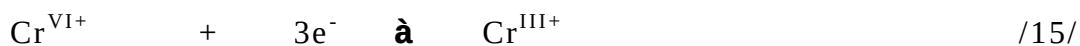


Detekční limit je od 0,1 až po 0,5 $\mu\text{g.l}^{-1}$ [6].

1.1.4 Stanovení šestimocného chromu za přítomnosti bipyridinu

Šestimocný chrom se za přítomnosti bipyridinu stanovuje diferenčně pulzní polarografií. Stanovení se provádí ve dvou krocích. V prvním kroku probíhá redukce šestimocného chromu na chrom trojmocný za přítomnosti pufru $\text{NH}_4\text{Cl}/\text{NH}_4\text{OH}$. Dále se tento trojmocný chrom váže s bipyridinem do komplexu $[\text{Cr}^{\text{III}+} - \text{BY}]$. Ve druhém kroku dochází k redukci komplexu $[\text{Cr}^{\text{III}+} - \text{BY}]$ na $[\text{Cr}^{\text{II}+} - \text{BY}]$. $[\text{Cr}^{\text{II}+} - \text{BY}]$ je za přítomnosti dusičnanových iontů oxidován zpět na komplex $[\text{Cr}^{\text{III}+} - \text{BY}]$ [19].

- první krok stanovení



Akumulace komplexu $\text{Cr}^{\text{III}+} - \text{BY}$ probíhá na HMDE při potenciálu – 1V.

- druhý krok stanovení



Při tomto stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ v přírodních vodách se neprojeví žádné negativní vlivy způsobené přítomností organických látek - PAL. Rušivý vliv $\text{Cr}^{\text{III}+}$ byl odstraněn $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2$ [19]. Detekční limit stanovení je cca $10^{-11} \text{ mol.l}^{-1}$.

1.1.5 Stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ za přítomnosti difenylkarbazinu

$\text{Cr}^{\text{VI}+}$ je stanoven adsorptivní rozpouštěcí voltametrií ve formě komplexu Cr - difenylkarbazon. V prvním kroku dochází (při nízkém pH) k oxidaci difenylkarbazidu $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ na difenylkarbazon, který vytvoří komplex s ionty $\text{Cr}^{\text{III}+}$ (právě vzniklými „in status nascendi“). Detekční limit stanovení je cca $10^{-9} \text{ mol.l}^{-1}$ [22].

1.1.6. Stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ na zlaté elektrodě – SAMs

Zlatá elektroda- SAMs pro stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ je opatřena jednou vrstvou 4 - (merkaptó – n - alkyl)pyridinu, protože pyridinové deriváty formují silné a stabilní komplexy s $\text{Cr}^{\text{VI}+}$. Elektroda je efektivní pro extrakci $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ zatím co ionty $\text{Cr}^{\text{III}+}$ jsou odpuzovány [23].

2 NÁVAZNOSTI A CÍL DIPLOMOVÉ PRÁCE

V práci Hynkové [24] je prokázáno, že AdCSDPV s DTPA v přítomnosti dusičnanových iontů vhodná metoda pro stanovení šestimocného chromu – vysoká citlivost až 10^{-9} .

Stanovení optimálních hodnot dvou základních podmínek pro analýzu $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ popisuje ve své práci Julinová [18]. Z těchto výsledků bylo zjištěno, že optimální pH se pohybuje v intervalu 6,1 – 6,2 a optimální potenciál akumulace je – 1000 mV. Dále je v této práci popsán průběh závislosti, který nemá zcela typický charakter, i když s dobou akumulace roste výška píku. Při měření této závislosti pro vyšší koncentrace došlo od doby akumulace 120 s (70 s) k poklesu výšky píku až na nulovou respektive velmi nízkou hodnotu. Tato anomálie je charakteristická pro elektrochemické sorpce na velmi malých kapkách rtuti. Dále byla zaznamenána časová ztráta polarografické aktivity $\text{Cr}^{\text{III}+}$. V této práci byla zaznamenána i nelinearita pro kalibrační závislost $\text{Cr}^{\text{VI}+}$.

V práci Hrdličky [17] byla potvrzena atypická závislost výšky píku na době akumulace pro $\text{Cr}^{\text{VI}+}$, dále byly sledovány adsorpční rovnováhy mezi HMDE a analyzovaným roztokem $\text{Cr}^{\text{III}+}$. Při měření byla dokázána přeměna voltametricky aktivního $\text{Cr}^{\text{III}+}$ - DTPA komplexu na neaktivní komplex kinetikou 1. řádu (detekce nenastala po krátkém zahřátí) [17,25].

Na základě výsledků předcházejících prací a literární rešerše byla diplomová práce zaměřena na:

- sledování vlivu podmínek akumulace na stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ za přítomnosti DTPA a NO_3^-
- stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ v reálném vzorku po mikrovlnné mineralizaci metodou kalibrační křivky

II. PRAKTICKÁ ČÁST

3 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

3.1 Přístroje a zařízení

- a) Eco – Tribo Polarograf s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE) a nasycenou argentchloridovou elektrodou RAE 113 Polaro – Senzore s. r. o., Praha, ČR.
- b) pH/mV/metr MPH 61 s kombinovanou pH elektrodou pHk 01 – 32. Monokrystal s. r. o., Trutnov, ČR.
- c) Analytické váhy R 180 D. Sartorius AG, Göttingen, SRN.
- d) Pipeta 5 μ l. Brand GMBH, Wertheim/Main, SRN.
- e) Labpipeta 50 μ l. Labsystem Oy, Helsinky, Finsko.
- f) Labpipeta 200 μ l. Labsystem Oy, Helsinky, Finsko.
- g) Mikrovlnný mineralizátor MLS 1200. Milestone s. r. l., Sorisole, Itálie.

3.2 Chemikálie a činidla

$C_{14}H_{23}O_{10}N_3$	- kys. diethylentriaminpentaoctová p.a.(DTPA) $M_r = 393,34664$ Fluka Chemie AG, Buchs, Švýcarsko.
$CH_3COONa.3H_2O$	- trihydrát octanu sodného p.a. $M_r = 136,07963$ Lachema a.s., o.z. Neratovice, ČR.
CH_3COOH	- kyselina octová 99 % p.a. $M_r = 60,05196$ Lachema a.s., o.z. Neratovice, ČR.
HNO_3	- kyselina dusičná 65 % p.a. $M_r = 63,01288$ Lachema a.s., o.z. Neratovice, ČR.
$K_2Cr_2O_7$	- dichroman draselný p.a. $M_r = 294,1846$ Lachema a.s., o.z. Neratovice, ČR.

$K_2Cr_2(SO_4)_4 \cdot 24H_2O$	- tetrakosa hydrát síranu didraselného dichromitého p.a. $M_r = 998,80992$ Lachema a.s., o.z. Neratovice, ČR.
$NaNO_3$	- dusičnan sodný p.a. $M_r = 84,99471$ Lachema a.s., o.z. Neratovice, ČR.
$NaOH$	- hydroxid sodný p.a. $M_r = 39,99711$ Lachema a.s., o.z. Neratovice, ČR.
Pufr – pH 4	- pufr ftalátový pH 4 Ústav sér a očkovacích látek, Praha, ČR.
Pufr – pH 6,843	- pufr pH 6,843 Pradelkis, Budapešť, Maďarsko
H_2O	- redestilovaná voda Čištěna reversní osmosou a směsným ionexem, případně dočištěna rektifikací s manganistanem draselným a kyselinou sírovou. ÚTŽPCh, FT UTB, Zlín, ČR.
Ar	- argon 4 . 8 (čistoty 99,998%) $M_r = 39,948$ Linde technoplyn a.s., ČR.

3.3 Charakteristika analyzovaných vzorků

Vzorek č.1	- Vysušený chromitý koláč pocházející z výroby bílkovinného hydrolyzátu enzymatickou hydrolýzou. Navažovaná hodnota je 0,1258 g. Koncentrace chromu v roztoku zjištěné metodou AAS byla 20,81 mg.l ⁻¹ .
Vzorek č.2	- Vysušený chromitý koláč pocházející z výroby bílkovinného hydrolyzátu enzymatickou hydrolýzou. Navažovaná hodnota je 0,1253 g.

Koncentrace chromu v roztoku zjištěné metodou AAS byla $42,27 \text{ mg.l}^{-1}$.

Vzorek č.3 - Vysušený chromitý koláč pocházející z výroby bílkovinného hydrolyzátu enzymatickou hydrolýzou. Navažovaná hodnota je 0,1153 g. Koncentrace chromu v roztoku zjištěné metodou AAS byla $36,995 \text{ mg.l}^{-1}$.

3.4 Roztoky a jejich příprava

Základní elektrolyt – ZE o složení:

$0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ kyseliny diethylenetriaminpentaoctové

$0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ octanu sodného

$2,5 \text{ mol.l}^{-1}$ dusičnanu sodného

$0,05 \text{ mol.l}^{-1}$ hydroxidu sodného

0,98 g DTPA, 1,36 g $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 10,63 g NaNO_3 a 0,2 g NaOH se rozpustí v redestilované vodě a doplní na objem 50 ml.

Při jednotlivých stanoveních chromu bylo pH upravované na hodnotu 6,1-6,2 Sørensenovým louhem.

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

0,5 ml 99% kyseliny octové se smíchá s destilovanou vodou a doplní na objem 50 ml.

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

0,2 g hydroxidu sodného se rozpustí v destilované vodě a doplní na objem 50 ml.

Roztok NaOH o koncentraci cca 1 mol.l⁻¹

2 g hydroxidu sodného se rozpustí v destilované vodě a doplní na objem 50 ml.

Sörensenův louh

100 g hydroxidu sodného se rozpustí ve 100 ml destilované vody a nechá se několik dnů, během kterých dojde k usazení nerozpustného uhličitanu sodného. Čirý roztok tak neobsahuje uhličitanové ionty.

Zásobní roztok Cr^{III+} (A0) o koncentraci cca 1 g.l⁻¹

2,40119 g K₂Cr₂(SO₄)₄·24H₂O uchovávaného v exsikátoru nad silikagelem, se rozpustí v redestilované vodě a doplní na objem 250 ml.

Pracovní roztok Cr^{III+} (A1) o koncentraci 100 mg.l⁻¹

5 ml zásobního roztoku A0 se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

Pracovní roztok Cr^{III+} (A2) o koncentraci 10 mg.l⁻¹

5 ml pracovního roztoku A1 se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

Kalibrační roztok Cr^{III+} (A3) o koncentraci 4 mg.l⁻¹

2 ml pracovního roztoku A1 se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

Kalibrační roztok Cr^{III+} (A4) o koncentraci 2 mg.l⁻¹

1 ml pracovního roztoku A3 se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

Pracovní roztok $\text{Cr}^{\text{III}+}$ (A5) o koncentraci 1 mg.l^{-1}

5 ml pracovního roztoku A2 se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

Pracovní roztok $\text{Cr}^{\text{III}+}$ (A6) o koncentraci 400 mg.l^{-1}

2 ml pracovního roztoku A2 se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

Pracovní roztok $\text{Cr}^{\text{III}+}$ (A7) o koncentraci 80 mg.l^{-1}

4 ml pracovního roztoku A7 se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

Pracovní roztok $\text{Cr}^{\text{III}+}$ (A8) o koncentraci 40 mg.l^{-1}

2 ml pracovního roztoku A16 se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

Pracovní roztok $\text{Cr}^{\text{III}+}$ (A9) o koncentraci 10 mg.l^{-1}

1 ml pracovního roztoku A7 se pipetuje do 100 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

Zásobní roztok $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ (B0) o koncentraci cca 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 rozpustí v redestilované vodě a doplní na objem 250 ml.

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

5 ml zásobního roztoku B0 se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

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

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

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

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

Pracovní roztok $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ (B4) o koncentraci 1 mg.l^{-1}

5 ml pracovního roztoku B2 se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

Kalibrační roztok $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ pro měření (B5) o koncentraci 400 mg.l^{-1}

2 ml pracovního roztoku B2 se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

Kalibrační roztok $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ (B6) o koncentraci 40 mg.l^{-1}

2 ml pracovního roztoku B3 se pipetuje do 50 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

Pracovní roztok $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ (B7) o koncentraci 10 mg.l^{-1}

1 ml pracovního roztoku B3 se pipetuje do 100 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

Pracovní roztok $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ (B8) o koncentraci 100 ng.l^{-1}

1 ml pracovního roztoku B12 se pipetuje do 100 ml odměrné baňky a doplní se po rysku redestilovanou vodou.

3.5 Pracovní postupy a vyhodnocení

3.5.1 Stanovení chromu AdCSDPV

Ke 20 ml vzorku nebo standardu respektive redestilované vody se přidají 2 ml základního elektrolytu a podle potřeby se upraví pH pomocí cca $0,2 \text{ mol.l}^{-1}$ 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 provede stanovení na přístroji Eco – Tribo Polarograf s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE) a nasycenou argentchloridovou elektrodou RAE 113 za těchto podmínek.

Tabulka I. : Parametry stanovení

Potenciál			Parametry metody	
Počáteční	[mV]	-1 000	Doba bublání	[s] 300
Konečný	[mV]	-1 400	Počet scanů	[I] 1
Rychlost	[mV.s ⁻¹]	20	Potenciál akumulace	[mV] -1 000
			Doba akumulace	[mV] 0 – 3500
			Klidová doba	[s] 15
			Výška pulzu	[mV] -50
			Šířka pulzu	[ms] 80

V případě kalibrace $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ bylo provedeno slepé stanovení s 20 ml vody a 2 ml základního elektrolytu, kdy samotnému měření předcházelo 300 s stripování argonem a několikasekundové míchání. Poté byl přidán pracovní roztok standardu o objemu 50 μl a 5 μl základního elektrolytu. Po vystripování argonem (cca 15 s) a zamíchání, bylo provedeno měření. Protože úbytek $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ při stanovení je zanedbatelný byl další standard realizován opětovným přidavkem 50 μl pracovního roztoku a 5 μl základního elektrolytu.

V případě $\text{Cr}^{\text{III}+}$ nelze provádět postupné přidávání pracovních roztoků a je nutné pipetovat ke slepému pokusu (20 ml redestilované vody a 2 ml základního elektrolytu) 50 μl vzorku či standardu a 5 μl základního elektrolytu.

3.5.2 Měření pH

Před měřením provedena kalibrace pH metru pomocí tlumivých roztoků o $\text{pH} = 4,01$ a $\text{pH} = 6,84$. Korekce na teplotu během měření nebyla prováděna.

3.5.3 Postup přípravy analyzovaných roztoků pro nejdůležitější testy

Volba doby akumulace (t_{ak}) pro stanovení Cr^{VI}

Ke 20 ml redestilované vody byly dávkovány 2 ml základního elektrolytu ZE. pH takto vzniklého roztoku bylo upraveno pomocí 0,2 mol.l^{-1} kyseliny octové nebo 1 mol.l^{-1} NaOH na hodnotu 6,10 – 6,20. Byl změřen slepý pokus a následně nadávkováno 50 μl pracovního roztoku $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ a přidáno 5 μl ZE. V průběhu měření závislosti výšky píku na době akumulace při $E_{\text{ak}} = -1000 \text{ mV}$ byla hodnota t_{ak} zvyšována z 0 až do 3 500 s.

Časový průběh stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$

Postup stanovení je obdobný jako postup pro volbu doby akumulace $\text{Cr}^{\text{VI}+}$ s tím rozdílem, že stanovení se provádí v čase od t_{r1} do t_{r30} (což je doba reakce od smíchání všech komponent) při $E_{\text{ak}} = -1000 \text{ mV}$ a $t_{\text{ak}} = 0 \text{ s}$ do polarografické nádoby bylo dávkováno 50 μl pracovního roztoku $\text{Cr}^{\text{III}+}$.

3.6 MW mineralizace

Všechny stanovované vzorky byly připraveny MW mineralizací.

100,0 mg pevného vysušeného vzorku chromitého koláče bylo mineralizováno se 3 ml 65% kyseliny dusičné a 1 ml 30% peroxidu vodíku v uzavřené methoxylové nádobce mikrovlnného karuselu s následujícím programem:

250 W-1 minuta

0 W-2 minuty

250 W-5 minut

350 W-5 minut

450 W-5 minut

ventilace 10 minut

chlazení cca 15 minut

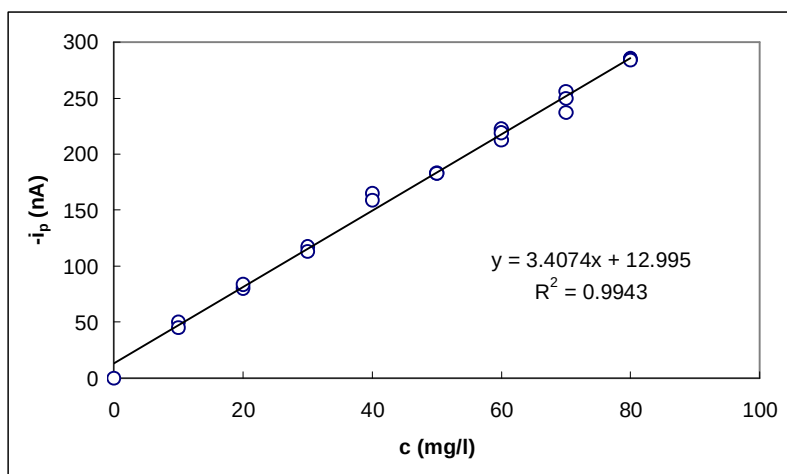
Karusel byl ochlazen v ledové lázni a MW mineralizát z nádoby vyjmut a doplněn na objem 25 ml.

V prvním případě byly vzorky analyzovány na FA-AAS. V druhém případě byly vzorky ředěny 1:1, 1:2 a 2:3 a pak měřeny na Eco – Tribo Polarografu s visící rtuťovou kapkovou elektrodou (HMDE) Při měření dávkováno 50 μ l a 5 μ l základního elektrolytu ke slepému pokusu (20 ml redestilované vody s 2 ml základního elektrolytu).

4 Výsledky a diskuze

Na úvod této kapitoly je nutno zdůraznit, že veškerá měření jsou průměrem více jak tří analýz.

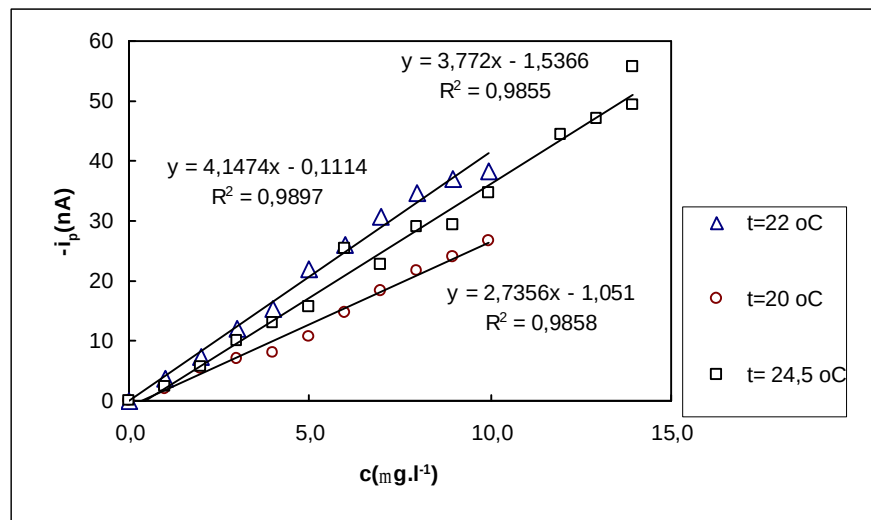
Při stanovení nízkých koncentrací šestimocného chromu byl průběh kalibrační závislosti - obr. 2 prokazatelně lineární pro koncentrace v rozsahu 0-100 ng.l⁻¹, kdy bylo dosaženo korelačního koeficientu cca 0,99. Tyto výsledky jsou v souladu s prací [17].



Obr.2

Kalibrační křivka pro Cr^{VI+} o koncentraci
0-100 ng.l⁻¹ bez akumulace

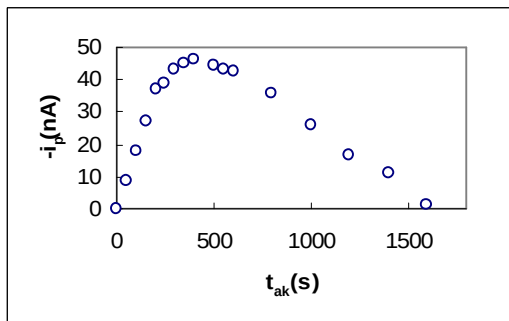
Vzhledem ke skutečnosti uvedené v práci [17], kde byl pozorován vliv teploty během jednotlivých měření, bylo cílem další série analýz zhodnotit míru toho faktoru na kvalitu analytických dat. Sledován byl průběh kalibrační závislosti za různé teploty – 20°C, 22°C a 24,5 °C, toto rozmezí teplot odpovídá běžným teplotním výkyvům v laboratorních podmínkách. Bylo zjištěno v souladu s prací [17,26], že teplota má vliv na směrnici kalibrační křivky – obr. 3. Avšak z jednotlivých směrnic nelze usuzovat na případnou závislost směrnice křivky na teplotě. Z praktických a laboratorních důvodů byl, ale výše uvedený fakt zanedbán a další analýzy byly prováděny za laboratorní teploty.

**Obr.3**

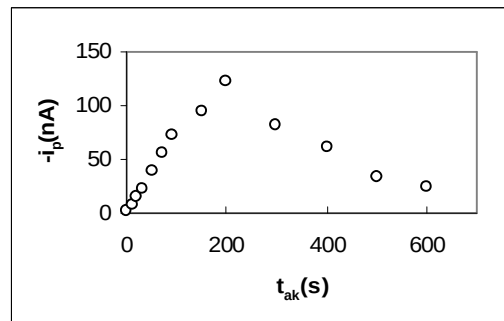
Kalibrační křivka v rozsahu 0-15 g.l⁻¹ pro Cr^{VI+} pro rozmezí teplot 20-24,25°C bez akumulace

V práci [17] je uvedeno, že při nízkých koncentracích šestimocného chromu a delších dobách akumulace až 1000 s se akumulace voltametricky aktivního komplexu Cr^{III+}-DTPA adsorpcí na povrchu kapky pravděpodobně řídí tzv. Frunklinovou izotermou.

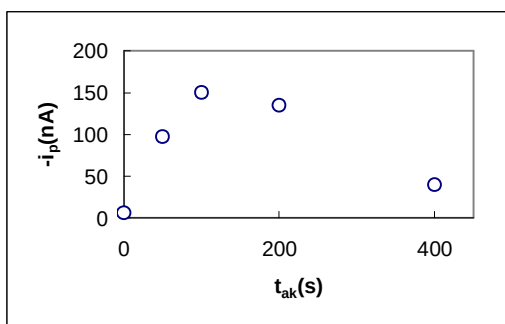
Nejdříve byly proto sledovány závislosti výšky píku na době akumulace s t_{AKmax} 1500s a pro ověření výše uvedené skutečnosti byly realizovány také extrémně dlouhé doby akumulace a to 1 900 s a 3 500 s. Bylo zjištěno, ve shodě s literaturou [26], že s rostoucí dobou akumulace roste odezva, tedy výška voltametrického píku, avšak pouze do jisté doby. Pak dochází k již zmíněnému snižování výšky píku – obr.4-6. S rostoucí koncentrací depolarizátoru je dosaženo strmějšího nárůstu křivky. Po dosažení maxima dochází k poklesu křivky a to i pro velmi nízké koncentrace depolarizátoru. S rostoucí koncentrací depolarizátoru je pokles akumulární křivky strmější.

**Obr.4**

Závislost výšky píku na době akumulace pro Cr^{VI+} s mícháním o koncentraci 25 ng.l^{-1}

**Obr.5**

Závislost výšky píku na době akumulace pro Cr^{VI+} s mícháním o koncentraci 100 ng.l^{-1}

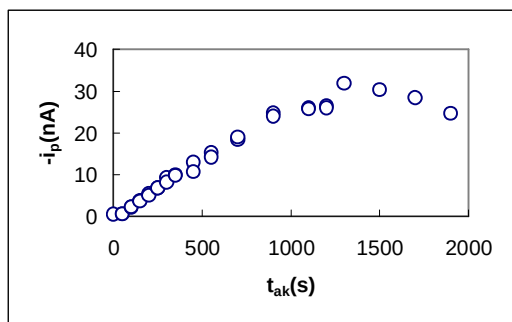
**Obr. 6**

Závislost výšky píku na době s mícháním akumulace pro Cr^{VI+} o koncentraci $1\,000 \text{ ng.l}^{-1}$

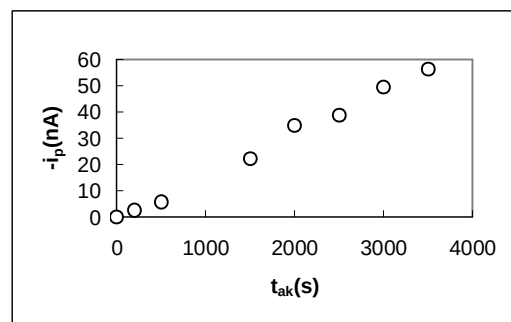
S obr. 4-6, lze také usuzovat, že s rostoucí koncentrací šestimocného chromu dochází k posunu maxim Frunklinovy izotermy k nižším dobám akumulace. Tento trend byl zaznamenán také u závislostí $I_p = f(t_{AK})$ měřených za odlišných podmínek akumulace - bez míchání.

V prvním případě bylo pro koncentraci šestimocného chromu 100 ng.l^{-1} dosaženo maximum při t_{ak} cca 1500 s, ve druhém případě (koncentrace Cr^{VI+} 25 ng.l^{-1}) dosaženo maximum nebylo. K dosažení maxima by bylo zapotřebí zřejmě akumulačního času vyššího jak 2000 s .

Tuto skutečnost je třeba mít na paměti, neboť tak lze vysvětlit nelineární kalibrační závislosti při substechiometrické akumulaci s extrémně dlouhou dobou akumulace.

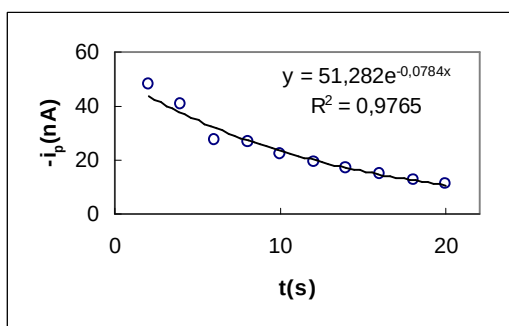
**Obr.7**

Závislost výšky píku na době akumulace pro Cr^{VI+} bez míchání o koncentraci 100 ng.l^{-1}

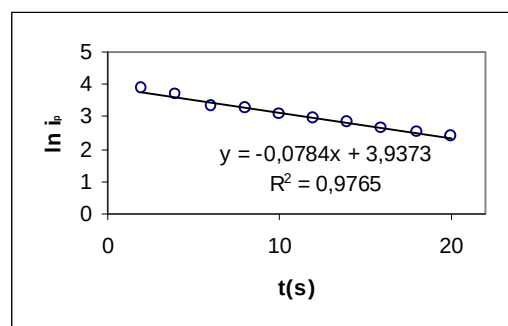
**Obr.8**

Závislost výšky píku na době akumulace pro Cr^{VI+} bez míchání o koncentraci 25 ng.l^{-1}

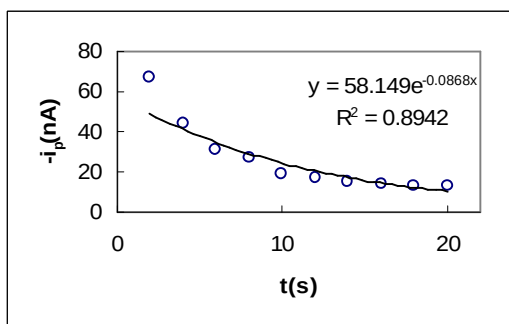
Za stejných podmínek byl sledován i trojmocný chrom. Byla zjištěna schoda s prací Housera a Julinové [26]. Dále byly sledovány výšky píku v závislosti na reakční době, tedy době od smíchání vzorku nebo standardu se základním elektrolytem. Byla potvrzena [17,27] kinetika 1. řádu. Jak je vidět na obr.9a-13a a na obr.9b-13b je znázorněna časová závislost $\ln i_p$ na reakčním čase, i když korelační koeficienty se pohybují od 0,86 do 0,97 dosáhneme poměrně dobré kalibrační křivky s korelačním koeficientem 0,98 - obr.14.

**Obr.9a**

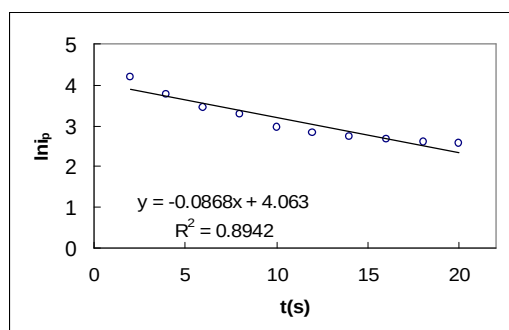
Časová závislost stanovení
 $\text{Cr}^{\text{III}+}$ o koncentraci 10 ug.l^{-1}

**Obr.9b**

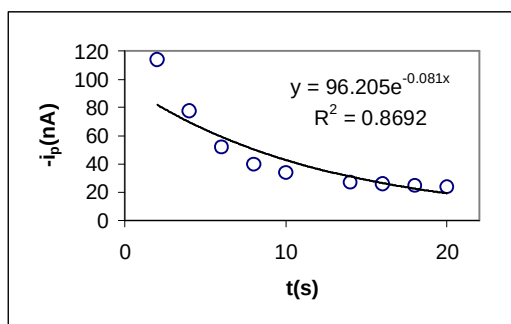
Extrapolace hodnot výšky píku
 $\text{Cr}^{\text{III}+}$ o koncentraci 10 ug.l^{-1}

**Obr.10a**

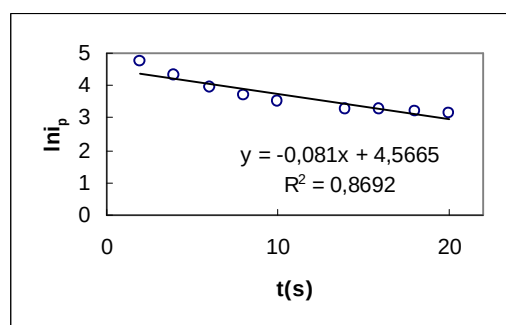
Časová závislost stanovení
 $\text{Cr}^{\text{III}+}$ o koncentraci 20 ug.l^{-1}

**Obr.10b**

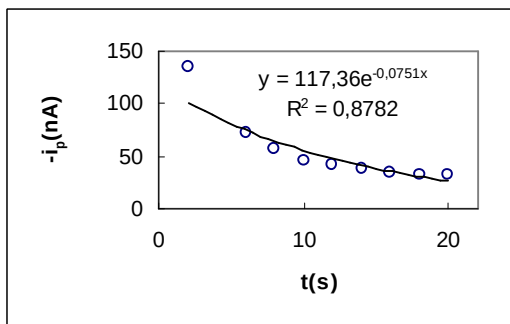
Extrapolace hodnot výšky píku
 $\text{Cr}^{\text{III}+}$ o koncentraci 20 ug.l^{-1}

**Obr.11a**

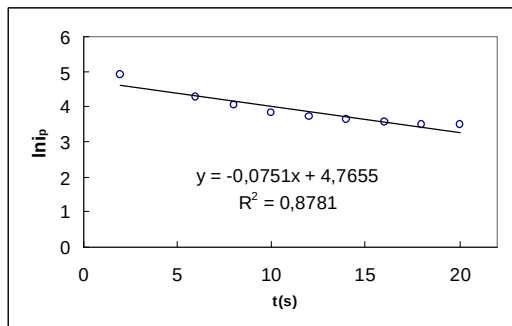
Časová závislost stanovení
 $\text{Cr}^{\text{III}+}$ o koncentraci 30 ug.l^{-1}

**Obr.11b**

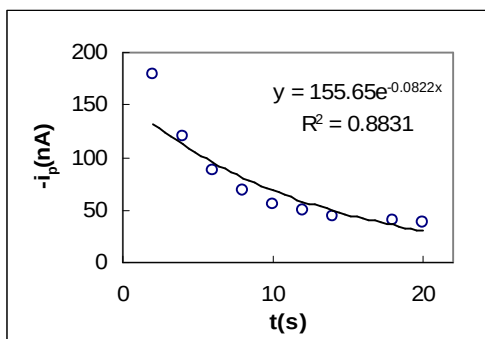
Extrapolace hodnot výšky píku
 $\text{Cr}^{\text{III}+}$ o koncentraci 30 ug.l^{-1}

**Obr.12a**

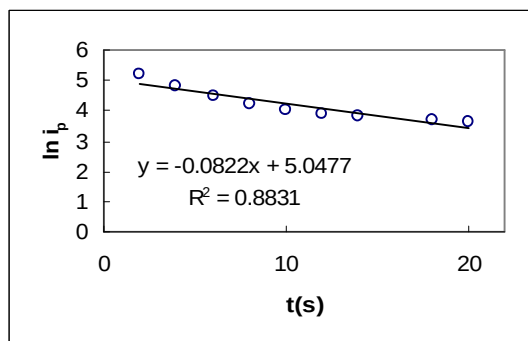
Časová závislost stanovení
Cr^{III+} o koncentraci 40 µg.l⁻¹

**Obr.12b**

Extrapolace hodnot výšky píku
Cr^{III+} o koncentraci 40 µg.l⁻¹

**Obr.13a**

Časová závislost stanovení
Cr^{III+} o koncentraci 50 µg.l⁻¹

**Obr.13b**

Extrapolace hodnot výšky píku
Cr^{III+} o koncentraci 50 µg.l⁻¹

Extrapolací do nulového reakčního času bylo možno odečíst jaké by byly výšky píků v reakčním čase nula. Z hodnot píku získaných extrapolací do nulového reakčního času lze provést kalibrační závislost.

To, že teplota během jednotlivých měření nebyla pravděpodobně zcela konstantní je názorně vidět ze směrnic linearizovaných křivek (tab. II). Korelační koeficienty se pohybovaly kolem hodnoty 0,93 až 0,99. V této části práce se nám nepodařilo pokračovat s temperovanou voltametrickou nádobkou, protože temperovatelná polarografická nádobka je připojena na termostat, který celé měření ruší a takto naměřené píky nebylo možné odečíst.

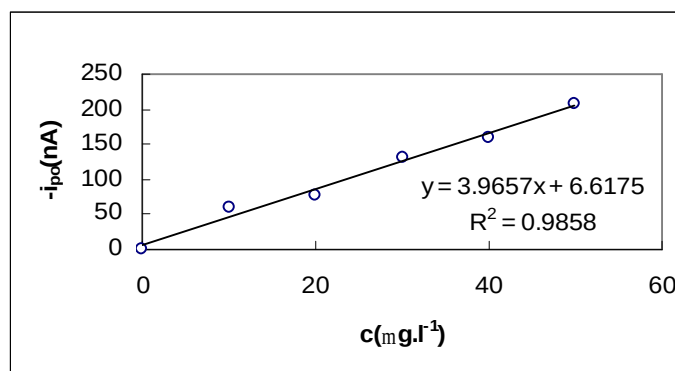
Tabulka č.II: Extrapolací získané hodnoty $AdCSDPV$ píku i_0 pro různé koncentrace Cr^{III} a příslušné parametry.

$c_{sk} [ug.l^{-1}]$	$i_0 [nA]$	b	a	r	r²	den
10	51,282	3,9373	-0,0784	0,9882	0,9765	I.
20	58,149	4,063	-0,0868	0,9456	0,8942	
30	96,205	4,5665	-0,0810	0,9323	0,8692	
40	117,36	4,7655	-0,0751	0,9371	0,8781	
50	155,65	5,0477	-0,0822	0,9397	0,8831	
10	6,1171	1,8111	-0,0396	0,9674	0,9358	II.
20	16,862	2,8553	-0,0452	0,9945	0,9891	
20	73,336	4,2950	-0,0696	0,9975	0,9951	
30	92,158	4,5235	-0,0512	0,9971	0,9943	
40	123,35	4,8150	-0,0476	0,9837	0,9677	
50	138,55	4,9373	-0,0391	0,9941	0,9883	
50	139,39	4,9373	-0,0701	0,9779	0,9562	

Nicméně po změření časových závislostí byla vždy polarografická nádobka zahřata pomocí mikrovlnného záření k bodu varu, poté ochlazena. Záznam byl na úrovni slepého pokusu, tedy nebylo možno odečíst žádný pík.

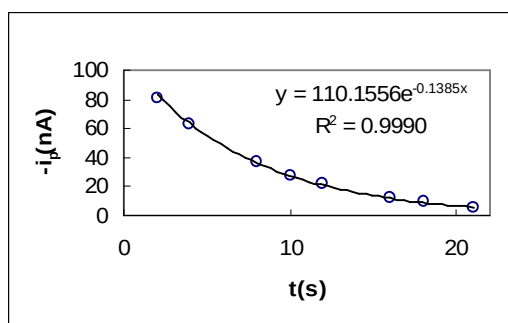
V závěru diplomové práce po naměření kalibrační křivky byl změřen reálný vzorek chromitého koláče po mikrovlnném rozkladu s peroxidem vodíku a kyselinou dusičnou. Opět byla sledována výška píku na reakční době a byly odečteny extrapolované hodnoty voltmetrického píku. Tyto hodnoty pak byly přepočteny na koncentraci z již zmiňované kalibrační závislosti - obr. 14.

Extrapolací hodnot výšky píku byla získána kalibrační křivka trojmocného chromu - obr.14.

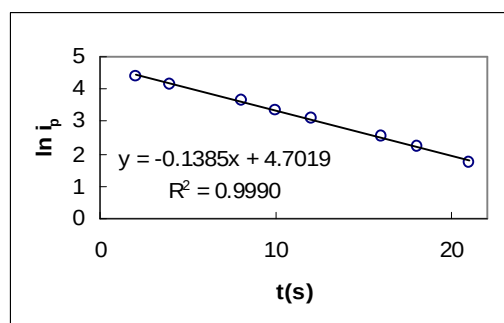
**Obr.14**

Kalibrační křivka $\text{Cr}^{\text{III}+}$ bez akumulace

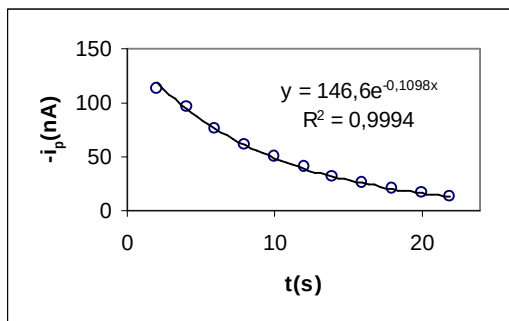
Jednotlivé vzorky musely být pro svou vysokou koncentraci ředěny redestilovanou vodou a poté měřeny stejným postupem jako kalibrační křivka tj. $t_{\text{ak}} = 0$ s - tab. III.

**Obr.15a**

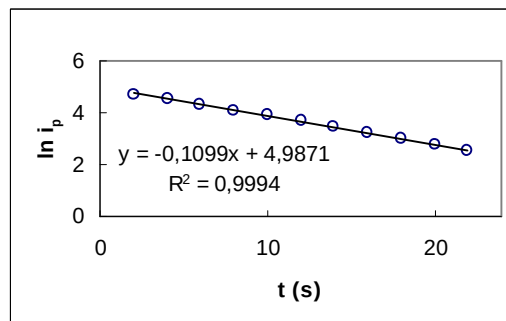
Časová závislost stanovení
 $\text{Cr}^{\text{III}+}$ vzorku koláče č.1

**Obr.15b**

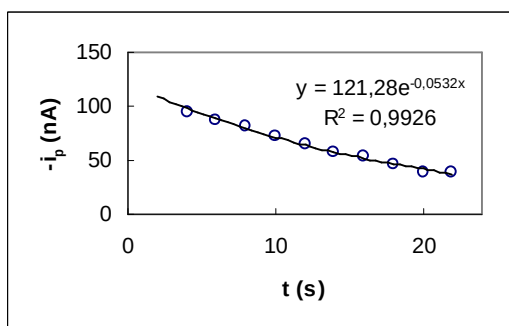
Extrapolace hodnot výšky píku
 $\text{Cr}^{\text{III}+}$ vzorku koláče č.1

**Obr.16a**

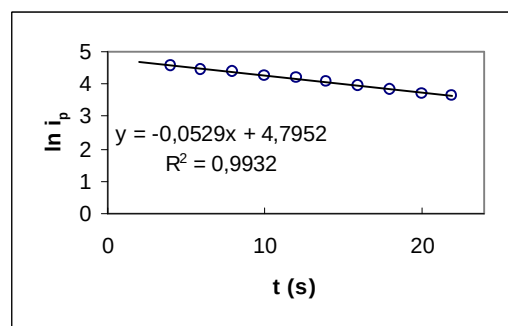
Časová závislost stanovení
 $\text{Cr}^{\text{III}+}$ vzorku koláče č.2

**Obr.16b**

Extrapolace hodnot výšky píku
 $\text{Cr}^{\text{III}+}$ vzorku koláče č.2

**Obr.17a**

Časová závislost stanovení
 $\text{Cr}^{\text{III}+}$ vzorku koláče č.3

**Obr.17b**

Extrapolace hodnot výšky píku
 $\text{Cr}^{\text{III}+}$ vzorku koláče č.3

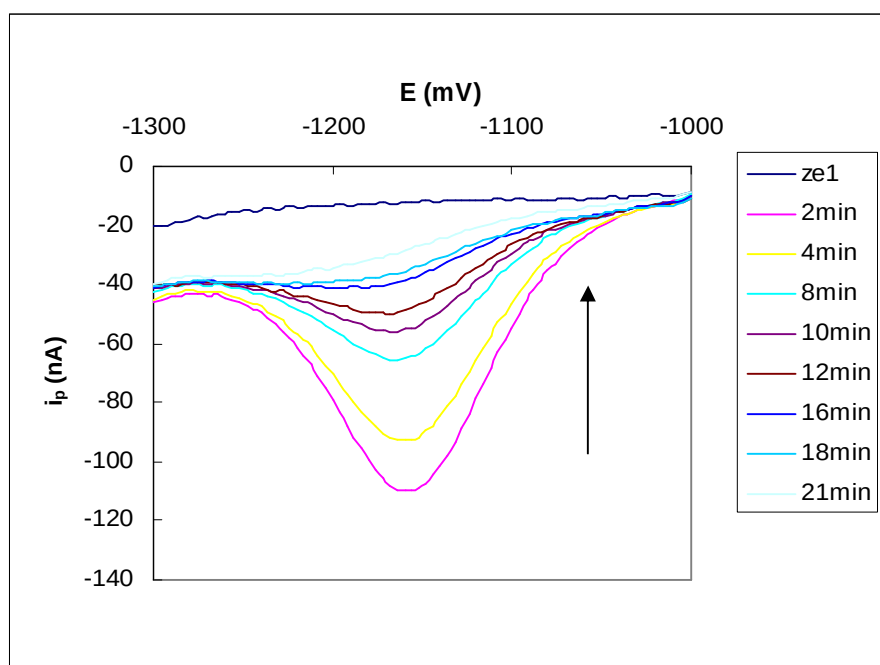
Je zajímavé, že časové závislosti MW mineralizátu poskytovaly lepší výsledky (korelační koeficient ve d případech lepší jak 0,99). Je možné, že síran dichroman draselný není nejvhodnějším standardem $\text{Cr}^{\text{III}+}$, protože se uvádí, že se jedná o $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Asi by bylo vhodné použít jako standard dusičnan chromitý, nebo dichroman draselný po MW oxidaci, kdy vlivem teploty a peroxidu vodíku dojde k redukci na chromitý ion.

Časový voltametrický záznam těchto ředěných vzorků - obr.18, 19, 20 dokazuje, že po mineralizaci vzorku za podmínek mikrovlnné mineralizace s peroxidem vodíku a kyselinou dusičnou, je veškerý rozpuštěný chrom v podobě chromu trojmocného. Po zahřátí a ochlazení vzorku se základním elektrolytem při AdCSDPV analýze nebyl získán žádný voltametrický pík.

Lineární extrapolací bylo v jednotlivých vzorcích nalezeno určité množství chromu, která jsou v dobré schodě s hodnotami stanovenými metodou AAS - tab. III.

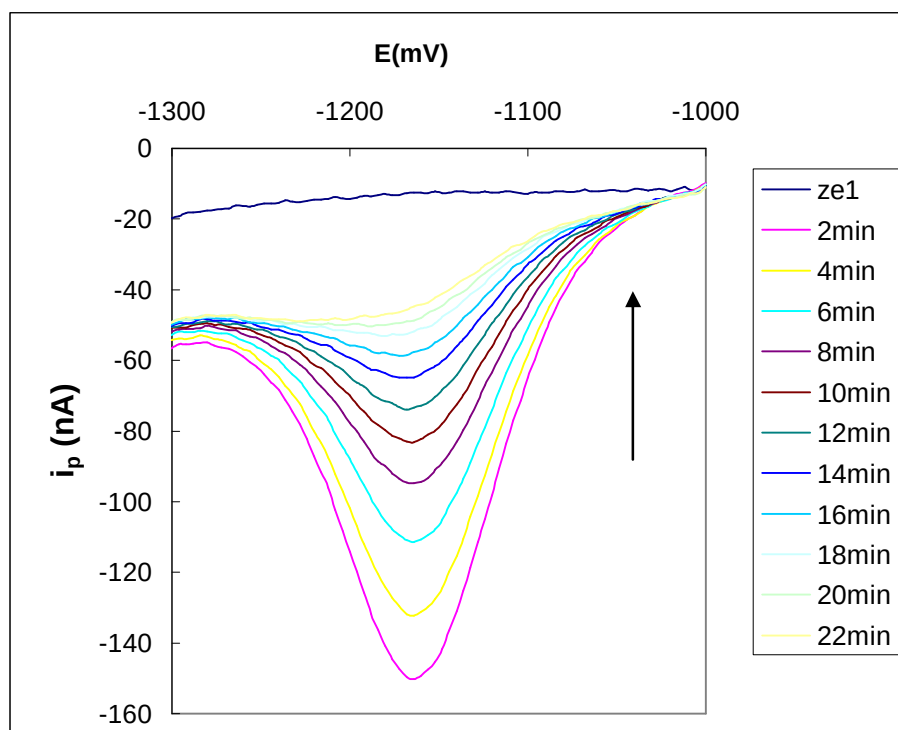
Tabulka III: Zjištěné hodnoty vzorků.

číslo vzorku	i_0 [nA]	c_{nam} [$\mu\text{g.l}^{-1}$]	c_{sk} [mg.l^{-1}]	AAS	%
1	110,16	26,1095	20,940	20,810	100,62
2	146,60	35,2983	42,464	42,270	100,46
3	115,62	27,4863	27,555	36,995	74,48

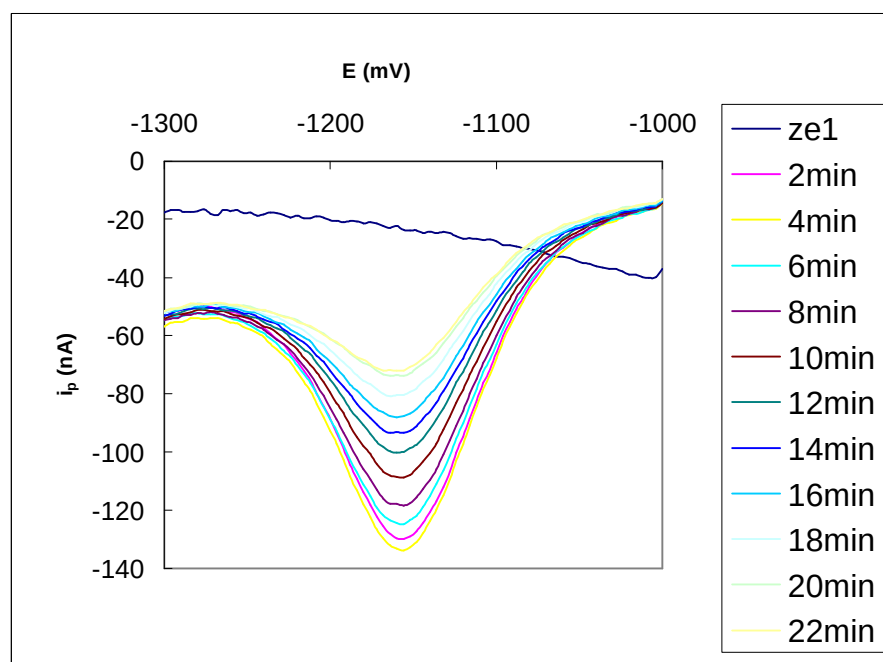


Obr.18

DPV píky časového stanovení reálného vzorku č.1

**Obr.19**

DPV píky časového stanovení reálného vzorku č.2

**Obr.20**

DPV píky časového stanovení reálného vzorku č.3

ZÁVĚR

Na základě poznatků získaných v této diplomové práci lze konstatovat, že metoda AdCSDPV s DTPA v přítomnosti dusičnanových iontů je velice citlivá. Metoda se dá použít pro stanovení šestimocného chromu, kdy trojmocný chrom ruší stanovení, tak i pro stanovení trojmocného chromu metodou prediktivní voltametrie.

Voltametricky aktivní $\text{Cr}^{\text{III}+}$ -DTPA komplex, který vzniká v roztoku ze solvatovaného chromitého iontu, přechází na komplex voltametricky neaktivní kinetikou 1. řádu. Lze tedy stanovit kyselé mineralizované vzorky, které obsahují chrom trojmocný, AdCSDPV na základě sledování kinetiky této reakce a z extrapolovaných hodnot převést vyhodnocení metodou kalibrační přímky.

U reálných vzorků bylo nalezeno odpovídající množství chromu ve srovnání s AAS a to 100,62 %, 100,46 % a 74,48%.

SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] - ČSN 83 05 20. Pro pitnou vodu
- [2] - BOBROWSKI, A. a kol. Chromium speciation study in polluted waters using catalytic adsorptive stripping voltammetry and tangential flow filtration, *Talanta*, 2004, Vol. 63, pp. 1003 - 1012
- [3] - 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, pp. 761 - 762
- [4] - KOROLCZUK, M. - GRABARCZYK, M. Selective voltametric determination of chromium (IV) with DTPA and nitrate, *Fresenius J Anal Chem*, 1999, Vol.363, pp. 421 - 423
- [5] - SANDER, S. - NAVRÁTIL, T. - BAŠOVÁ, P. - NOVOTNÝ, L. Elektrosorption of chromium-diethylenetriaminepentaacetic acid on mercury electrode under voltammetric conditions, *Elektroanalysis*, 2002, Vol.14, Iss. 15-16, pp. 1133 - 1137
- [6] - GOLIMOWSKI, J. - VALENTA, P. - NÜRNBERG, H.W. Trace determination of chromium in various water types by adsorption differential pulse voltammetry, *Fresenius Z Anal Chem*, 1985, Vol. 322, pp. 315 - 322
- [7] - TNV 75 73 89. Jakost vod – stanovení rozpuštěné mědi, olova, kadmia, selenu, thallia, kobaltu, niklu, chrómu a rtuti rozpouštěcí (stripping) voltametrií, odvětvová technická norma vodního hospodářství, 2001
- [8] - HOUSER, J. Moderní polarografické/voltametrické metody analýzy vod a vodných roztoků, Sborník přednášek z celostátního semináře u příležitosti vydání normy vodního hospodářství TNV 757389, 2002, s. 81 - 83
- [9] - 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, *Elektroanalysis*, 2003, Vol. 15, Iss. 19,

pp. 1513 - 1521

- [10] - HOUSER, J. Moderní elektrochemické metody, Sborník přednášek z XXIII. konference Jetřichovice 20. - 22. května 2003, s. 74 - 76
- [11] - KOROLCZUK, M. Voltametric determination of traces of Cr(VI) in the presence of Cr(III) and humic acid, *Analytica Chimica Acta*, 2000, Vol.414, Iss.1 - 2, pp. 165 - 171
- [12] - GEVORGYAN, A. M. a kol. Determination of Chromium in Natural Water by Stripping Voltammetry, *Journal of Analytical Chemistry*, 2003, Vol. 59, pp. 371 - 373
- [13] - KOROLCZUK, M. - GRABARCZYK, M. Voltametric determination of Cr(VI) in a flow system in the presence of diethylenetriaminepentaacetic acid (DTPA) following its deposition in the metallic state, *Analytica Chimica Acta*, 1999, Vol.387, Iss.1, pp. 97 - 102
- [14] - KOROLCZUK, M. - GRABARCZYK, M. Application of voltammetric method of total chromium determination in the presence of cupferron for selective determination of Cr(VI) in water samples, *Microchemical Journal*, 1999, Vol.62, Iss.3, pp. 311 - 315
- [15] - KOROLCZUK, M. - GRABARCZYK, M. Determination of labile chromium in water samples by cathodic adsorptive stripping voltammetry in on-line system, *Elektroanalysis*, 2003, Vol. 15, Iss. 5 - 6, pp. 524 - 528
- [16] - 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, pp. 1115 - 1118
- [17] - HRDLIČKA, J. Voltametrické stanovení chromu, UTB ve Zlíně, diplomová práce, 2003
- [18] - JULINOVÁ, M. Voltametrické stanovení chromu, UTB ve Zlíně, diplomová práce, 2001

-
- [19] - KOROLCZUK, M. Voltametric determination of Cr(VI) in natural water in the presence of bipyridine following its deposition to the metallic state, *Elektroanalysis*, 1999, Vol.11, Iss.16, pp. 1218 - 1221
- [20] - DOMÍNGUEZ, O. - ARCOS, M. J. Simultaneous determination of chromium (VI) and chromium (III) at trace levels by adsorptive stripping voltammetry, *Analytica chimica acta*, 2002, Vol. 470, pp. 241 - 252
- [21] - LIN, L. a kol. Catalytic adsorptive stripping determination of trace chromium (VI) at the bismuth film electrode, *Talanta*, 2004, Vol.65, pp. 144 - 148
- [22] - TANAKA, T. - GOZU, S. - ISHIYAMA, T. - SATO, M. Determination of chromium in iron and steel by adsorptive stripping voltammetry with diphenylcarbazide, *Tetsu To Hagane – Journal of the iron and steel institute of Japan*, 2000, Vol. 86, Iss.3, s. 166 - 170
- [23] - TURYAN, I. - MANDLER, D. Selektive determination of Cr(VI) by a self-assembled monolayer-based electrode, *Analytical Chemistry*, 1997, Vol. 69, Iss 5, pp. 894 - 897
- [24] - HYNKOVÁ, A. Stanovení chromu v organických matricích, UTB ve Zlíně, diplomová práce, 2000
- [25] - HOUSER, J. - HRDLIČKA J. *Chemické listy* 97, 2003, s. 849
- [26] - HOUSER J. - JULINOVÁ M. Neočekávané skutečnosti při stanovení chromu AdCSDPV. Moderní elektrochemické metody XXII, Cikháj 21.-23.5.2002, Sborník, str.41.
- [27] - HOUSER J. Vliv mocností a koncentrací na stanovení chromu AdCSDPV Moderní polarografické/voltametrické metody analýzy vod a vodných roztoků, Praha 18.10.2002, Sborník, str.81-83.

SEZNAM POUŽITÝCH SYMBOLŮ A ZKRATEK

AAS	- atomová adsorpční spektrometrie
AdCSDPV	- adsorpční katodická stripping diferenčně pulzní voltametrie
ASV	- anodická rozpouštěcí voltametrie
BY	- bipyridin
C_{nam}	- naměřená koncentrace [g.l ⁻¹]
C_{sk}	- skutečná koncentrace [g.l ⁻¹]
CSV	- katodická rozpouštěcí voltametrie
DPV	- diferenčně pulzní voltametrie
DTPA	- kyselina diethylen triaminpentaoctová
$E_{1/2}$	- půlvlnový potenciál [V]
E_{ak}	- potenciál akumulace [V]
EDTA	- kyselina ethylentetraamintetraoctová
FA-AAS	- plamenová atomová absorpční spektrometrie
HMDE	- visící rtuťová kapková elektroda
i	- výška voltmetrického píku [nA]
i_0	- extrapolovaná hodnota proudu [nA]
MW	- mikrovlnny
PAL	- povrchově aktivní látky
SAMs	- zlatá elektroda
SMDE	- ležící rtuťová kapková elektroda
t_{ak}	- doba akumulace [s]
t_r	- doba reakce od smíchání všech komponent [s]
ZE	- základní elektrolyt

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr.1	Schéma probíhajících dějů při voltametrickém stanovení chromu podle Sandr a kol.[7].....	13
Obr.2	Kalibrační křivka pro Cr^{VI} o koncentraci 0-100 ng.l^{-1} bez akumulace.....	29
Obr.3	Kalibrační křivka v rozsahu 0-15 g.l^{-1} pro Cr^{VI} pro rozmezí teplot 20-24,5°C při t_{ak}	30
Obr.4	Závislost výšky píku na době s mícháním akumulace pro Cr^{VI} o koncentraci 25 ng.l^{-1}	31
Obr.5	Závislost výšky píku na době s mícháním akumulace pro Cr^{VI} o koncentraci 100 ng.l^{-1}	31
Obr.6	Závislost výšky píku na době s mícháním akumulace pro Cr^{VI} o koncentraci 1 000 ng.l^{-1}	31
Obr.7	Závislost výšky píku na době akumulace bez míchání pro Cr^{VI} o koncentraci 100 ng.l^{-1}	32
Obr.8	Závislost výšky píku na době akumulace bez míchání pro Cr^{VI} o koncentraci 25 ng.l^{-1}	32
Obr.9a	Časová závislost stanovení Cr^{III} o koncentraci 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$	33
Obr.9b	Extrapolace hodnot výšky píku Cr^{III} o koncentraci 10 $\mu\text{g.l}^{-1}$	33
Obr.10a	Časová závislost stanovení Cr^{III} o koncentraci 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$	33
Obr.10b	Extrapolace hodnot výšky píku Cr^{III} o koncentraci 20 $\mu\text{g.l}^{-1}$	33

Obr.11a	Časová závislost stanovení Cr^{III} o koncentraci 30 $\mu\text{g.l}^{-1}$33
Obr.11b	Extrapolace hodnot výšky píku Cr^{III} o koncentraci 30 $\mu\text{g.l}^{-1}$33
Obr.12a	Časová závislost stanovení Cr^{III} o koncentraci 40 $\mu\text{g.l}^{-1}$34
Obr.12b	Extrapolace hodnot výšky píku o koncentraci 40 $\mu\text{g.l}^{-1}$34
Obr.13a	Časová závislost stanovení Cr^{III} o koncentraci 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$34
Obr.13b	Extrapolace hodnot výšky píku o koncentraci 50 $\mu\text{g.l}^{-1}$34
Obr.14	Kalibrační křivka $\text{Cr}(\text{III})$36
Obr.15a	Časová závislost stanovení Cr^{III} vzorku č.1.....35
Obr.15b	Extrapolace hodnot výšky píku Cr^{III} vzorku č.1.....35
Obr.16a	Časová závislost stanovení Cr^{III} vzorku č.2.....37
Obr.16b	Extrapolace hodnot výšky píku Cr^{III} vzorku č.2.....37
Obr.17a	Časová závislost stanovení Cr^{III} vzorku č.3.....37
Obr.17b	Extrapolace hodnot výšky píku Cr^{III} vzorku č.3.....37
Obr.18	DPV píky časového stanovení reálného vzorku č.1.....38
Obr.19	DPV píky časového stanovení reálného vzorku č.2.....39
Obr.20	DPV píky časového stanovení reálného vzorku č.3.....39

SEZNAM TABULEK

Tabulka I	Parametry stanovení.....	26
Tabulka II	Extrapolací získané hodnoty AdCSDPV píku i_0 pro různé koncentrace Cr^{III} a příslušné parametry.....	35
Tabulka III	Zjištěné hodnoty vzorků.....	38

EVIDENČNÍ LIST DIPLOMOVÉ PRÁCE

Místo uložení práce: Ústřední knihovna FT UTB ve Zlíně
Autor práce: Petra Chytilová
Název práce česky: Stanovení trojmocného chromu metodou AdCSDPV po mikrovlnné mineralizaci anglicky: Determination of chromium by AcCSDPV after micro-wave mineralization
Vedoucí diplomové 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, 760 01 Zlín Ústav inženýrství ochrany životního prostředí
Rok obhájení práce: 2005
Počet stran, obrázků, tabulek: XY stran, 20 obrázků, 3 tabulky
Předmětová hesla: česky: polarografie, stripping voltametrie, chrom anglicky: polarographic, stripping voltammetric, chromium
Souhrn česky: Práce popisuje stanovení $\text{Cr}^{\text{III}+}$ po mikrovlnné mineralizaci adsorpční diferenční katodickou stripping voltametrií s úzkým zaměřením na kinetiku probíhajících dějů. Popsány jsou závislosti výšky voltmetrického píku na době akumulace s mícháním a bez míchání pro různé koncentrace Cr^{VI} . Sledován byl vliv teplotního prostředí na linearitu kalibračních křivek pro stanovení $\text{Cr}^{\text{VI}+}$. Dále jsou popsány akumulací křivky pro jednotlivé koncentrace Cr^{III} . Z extrapolovaných hodnot je pak sestrojena kalibrační

křivka Cr^{III} . Stanovení Cr^{III} při různých teplotách nebylo realizováno, vzhledem k rušivým vlivům prostředí, proto jednotlivá stanovení Cr^{III} byla prováděna jen za laboratorní teploty ($22 \pm 5^\circ\text{C}$). Dále je uvedeno stanovení reálných mineralizovaných vzorků, kdy bylo dosaženo dobré shody s AAS.

anglicky:

This work is described determination of $\text{Cr}^{\text{III}+}$ (after micro-wave mineralization) by adsorptive differential cathodic stripping voltammetry with strict externalization on kinetic of current process. Dependences height of voltammetric peak on time of accumulation (with mix or without mix) is described at different concentration $\text{Cr}^{\text{IV}+}$. Influence of thermal environment on linearity calibration curve for determination of $\text{Cr}^{\text{IV}+}$ was observed. Then accumulation curves are described for particular concentration $\text{Cr}^{\text{III}+}$. Then calibration curve $\text{Cr}^{\text{III}+}$ is designed from extrapolation values. Determination of $\text{Cr}^{\text{III}+}$ at differential temperature wasn't realized (disturbing influence of environs). Therefore single determination $\text{Cr}^{\text{III}+}$ was realized only at laboratory temperature ($22 \pm 5^\circ\text{C}$). Then determination of real and mineralization samples is stated when it was obtained good agreement with AAS.