

ZÁPADOČESKÁ UNIVERZITA V PLZNI

FAKULTA PEDAGOGICKÁ

KATEDRA CHEMIE

**Stanovení vybraných těžkých kovů  
elektrochemickými metodami**

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

**Andrea Kacovská**

*Přírodovědná studia, Chemie se zaměřením na vzdělávání*

Vedoucí práce: Ing. Jan Hrdlička, Ph.D.

**Plzeň 2019**

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně s použitím uvedené literatury a zdrojů informací.

V Plzni 27. června 2019

.....  
vlastnoruční podpis

Chtěla bych tímto poděkovat panu Ing. Janu Hrdličkovi, Ph.D. za jeho ochotu, trpělivost,  
odborné vedení, pomoc a cenné připomínky

---

**OBSAH**

1. SEZNAM ZKRATEK.....	2
2. ÚVOD.....	3
3. ELEKTROCHEMICKÉ METODY.....	4
3.1. Elektrody.....	5
3.1.1. Pracovní elektrody.....	5
3.1.2. Srovnávací (referentní) elektrody.....	6
3.1.3. Pomocná elektroda.....	7
4. POČÁTKY POLAROGRAFIE.....	8
5. POLAROGRAFIE A VOLTAMETRIE.....	9
5.1. Způsoby zapojení elektrod.....	9
5.2. Polarizace elektrod.....	10
5.3. Vlastní měření.....	11
5.4. Polarografické křivky a polarografické proudy.....	11
5.4.1. Kapacitní proud.....	12
5.4.2. Difuzní proud.....	12
5.5.3 Migrační proud.....	12
6. DIFERENČNÍ PULSNÍ POLAROGRAFIE A VOLTAMETRIE .....	13
6.1. Rozpouštěcí voltametrie.....	13
6.1.1. Anodická rozpouštěcí voltametrie .....	14
6.1.2. Katodická rozpouštěcí voltametrie.....	14
6.1.3. Adsorpční rozpouštěcí voltametrie.....	14
6.1.4. Chronoamperometrie.....	15
6.1.5. Chronopotenciometrie.....	15
6.1.6. Cyklická voltametrie.....	16
7. VÝHODY A NEVÝHODY POLAROGRAFIE.....	17
8. TĚŽKÉ KOVY.....	18
8.1. Nikl.....	19
8.2. Antimon.....	20
8.3. Mangan.....	21
9. METODY STANOVENÍ TĚŽKÝCH KOVŮ.....	23
10. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	24
10.1. Instrumentace.....	27
10.2. Použité chemikálie.....	28
10.3. Příprava zásobních roztoků.....	28
10.4. Postup měření.....	29
11. DISKUSE.....	30
12. ZÁVĚR.....	34
13. RESUMÉ.....	35
14. SEZNAM LITERATURY.....	36
15. SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK, GRAFŮ A DIAGRAMŮ.....	38
16. PŘÍLOHY.....	39

## 1. SEZNAM ZKRATEK

HMDE	- Hanging Mercury Drop Electrode (visící rtuťová kapková elektroda)
DME	- Dropping Mercury Electrode (kapající rtuťová elektroda)
ASV	- Anodic Stripping Voltammetry (anodická rozpouštěcí voltametrie)
CSV	- Cathodic Stripping Voltammetry (katodická rozpouštěcí voltametrie)
AdSV	- Adsorptive Stripping Voltammetry (adsorpční rozpouštěcí voltametrie)
CV	- Cyclic Voltammetry (cyklická voltametrie)
AAS	- Atomic Absorption Spectroscopy (atomová absorpční spektrometrie)
DPASV	- Differential Pulse Anodic Stripping Voltammetry (diferenční pulsní anodická rozpouštěcí voltametrie)

## 2. ÚVOD

Látky se dají stanovovat různými analytickými metodami. Jednou z metod používaných k přesnému stanovení, co a v jakém množství se v určitém vzorku nachází, je technika, kterou chemici znají jako polarografii. Polarografie byla první nesmírně citlivá analytická metoda, na jejím principu postupně vznikaly i další elektrochemické metody. Uplatnění nachází v teoretických výzkumech, například při studiu rovnováhy a mechanismu chemických reakcí v organické chemii, při návrhu nových a citlivějších metod.

Polarografické metody byly postupem vývoje zpřesňovány a doplňovány jinými instrumentálními metodami. Začaly se používat různé elektrodové materiály a moderní elektronika. Elektrochemické techniky přímo odvozené od polarografie, které se obecně nazývají voltametrické, patří dnes mezi standardní metody vědeckého bádání.

Počítačové polarografy (potenciostaty) nechybějí dnes v žádné chemické laboratoři, používají se v biologii, metalurgii, textilním průmyslu, farmacii nebo biochemii, umožňují monitorovat látky v životním prostředí, využívají se při kontinuálním měření obsahu kyslíku v atmosféře, lze je s úspěchem používat při zjišťování obsahu nečistot v kovech, při rozbořech krve, při zjišťování jedovatých kovů v pitné vodě.

Vývojem elektroniky a výpočetní techniky se rozvíjely i polarografické metody, které v současnosti svou spolehlivostí a finanční nenáročností konkurují jiným analytickým metodám. Pro některé typy analýz a pro základní výzkum však polarografické metody zůstávají jedinečné a nenahraditelné.

V rámci zpracování bakalářské práce jsem navštívila Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského AV ČR, se sídlem v Praze, kde jsem si prohlédla laboratoře a hovořila jsem s významným a uznávaným pracovníkem tohoto ústavu prof. RNDr. Jiřím Ludvíkem, CSc., a to zejména o problematice polarografie, jejího využití a její historie. Získané poznatky jsem využila v teoretické části bakalářské práce.

### 3. ELEKTROCHEMICKÉ METODY

Elektrochemické metody jsou levné, rychlé a slouží k detekci anorganických a organických látek. Jejich předmětem je elektrochemické chování roztoků na jejich složení a koncentraci. Základní podstatou zkoumání je elektrochemický článek, v němž je analyzovaný roztok v kontaktu s elektrodami. Elektrody zprostředkují spojení elektrochemického článku s měřicím přístrojem, který sleduje různé veličiny, například potenciál (E), proud (I), vodivost (G), kapacitu (C), elektrický náboj (Q).<sup>1,2</sup>

Elektroanalytické metody lze rozdělit do dvou skupin:

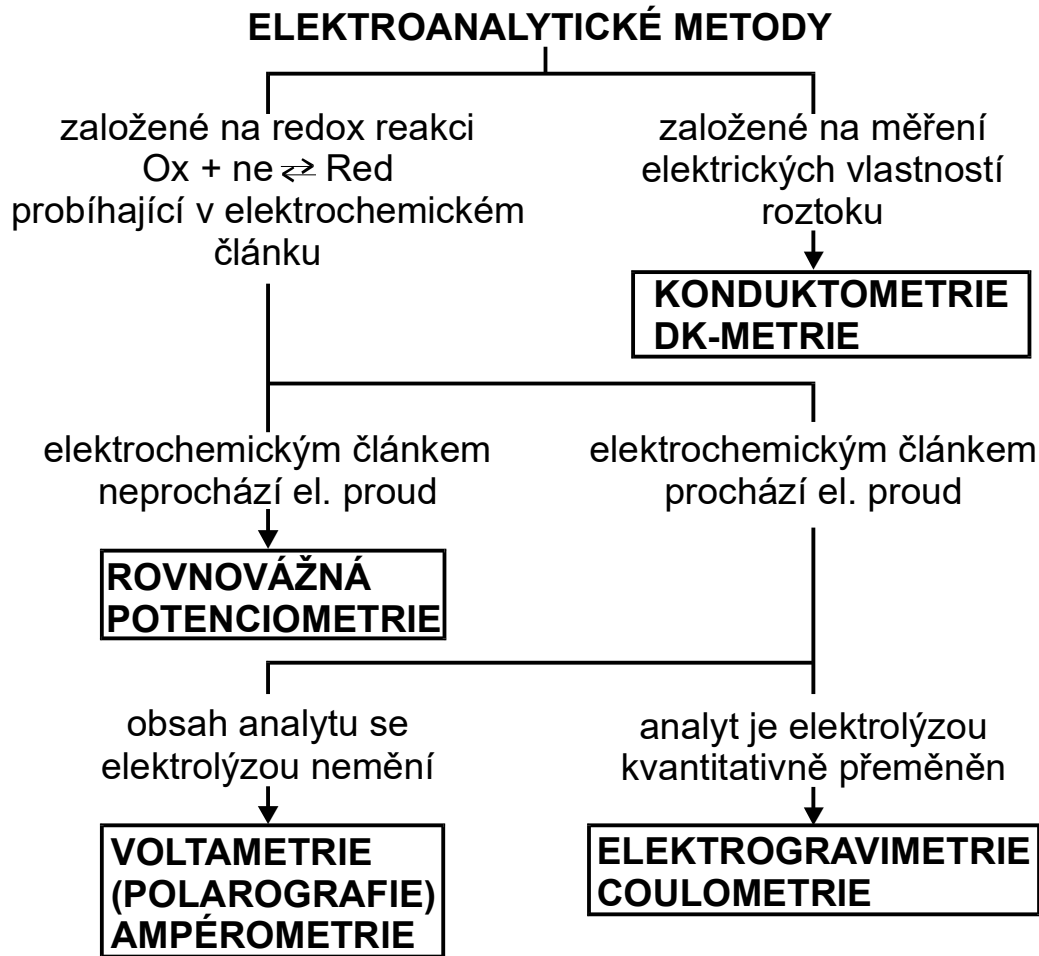
1. Metody založené na elektrodovém ději (redoxní reakci)

V těchto metodách dochází k redoxním dějům v elektrochemickém článku, který je zapojen do měřicího obvodu. Analyt se stanoví ze změřeného napětí proudu, popřípadě náboje spojeného s jeho redukcí nebo oxidací. Podle zapojení rozdělujeme metody do následujících podskupin na:

- a) metody, při kterých nedochází k průchodu proudu článkem (potenciometrie)
- b) metody, při nichž prochází proud článkem (voltmetrie, coulometrie, ampérometrie, elektrogravimetrie)

2. Metody založené na měření specifické elektrické vodivosti roztoku

Jde o elektrometrické metody (konduktometrie a dk-metrie). Analyt se stanoví z měřené vodivosti roztoku (migrace iontů), u dk-metrie se měří permitivita (dielektrická konstanta) roztoku.<sup>1,3,4</sup>

Obrázek 1 Schéma rozdělení elektroanalytických metod<sup>5</sup>

### 3.1 Elektrody

#### 3.1.1 Pracovní elektrody

Nejčastěji se jako pracovní elektrody používají elektrody I. druhu, membránové nebo redoxní. V polarografii je pracovní elektrodou (katodou) rtuťová kapková elektroda. Pracovní elektroda může být v závislosti na potenciálu vůči referentní elektrodě zapojena jako katoda, na které dochází k redukci depolarizátorů (elektroaktivních látek) nebo anoda, u které dochází k opačnému ději.

Rtuť patří mezi kapalné kovy, a tudíž je práce technicky náročnější než práce s pevným drátem či plíškem. Její předností je homogenní hladký povrch bez příměsí, jehož elektrická dvojvrstva se odkapáváním neustále obnovuje, tudíž každá kapka je nedotčená předchozí elektrolýzou, nedochází k jejímu znečištění produkty elektrochemické reakce depolarizátoru a z tohoto důvodu lze výsledky dobře



reprodukovat.<sup>3</sup> Elektroda, ke které se dostane studovaná molekula, se chová pokaždé stejně. Kromě toho kapka rtuti z kapiláry náhodně neodkapává, ale je řízena v pravidelných intervalech. Následkem toho máme každých několik sekund k dispozici zcela novou elektrodu, která se nemusí čistit, na rozdíl od elektrod pevných.

Rtuťovou elektrodu lze použít pouze pro redukční děje, ale zároveň má největší potenciálový rozsah použitelnosti, a proto je možné na rtuti stanovovat široké spektrum organických či organometalických látek, ale i kationty kovů jako například zinek a hliník, což jiné pracovní elektrody neumí. Důvodem výhody této rtuťové elektrody je velké přepětí vodíku, které je, ve srovnání s ostatními elektrodami největší, a proto umožňuje stanovení nejširšího spektra redukovatelných depolarizátorů, a to i v kyselé oblasti pH.<sup>4</sup> Pracovní elektrody v polarografii jsou rtuťové (HMDE – z angl. hanging mercury drop electrode – visící rtuťová kapková elektroda), (DME – kapající rtuťová elektroda). U visící rtuťové kapkové elektrody je rtuťová kapka zavěšena na rtuťovém sloupci v kapiláře. Kapilára je spojena s rezervoárem, ze kterého je rtuť vytlačována pístem (jehlou). Po vytvoření kapka visí, dokud není odklepnuata mechanicky a další kapka se vytvoří po otevření ventilu. U metod odvozených od polarografie se používají pevné elektrody, například uhlíkové či kovové elektrody.<sup>6</sup>

### 3.1.2. Srovnávací (referentní) elektrody

Srovnávací (referentní) elektroda je elektroda, u které je potenciál konstantní. Referentní elektrody jsou nejčastěji elektrody II. druhu. Vzhledem k tomu, že jejich potenciál závisí na koncentraci iontů, je důležité, aby jejich koncentrace byla konstantní.

Nejpoužívanější referentní elektrodou je kalomelová (rtuť pokrytá vrstvou  $\text{Hg}_2\text{Cl}_2$  v roztoku  $\text{KCl}$ ) nebo také merkurosulfátová (rtuť pokrytá vrstvou  $\text{Hg}_2\text{SO}_4$  v roztoku  $\text{K}_2\text{SO}_4$  nebo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) či argentschloridová (stříbrný drátek pokrytý vrstvou  $\text{AgCl}$  v roztoku  $\text{KCl}$ ). Referentní elektroda je od měřeného roztoku oddělena solným můstkem, obsahujícím roztok vhodné inertní soli, se skleněnou fritou, která se používá jako membrána. Slouží jako nepolarizovatelné čidlo, jehož potenciál je nezávislý na složení analyzovaného roztoku.<sup>7</sup>

### 3.1.3. Pomocné elektrody

Pomocná elektroda v polarografii je anodou a probíhá na ní oxidace. Pomocné elektrody bývají z platiny, zlata, stříbra nebo uhlíku. Nejčastěji je využívána platinová elektroda.

Ve srovnání s pracovní elektrodou mají větší povrch a jsou téměř nepolarizovatelné. Tyto elektrody mohou být od analyzovaného vzorku odděleny přepážkou (frita nebo iontoměničová membrána), a to z důvodu zamezení kontaminace analyzovaného roztoku produkty při elektrolýze.<sup>7</sup> Zde je třeba připomenout, že měřený proud prochází mezi pracovní a pomocnou elektrodou.

## 4. POČÁTKY POLAROGRAFIE

Jedna z nejdůležitějších metod analytické chemie je spjata se jménem významného českého chemika Jaroslava Heyrovského, který za svůj objev, jenž měl velký význam pro vývoj elektroanalytické chemie, získal jako první Čech v roce 1959 Nobelovu cenu za chemii. Jaroslav Heyrovský studoval původně chemii, fyziku a matematiku na Filozofické fakultě v Praze. Vzhledem k tomu, že chtěl studovat fyzikální chemii, která v té době nebyla u nás samostatným oborem, odešel do Londýna na University College. Svoji kariéru začal v roce 1919 na Karlově univerzitě, kde pracoval jako asistent na Ústavu anorganické a analytické chemie u profesora Bohuslava Braunera. V roce 1922 se stal prvním profesorem fyzikální chemie. Největší význam pro něho mělo setkání s profesorem Bohumilem Kučerou, objevitelem rtuťové kapkové elektrody. Tato spolupráce byla nepochybně základem jeho objevu. Spolu s Masuzo Shikatou se snažili sestavit přístroj, který by automaticky zaznamenával závislost proudu na napětí při elektrolýze roztoku. Přístroj byl nazván polarograf a metoda byla pojmenována jako polarografie. Slovo polarografie je možné rozložit na dvě části, a to polaro – děj, při kterém dochází k polarizaci elektrod a grafie, což je grafické zaznamenávání závislosti protékajícího proudu na napětí. Hlavními částmi prvního polarografu byla nádobka s roztokem, kapková katoda, potenciometrický drát, smýkavý kontakt, galvanometr, reduktor citlivosti, projekční lampa, kazeta s fotografickým papírem.

Princip byl založen na tom, že proud procházející zkoumaným roztokem mezi oběma rtuťovými elektrodami byl veden citlivým zrcátkovým galvanometrem; světelný paprsek vycházející z projekční lampy se odrážel od zrcátka galvanometru a dopadal úzkou štěrbinou v kazetě na fotografický papír v závislosti na tom, jak se zrcátko procházejícím proudem vychylovalo. Současně s rostoucím odvětveným napětím se v kazetě posunoval fotografický papír. Složením obou pohybů a následným vyvoláním papíru vznikla křivka napětí a proudu, která byla nakreslena světelným bodem na posunujícím se papíru.<sup>8</sup>

## 5. POLAROGRAFIE A VOLTAMETRIE

Metoda vychází z principu, že mezi základní chemické vlastnosti molekul či iontů patří jejich redukovatelnost, respektive oxidovatelnost. To ve své podstatě znamená přijetí (či odevzdání) elektronu. Redukce (či oxidace) lze provést buď klasickým způsobem, tedy chemicky za pomoci vhodné sloučeniny – redukčního (oxidačního) činidla či elektrochemicky. Záporná elektroda elektrony dodává do molekuly, čímž způsobuje jejich redukci a kladná elektroda elektrony z dané molekuly odebírá, což způsobuje oxidaci. Přenos elektronů, který probíhá mezi elektrodou a molekulami, se projevuje jako proud, který lze změřit. Velikost proudu je poté úměrná koncentraci sledované látky (kvantitativní analýza). Potenciál, při kterém se látka redukuje (oxiduje), udává „ochotu“ k přijetí (odevzdání) elektronu neboli redukci (oxidaci) a tím ji charakterizuje (kvalitativní analýza).<sup>9</sup>

Máme-li v roztoku například kationty těžkých kovů, pak při zvyšování potenciálu mezi anodou a katodou dojde při určitém napětí k vylučování příslušných iontů na katodě a tím k nárůstu proudu. Proud je omezen množstvím iontů v roztoku. Jakmile se množství vylučujících se iontů rovná počtu přicházejících iontů z roztoku, proud přestane růst, tzv. limitní proud.<sup>1</sup> Hodnota potenciálu při polovině limitního proudu (ve středu nárůstu polarografické vlny) je charakteristická pro danou látku. V dnešní době používáme tříelektrodové zapojení. Jednou z elektrod je pracovní neboli indikační elektroda, na které měníme potenciál a sledujeme protékající proud. Její potenciál je měřen proti elektrodě referentní. Katodický proud je formálně záporný, a proto je-li zapojena jako katoda, její potenciál nabývá negativních hodnot. U anody je to obráceně. Celkový elektrický proud protékající elektrodou je dán součtem migračního, difuzního a kapacitního proudu.

Je-li roztok v klidu, kapacitní složka proudu nehraje roli. Vliv migrace lze potlačit přidáním nosného elektrolytu (například KCl) v mnohonásobně vyšší koncentraci, než je koncentrace analytu. Velikost difúzního proudu, který měříme, závisí především na koncentraci analytu.<sup>10</sup>

### 5.1. Způsoby zapojení elektrod

Polarografie je potenciostatickou metodou, při které sledujeme změny intenzity proudu, který prochází zkoumaným roztokem na velikosti proměnlivého vkládaného napětí

mezi referentní (nepolarizovatelnou) a pracovní (polarizovatelnou) elektrodou. Tento způsob zapojení je dvouelektrodový. Nevýhodou tohoto uspořádání je skutečnost, že není přesně známý potenciál pracovní elektrody, kdy při průchodu proudu se část vloženého napětí ztratí na odporu roztoku. Z důvodu eliminace rušivých elementů (např. proudové zatížení referentní elektrody) se dnes spíše využívá tříelektrodové zapojení.<sup>1</sup> Při tříelektrodovém zapojení se v polarografii kromě referentní (kalomelové) a pracovní (redoxní, rtuťové) elektrody používá i pomocná elektroda (uhlíková). Zdrojem napětí v tomto uspořádání je elektronický potenciostat. Ten udržuje potenciál pracovní elektrody na požadované hodnotě tím, že požadovaný potenciál neustále porovnává s aktuálním změřeným potenciálem a v případě vzniklého rozdílu automaticky vyrovnává změnou napětí na pomocné elektrodě.

## 5.2. Polarizace elektrod

Polarizovatelné elektrody jsou elektrody, jejichž potenciál je silně ovlivňován procházejícím proudem. Oxidace či redukce způsobují změny jen v těsné blízkosti povrchu polarizovatelné elektrody. Pokud potenciál polarizované elektrody dosáhne hodnot rozkladného potenciálu elektroaktivní látky, dochází k jejímu vylučování a ke snížení její koncentrace na povrchu elektrody.<sup>11</sup>

Elektrodový proces obsahuje děje, které jsou spojeny s transportem elektroaktivní látky (analytu) k elektrodě, vlastním elektrodovým dějem a vylučování produktu na elektrodě. Transport depolarizátoru je k elektrodě zprostředkován těmito způsoby:

1. migrací, kterou vyvolává elektrické pole mezi elektrodami svým působením na nabitě částice (tu potlačujeme základním elektrolytem)
2. difuzí, která je řízena koncentračním spádem v blízkosti elektrody, jež je vyvolán úbytkem elektroaktivní látky u povrchu elektrody způsobeným jejím vylučováním na elektrodě (hlavní typ transportu)
3. konvekce neboli tok částic vyvolaný mechanickým mícháním

### 5.3. Vlastní měření

Analyzované roztoky jsou nejčastěji vodné (tlumivé roztoky (pufry), minerální kyseliny či hydroxidy) mohou být ale i nevodné (organická rozpouštědla). Tlumivé roztoky jsou roztoky, které udržují pH roztoku na stejné hodnotě i za situace, kdy se k nim přidává kyselina nebo zásada. Jsou to směsi slabých kyselin a jejich solí se silnými zásadami nebo směsi slabých zásad a jejich solí se silnými kyselinami. Mezi tlumivé roztoky patří např. směs octanu sodného a kyseliny octové nebo směs chloridu amonného a amoniaku. Měřený roztok je tvořen směsí obsahující základní elektrolyt a roztok s analytem. Do analyzovaného roztoku přidáváme základní elektrolyt, abychom dosáhli jeho dostatečné vodivosti. Elektrolyt je roztok disociované soli, který vede elektrický proud, jenž je důsledkem probíhající elektrochemické reakce. Pokud zkoumaný vzorek neobsahuje depolarizátor (elektroaktivní látku), nenachází se ve vzorku limitní difúzní proud, který je charakteristický pro polarografické měření. Přítomnost depolarizátoru se projeví zvýšením proudu při určitém potenciálu.<sup>12</sup>

Elektrochemický článek se skládá ze dvou poločlánků, které jsou tvořeny dvěma elektrodami (vodiči) ponořených do roztoku elektrolytu.

Důležitý je zdroj indiferentního plynu (tlaková láhev s dusíkem, případně argonem), kdy dusík zajišťuje odstranění kyslíku rozpuštěného v roztoku a zároveň i promíchání roztoku. Výskyt kyslíku by vedl k jeho redukci na peroxid vodíku a dále na vodu. Na polarografické křivce by se následně objevila kyslíková maxima. Kyslík vytváří na polarogramu protáhlé vlny, čímž dochází ke znehodnocování záznamu. Kyslík lze, kromě inertního plynu, odstranit přidáním siřičitanu sodného.<sup>12</sup>

### 5.4. Polarografické křivky a polarografické proudy

Kvalita a kvantita látek obsažených v roztoku je patrná z křivky závislosti intenzity proudu na napětí. Tato závislost se označuje jako polarografická (voltametrická) křivka. Polarografická křivka je tedy objektivním dokladem polarografického měření. U polarografie závislost proudu na potenciálu je měřena v ustáleném stavu, kdy nezáleží na rychlosti změny potenciálu.<sup>1</sup>

#### 5.4.1. Kapacitní proud

Kapacitní proud je nutný k nabití elektrické dvojvrstvy na rozhraní rtuť – roztok. Tento proud nesouvisí s přeměnou depolarizátoru. U visící rtuťové kapkové elektrody dochází k stálému obnovování jejího povrchu, a tudíž se každá kapka musí nabít na daný potenciál. Kapacitní proud je funkcí velikosti povrchu kapky, snižuje citlivost metod. Vývojem metod docházelo k jeho eliminaci. Je přítomen vždy, jeho velikost zjistíme při tzv. slepém experimentu, tedy bez analytu.

#### 5.4.2. Difúzní proud

Difúzní proud slouží ke stanovení koncentrace depolarizátoru. Velikost je dána počtem elektronů, které se vyměňují v elektrodové reakci, koncentrací depolarizátoru a rychlostí jeho přenosu z roztoku na povrch elektrody (difúzní koeficient).

#### 5.4.3. Migrační proud

Migrační proud je zanedbatelný díky přítomnosti základního elektrolytu. Projevuje se u částic, které nesou elektrický náboj způsobený elektrostatickými silami mezi anodou a katodou. Migrační složka polarografického proudu může zvyšovat případně snižovat analytický signál.<sup>13</sup>

## 6. DIFERENČNÍ PULSNÍ POLAROGRAFIE A VOLTAMETRIE

Diferenční pulsní polarografie je nejvýhodnější a nejcitlivější metoda pro účely analytické chemie. Kromě podstatného zrychlení procesu analýzy přináší i zvýšení citlivosti dané tím, že směrnice vkládaného napětí je větší. Při použití visící kapkové elektrody s mechanickým odtrháváním kapek se podstatným způsobem snižuje spotřeba rtuti. Na rozdíl od klasické polarografické metody se na polarografické křivce vytvářejí místo vln píky. Pomocí diferenční pulsní polarografie lze stanovit jak látky organické, tak anorganické. U anorganických látek jde o stanovení těžkých kovů, u organických látek se používá zejména při analýze pesticidů a farmaceuticky významných látek.

### 6.1. Rozpouštěcí voltametrie

Rozpouštěcí voltametrie (používá se častěji z angličtiny přejatý termín) známá jako stripping analýza, či anodická nebo katodická stripping voltametrie (ASV, CSV) je nejcitlivější elektrochemická metoda, která je vhodná zejména k analýze těžkých kovů jako například olova, zinku nebo mědi.

Principem této metody je vyloučení stanovované látky na povrchu elektrody (= prekoncentrace, k analýze je tak k dispozici větší množství analytu), které se pak elektrolyticky rozpouští, přičemž se například měří proud obdobnými technikami jako při polarografii. Rozpouštěcí voltametrie probíhá v následujících fázích:

1. Depozice, což je vylučování stanovované látky na elektrodě při elektrolytickém nahromadění. Provádíme ji při konstantním potenciálu (potenciál depozice), který odpovídá limitnímu proudu stanovované látky, a za intenzivního míchání. Konvekcí se ionty dostávají k povrchu elektrody, a proto je limitní proud vyšší než v nemíchaném roztoku.
2. Ustálení, kdy dojde k vypnutí míchání, ale na elektrodu je stále vkládán potenciál depozice.
3. Rozpouštění, což je rozpouštění nahromaděných produktů vzniklých při elektrolýze na povrchu pracovní elektrody, kdy dochází ke změně polarizace elektrody.



### **6.1.1. Anodická rozpouštěcí voltametrie (ASV, anodic stripping voltammetry)**

Je nejcitlivější elektrochemická metoda vhodná pro stanovení nízkých koncentrací kationtů kovu. Při anodické rozpouštěcí voltametii (polarografii) je elektroda zapojena po určitý čas jako katoda, kdy na jejím povrchu dochází k nahromadění depolarizátoru, případně ke vzniku amalgámu. V následné druhé fázi analýzy začne pracovní elektroda pracovat jako anoda tím, že obrátí její polaritu vůči referenční elektrodě. S postupně se zvyšujícím napětím dochází k oxidaci již původně nahromaděných depolarizátorů.<sup>11</sup>

### **6.1.2. Katodická stripping voltametrie (CSV, cathodic stripping voltammetry)**

Je vhodná pro látky, které tvoří nerozpustnou sůl s materiálem elektrody, nebo nerozpustný film na jejím povrchu. Podstatou této metody je nakoncentrování analytu na povrchu elektrody při potenciálu, při kterém se materiál elektrody rozpouští. Vznikají ionty, které reagují s analytem, a vzniká nerozpustná sloučenina. Ta tvoří na elektrodě film a následně je katodicky rozpouštěna. Pro tuto metodu se většinou používá rtuťová elektroda. Touto metodou lze stanovit halogenidy, halogenderiváty a organické ionty.<sup>11</sup>

### **6.1.3. Adsorpční rozpouštěcí voltametrie (AdSV, adsorptive stripping voltammetry)**

Pro tuto metodu je charakteristická vyšší citlivost, která je způsobena tím, že po adsorpci zůstává sloučenina na povrchu elektrody. Je vhodná ke stanovení organických látek schopných adsorpce na materiál pracovní elektrody. Je založena na procesu akumulacním, po kterém následuje proces rozpouštěcí za potenciostatických nebo galvanostatických podmínek. Metodu je možné využít ke stanovení látek, které se projevují výraznou adsorbovatelností na povrchu elektrody. Adsorpční nahromadění na elektrodě lze využít u látek, které mají malou rozpustnost ve vodě (základním elektrolytu). Mezi tyto látky patří například aromatické sulfonové kyseliny, vyšší mastné kyseliny, aromatické uhlovodíky, aromatické nitrosloucheniny a antibiotika. Metoda je vhodná také pro málo rozpustné sloučeniny, především pro komplexy kovů. Ionty kovů tvoří s různými anionty málo rozpustné sloučeniny, které se absorbují na povrchu elektrody. Metoda je vhodná i pro stanovení některých kationtů a umožňuje sledování elektroinaktivních organických sloučenin. Touto metodou lze provádět stopovou analýzu organických

sloučenin i v koncentračních rozmezech, ve kterých některé fyzikálně chemické metody nelze použít.<sup>1</sup>

V adsorpční rozpouštěcí voltametii závisí výška píku na trvání nahromadovací periody, na podmínkách konvekce roztoku a na potenciálu, při kterém došlo k nahromadování látky. Dále závisí na povrchových vlastnostech dané sloučeniny, na velikosti povrchu elektrody a v neposlední řadě závisí na parametrech přístroje.

Pro AdSV lze používat běžné polarografické přístroje a téměř všechny typy elektrod, které se používají ve voltametii, u kterých je zaručeno, že po celou dobu měření budou mít konstantní dokonale reprodukovatelný povrch. Reprodukovatelný povrch má visící kapková elektroda.<sup>14</sup>

#### **6.1.4.Chronoamperometrie**

Chronoamperometrie je elektroanalytická metoda, při které se zaznamenává proud, který prochází pracovní elektrodou v závislosti na skokové změně potenciálu na pracovní elektrodě. Pomocí této metody lze stanovit difúzní koeficienty elektroaktivních prvků a plochu měřené elektrody.

#### **6.1.5.Chronopotenciometrie**

V elektroanalytické chemii jsou pro svou citlivost používány metody, které pracují s elektrolytickým nebo adsorpčním nahromaděním stanovované látky na povrchu elektrody s následným rozpouštěním vzniklého amalgámu nebo depozitu. K měření elektrického signálu během rozpouštěcího procesu se používá chronopotenciometrie, při které se sledují časové změny potenciálu nebo odvozené funkce měrné elektrody v závislosti na koncentraci analyzované látky. Křivky znázorňující tuto závislost jsou tvarově velmi podobné křivkám zaznamenaným pulzními metodami ve voltametii.<sup>14</sup>

Předchůdcem chronopotenciometrických metod byla oscilografická polarografie střídavým proudem zavedená Jaroslavem Heyrovským.

Tato metoda patří mezi běžně užívané elektrochemické měřicí techniky. Při chronopotenciometrickém měření se mezi pomocnou a pracovní elektrodou přivede konstantní proud a měří se časová změna potenciálu mezi pracovní a referenční elektrodou. Tato metoda je tedy založena na sledování závislosti potenciálu na čase. Na počátku

elektrochemické reakce dochází k růstu potenciálu v důsledku nabíjení elektrické dvojvrstvy. Následně dojde k průběhu elektrochemické reakce, při níž se redukuje analyt, který se dostal k povrchu elektrody difúzí. Přechodový čas, který je nutný pro redukcí analytu, je funkcí koncentrace analytu a velikosti procházejícího proudu. Po tomto čase se veškerý analyt, který se nachází v blízkosti elektrody, spotřebuje a dojde k dalšímu nabíjení elektrické dvojvrstvy.

Chromopotenciometrií lze sledovat následné reakce, mechanismy redukce iontů komplexů nebo katalytické reakce, hlavní význam má pro studium kinetiky elektrodových dějů.<sup>15</sup>

#### **6.1.6. Cyklická voltametrie (CV, cyclic voltammetry)**

Je jednou z elektrochemických metod odvozených od polarografie. Podstatou je současné sledování napětí (potenciálu), které je vloženo na elektrody článku z vnějšího zdroje a proudu, který protéká tímto článkem vlivem chemických a elektrochemických reakcí. Při této metodě proud prochází elektrodami a sleduje se závislost elektrického proudu, který protéká mezi elektrodami, na potenciálu pracovní elektrody. Potenciál pracovní elektrody se mění časem. Pokud roztok obsahuje látku, která se při určitém potenciálu redukuje nebo oxiduje, dochází k depolarizaci elektrody a teče jí proud. Výsledkem měření je polarizační křivka (voltamonogram) neboli závislost proudu protékajícího elektrodou na jejím potenciálu. V případě této metody se používá tříelektrodové zapojení. Pracovní elektroda (skelný uhlík, uhlíková pasta, uhlíkové vlákno, platina, zlato), referenční (nasyčená kalomelová nebo argentochloridová elektroda), pomocná (platinový plíšek nebo drátek). Na polarizovanou pracovní elektrodu se vkládá napětí a elektrolyza probíhá ve vrstvě kolem elektrody. Metoda umožňuje kvalitativní i kvantitativní měření látek, které jsou rozpustné ve vodě i v organických rozpouštědlech a které podléhají redukčně-oxidačním změnám.<sup>3,9,15</sup>

## 7. VÝHODY A NEVÝHODY POLAROGRAFIE

Polarografické metody mají univerzální použití, neboť jsou prostorově nenáročné, což lze využít při práci v terénu při zjišťování informací o životním prostředí, a jsou poměrně levné.

Výhodou je především rychlost rozboru, přesnost, reprodukovatelnost, jednoduchost přípravy roztoku, citlivost, možnost současného stanovení několika prvků, možnost stanovení širokého spektra sloučenin, nízké pořizovací a provozní náklady přístroje oproti chromatografickým a spektrometrickým metodám, lze zjistit formu prvku ve zkoumaném vzorku, stanovení extrémně nízkých koncentrací analytů.<sup>14,16</sup>

Nevýhodou je, že rtuť není příliš vhodná pro anodické oxidace, to je měření v oblasti kladných potenciálů. Je zřejmé, že práce s kapalným kovem a s tenkými kapilárami vyžaduje experimentální zručnost, zkušenost a dodržování bezpečnostních předpisů specifických pro práci se rtutí.

## 8. TĚŽKÉ KOVY

Těžké kovy patří k nejdéle známým toxickým látkám. Jejich existence byla známa již v době antiky, kdy existují záznamy o používání olova a Egypťané přidávali arsen do barev. Ke kovům patří cca 80 prvků periodické soustavy a jako kovy toxické, případně těžké, je označováno přibližně 30 z nich. Mezi těžké kovy patří ty, které mají hustotu vyšší než  $5 \text{ g.cm}^{-3}$  (olovo, rtuť, kadmium). V přírodě se kovy vyskytují ve formě solí nebo jako ryzí. Těžké kovy jsou součástí zemské kůry.

Podle vlivu na lidský organismus dělíme těžké kovy vstupující do potravních řetězců živých organismů na dvě skupiny: esenciální a toxické. Esenciální jsou nezbytné pro život mnoha organismů. Vyskytují se jako složky enzymů a proteinů. Při vysoké koncentraci těchto kovů mají za určitých podmínek toxické účinky stejně tak jako jejich nedostatek. Do této skupiny řadíme například měď, železo, mangan, zinek, nikl, kobalt, molybden, vanad a selen. Toxické kovy patří do skupiny škodlivých látek a jsou charakteristické vysokou nebezpečností pro organismus. Jejich původ může být antropogenní (produkce působením člověka) či přirozený. Do této skupiny patří kadmium, rtuť, olovo a arsen. Specifickou vlastností těžkých kovů je to, že se nerozkládají, zůstávají v životním prostředí a pouze mění formy, ve kterých jsou přítomny v prostředí. Těžké kovy se shromažďují do jednotlivých složek životního prostředí, a to zejména do půdy, rostlin a vody a z těchto složek je nelze odstranit. Kovy se ve složkách životního prostředí vyskytují v několika formách (volné kovy, jednoduché komplexy s anorganickými ligandy, cheláty s více vazebnými organickými ligandy) Ve složkách životního prostředí je sledován zejména výskyt olova a kadmia, neboť se jedná o vysoce toxické kovy, které mají negativní dopad jak na člověka, tak na životní prostředí. Jsou přítomny ve všech složkách životního prostředí a přirozeně se vyskytují ve stopových koncentracích.<sup>17</sup>

## 8.1.Nikl (Ni, Niccolum)

Tabulka 1 Fyzikální vlastnosti niklu<sup>18,19</sup>

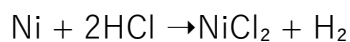
vlastnosti niklu			
atomové číslo	28	počet stabilních izotopů	5
atomová hmotnost	58,6934	elektronová konfigurace	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>
teplota tání [°C]	1455	teplota varu [°C]	3003
elektronegativita	1,91	hustota [g /cm <sup>3</sup> ]	8,908

Nikl je prvek VIII. B skupiny periodické soustavy. Nikl je sedmým nejrozšířenějším přechodným kovem na Zemi. Vyskytuje se ve sloučeninách, poměrně vzácně v ryzí podobě. Nikl má výrazné toxické účinky na lidský organismus, a to zejména ve sloučeninách, kterými jsou chlorid, síran, fosforečnan nebo dusičnan. Vyskytuje se jak v hydrosféře, tak v atmosféře nebo pedosféře. V minerálech se vyskytuje společně se sírou, antimonem a arsenem. Nejdůležitější niklovou rudou je nikelin (niccolit) NiAs, breithauptit NiSb. Ve vodách je přítomen zejména v anorganických formách v oxidačním stupni II.

Nikl je stříbrošedý feromagnetický lesklý kov, který se dá leštit. Je kujný a tvárný, nepodléhá korozi. Při normálních podmínkách povrch niklu odolává působení vody a vzduchu. Ve sloučeninách je převážně dvojmocný, pro vodné roztoky nikelnatých solí je charakteristické světle zelené zbarvení. Výjimkou je roztok kyanidu nikelnatého Ni (CN)<sub>2</sub>, který je v alkalickém prostředí zlatý. Nerozpustné sloučeniny dvojmocného niklu mají zelenou barvu, výjimku tvoří černý sulfid nikelnatý NiS, selenid nikelnatý NiSe a telurid nikelnatý NiTe. Arsenid nikelnatý Ni<sub>3</sub>As<sub>2</sub> a antimonid nikelnatý Ni<sub>3</sub>Sb<sub>2</sub> mají červenou barvu, chroman nikelnatý NiCrO<sub>4</sub> má hnědou barvu.

Trojmocný nikl se vyskytuje v oxidu niklitém Ni<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, fluoridu niklitém NiF<sub>3</sub>,

Nikl se ve zředěných kyselinách rozpouští pomalu za vzniku vodíku a nikelnaté soli příslušné kyseliny.



Nikl se využívá v různých slitinách. Nejdůležitějšími slitinami jsou alpaka, nikelin, manganin. Široké uplatnění nacházejí sloučeniny niklu, a to zejména chroman nikelnatý  $\text{NiCrO}_4$ , který se používá jako žáruvzdorný ochranný nátěr, fluorid niklitý  $\text{NiF}_3$  se používá jako fluorační činidlo v organické chemii, jodid nikelnatý  $\text{NiI}_2$  a chlorid nikelnatý katalyzují některé chemické reakce.<sup>18,19</sup>

## 8.2. Antimon (Sb, Stibium)

Tabulka 2 Fyzikální vlastnosti antimonu<sup>20</sup>

vlastnosti antimonu			
atomové číslo	51	počet stabilních izotopů	2
atomová hmotnost	121,760	elektronová konfigurace	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^3$
teplota tání [°C]	630,03	teplota varu [°C]	1587
elektronegativita	2,05	hustota [ $\text{g}/\text{cm}^3$ ]	6,697

Přestože antimon tvoří hlavní složku některých minerálů, není v zemské kůře příliš zastoupen. V přírodě se vyskytuje převážně ve sloučeninách s chalcogeny S, Se a Te. Antimon je toxický stříbřitě bílý, lesklý polokov, který se vyznačuje velkou křehkostí. V tuhém skupenství existuje v několika modifikacích, například jako žlutý nebo černý. Ve sloučeninách se vyskytuje v mocenstvích  $\text{Sb}^{+5}$ ,  $\text{Sb}^{+4}$ ,  $\text{Sb}^{+3}$  a  $\text{Sb}^{-3}$ . Rozpouští se pouze působením silných minerálních oxidačních kyselin, rychle se rozpouští zejména v kyselině chlorovodíkové za přítomnosti malého množství oxidačních činidel ( $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Reaguje se sulfanem, sirovodíkem a halogeny. Při zahřívání s dusičnany nebo chlorečnany práškový antimon vybuchuje a vznikají soli kyseliny antimoničné.

Antimon se těží v lomech nebo v dolech jako ruda. Své uplatnění ve formě sloučenin našel v lékařství a farmacii. Jako fluorační činidlo v organické chemii se používá fluorid antimoničný  $\text{SbF}_5$ , chlorid antimonitý  $\text{SbCl}_3$  se používá k povrchové úpravě kovů. V automobilovém průmyslu se používá sulfid antimonitý  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  jako mazivo spojkových obložení. Ve středověku se sulfid antimonitý používal jako kosmetický přípravek.<sup>20</sup>

### 8.3. Mangan (Mn, Manganum)

Tabulka 3 Fyzikální vlastnosti manganu<sup>20</sup>

vlastnosti manganu			
atomové číslo	25	počet stabilních izotopů	1
atomová hmotnost	54,938	elektronová konfigurace	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
teplota tání [°C]	1246	teplota varu [°C]	2061
elektronegativita	1,54	hustota [g /cm <sup>3</sup> ]	7,21

oxidační čísla: -III, -II, -I, I, II, III, IV, V, VI, VI

Mangan je přechodný elektropozitivní prvek. Má šedou barvu a vyskytuje se ve třech modifikacích ( $\alpha$  – mangan,  $\beta$  – mangan a  $\gamma$  – mangan). Prášková forma je pyroforická (samozápalná na vzduchu). Se zvyšujícím se oxidačním číslem klesá jeho zásaditost a stoupá jeho kyselost. Nejstálějšími sloučeninami jsou sloučeniny s oxidačním číslem  $Mn^{2+}$ ,  $Mn^{4+}$ , a  $Mn^{+7}$ . Mangan je rozpustný v silných minerálních kyselinách, kdy při reakci dochází k uvolňování plynného vodíku. V koncentrované kyselině sírové se rozpouští za vzniku oxidu siřičitého a při reakci se zředěnou kyselinou sírovou vzniká vodík. Mangan se rozpouští dále také v kyselině dusičné. Podle míry koncentrace vzniká buď oxid dusnatý anebo oxid dusičitý. Mangan je za normálních podmínek málo reaktivní a při vyšší teplotě se slučuje s prvky (např. s dusíkem, fosforem a sírou). Je esenciální prvek, který ovlivňuje krevtvorbu. Toxicita jeho sloučenin závisí na oxidačním stavu.

Mangan se vyrábí redukcí křemíkem nebo hliníkem. Redukce směsi  $MnO_2$  a  $Fe_2O_3$  uhlíkem za vzniku feromanganu. Čistý kovový mangan se vyrábí aluminotermickou redukcí nebo elektrolýzou okyseleného vodného roztoku síranu manganatého. Významnými sloučeninami manganu jsou oxid manganičitý pyroluzit (burel,  $MnO_2$ ) - dříve výroba skla, hausmannit ( $Mn_3O_4$ ) a rhodochrozit ( $MnCO_3$ ). Manganistan draselný,



známý jako hypermangan ( $\text{KMnO}_4$ ), je fialová krystalická látka s výbornou schopností rozpouštět se ve vodě. Zředěný roztok se používá jako dezinfekční činidlo.<sup>20,21</sup>

## 9. METODY STANOVENÍ TĚŽKÝCH KOVŮ

Ke studiu těžkých kovů se využívají analytické metody (například spektrofotometrické či elektrochemické). V dnešní době je jednou z nejrozšířenějších metod používanou ke stanovení těžkých kovů atomová absorpční spektrometrie (AAS). Používá se pro široké spektrum enviromentálních nebo biologických vzorků. Kromě klasických spektrálních metod se častěji využívají velmi citlivé a rychlé elektrochemické metody. Jednou z nejcitlivějších analytických metod při analýze kovů je diferenční pulzní anodická rozpouštěcí voltametrie (DPASV). Obohacení o těžké kovové ionty na stacionární rtuťové elektrodě může být prováděno podle různých principů. Při nízké koncentraci kovů a krátkém depozičním čase vykazuje výška píku lineární závislost na depozičním čase. Se zvyšujícím se depozičním časem a koncentrací kovu nedochází k žádnému dalšímu obohacení roztoku.<sup>22</sup>

## 10. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

K jednotlivým měřením byly vybrány následující dva těžké kovy a jeden polokov a to, mangan, nikl a antimon. Důvodem tohoto výběru bylo odlišné prostředí (základní elektrolyt), ve kterém se dané analyty stanovovaly. Mangan byl stanovován v prostředí alkalickém (triethanolamin hydrochlorid, hydroxid sodný), základní elektrolyt niklu byl také alkalický a jednalo se o koncentrovaný amoniak, antimon byl stanovován v kyselém prostředí (kyselina chlorovodíková).

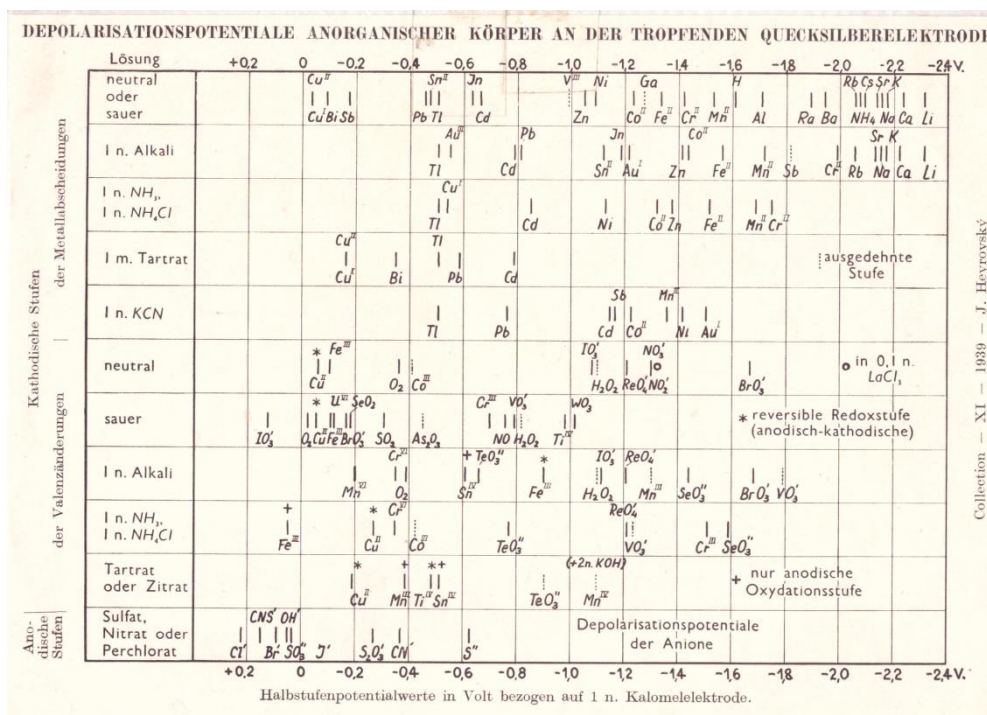
Počátečním cílem bylo ověření údajů obsažených v odborné literatuře pro stanovení jednotlivých vybraných analytů. Dalším cílem bylo zjistit půlvolný potenciál metodou diferenční pulsní polarografie a při několika přídavcích standardu ověřit, zda daný potenciál odpovídá stanovenému analytu, dále ověření možnosti jejich stanovení pomocí stripping voltametrie, následné zhodnocení rozdílů mezi stripping voltametrií a diferenční pulsní polarografií a ověření, zda zvolená metoda je vhodná pro stanovení vybraných těžkých kovů a zda pomocí stripping voltametrie lze stanovit i nižší koncentrace analytů.

V první části měření jsem nastavovala počáteční a koncový potenciál použité metody DPP na základě údajů obsažených v odborné literatuře a snažila jsem se stanovit půlvolný potenciál pro daný analyt a zjištěnou hodnotu naměřeného potenciálu jsem porovnávala s hodnotami, které jsou tabelovány (viz obr. 2). Při tomto měření byly zachovány ostatní parametry metody, tedy například modulační amplituda napětí byla 50 ms, interval měření byl 0,5 sekund, rychlost změny potenciálu (Scan rate), v mém případě 10 mV. Před měřením byla nastavena prodleva na ustálení roztoku (doba ekvilibrace 5 sekund).

Po nastavení základních parametrů jsem si, dle stanovovaného kovu, odměřila roztok základního elektrolytu do skleněné nádoby elektrochemického analyzátoru a spustila jsem manuálně ovládané promíchávání a zavádění dusíku do roztoku. Po promíchání jsem do základního elektrolytu přidala pomocí automatické pipety 100 mikrolitrů standardního zásobního roztoku. Následně byla spuštěna metoda DPP v programu Nova 1.7 a bylo zahájeno měření. Řídícím programem byla vytvořena nová rtuťová kapka a proveden záznam polarogramu. Stejný postup byl aplikován i pro další měření.

V další části měření jsem nejprve nastavovala depoziční potenciál, a to dle údajů již ověřených dle měření v první části. Cílem bylo ověření, zda při překročení depozičního potenciálu (v nastavení metody funkce deposition potential) dochází k vylučování kovu na povrchu pracovní elektrody a zda při poklesu potenciálu pod hranici potřebnou k depozici, již neprobíhá žádná reakce.

V dalším kroku jsem si zvolila, na základě předchozího měření, příslušný potenciál a po konzultaci s vedoucím práce jsem zvolila dobu depozice, a to na 30 sekund, 60 sekund, 120 sekund, 300 sekund a 600 sekund a předpokládala jsem, že s rostoucí dobou depozice dochází k intenzivnějšímu signálu. Při nastavování doby depozičního potenciálu (v nastavení metody funkce deposition potential) a doby depozice v metodě DPP, jsem nezískala očekávané výsledky, a proto jsem se domnívala, že jde o posun v terminologii, případně o chybné nastavení metody. Z tohoto důvodu jsem se zabývala kondičním potenciálem (v nastavení metody funkce Conditional potential) a dobou stabilizace (ustálení) roztoku, kdy jsem v prvním případě opět nastavovala rozmezí potenciálu a po té jednotlivé časy při stabilizaci roztoku, které byly opět 30 sekund, 60 sekund, 120 sekund, 300 sekund a 600 sekund. Toto nastavení již přineslo mnou očekávaný výsledek, který je zachycen v grafu č. 8.



Obrázek 2 Depolarizační potenciály na kapající rtuťové elektrodě<sup>23</sup>

Commands	Parameters	Links
Differential pulse voltammetry		
Remarks	Differential pulse voltammetry: require...	
End status	Autolab	
Signal sampler	Time, WE(1).Potential, WE(1).Current	
Options	1 Options	
Instrument	AUT84676	
Instrument description		
Timed procedure for voltammetric...		
Autolab control		
WE(1).Mode	Potentiostatic	
WE(1).Bandwidth	High stability	
Purge	5	
Create new drop		
MDE(1).Number of new d...	5	
Set stirrer		
MDE(1).Stirrer	On	
Conditioning potential		
Potential (V)	0.000	
Set cell		
WE(1).Cell	On	
Conditioning time		
Duration (s)	5	
Deposition potential		
Potential (V)	-1.200	
Deposition time		
Duration (s)	5	
Interval time (s)	1	
Estimated number of poin...	5	
Signal sampler	Time, WE(1).Potential, WE(1).Current	
Options	1 Options	
Corrected time	<..array..> (s)	
Time	<..array..> (s)	
WE(1).Potential	<..array..> (V)	
WE(1).Current	<..array..> (A)	
Set stirrer		
MDE(1).Stirrer	Off	
Equilibration time		
Duration (s)	5	
Optimize current range	5	
Differential pulse		
Initial potential (V)	-1.200	
End potential (V)	0.050	
Step potential (V)	0.00500	
Modulation amplitude (V)	0.02500	
Modulation time (s)	0.05000	
Interval time (s)	0.50000	
Estimated number of poin...	260	
Scan rate (V/s)	0.01000	
Signal sampler	Time, WE(1).Potential, WE(1).Current	
Options	1 Options	
Potential applied	<..array..> (V)	
Base.Time	<..array..> (s)	

Page No: 1

Obrázek 3 Nastavení metody DPP v programu Nova 1.7.<sup>24</sup>

Commands	Parameters	Links
WE(1).Base.Current	<..array..> (A)	
WE(1).Pulse.Current	<..array..> (A)	
WE(1).Δ.Current	<..array..> (A)	
WE(1).Base.Potential	<..array..> (V)	
Index	<..array..>	
⊕ vs E		
Set cell		
WE(1).Cell	Off	
<..>		
<..>		

Obrázek 4 Dokončení nastavení metody DPP v programu Nova 1.7.<sup>24</sup>

## 10.1. Instrumentace

Pro vlastní voltametrické měření byl použit potenciostat/galvanostat PGSTAT 128 (Metrohm), dále zařízení 663 VA Stand (Metrohm), což je rtuťová kapková elektroda a IME 663 (Autolab), což je rozhraní spojující rtuťovou kapkovou elektrodu a potenciostat/galvanostat a software EcoChemie Nova verze 1.7 (EcoChemie, Nizozemí), který byl řízen osobním počítačem s operačním systémem Microsoft Windows 7. Měření probíhala v tříelektrodovém zapojení s referenční kalomelovou elektrodou ( $3 \text{ mol/dm}^3$  KCl), pomocnou uhlíkovou elektrodou a pracovní rtuťovou elektrodou “Multi-mode-electrode”. Pro měření vzorku byly použity skleněné nádobky určené pro použití s daným přístrojem. Všechna měření byla vyhodnocena v softwaru Excel.



Obrázek 5 Sestava polarografu: potenciostat, kapková elektroda a rozhraní

## 10.2. Použité chemikálie

Tabulka 4: Použité chemikálie

Název	vzorec	výrobce
Chlorid nikelnatý hexahydrát	$\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Lachema
Chlorid manganatý tetrahydrát	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Lachema
Antimoničnan sodný	$\text{NaSbO}_3$	
Kyselina chlorovodíková	$\text{HCl}$	Penta
Triethanolamin hydrochlorid	$\text{C}_6\text{H}_{15}\text{O}_3\text{N} \cdot \text{HCl}$	Penta
Hydroxid sodný	$\text{NaOH}$	Penta
Amoniak	$\text{NH}_3$	Penta

Všechna stanovení probíhala v laboratorních podmínkách a za laboratorní teploty, v experimentech byly použity chemikálie uvedené v tabulce č. 4 v čistotě p. a. (pro analýzu).

## 10.3. Příprava zásobních roztoků

Jednotlivé zásobní roztoky byly připravovány tímto způsobem:

- Před navažováním jsem si vypočítala hmotnost látek použitých na přípravu základního analytu a základního elektrolytu
- Dle vypočtených hodnot jsem si navážila na analytických vahách (Precisa 240 A s přesností 0,001g) daná množství
- Standardní roztoky byly připraveny rozpuštěním jednotlivých navážek v destilované vodě, převedeny do odměrné baňky, doplněny destilovanou vodou a promíchány
- Zásobní roztok kyseliny chlorovodíkové byl připraven (v poměru 1:4) odměřením 50 ml destilované vody a přidáním 200 ml  $\text{HCl}$
- Koncentrace zásobních roztoků analytu byla 1 mol/l

## 10.4. Postup měření

- a) Základní elektrolyt pro stanovování manganatých kationtů byl připraven smícháním 0,5 mol/l triethanolaminu hydrochloridu a 5 mol/l hydroxidu sodného (v poměru 3:1)
- b) Pro základní elektrolyt ke stanovení nikelnatých kationtů bylo použito 1,5 ml 25 % amoniaku.
- c) Zásobním roztokem antimoničných kationtů byl roztok HCl v poměru 3:1.
- d) Do zásobního roztoku byly postupně přidávány přídavky zásobního roztoku analytu v množství po 100 mikrolitrech, a to v závislosti na druhu měření a typu analytu
- e) V metodě DPP byla nastavena rozmezí počátečního a koncového potenciálu v závislosti na druhu měření a typu analytu
- f) Různé nastavení hodnot pro depoziční čas, potenciál, dobu stabilizace a trvání dle analytu
- g) Spuštění metody DPP v programu Nova 1.7 a zahájení měření



## 11. DISKUSE

Cílem experimentální části bylo stanovení nikelnatých, antimoničných a manganatých iontů pomocí diferenční pulsní polarografie a stripping metod. Při použití metody DPP jsem se snažila ověřit podmínky stanovení a předpokládala jsem, že s přidavky analytu dojde k růstu píků. Tímto faktem jsem objevila půlvolný potenciál. Na základě objevení půlvolného potenciálu se mi podařilo stanovit jednotlivé analyty.

### Antimon

Při stanovení antimonu pomocí DPP bylo, dle odborné literatury<sup>8</sup>, nastaveno rozmezí potenciálu, kdy počáteční potenciál byl -0,4 V a konečný byl 0 V. Z důvodu šumu, při měření základního elektrolytu byl rozsah potenciálu upraven a to tak, že počáteční potenciál byl -0,4 V a konečný byl -0,15 V. K základnímu elektrolytu (HCl) byly postupně přidávány přidavky (3 přidavky) zásobního roztoku analytu po 100 mikrolitrech. V tomto případě jsem si potvrdila fakt, že s rostoucí koncentrací roste výška píku (intenzita signálu). Podle DPP jsem pík při hodnotě -0,2 V (viz graf č. 3) přiřadila antimonu. Tento závěr jsem porovnála s údaji tabelovanými na obrázku č. 2, kdy zjištěná hodnota těmto údajům odpovídala.

### Nikl

Při stanovení niklu pomocí DPP bylo, dle odborné literatury<sup>8</sup>, nastaveno rozmezí potenciálu, kdy počáteční potenciál byl -0,8 V a konečný byl -1,5 V. Z důvodu šumu, při měření základního elektrolytu byl rozsah potenciálu upraven a to tak, že počáteční potenciál byl -1,3 V a konečný byl -0,8 V. K základnímu elektrolytu amoniaku byly postupně přidávány přidavky (6 přidavků) zásobního roztoku analytu po 100 mikrolitrech. V tomto případě jsem si potvrdila fakt, že s rostoucí koncentrací roste výška píku (intenzita signálu). Podle DPP jsem pík při hodnotě -1,2 V (viz graf č. 2) přiřadila niklu. Tento závěr jsem porovnála s údaji tabelovanými na obrázku č. 2, kdy zjištěná hodnota těmto údajům odpovídala.

### Mangan

Při stanovení manganu pomocí DPP bylo, dle odborné literatury<sup>8</sup>, nastaveno rozmezí potenciálu, kdy počáteční potenciál byl -0,8 V a konečný byl 0 V. K základnímu elektrolytu tvořeného triethanolaminem a hydroxidem sodným v poměru 3:1 byly postupně přidávány přídavky (6 přídavků) zásobního roztoku analytu po 100 mikrolitrech. V tomto případě jsem si potvrdila fakt, že s rostoucí koncentrací roste výška píku (intenzita signálu). Podle DPP jsem pík při hodnotě -0,5 V (viz graf č. 1) přiřadila manganu. Tento závěr jsem porovnávala s údaji tabelovanými na obrázku č. 2, kdy zjištěná hodnota těmto údajům odpovídala.

Při nastavování depozičního potenciálu (v nastavení metody DPP funkce Deposition potential) nedošlo k očekávaným výsledkům u antimonu ani niklu, neboť se změnou depozičního potenciálu nedocházelo k předpokládaným změnám velikosti proudu v maximu pro pík pro daný analyt. Výsledky naměřené při stanovování antimonu jsem i přes to zaznamenala do grafu (graf č. 5), který byl sestaven pouze pro názornost, jak se chovají jednotlivé analyty pomocí stripping metod.

Podle DPP pík při hodnotě -0,5 V byl přiřazen manganu (viz graf 1). Na základě toho jsem při vyhodnocování výsledků naměřených při změně depozičního potenciálu dospěla k závěru, že pík při hodnotě -0,1 V nepatří manganu.

K očekávaným výsledkům došlo u manganu při nastavení depozičního potenciálu (v nastavení metody funkce Deposition potential) (graf č. 10), neboť se zvyšujícím se depozičním potenciálem docházelo k nárůstu proudu.

Při nastavení depozičního času nedošlo k očekávaným výsledkům u antimonu a niklu, neboť se zvyšujícím se časem nedocházelo k nárůstu píku, výsledky nebyly zaznamenány do grafu. U manganu nedocházelo se zvyšující se dobou trvání depozice k nárůstu píku, naměřené výsledky byly sestaveny do grafu č. 7 pouze pro názornost.

Na základě získaných dat jsem dospěla k závěru, že nastavování depozičního potenciálu a depozičního času se neprojevovalo nárůstem proudu v závislosti na zvyšujícím se čase depozice, a tudíž jsem se domnívala, že se jedná o chybné nastavení

metody nebo o chybnou interpretaci metody. Po podrobnějším prostudování programu jsem se zabývala stabilizačním potenciálem a stabilizačním časem, kdy jsem měnila parametry kondičního času (u metody funkce Conditioning potential). Tento jev je patrný z grafu č. 8.

#### Stanovení niklu stripping metodou při změně doby stabilizace (graf č.4)

V případě niklu bylo provedeno pouze měření při změně doby stabilizace, neboť z výsledků nebylo možné jednoznačně určit, zda pík při hodnotě -1,2 V odpovídá niklu (což jsem předpokládala podle výsledků DPP), či zda se jedná o nečistoty způsobené interferentem (viz graf č. 4), neboť pík při hodnotě -1,2 V se s rostoucí dobou depozice v podstatě nezvyšuje. Důvodem tohoto jevu ovšem může být i saturace povrchu elektrody vyloučeným niklem. Při zkoušení stripping DPP se objevil nový pík při hodnotě -0,9 V, který rostl s dobou depozice. Měření při změně stabilizačního potenciálu nebylo pak provedeno, neboť výsledky předchozího měření neumožňovaly jednoznačně určit, který z nalezených píků odpovídá niklu. Jako pravděpodobnější se jeví hypotéza, že niklu odpovídá pík při hodnotě -1,2 V.

U antimonu nedocházelo při změně doby stabilizace k nárůstu píku ani k nárůstu potenciálu. Doba stabilizace neprobíhala podle očekávaných výsledků (viz graf č. 6). Výsledky změny stabilizačního potenciálu nebyly zaznamenány, neboť nedocházelo s rostoucím potenciálem k nárůstu píku.

Podle DPP pík při hodnotě -0,5 V byl přiřazen manganu (viz graf 1). Na základě toho jsem při vyhodnocování výsledků naměřených při změně depozičního potenciálu dospěla k závěru, že pík při hodnotě -0,1 V nepatří manganu, ale že se jedná o interferent.

V případě manganu bylo provedeno měření při změně doby stabilizace, kdy s rostoucí dobou trvání docházelo k nárůstu v maximu píku (graf č. 8). Při nastavení změny stabilizačního potenciálu docházelo u manganu s rostoucím potenciálem k nárůstu v maximu píku, což je patrné z grafu č. 9. Triethanolamin hydrochlorid vytváří komplexy s analytem a díky tomu dochází k ovlivňování vylučování depozice. Chování manganu jakožto volného kovu je odlišné oproti chování manganu v komplexu s triethanolaminem

hydrochloridem. Tudíž se předpokládá, že triethanolamin hydrochlorid tvoří komplex s manganem jako činidlo. Pík byl jednoznačně prokazatelný.

Podařilo se mi nalézt funkční postup, jak nastavit parametry stanovení v programu Nova 1.7, aby bylo možné měřit metodou stripping DPP. Pro některé analyty toto nastavení fungovalo bez problémů, pro jiné se během pokusů vyskytly jisté nesrovnalosti. Z nedostatku času už nebylo možné provést dostatečné experimenty, a tak zůstává otázka nalezení vhodných podmínek (změna základního elektrolytu, měření při jiných koncentracích) pro stanovení niklu a antimonu.

## 12. ZÁVĚR

V rámci bakalářské práce jsem se seznámila s přístrojem potenciostat/galvanostat PGSTAT 128 se zařízením 663 VA Stand a rozhraním IME 663, používaným při polarografických měřeních. Přístroj byl řízen pomocí programu Nova verze 1.7 a získaná data byla následně vyhodnocována v programu Excel.

Při provedených měřeních byl využit fakt, že s rostoucí koncentrací roste výška píku. Na základě tohoto faktu bylo potvrzeno, že daný pík odpovídá analytu. Stejně tvrzení bylo předpokládáno i u vybraných iontů těžkých kovů. Předpoklad, že s rostoucí koncentrací sledované látky roste i velikost proudu píku, byl jednoznačně potvrzen u vybraných iontů těžkých kovů. Nastavení parametru depozičního času a depozičního potenciálu v metodě DPP nepřineslo očekávané výsledky u žádného z vybraných těžkých kovů. Očekávané výsledky po změně doby stabilizace i změně stabilizačního potenciálu se jednoznačně projevíly, a to pouze u manganu.

Nejednoznačnost závěru měření u niklu při změny doby stabilizace vedla k tomu, že již nebylo provedeno měření při změně stabilizace potenciálu. Z tohoto důvodu nejsou výsledky zaznamenány v experimentální části.

U antimonu nebyla potvrzena změna doby stabilizace ani změna stabilizačního potenciálu.

Praktickou částí bylo potvrzeno, že pomocí stripping metod lze naměřit i přítomnost nižších koncentrací analytů.

Analýzou dat bylo zjištěno, že při změně stabilizačního potenciálu a času docházelo u manganu k očekávaným výsledkům (viz graf č. 8).

### 13. RESUMÉ

Bakalářská práce se zabývá základními elektrochemickými metodami, jejich principy, vlastnostmi a využitím. Podrobněji se v teoretické části věnuje metodě polarografie. V praktické části byly ověřovány teoretické poznatky při stanovení vybraných těžkých kovů pomocí diferenční pulsní polarografie a stripping metod. Nezbytným předpokladem, a tudíž nedílnou částí praktické části, bylo seznámení se s přístrojem, jeho zapojením a praktickým využitím.

Praktická část byla zaměřena na aplikaci diferenční pulsní polarografie v praxi, kdy účelem byla snaha o ověření, zda pomocí této metody lze stanovit těžké kovy a snaha potvrdit, zda daný půlvlnový potenciál odpovídá stanovovanému analytu, a to v souladu s údaji nalezenými v odborné literatuře. Praktickou částí bylo potvrzeno, že pomocí stripping metod lze naměřit i přítomnost analytů nižších koncentrací analytů.

The bachelor thesis deals with basic electrochemical methods, their principles, features and application. In the theoretical part, the thesis focuses in more detail on the method of polarography. The practical part verifies the theoretical knowledge by identifying selected heavy metals by means of differential pulse polarography and stripping methods. An essential prerequisite and therefore an integral part of the practical part was to learn how to operate the equipment that is used in laboratories to carry out voltammetric measurements and to understand its functioning and application.

The purpose of the practical part was to use differential pulse polarography in practise, where the aim was to verify whether this method can be used to identify heavy metals and to confirm if the measured half-wave potential corresponds to a specific analyte as specified in the corresponding literature. The practical part has confirmed that stripping methods can be used to measure the presence of analytes of lower concentrations.

**14. SEZNAM LITERATURY**

1. Klouda, Pavel. *Moderní analytické metody*. 2., upr. a dopl. vyd. Ostrava: Pavel Klouda, 2003. 132 s. ISBN 80-86369-07-2.
2. Markušová, Kvetoslava. *Elektrochemické metody*. 1. vyd. V Košiciach: Univerita P. J. Šafárika, 2003. 146 s. ISBN 80-7097-513-X.
3. Zýka, Jaroslav. *Analytická příručka. 1. díl*. 4., upr. vyd. Praha: Státní nakladatelství technické literatury, 1988. 680 s.
4. Čůta, František et al. *Instrumentální analýza*. 1. vyd. Praha: Nakl. techn. lit., 1986. 295 s.
5. Opekar, František et al. *Základní analytická chemie*. Praha: Karolinum, 2005. ISBN 80-246-0553-8.
6. Praus, Petr a Vontorová, Jiřina. *Analytická chemie II*. 1. vydání. Ostrava: VŠB - Technická univerzita Ostrava, 2015. 157 s. ISBN 978-80-248-3734-5.
7. Opekar, František et al. *Základní analytická chemie pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2002. 201 s. Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80-246-0553-8.
8. Spálenka, Miloš. *Příručka anorganické polarografické analýzy*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1961. 382 s.
9. Volf, Radko. *Elektroanalytické metody*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1993. 193 s. ISBN 80-7080-191-3.
10. Bartušek, Miloš. *Úvod do elektroanalytických metod: určeno pro posl. fak. přírodověd.* 1. vyd. Praha: SPN, 1984. 104 s.
11. Barek, Jiří, Opekar, František a Štulík, Karel. *Elektroanalytická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005. 188 s. Učební texty Univerzity Karlovy v Praze. ISBN 80-246-1146-5.
12. Heyrovský, Jaroslav a Zuman, Petr. *Úvod do praktické polarografie*. 2. upr. a rozšíř. vyd. Praha: Nakladatelství ČSAV, 1953. 199 s. Studie a prameny. sekce chemická; sv. 6.
13. Kotrlý, Stanislav a Churáček, Jaroslav. *Analytická chemie III: elektroanalytické metody: určeno pro posl. VŠCHT Pardubice*. 1. vyd. Pardubice: Vysoká škola chemicko-technologická, 1984. 82 s.

14. Kalvoda, Robert, Barek, Jiří a Dřevínek, Michal. *Adsorpční rozpouštěcí metody v elektroanalýze - databáze aplikací*. Chemické listy. 2001, 95(2), 82-85. ISSN 0009-2770. Dostupné také z: <http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/archiv/2001/02-PDF/82-85.pdf>
15. Berčík, Juraj et al. *Fyzikálne a fyzikálnochemické analytické metódy*. 1. vyd. Bratislava: Alfa, 1977. 502 s. Chemická literatúra. Edícia chemickej literatúry.
16. Barek, Jiří. Postavení polarografie a voltametrie na rtuťových kapkových elektrodách v moderní analytické chemii. *Chemické listy*. 1997, 91(12), 1038-1042. ISSN 0009-2770. Dostupné také z: [http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997\\_12\\_1038-1042.pdf](http://www.chemicke-listy.cz/docs/full/1997_12_1038-1042.pdf)
17. Kafka, Zdeněk a Punčochářová, Jana. *Těžké kovy v přírodě a jejich toxicita*. *Chemické listy*. 2002, 96(7), s. 611-617. ISSN 0009-2770.
18. Jirásek, Jakub a Vavro, Martin. *Nerostné suroviny a jejich využití* [CD-ROM]. Ostrava: Ministerstvo školství, mládeže a tělovýchovy ČR, 2008. ISBN 978-80-248-1378-3. Dostupné také z: <http://geologie.vsb.cz/loziska/suroviny>.
19. Starý, Jaromír, ed. et al. *Surovinové zdroje České republiky: nerostné suroviny 2015: statistické údaje do roku 2014 (uzávěrka odborných podkladů 31. srpna 2015)*. Vydání první. Praha: Česká geologická služba, 2015. 402 stran. ISBN 978-80-7075-903-5.
20. Bárta, Milan. *Chemické prvky kolem nás: [pro úspěšný start studia chemie]*. 1. vyd. Brno: Edika, 2012. 112 s. ISBN 978-80-266-0097-8.
21. Flemr, Vratislav a Dušek, Bohuslav. *Chemie. I, (Obecná a anorganická): pro gymnázia*. 1. vyd. Praha: SPN, 2001. 120 s. ISBN 80-7235-147-8.
22. Současné stanovení toxických a esenciálních iontů těžkých kovů. In: <http://mendelu.cz/> [online]. Brno: Mendelova univerzita, ©2014 [cit. 2019-06-21]. Dostupné z: [http://web2.mendelu.cz/af\\_239\\_nanotech/nanobiometalnet/ucebni-pumucky/UP\\_3\\_Soucasne%20stanoveni%20toxickyh%20a%20esencialni%20iontu%20tezkyh%20kovu.pdf](http://web2.mendelu.cz/af_239_nanotech/nanobiometalnet/ucebni-pumucky/UP_3_Soucasne%20stanoveni%20toxickyh%20a%20esencialni%20iontu%20tezkyh%20kovu.pdf)
23. Heyrovský, Jaroslav: *Depolarisationspotentiale anorganischer Körper an der tropfenden Quecksilberelektrode*, 1939 Collection – IX
24. Program Nova 1.7 *Diferenční pulsní polarografie*.



**15. SEZNAM OBRÁZKŮ, TABULEK, GRAFŮ A DIAGRAMŮ****Obrázky:**

Obrázek 1 Schéma rozdělení elektroanalytických metod.....	5
Obrázek 2 Depolarizační potenciály na kapající rtuťové elektrodě.....	25
Obrázek 3 Nastavení metody DPP v programu Nova 1.7. ....	26
Obrázek 4 Dokončení nastavení metody DPP v programu Nova 1.7.....	26
Obrázek 5 Sestava polarografu: potenciostat, kapková elektroda a rozhraní.....	27

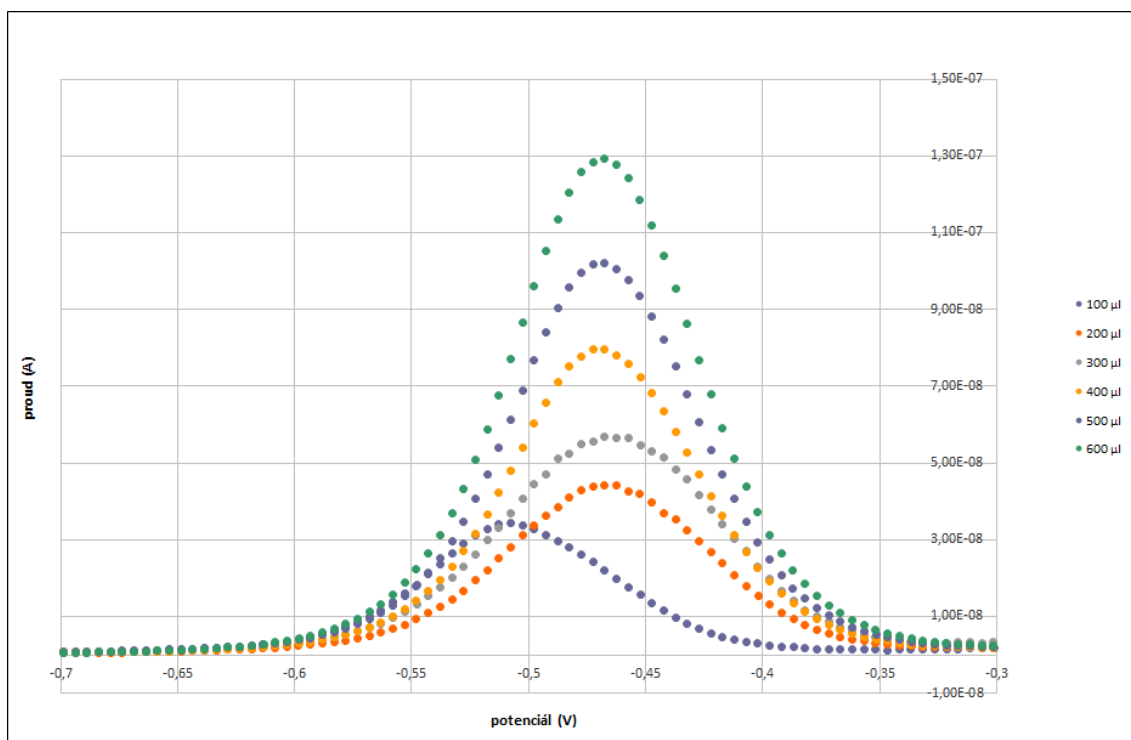
**Tabulky:**

Tabulka 1 Fyzikální vlastnosti niklu.....	19
Tabulka 2 Fyzikální vlastnosti antimonu.....	20
Tabulka 3 Fyzikální vlastnosti manganu.....	21
Tabulka 4 Použité chemikálie.....	28

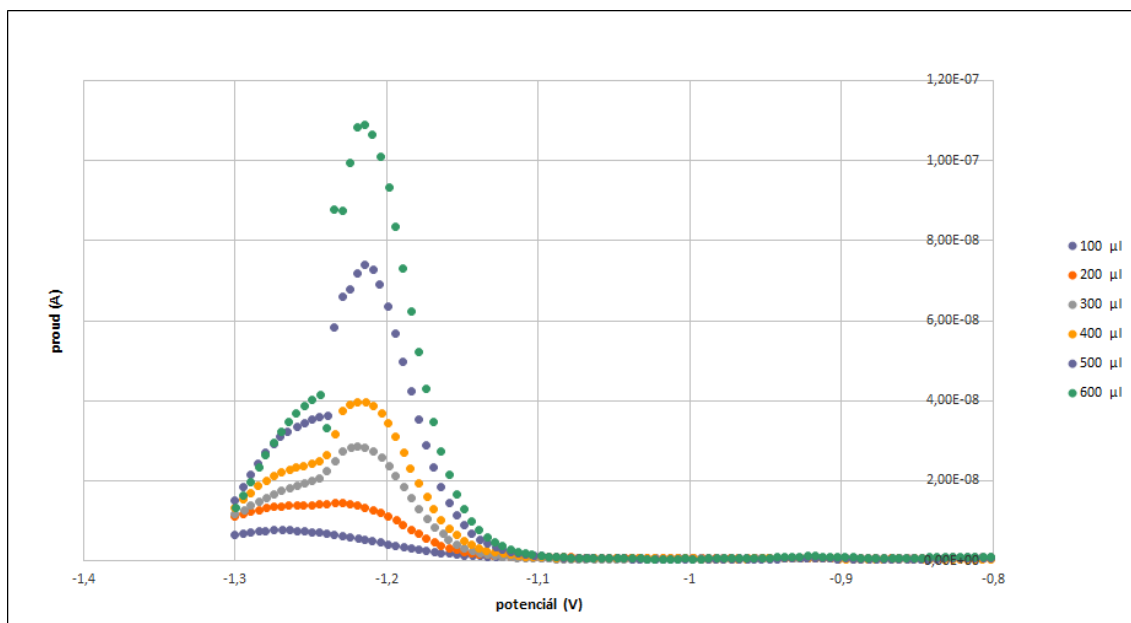
**Grafy:**

Graf 1 Stanovení manganu Diferenční pulsní polarografií.....	39
Graf 2 Stanovení niklu Diferenční pulsní polarografií.....	39
Graf 3 Stanovení antimonu Diferenční pulsní polarografií.....	40
Graf 4 Stanovení niklu stripping metodou při změně doby stabilizace.....	40
Graf 5 Stanovení antimonu stripping metodou při změně depozičního potenciálu....	41
Graf 6 Stanovení antimonu stripping metodou při změně doby stabilizace.....	41
Graf 7 Stanovení manganu stripping metodou při změně doby depozice.....	42
Graf 8 Stanovení manganu stripping metodou při změně doby stabilizace.....	42
Graf 9 Stanovení manganu stripping metodou při změně stabilizačního potenciálu.	43
Graf 10 Stanovení manganu stripping metodou při změně depozičního potenciálu..	43

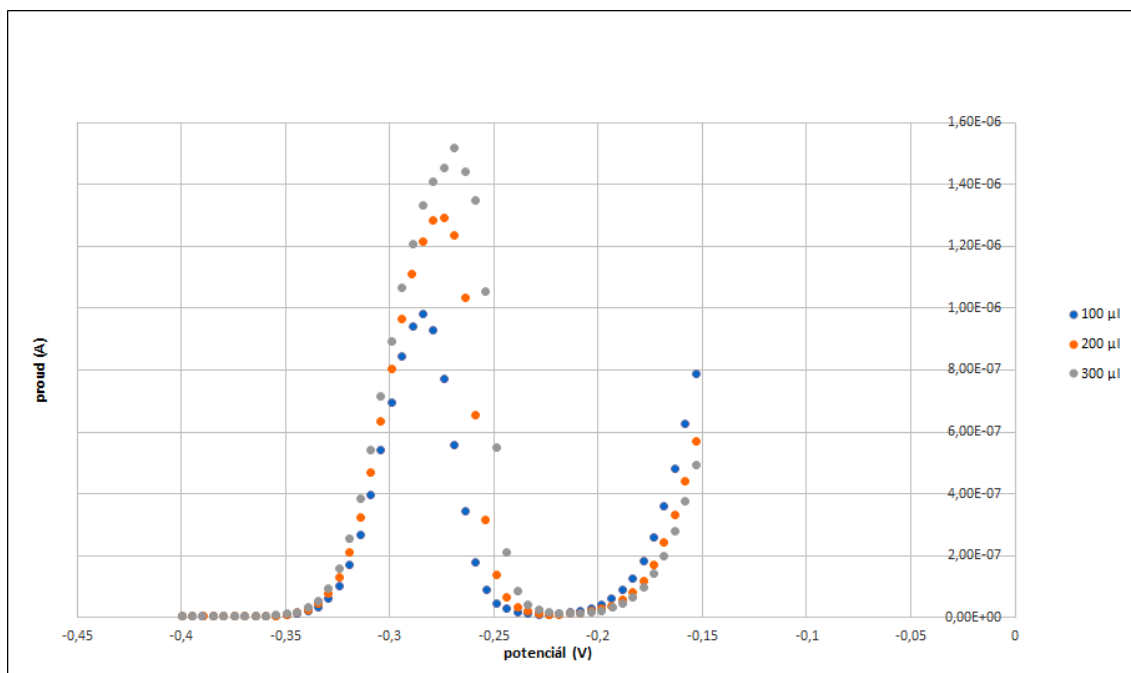
## 16. PŘÍLOHY



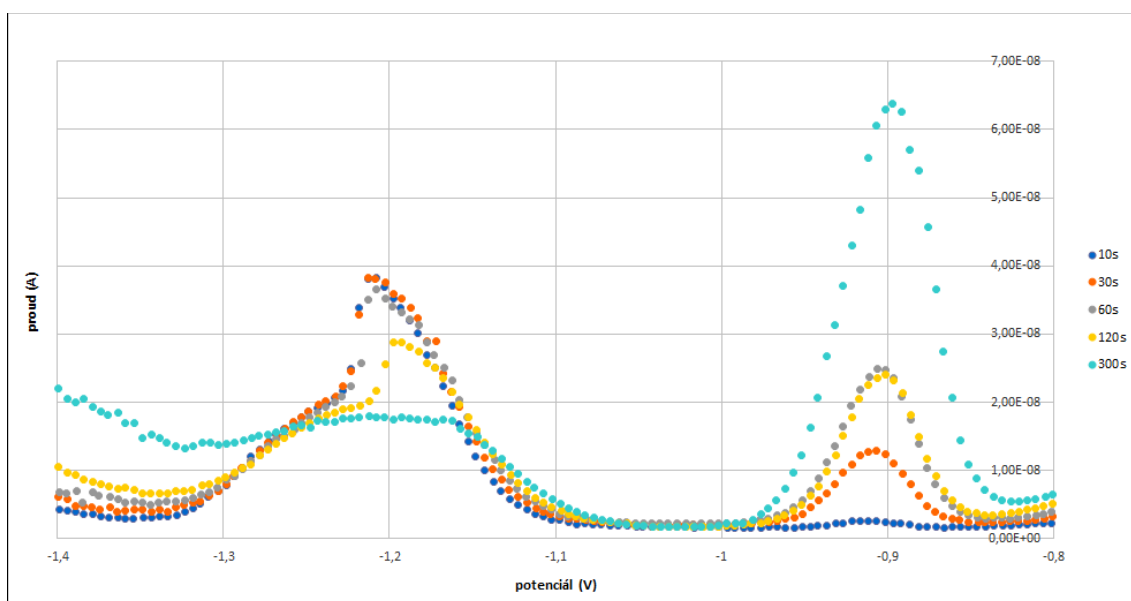
Graf 1 Stanovení manganu Diferenční pulsní polarografií.



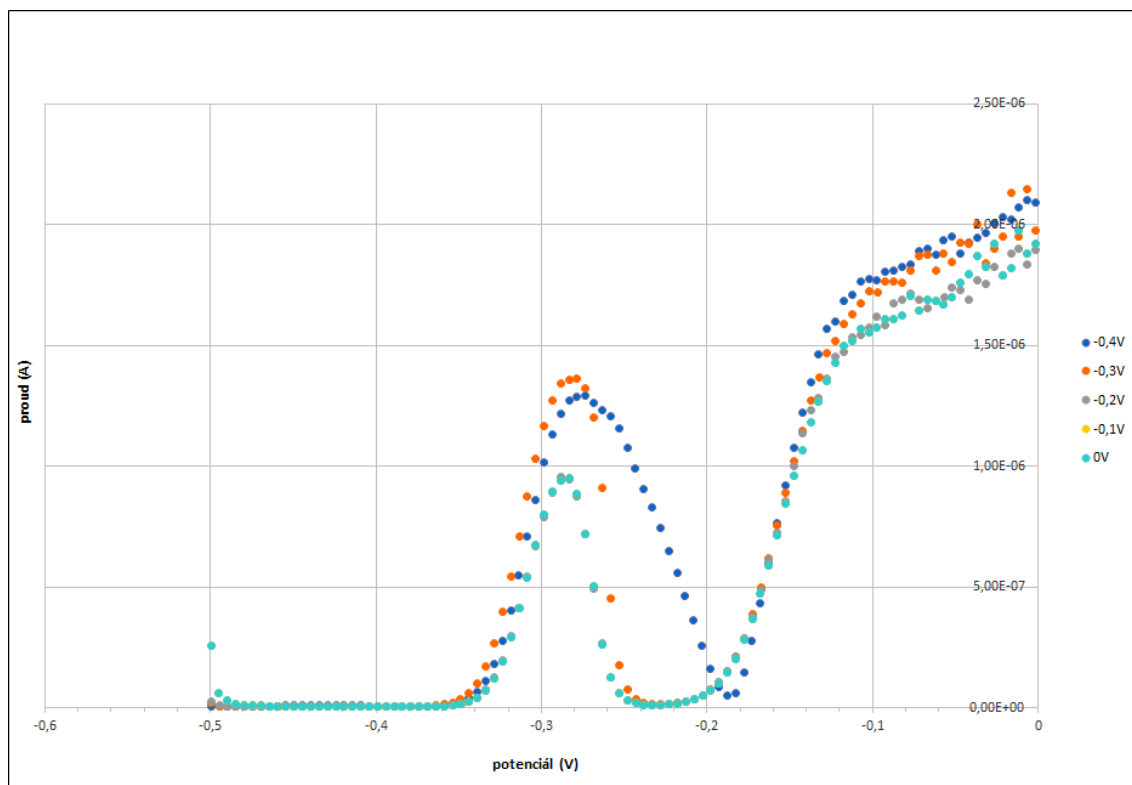
Graf 2 Stanovení niklu Diferenční pulsní polarografií.



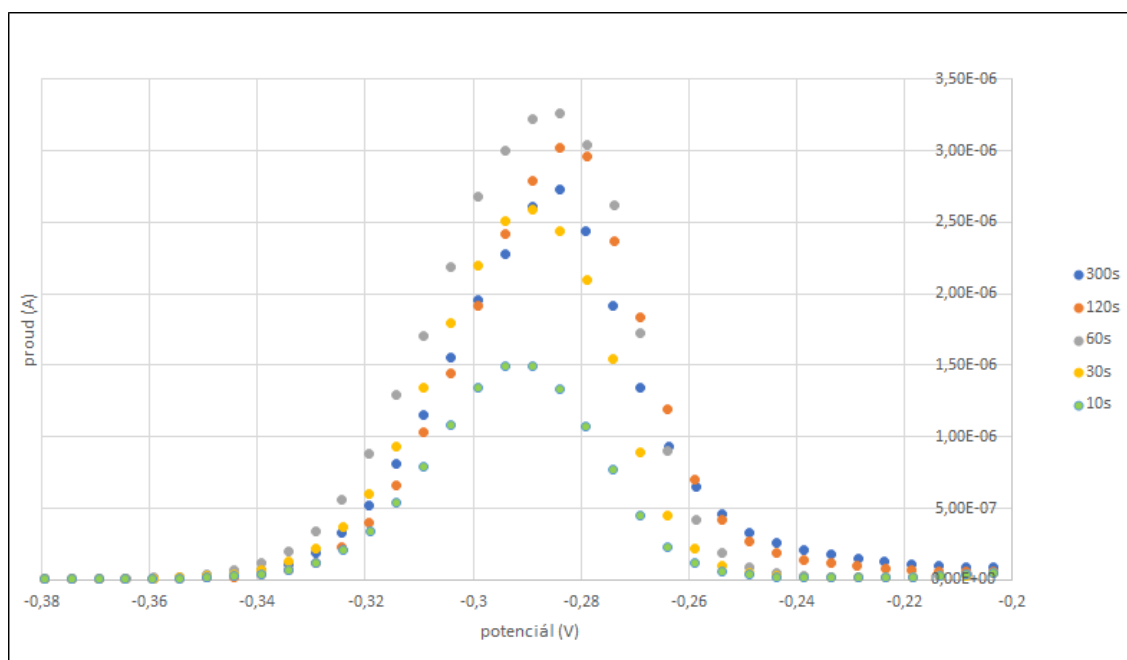
Graf 3 Stanovení antimonu Diferenční pulsni polarografií



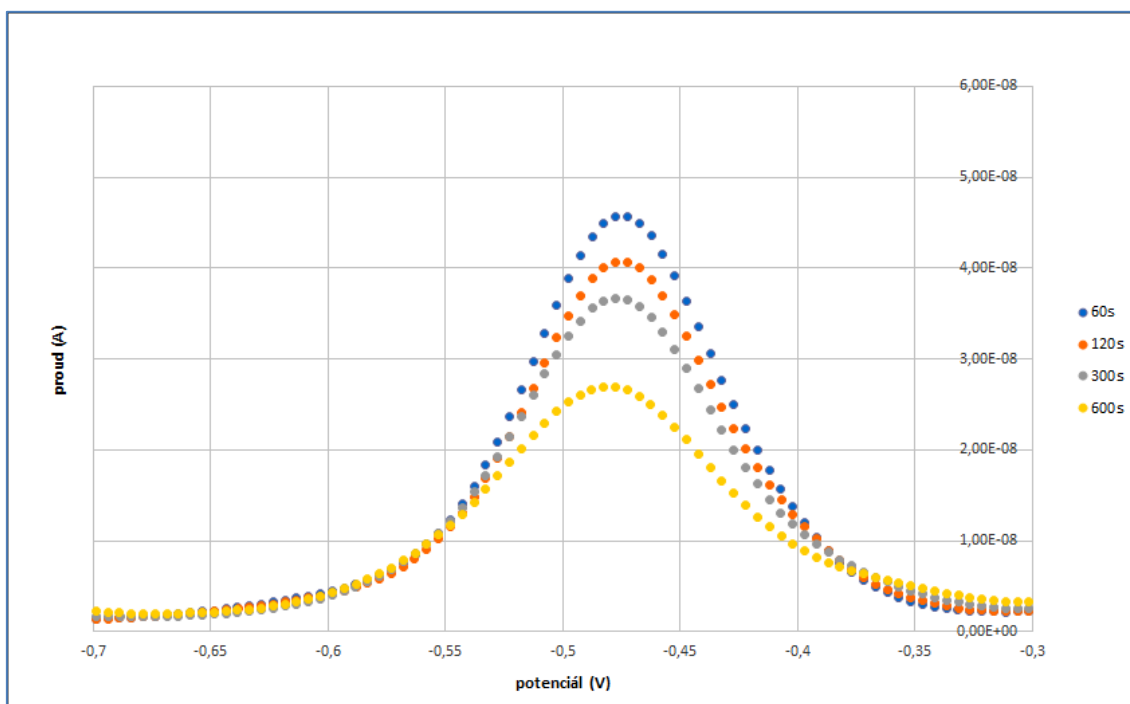
Graf 4 Stanovení niklu stripping metodou při změně doby stabilizace



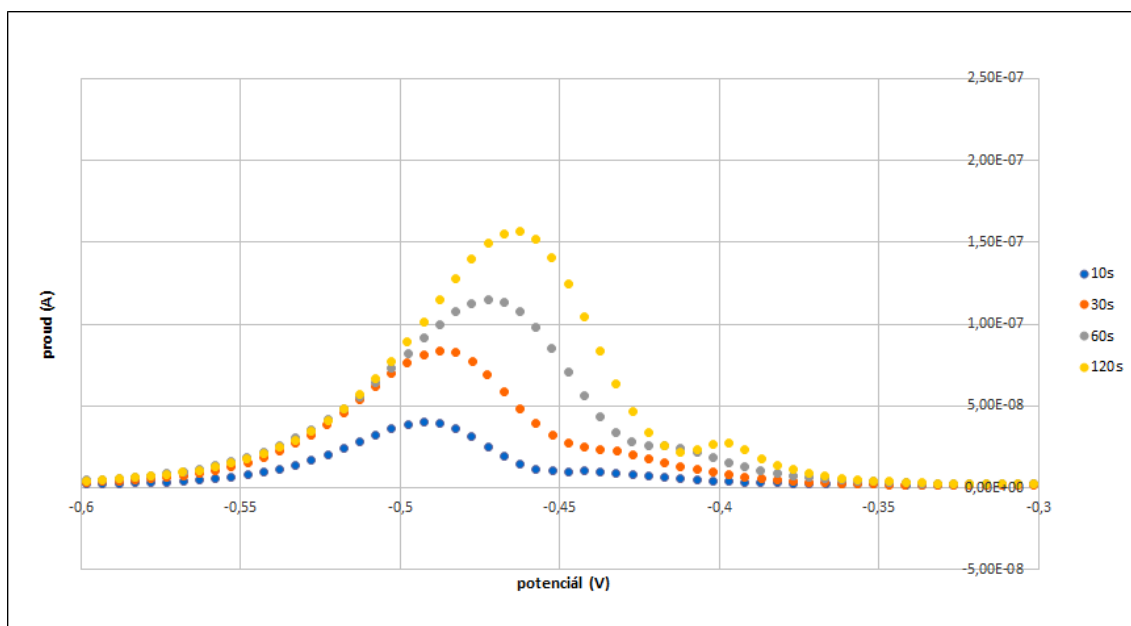
Graf 5 Stanovení antimonu stripping metodou při změně depozičního potenciálu



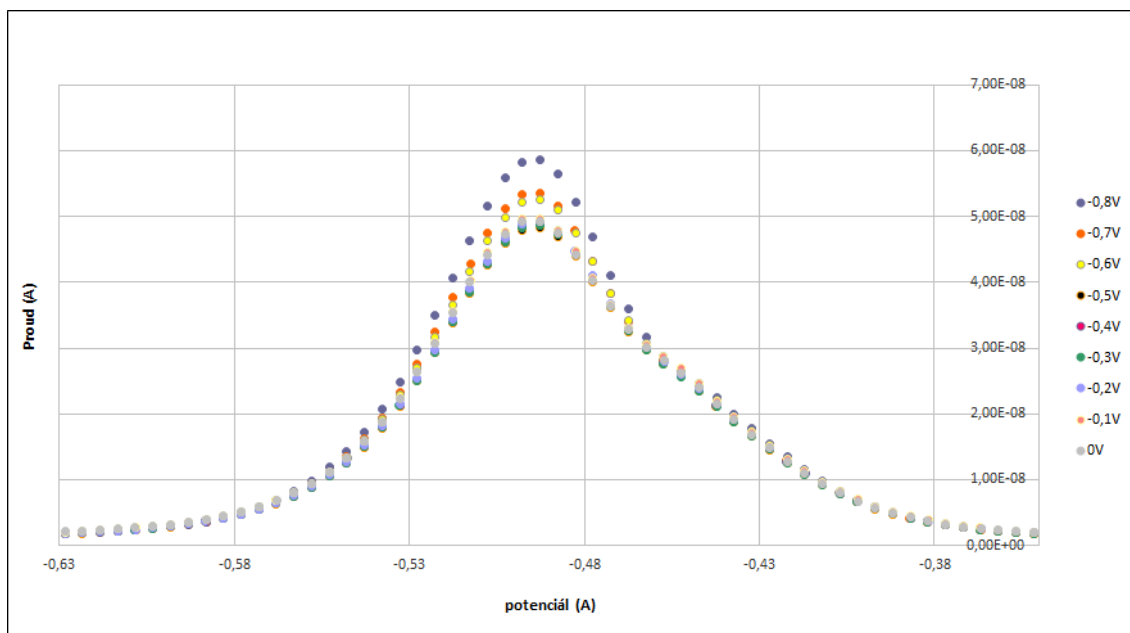
Graf 6 Stanovení antimonu stripping metodou při změně doby stabilizace



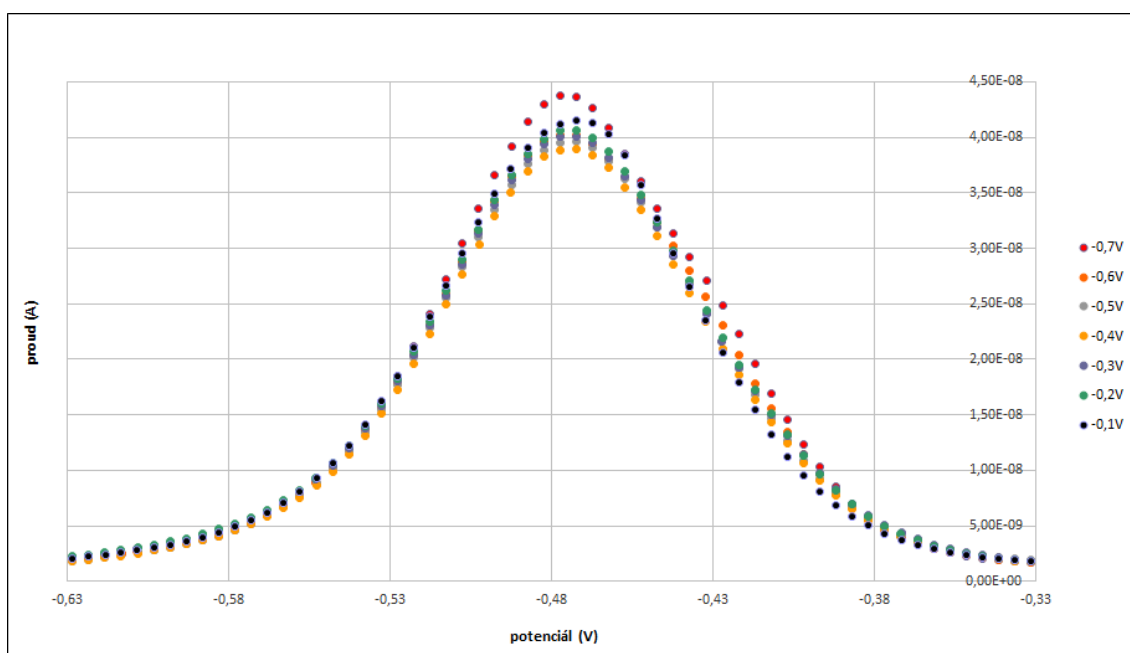
Graf 7 Stanovení manganu stripping metodou při změně doby depozice



Graf 8 Stanovení manganu stripping metodou při změně doby stabilizace



Graf 9 Stanovení manganu stripping metodou při změně stabilizačního potenciálu



Graf 10 Stanovení manganu stripping metodou při změně depozičního potenciálu