

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 527*

*ISSN 1213-418X*

**Jaromíra Chýlková**

**VYUŽITÍ VOLTAMETRIE  
KE STANOVENÍ STOPOVÝCH KONCENTRACÍ  
ŠKODLIVÝCH LÁTEK VE VZORCÍCH  
SE SLOŽITOU MATRICÍ**

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta chemická

doc. Ing. Jaromíra Chýlková, CSc.

**VYUŽITÍ VOLTAMETRIE  
KE STANOVENÍ STOPOVÝCH KONCENTRACÍ  
ŠKODLIVÝCH LÁTEK VE VZORCÍCH  
SE SLOŽITOU MATRICÍ**

VOLTAMMETRIC DETERMINATION  
OF TRACE POLLUTANTS IN ENVIRONMENTAL SAMPLES

TEZE PŘEDNÁŠKY  
K PROFESORSKÉMU JMENOVACÍMU ŘÍZENÍ  
V OBORU  
CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ



BRNO 2016

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

voltametrie, thallium, arzen, rtuť, antioxidanty, pesticidy, léčiva

## **KEYWORDS**

voltammetry, thallium, arsenic, mercury, antioxidants, pesticides, pharmaceuticals

© Jaromíra Chýlková, 2016

ISBN 978-80-214-5309-8

ISSN 1213-418X

## OBSAH

PŘEDSTAVENÍ AUTORKY .....	6
1 Úvod .....	10
2 Voltametrická analýza vybraných toxických anorganických látek .....	11
3 Aplikace voltametrických metod v oblasti analýzy organických látek ve vzorcích se složitou maticí .....	14
4 Závěr .....	21
5 Literatura .....	22
Abstrakt .....	25

## SEZNAM ZKRATEK

AAS	atomová absorpční spektrometrie
ABS	acetátový pufr
AcN	acetonitril
AdS DPV	adsorptivní stripping diferenčně pulzní voltametrie
AgSAE	stříbrná pevná amalgámová elektroda
m-AgSAE	stříbrná pevná amalgámová elektroda modifikovaná rtuťovým meniskem
MF-AgSAE	stříbrná pevná amalgámová elektroda modifikovaná rtuťovým filmem
p-AgSAE	leštěná stříbrná pevná amalgámová elektroda
Au-RDE	zlatá rotační disková elektroda
BDDE	borem dopovaná diamantová elektroda
BHA	3- <i>terc</i> -butyl-4-hydroxyanisol
BHT	2,6-di- <i>terc</i> -butyl-4-methylfenol
BRBS	Brittonův-Robinsonův pufr
DCV	stejnoseměrná voltametrie
DFJP	Dopravní fakulta Jana Pernera
DNB	dinitrobenzen
DNF	dinitrofenol
DPV FAST SCAN	diferenčně pulzní voltametrie FAST SCAN
FNA	<i>N</i> -fenyl-1-naftylamin
FRVŠ	Fond rozvoje vysokých škol
HMDE	visící rtuťová kapková elektroda
ICP	indukčně vázané plazma
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
LOD	mez detekce
LSV	lineární stripping voltametrie
MBP	4,4'-metylen-bis(2,6-di- <i>terc</i> -butylfenol)
MEŘO	methylester řepkového oleje
NB	nitrobenzen

NF	nitrofenol
NP	nitropropan
NT	nitrotoluen
PG	propylgalát
i-PrOH	propylalkohol
PY	pyrogallol
SMN30	směsná motorová nafta obsahující 30 % MEŘO
SVOČ	Studentská vědecká odborná činnost
TAČR	Technologická agentura České republiky
TBHQ	<i>terc</i> -butylhydrochinon

## PŘEDSTAVENÍ AUTORKY

**doc. Ing. Jaromíra Chýlková, CSc.**



### Osobní údaje

Narozena: 15. 6. 1952, Vsetín

Zaměstnavatel: Univerzita Pardubice,  
Fakulta chemicko-technologická, Studentská 573, 532 10 Pardubice

Kontakt: [jaromira.chylkova@upce.cz](mailto:jaromira.chylkova@upce.cz)  
tel.: +420 466 038 078

### Vzdělání

---

1976	Ing.	Vysoká škola chemicko-technologická Pardubice, obor Technická analytická a fyzikální chemie
1980	CSc.	Vysoká škola chemicko-technologická Pardubice, obor Analytická chemie
2002	doc.	docent v oboru Chemie a technologie ochrany životního prostředí, VŠCHT Praha

---

### Zaměstnání

---

1980–1981	pracovník pro vědu a výzkum, Katedra analytické chemie, VŠCHT Pardubice
1982–2002	odborný asistent na Ústavu ochrany životního prostředí; do března roku 1994 na VŠCHT Pardubice, po změně názvu VŠ na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

2002–dosud od listopadu 2002 docentka pro obor Chemie a technologie ochrany životního prostředí na Ústavu ochrany životního prostředí, od 1. 1. 2009 na Ústavu environmentálního a chemického inženýrství, na Fakultě chemicko-technologické Univerzity Pardubice, Studentská 573, 532 10 Pardubice

---

### **Vykonávané funkce**

---

1991–2007 tajemník Ústavu ochrany životního prostředí

2007–2008 vedoucí Ústavu ochrany životního prostředí

2007–2013 vedoucí Univerzitního ekologického centra Univerzity Pardubice

2009–dosud vedoucí Oddělení ochrany životního prostředí Ústavu environmentálního a chemického inženýrství

---

### **Vědecko-výzkumné aktivity**

---

**Odborné zaměření:** Vývoj metod stanovení kontaminantů v životním prostředí pomocí elektrochemických a elektromigračních metod  
Využití nových typů indikačních elektrod ve voltametrii  
Zaměření na analýzu syntetických antioxidantů a pesticidů

**Publikační činnost:** Autor a spoluautor:

- 2 kapitol v monografiích
- 67 publikací v odborných časopisech
- 34 přednášek a plakátových sdělení na zahraničních i domácích konferencích
- 116 příspěvků nebo abstraktů ve sbornících mezinárodních a národních konferencí či kongresů
- 46 technických a výzkumných zpráv

Celkem 163 (140 + 23) citací uveřejněných prací (k 30. 10. 2015), h-index: 8



<b>Grantová aktivita ve vědecko-výzkumné oblasti:</b>	<p>3 granty (spoluřešitel)</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Obršálová, I., a kol. (Chýlková, J.), Výzkumný projekt MŽP SP/4i2/60/07 Indikátory pro hodnocení a modelování interakcí mezi životním prostředím, ekonomikou a sociálními souvislostmi (2007–2013)</li> <li>• Spoluřešitel projektu TAČR “Separace uhlovodíků z vod a sledování jejich kvality” (2010–2013)</li> <li>• Spoluřešitel projektu “Posílení excelentních týmů výzkumu a vývoje na Univerzitě Pardubice”, CZ.1.07/2.3.00/30.0021 (2012–2015)</li> </ul>
---	---

### Pedagogické aktivity

<b>Garant studijního programu/oboru:</b>	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Bakalářský studijní program Ekologie a ochrana životního prostředí, studijní obor Management ochrany životního prostředí (prezenční forma studia)</li> <li>2. Bakalářský studijní program Chemické a procesní inženýrství, studijní obor Ochrana životního prostředí (prezenční forma studia)</li> <li>3. Navazující magisterský studijní program Chemické a procesní inženýrství, studijní obor Ochrana životního prostředí (prezenční forma studia)</li> </ol>
--	--

<b>Vyučující předmětů:</b>	1985–1991	Analýza znečištěnin a techniky odběrů vzorků
	1986–1997	Využití chromatografických a spektrálních metod v analýze životního prostředí
	1986–1993	Vybrané kapitoly chemické analýzy
	2005–2008	Ochrana životního prostředí
	1992–2006	Ekoanalýza
	2007–dosud	Ekoanalýza I
	2007–dosud	Ekoanalýza II
	1994–2011	Laboratorní cvičení z ekoanalýzy I
	1994–2011	Laboratorní cvičení z ekoanalýzy II
	2009–dosud	Instrumentální metody v ekoanalýze (na DFJP)

<b>Garant předmětů:</b>	<p>Základy ekologie  Základy životního prostředí  Ochrana přírody a krajiny  Státní správa v oblasti životního prostředí  Posuzování vlivů na životní prostředí  Právní úprava a státní správa v životním prostředí</p>
-------------------------	---

**Autor a spoluautor skript:** Autor 2 a spoluautor 4 učebních textů formou tištěného vydání

**Vedení studentských prací:** Na FCHT Univerzity Pardubice vedení 9 bakalářských, 59 diplomových, 9 disertačních prací a 9 prací studentské vědecké odborné činnosti (SVOČ).

**Grantová aktivita v pedagogické oblasti:** Úspěšně realizováno 14 projektů FRVŠ (8 řešitel, 6 spoluřešitel)

---

### **Ostatní aktivity a členství**

---

**Členství v oborových a vědeckých radách:** Člen oborové rady oboru Environmentální inženýrství, Univerzita Pardubice  
Člen oborové rady Chemie a technologie ochrany životního prostředí Fakulty chemické, VUT Brno  
Člen oborové rady oboru Chemie a technologie ochrany životního prostředí, VŠCHT Praha  
Člen vědecké rady FCHT, Univerzita Pardubice v letech 2007–2008

---

# 1 ÚVOD

Současné voltametrické metody navazují na objev českého chemika Jaroslava Heyrovského, který již v roce 1922 objevil na svoji dobu vynikající analytickou metodu, která umožnila stanovovat nejrůznější chemické látky na základě měření proudu, který protékal rtuťovou kapkou. Teprve až v roce 1959 byla za objev polarografické analýzy, jak byla metoda nazvána, udělena profesoru Heyrovskému Nobelova cena a celá řada chemiků zabývajících se touto metodou a jejími moderními modifikacemi ji považují za náš národní poklad. V šedesátých letech minulého století význam klasické polarografie poklesl, neboť její citlivost a selektivita přestaly vyhovovat požadavkům praxe a metoda byla nahrazována spektrofotometrickými a chromatografickými postupy. Již v této době se začínají objevovat práce Barkera v Anglii [1] a Osteryounga a Parryho [2] v USA, kteří se zasloužili o pozdější renesanci polarografické analýzy, a to eliminací kapacitního proudu, který limitoval citlivost klasické polarografie; byly vyvinuty pulzní voltametrické techniky, které umožňovaly stanovení koncentrace látek až do  $10^{-7}$  mol.l<sup>-1</sup>, techniky s využitím nahromadění analytu na povrchu pracovní elektrody pak až do koncentrací  $10^{-10}$  či  $10^{-12}$  mol.l<sup>-1</sup>. V současné době lze voltametricky stanovovat prvky napříč periodickou tabulkou, existují také aplikace v oblasti analýzy organických látek či anorganických aniontů. Ve srovnání s chromatografií a spektrofotometrií jsou voltametrické analyzátory cenově dostupnější a lze je upravit tak, že fungují jako přenosné přímo v terénu.

Všechny voltametrické techniky jsou založeny na sledování závislosti proudu na vloženém napětí v elektrodovém systému, který tvoří polarizovaná indikační elektroda, nepolarizovaná referentní elektroda, popřípadě indiferentní pomocná elektroda u tříelektrodového zapojení.

Úspěšnost analýz závisí na volbě pracovních elektrod, které lze rozdělit na rtuťové a elektrody z pevných materiálů. Rtuťové elektrody, které nabízejí pro voltametrickou analýzu téměř ideálně homogenní, snadno obnovitelný povrch, se v současnosti nahrazují kvůli toxicitě rtuťových par stříbrnou pevnou amalgámovou elektrodou (AgSAE – Silver Solid Amalgam Electrode), která je k pracovnímu prostředí analytiků mnohem šetrnější a může se vyskytovat v několika modifikacích. Povrch AgSAE může být modifikován rtuťovým filmem (MF-AgSAE – Mercury Film-modified Silver Solid Amalgam Electrode) či meniskem (m-AgSAE – Meniscus Modified Silver Solid Amalgam Electrode), nebo lze pracovat s leštěnou elektrodou bez přítomnosti kapalné rtuti (p-AgSAE – Polished Silver Solid Amalgam Electrode). AgSAE představuje stejně jako rtuťové elektrody univerzální elektrodu, která umožňuje stanovení řady anorganických i organických látek [3]. AgSAE kombinuje výhody rtuťových a pevných pracovních elektrod. Její největší výhodou jsou elektrochemické vlastnosti blízké rtuti, zejména vysoké vodíkové přepětí a lze ji elektrochemicky regenerovat. Stejně jako pevná elektroda vykazuje také velmi dobrou mechanickou odolnost a umožňuje tak měření v průtokových systémech a terénních analyzátoch.

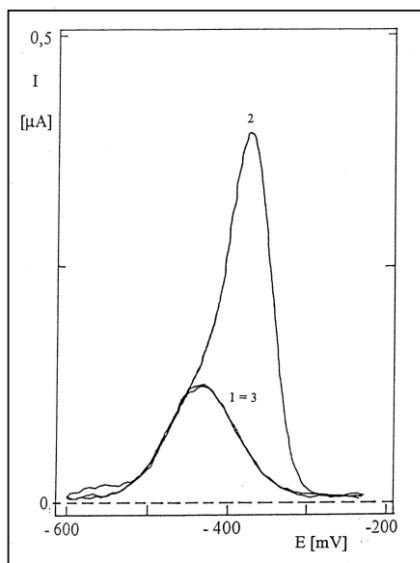
Použití pevných elektrod z materiálů jako je uhlík, platina, zlato, diamant atd. přináší při voltametrické analýze řadu problémů. Povrch elektrod je většinou nehomogenní a v průběhu analýzy se na něm mohou adsorbovat jak látky z roztoku, tak produkty vznikající při elektrodových reakcích. Tyto skutečnosti vedou k tomu, že výsledky opakovaných měření jsou nereprodukovatelné. Uvedené jevy lze potlačit či úplně eliminovat aplikací vhodných potenciálů, a to jak z pozitivní, tak z negativní oblasti. Výhodou těchto elektrod je možnost jejich

využití při sledování oxidačních dějů při značně pozitivních potenciálech, takže se dají využít například k analýzám fenolů, aminů, sloučenin síry nebo některých substituovaných aromatických uhlovodíků. Podrobný popis aplikačních možností voltametrie je shrnut například v databázi POLAVOLT [4].

## 2 VOLTAMETRICKÁ ANALÝZA VYBRANÝCH TOXICKÝCH ANORGANICKÝCH LÁTEK

Při návrhu metody pro řešení daného analytického problému je třeba zvolit vhodnou pracovní elektrodu, techniku (nejčastěji se používá diferenčně pulzní voltametrie, pro nižší koncentrace pak rozpouštěcí voltametrie), vhodné parametry pro předběžnou úpravu vzorku a pro následnou analýzu a vhodný způsob vyhodnocování – výška píku, plocha píku velikost proudu, výška vlny atd.

Při aplikaci voltametrických metod je jejich nevýhodou malá selektivita a značný vliv matrice, zvláště pak při analýzách složitých vzorků. Při vývoji metody je třeba věnovat velkou pozornost doprovodným látkám, volbě složení základního elektrolytu, v němž stanovení probíhá, a zvláště pak eliminaci interferujících složek.

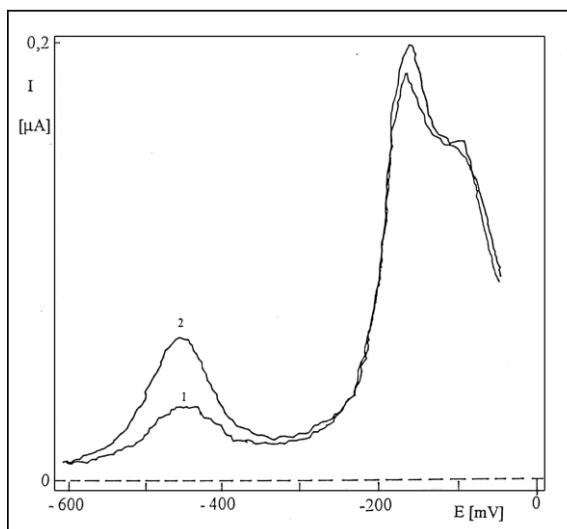


**Obr. 1.: Křivky anodické oxidace thallia po předchozí akumulaci na rtuťové kapce před a po maskování interferujícího olova.**

(základní elektrolyt:  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  acetátový pufr (pH 4,5), doba akumulace 30 s, potenciál akumulace  $-600 \text{ mV}$ ); křivka 1:  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \text{ Tl}^+$ , křivka 2:  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \text{ Tl}^+$  a  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$ , křivka 3:  $2 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \text{ Tl}^+$ ,  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.l}^{-1} \text{ Pb}^{2+}$  a  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  Chelaton 3.

Například při voltametrickém stanovení thallia [5] lze očekávat především rušivé vlivy  $\text{Pb}^{2+}$  iontů, které obvykle thallium v reálných vzorcích doprovázejí, a jejichž půlvalný potenciál se nachází v blízkosti  $E_{1/2} \text{ Tl}^+$  iontů (viz obrázek 1). Je-li přidán do základního elektrolytu, kterým je acetátový či citrátový pufr, Chelaton 3, dojde k maskování interferujících dvojmocných

kovových iontů v důsledku tvorby stabilních komplexů a stanovení thallia poskytuje správné výsledky i v tak složitých maticích jako je kyselý výluh sazí, popílku nebo úletu za sklářských pecí. Příklad voltametrických křivek získaných praktickou analýzou sazí z lokálního topeniště je uveden na obrázku 2.



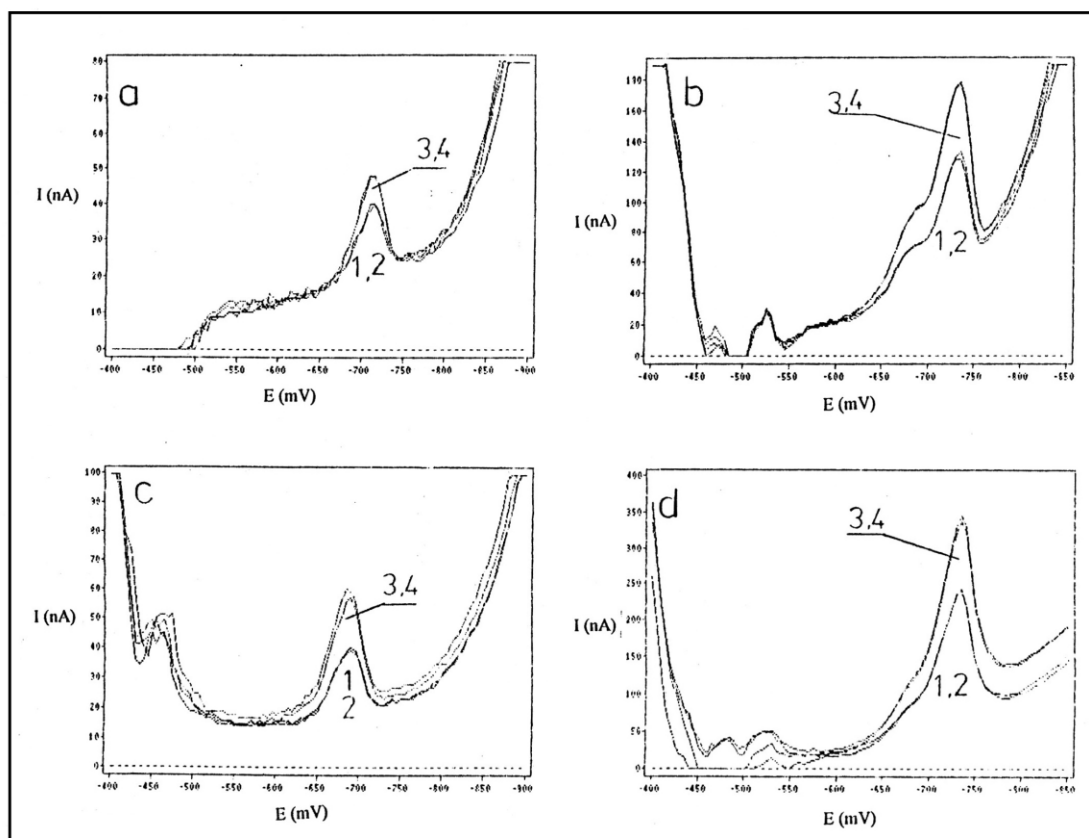
**Obr. 2.: Křivky anodické oxidace thallia získané analýzou výluhu sazí s využitím 6 min akumulace po maskování olova.**

(základní elektrolyt:  $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$  citrátový pufr (pH 5,5),  $0,001 \text{ mol.l}^{-1}$  Chelaton 3, doba akumulace 6 min, potenciál akumulace -600 mV); křivka 1:  $\text{Tl}^+$  ve vzorku, křivka 2: přidavek  $204 \text{ ng Tl}^+$ .

Voltametrie umožňuje také speciální analýzu. Příkladem může být např. stanovení jednotlivých forem arsenu, které se významně liší toxicitou.

Ve vodách se arsen vyskytuje obvykle jako  $\text{As}^{5+}$ , ale i v nestálé formě  $\text{As}^{3+}$  a bývá i často organicky vázán. Ke stanovení trojmocného arsenu lze využít jeho elektrochemické nakoncentrování na rtuťové kapce za přítomnosti měďnatých iontů, během něhož měď nejdříve vytvoří na povrchu elektrody amalgám, a ten potom s arsenem reaguje na intermetalickou sloučeninu o stechiometrii  $\text{Cu}_3\text{As}_2$ . K voltametrickému stanovení se využije následná katodická redukce na  $\text{AsH}_3$ . Tak, jak je metoda publikována R. S. Sadanou [6], však nedává spolehlivé výsledky. Bylo zjištěno, že stanovení je silně závislé na koncentraci mědi v roztoku. Velkou pozornost je proto třeba věnovat i přípravné fázi analýzy [7].

Pětimocný arsen je nutno před vlastní analýzou chemicky zredukovat na trojmocný pomocí jodidu draselného v kyselém prostředí po eliminaci kyslíku argonem. Metodu lze využít na vzorky minerálních vod, elektrárenského popílku, či moči pracovníků ze sklářského průmyslu. Ukázku naměřených křivek těchto praktických vzorků přináší obrázek 3.



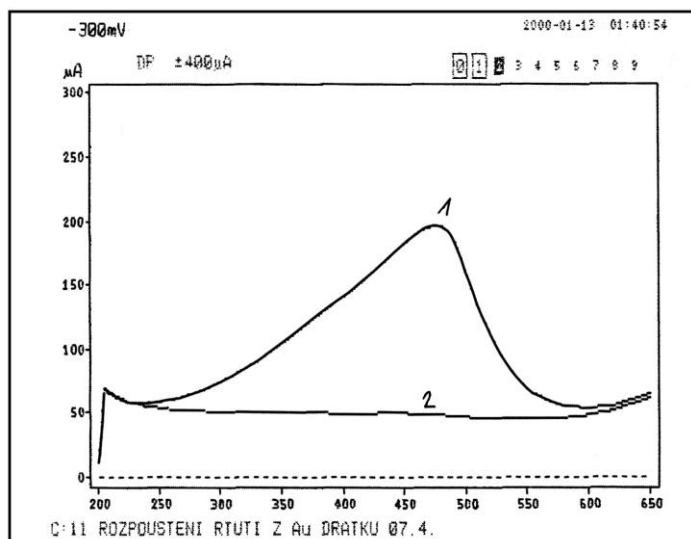
**Obr. 3.: Záznam voltametrických piků arsenu při analýzách vybraných vzorků.**

(základní elektrolyt:  $3,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ , 0,25 % hydrazin hydrochlorid,  $1,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.l}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ ; doba akumulace 90 nebo 180 s, doba kapky 200 ms, potenciál akumulace -400 mV, podmínky redukce  $\text{As}^{5+}$ :  $5,8 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ , 1,8 % KI, inertní atmosféra argonu)

a – Bílinská kyselka; b – Ida; c – výluh stabilizátu; d – lidská moč; 1,2 – vzorek; 3,4 – standardní přídavek  $\text{As}^{3+}$ .

Vypracovaná metoda poskytuje obdobné výsledky jako metody spektrální analýzy (AAS, ICP, ICP-MS), pořizovací cena voltametrického analyzátoru je však nesrovnatelně menší (cca 15×).

Mezi závažné ekologické problémy lze zařadit i výskyt rtuti ve složkách životního prostředí. Rtuť má silnou akumulaci schopnost. Hromadí se v sedimentech vodních nádrží a řek, ve vodní fauně a floře a může přecházet do potravního řetězce. K jejímu stanovení mohou být využity voltametrické metody pracující s pevnými indikačními elektrodami. Dobrých výsledků bylo dosaženo pomocí zlaté rotační diskové elektrody Au-RDE. Rtuť lze v koncentračním kroku naakumulovat na povrch elektrody a následně stanovit anodickou oxidací v kyselém prostředí  $0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ . V silně znečištěných odpadních vodách se mohou vyskytovat látky, které přímé stanovení Hg ruší či úplně znemožňují. Pro takovéto vzorky byl navržen způsob separace Hg [8]. Princip separace je založen na redukcí  $\text{Hg}^{2+}$  iontů roztokem  $\text{SnCl}_2$  na elementární Hg. Ta je poté stripována vzduchem a zachycena na zlaté elektrodě. Po ukončení separace se elektroda připojí do elektrochemického analyzátoru a v prostředí čistého základního elektrolytu dojde k anodickému rozpouštění Hg. Získaný záznam pak slouží ke kvantitativnímu vyhodnocení. Příklad těchto křivek je uveden na obrázku 4.



**Obr. 4.: Záznam křivek dokumentujících rozpouštění rtuti ze zlaté přenosné elektrody, koncentrace  $\text{Hg}^{2+}$   $2,186 \cdot 10^{-7} \text{ mol.l}^{-1}$ .**

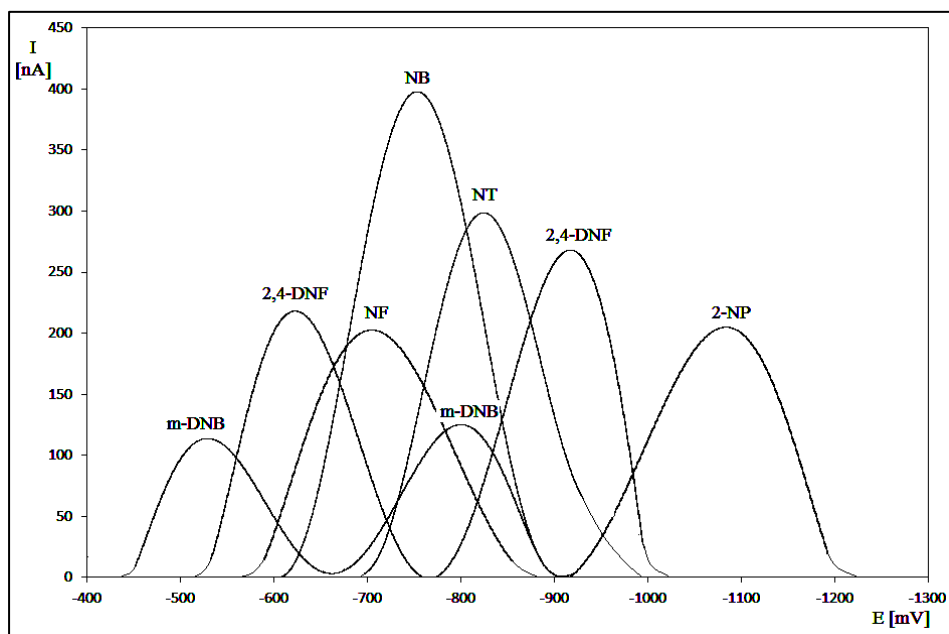
(analyzováno  $43,85 \mu\text{g Hg.l}^{-1}$ , redukční činidlo: 2%  $\text{SnCl}_2$  (10 ml), základní elektrolyt  $0,5 \text{ mol.l}^{-1} \text{ HCl}$ ; parametry přístroje při rozpouštění separované rtuti: počáteční potenciál +200 mV, konečný potenciál +650 mV, rychlost nárůstu potenciálu  $25 \text{ mV.s}^{-1}$ , amplituda pulzu 80 mV)

křivka 1: průběh anodické oxidace přenesené rtuti; křivka 2: kontrolní anodická oxidace přenosové elektrody

### 3 APLIKACE VOLTAMETRICKÝCH METOD V OBLASTI ANALÝZY ORGANICKÝCH LÁTEK VE VZORCÍCH SE SLOŽITOU MATRICÍ

Voltametrické metody se dají s výhodou použít i při stanovení organických látek v rámci řešení nejrůznějších ekologických problémů.

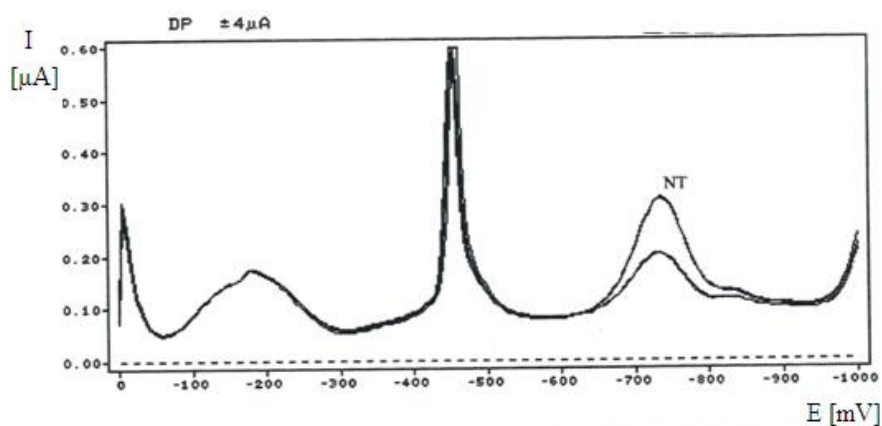
Široké uplatnění například nachází v oblasti tribotechnické diagnostiky olejů. Optimalizace výměny olejů přináší nemalé ekonomické a ekologické přínosy. Kromě finančních úspor dochází ke snižování množství odpadů, zvýšení bezpečnosti provozu a snižování spotřeby energie na výrobu potřebných součástí. Jedním z hlavních kritérií technického stavu motoru, opotřebením válců, pístů a pístních kroužků je těsnost spalovacího prostoru. Při netěsnosti vzrůstá spotřeba paliva, oleje, kouřivost, zhoršuje se spouštění motoru atd. V motorovém oleji se objevují nitrosloučeniny jako důsledek kontaktu výfukových plynů obsahujících oxidy dusíku s uhlovodíky. Píky katodické redukce vybraných nitrosloučenin jsou prezentovány na obrázku 5.



**Obr. 5.: Záznam píků redukce nitrobenzenu (NB), *m*-dinitrobenzenu (DNB), 2-nitropropanu (NP), nitrotoluenu (NT), nitrofenolu (NF) a 2,4 dinitrofenolu (DNF) naměřených metodou DPV FAST SCAN**

(základní elektrolyt  $0,07 \text{ mol.l}^{-1}$  amonný pufr (pH 9,76) v přítomnosti 89 %-ního ethanolu; parametry přístroje: počáteční potenciál 0 mV, konečný potenciál -1200 mV, rychlost nárůstu potenciálu  $40 \text{ mV.s}^{-1}$ , proudový rozsah  $4 \text{ µA}$ )

V rámci vypracování metody stanovení nitrosloučenin v opotřebovaných olejích bylo nutné řešit jejich izolaci z matrice a dále selektivitu stanovení jednotlivých nitroderivátů. K extrakcím byl zvolen ethanol, k rozražení vzniklé emulze pak amonný pufr o pH 9,75 [9]. V reálných vzorcích byly zjištěny převážně nitroderiváty fenolů. Příklad záznamu analýzy extraktu oleje z hnacího vozidla je uveden na obrázku 6. V oleji byl nalezen nitrotoluen (NT).



**Obr. 6.: Záznam voltametrického stanovení nitrolátek ve vzorku oleje z hnacího vozidla řady 754 (motor ČKD K12V230DR, Mogul Diesel DT)**

(základní elektrolyt  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  amonný pufr (pH 9,55) v prostředí 48%-ního  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ; parametry přístroje: počáteční potenciál 0 mV, konečný potenciál -1200 mV, rychlost nárůstu potenciálu  $40 \text{ mV.s}^{-1}$ , proudový rozsah  $4 \text{ µA}$ )



Kvalitu používaných olejů nejvíce zhoršují oxidační děje, které jsou podporovány přítomností kyslíku, vysokou teplotou, tlakem a katalyzátory. Výsledkem je zvýšená kyselost olejů a jejich korozivní působení. Dále se zvyšuje viskozita olejů, zvyšuje se množství karbonových úsad, což vede ke zhoršení mazivostních vlastností a poškození mazaných součástí, tedy i ke zvýšení produkce odpadů. Tyto oxidační děje lze zpomalit přidávkem antioxidačních přísad. Do olejů se přidávají synteticky vyrobené antioxidy, a to na bázi substituovaných fenolů, aromatických aminů, sirmých a fosforečných antioxidentů.

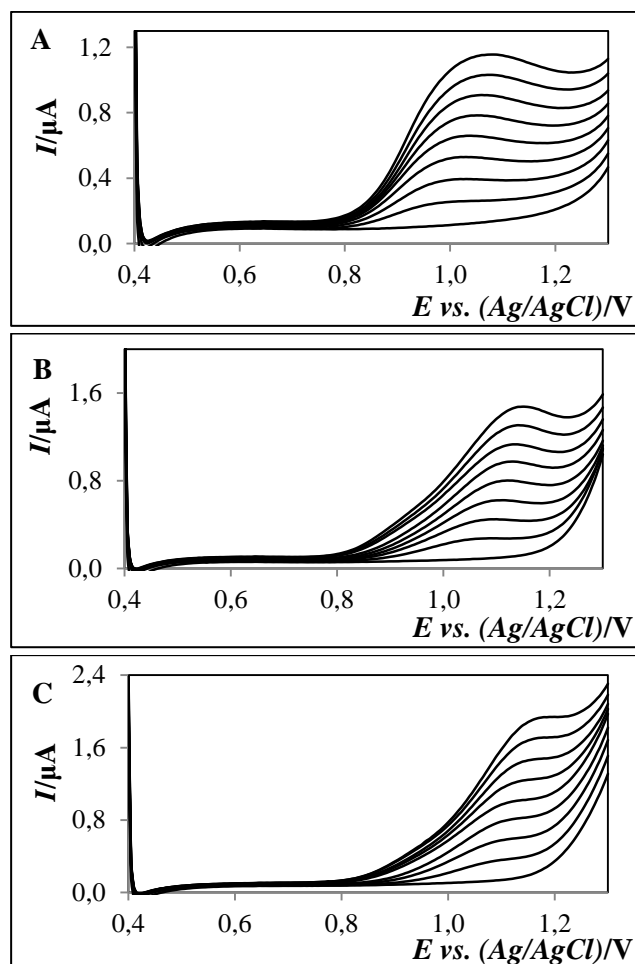
Doposud se k jejich identifikaci resp. stanovení v olejích užívá především IČ spektrometrie, která má ale jistá omezení, a to jak v oblasti citlivosti, tak selektivity – některá aditiva ruší stanovení superponováním jejich píků na píky oxidačních produktů antioxidentů. Voltametrický přístup může napomoci ke zlepšení spolehlivosti dosahovaných výsledků.

V rámci mé výzkumné práce se v poslední době zabývám kromě jiného vývojem metod stanovení fenolických a aminických antioxidentů, které by bylo možné využít jednak v průmyslové praxi při kontrole jakosti nově vyráběných olejů (o metody projevil zájem PARAMO, a.s. Pardubice) či v tribotechnických laboratořích při hodnocení již použitých maziv. Byly vyvinuty metody na stanovení BHT – 2,6-di-*terc*-butyl-4-methylfenolu, BHA – 3-*terc*-butyl-4-hydroxyanisolu, TBHQ – *terc*-butylhydrochinonu, FNA – *N*-fenyl-1-naftylaminu, PY – pyrogallolu, PG – propylgalátu, MBP – 4,4'-metylen-bis(2,6-di-*terc*-butylfenolu) a jejich směsí, což jsou nejčastěji používané antioxidační přísady do mazacích olejů [10–16]. Shrnutí dosažených výsledků uvádí tabulka I. Vedle experimentálních podmínek zpracování vzorků a vlastních analýz bylo třeba navrhnout i matematický postup vyhodnocení, neboť píky některých antioxidentů se částečně překrývají. Analýzy lze realizovat pomocí zlaté diskové elektrody, která díky ušlechtilosti povrchu nevyžaduje žádné složité úpravy.

Ke stanovení antioxidentů se využívá jejich anodické oxidace. Dostatečnou citlivost poskytuje metoda DCV (direct current voltammetry).

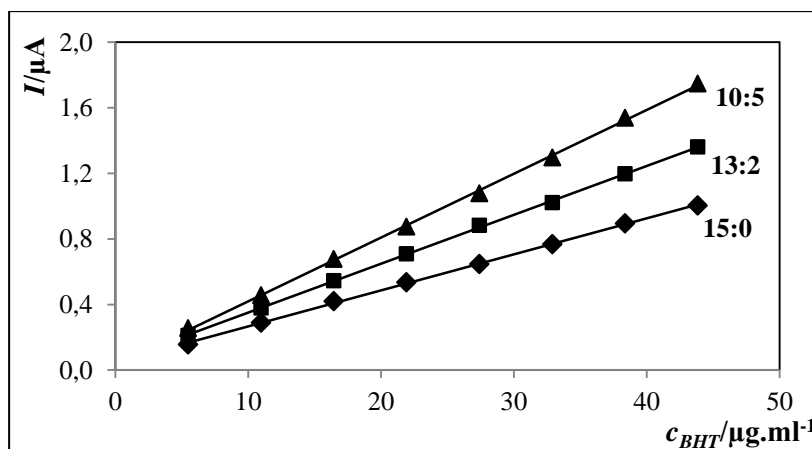
Vypracované metody se dají použít i pro další typ vzorků, například pro MEŘO nebo směsnou motorovou naftu.

Příklad hledání základního elektrolytu pro přímé stanovení BHT ve směsné motorové naftě přináší obrázky 7 a 8.



**Obr. 7.: Záznam křivek anodické oxidace voltametričkého stanovení BHT při různém složení základního elektrolytu.**

Experimentální podmínky: metoda DCV; základní elektrolyt: (A)  $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  15 ml i-PrOH, (B)  $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , 13 ml i-PrOH a 2 ml AcN, (C)  $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , 10 ml i-PrOH a 5 ml AcN; v  $40 \text{ mV.s}^{-1}$ , proudový rozsah  $40 \text{ μA}$ ;  $E_{\text{in}} +400 \text{ mV}$ ;  $E_{\text{fin}} +1300 \text{ mV}$ ;  $c_{\text{BHT}}$  v rozmezí od  $5,48 \text{ μg.ml}^{-1}$  do  $43,86 \text{ μg.ml}^{-1}$ .



**Obr. 8.: Závislost výšky vlny na koncentraci BHT v základním elektrolytu o složení  $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ , i-PrOH a AcN v poměrech 15:0, 13:2 a 10:5.**

Z obrázků 7 a 8 je zřejmé, že nejvyšší citlivost vykazuje stanovení BHT v základním elektrolytu obsahujícím isopropanol a acetonitril v poměru 10:5. Pro stanovení BHT lze však zvolit kterýkoliv ze studovaných základních elektrolytů, zvláště pak v přítomnosti interferujících látek, kdy je třeba posunout polohu píků BHT, je-li rušen těmito doprovodnými látkami.

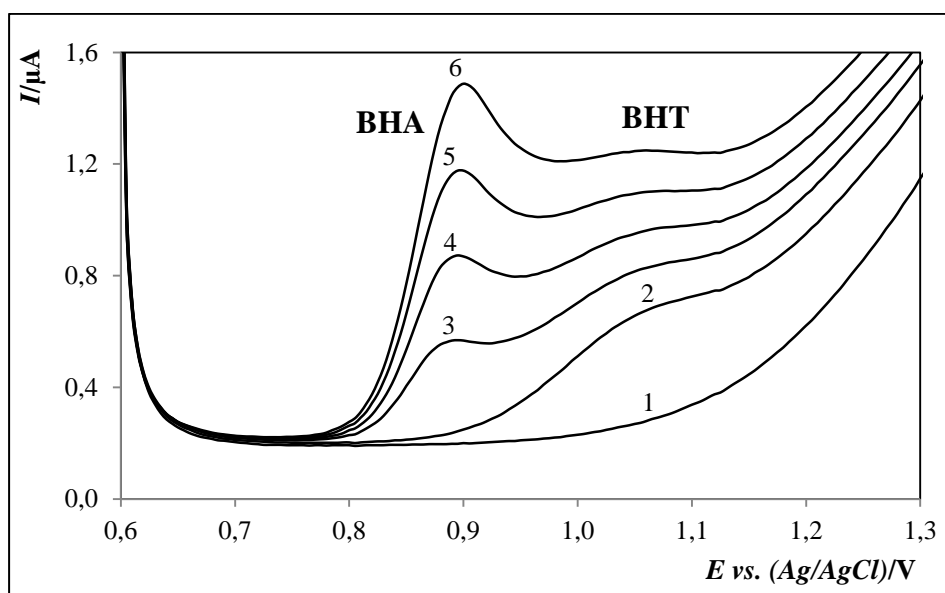
### Tabulka I

Souhrn podmínek vypracovaných metod voltametrického stanovení vybraných antioxidantů pomocí DCV

Antioxidant	Elektroda	Elektrolyt	LOD [ $\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$ ]	Reálný vzorek
<b>BHT</b>	AuDE	0,1 mol.l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 15 ml i-PrOH	2,62	SMN30
<b>BHA</b>	AuDE	0,1 mol.l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 15 ml i-PrOH	0,39	SMN30. motorové oleje
<b>TBHQ</b>	AuDE	0,1 mol.l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 15 ml i-PrOH	0,14	SMN30. motorové oleje
<b>PG</b>	AuDE	0,18 mol.l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,69	MEŘO, SMN30
<b>PY</b>	BDDE	0,12 mol.l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,14	MEŘO, SMN30
<b>MBP</b>	AuDE	ethanol obsahující 0,05 mol.l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> a 6,6 % toluenu	0,94	základový olej

MEŘO – methylester řepkového oleje, SMN30 – směsná motorová nafta obsahující 30 % MEŘO (ČSN 65 6508)

Oxidační stabilita ropných produktů je často zajišťována pomocí směsi antioxidantů. Na obrázku 9 je uveden záznam voltametrických křivek antioxidantů BHA a BHT pro měnící se poměr jejich zastoupení v analyzovaném vzorku.



**Obr. 9.: Záznam křivek anodické oxidace směsi antioxidantů BHA a BHT v základním elektrolytu.**

Experimentální podmínky: metoda DCV; základní elektrolyt:  $0,1 \text{ mol.l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$  a 15 ml i-PrOH (křivka 1); v  $40 \text{ mV.s}^{-1}$ , proudový rozsah  $4 \text{ μA}$ ;  $E_{\text{in}} +600 \text{ mV}$ ;  $E_{\text{fin}} +1300 \text{ mV}$ ; koncentrační rozmezí BHA:  $7,2 \text{ μg.ml}^{-1}$ – $21,6 \text{ μg.ml}^{-1}$ ; koncentrace BHT:  $14,5 \text{ μg.ml}^{-1}$ ; křivka 2 – BHT; směs BHA a BHT v poměru: křivka 3 – 0,5:1; křivka 4 – 1:1; křivka 5– 1,5:1 a křivka 6 – 2:1).

Z obrázku 9 je zřejmé, že klesající proud v druhé polovině píku BHA se skládá se vzrůstajícím proudem odpovídajícím oxidaci BHT, což se v konečném důsledku projeví snížením celkové výšky píku BHT. Tato skutečnost je tím významnější, čím více BHA je ve vzorku přítomno. K vyhodnocení obsahu BHT v takovýchto směsích byl navržen matematický postup [13].

Aplikace voltametrických metod jsou velmi široké. Dají se využít i ke stanovení celé řady pesticidů a biologicky aktivních látek ve stopových koncentracích. Jedná se například o stanovení pesticidů thiramu, methiocarbu, tebuconazolu, picloramu či látek jako je kyselina listová, riboflavin, leucovorin aj. Souhrn vypracovaných metod uvádí tabulka II. Oproti separačním metodám voltametrické přístupy k analýzám výše uvedených látek nevyžadují tak nákladnou instrumentální techniku [17 - 31].

## Tabulka II

Souhrn podmínek vypracovaných metod voltametrického stanovení vybraných folátů a pesticidů.

Látka	Elektroda	Metoda	Elektrolyt	LOD [mol.l <sup>-1</sup> ]	Reálný vzorek
kyselina listová	HMDE p-AgSAE m-AgSAE	AdS DPV	BRBS (pH 8) ABS (pH 5) ABS (pH 5)	3,6.10 <sup>-11</sup> 5,7.10 <sup>-10</sup> 2,7.10 <sup>-10</sup>	vitamínové tablety, džusy
leukovorin	HMDE p-AgSAE m-AgSAE	AdS DPV	ABS (pH 5) ABS (pH 5) BRBS (pH 4)	9,8.10 <sup>-7</sup> 5,0.10 <sup>-8</sup> 2,2.10 <sup>-8</sup>	injekční roztok
metotrexát	HMDE p-AgSAE m-AgSAE	AdS DPV	BRBS (pH 8) ABS (pH 5) BRBS (pH 5)	4,4.10 <sup>-10</sup> 8,0.10 <sup>-11</sup> 2,5.10 <sup>-10</sup>	tablety, injekční roztok
riboflavin	HMDE p-AgSAE m-AgSAE	AdS DPV	ABS (pH 5) BRBS (pH 3) ABS (pH 5)	3,1.10 <sup>-10</sup> 1,3.10 <sup>-9</sup> 7,6.10 <sup>-10</sup>	vitamínové tablety
hydroxo-kobalamin	HMDE p-AgSAE m-AgSAE	AdS DPV	BRBS (pH 6) BRBS (pH 6) ABS (pH 5)	2,4.10 <sup>-10</sup> 3,3.10 <sup>-9</sup> 1,5.10 <sup>-9</sup>	vitamínové tablety
triasulfuron	HMDE m-AgSAE	AdS DPV DPV	BRBS (pH 2,5) BRBS (pH 3)	2,7.10 <sup>-9</sup> 6,4.10 <sup>-8</sup>	říční voda, přípravek
picloram	HMDE m-AgSAE	AdS DPV DPV	0,1 mol.l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,05 mol.l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1,5.10 <sup>-9</sup> 8,8.10 <sup>-8</sup>	říční voda, moč
metamitron	HMDE p-AgSAE m-AgSAE	DPV DCV DPV	BRBS (pH 3) 0,05 mol.l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> BRBS (pH 2)	1,4.10 <sup>-9</sup> 1,0.10 <sup>-7</sup> 3,5.10 <sup>-8</sup>	říční voda, přípravek
imidacloprid	HMDE m-AgSAE	DPV	BRBS (pH 9) BRBS (pH 10)	2,6.10 <sup>-9</sup> 3,6.10 <sup>-8</sup>	říční voda, přípravek
pymetrozin	HMDE m-AgSAE	DPV	0,1 mol.l <sup>-1</sup> HCl BRBS (pH 3)	1,1.10 <sup>-8</sup> 5,4.10 <sup>-8</sup>	říční voda, přípravek
metribuzin	HMDE p-AgSAE m-AgSAE	DPV	ABS (pH 4,5) BRBS (pH 2) BRBS (pH 3)	1,9.10 <sup>-8</sup> 7,5.10 <sup>-8</sup> 6,0.10 <sup>-8</sup>	říční voda, přípravek
terbutryn	HMDE p-AgSAE m-AgSAE	AdS DPV DPV DPV	BRBS (pH 2)	8,9.10 <sup>-10</sup> 4,3.10 <sup>-9</sup> 2,9.10 <sup>-8</sup>	pitná a říční voda
methiocarb	BDDE	DPV	0,1 mol.l <sup>-1</sup> H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> OH	6,0.10 <sup>-7</sup>	Rybniční voda, přípravek Mesurol

ABS – acetátový pufr, BRBS – Brittonův-Robinsonův pufr, AdS DPV – adsorptivní rozpouštěcí diferenční pulzní voltametrie, DPV – diferenční pulzní voltametrie, DCV – stejnosměrná voltametrie, HMDE visící rtuťová kapková elektroda, m-AgSAE – rtuťovým meniskem modifikovaná stříbrná pevná amalgámová elektroda, p-AgSAE – leštěná stříbrná pevná amalgámová elektroda

## 4 ZÁVĚR

Závěrem lze konstatovat, že voltametrické metody nabízí široké použití v oblasti stopové analýzy polutantů. Skutečnost, že frekvence používání těchto technik v současných analytických laboratořích neodpovídá ani zdaleka jejich reálným možnostem, je způsobena podle mého názoru malou propagací těchto metod.

Výhodou těchto metod je možnost stanovení látek v širokém koncentračním rozmezí, a to jak anorganických, tak organických. Vedle celkového množství lze stanovit i jednotlivé formy prvků. Na druhou stranu je třeba konstatovat, že polarografické a voltametrické metody nikdy nedosáhnou selektivity separačních metod a tedy nejsou vhodné pro analýzu vícesložkových směsí.

Voltametrické metody jsou nezávislou alternativou k jiným používaným postupům, jako jsou například moderní spektrofotometrické či separační metody a lze je chápat jako jejich užitečný doplněk.

## 5 LITERATURA

1. Barker, G.C., Gardner, A.W.: Pulse polarography. *Fresenius Z. Anal. Chem.* 173: p. 79, 1960.
2. Parry, E.P., Osteryoung, R.A.: Evaluation of analytical pulse polarography. *Anal. Chem.* 37: p. 1634, 1965.
3. Novotný, L., Yosypchuk, B.: Pevné stříbrné amalgámové elektrody. *Chem. Listy* 94: p. 1118-1120, 2000.
4. Polák, J.: POLAVOLT [online]. 2006 [cit. 2014-04-03]. Dostupné na: <http://www.eurochem.cz/polavolt/index.htm>
5. Chýlková, J., Svobodová, G., Krista, J., Michálková, J.: Voltametrické stanovení thallia ve vybraných vzorcích životního prostředí. *Chem. Listy* 96: p. 889-892, 2002. IF<sub>2012</sub> 0.453
6. Sadana, R. S.: Determination of arsenic in the presence of copper by differential pulse stripping voltammetry at a hanging mercury drop electrode. *Anal. Chem.* 55: p. 304-307, 1983.
7. Chýlková, J., Polák, J., Meszáros, R.: Stanovení arzenu diferenčně pulsní katodickou striping voltametrií na stacionární rtuťové kapce. *Chem. Listy* 94: p. 321-325, 2000. IF<sub>2012</sub> 0.453
8. Chýlková, J., Šelešovská, R., Machalíková, J.: Proposal of mercury isolation procedure using cold vapor method in combination with voltammetric determination using rotating gold electrode. *Central European Journal of Chemistry* 5: p. 479-495, 2007. IF<sub>2012</sub> 1.167
9. Machalíková, J., Chýlková, J., Šelešovská, R., Obršálová, I.: Advanced instrumental analytical methods and their application for sustainable transport. *WSEAS Transactions on Environment and Development* 11: p. 1390-1395, 2006.
10. Tomášková, M., Chýlková, J., Mikysek, T., Jehlička, V.: Voltammetric determination of antioxidant 4,4'-methylenebis(2,6-di-tert-butylphenol) in lubricating oils using gold disc electrode. *Monatsh. Chem.* (v tisku: DOI:10.1007/s00706-015-1562-0), 2015. IF<sub>2012</sub> 1,222
11. Chýlková, J., Machalický, O., Tomášková, M., Šelešovská, R., Navrátil, T.: Voltammetric determination of nitro derivative of synthetic antioxidant 2,6-di-tert-butyl-4-methyl-phenol. *Anal. Lett.* (v tisku: DOI:10.1080/00032719.2015), 2015. IF<sub>2012</sub> 0.965
12. Tomášková, M., Chýlková, J., Navrátil, T., Šelešovská, R.: Voltammetric determination of TBHQ individually and mixed with BHT in petroleum products using a gold disc electrode. *Energy&Fuels* 28: p. 4731-4736, 2014. IF<sub>2012</sub> 2.733
13. Tomášková, M., Chýlková, J., Jehlička, V., Navrátil, T., Švancara, I., Šelešovská, R.: Simultaneous determination of BHT and BHA in mineral and synthetic oils using linear scan voltammetry with a gold disc electrode. *Fuel* 123: p. 107-112, 2014. IF<sub>2012</sub> 3.357
14. Tomášková, M., Chýlková, J., Machalický, O., Šelešovská, R., Navrátil, T.: Voltammetric determination of different antioxidants in petroleum products by working gold electrode. *Int. J. Electrochem. Sci.* 8: p. 1664-1677, 2013. IF<sub>2012</sub> 3.729

15. Chýlková, J., Tomášková, M., Mikysek, T., Šelešovská, R., Jehlička, J.: Voltammetric determination of BHT antioxidant at gold electrode in biodiesel. *Electroanalysis* 24: p. 1374-1379, 2012. IF<sub>2012</sub> 2.817
16. Chýlková, J., Šelešovská, R., Machalíková, J., Dušek L.: Differentiation between phenol- and amino-substances in voltammetry determination of synthetic antioxidants in oils. *Central European Journal of Chemistry* 8: p. 607-616, 2010. IF<sub>2012</sub> 1.167
17. Bandžuchová, L., Šelešovská, R., Navrátil, T., Chýlková, J.: Electrochemical behavior of folic acid on mercury meniscus modified silver solid amalgam electrode. *Electrochimica Acta* 56: p. 2411-2419, 2011. IF<sub>2012</sub> 3.777
18. Šelešovská, R., Bandžuchová, L., Navrátil, T., Chýlková, J.: Voltammetric determination of leucovorin using silver solid amalgam electrode. *Electrochimica Acta* 60: p. 375-383, 2012. IF<sub>2012</sub> 3.777
19. Šelešovská, R., Janíková-Bandžuchová, L., Chýlková, J.: Sensitive voltammetric sensor based on boron-doped diamond electrode for determination of the chemotherapeutic drug methotrexate in pharmaceutical and biological samples. *Electroanalysis* 27: p. 42-51, 2015. IF<sub>2012</sub> 2.817
20. Bandžuchová, L., Šelešovská, R., Navrátil, T., Chýlková, J., Novotný, L.: Voltammetric monitoring of electrochemical reduction of riboflavin using silver solid amalgam electrode. *Electrochimica Acta* 75: p. 316-324, 2012. IF<sub>2012</sub> 3.777
21. Bandžuchová, L., Šelešovská, R., Navrátil, T., Chýlková, J.: Silver solid amalgam electrode as a tool for monitoring the electrochemical reduction of hydroxocobalamin. *Electroanalysis* 25: p. 213-222, 2013. IF<sub>2012</sub> 2.817
22. Bandžuchová, L., Šelešovská, R., Navrátil, T., Chýlková, J.: Sensitive voltammetric method for determination of herbicide triasulfuron using silver solid amalgam electrode. *Electrochimica Acta* 113: p. 1-8, 2013. IF<sub>2012</sub> 3.777
23. Bandžuchová, L., Švorc, L., Vojs, M., Marton, M., Michniak, P., Chýlková, J.: Self-assembled sensor based on boron-doped diamond and its application in voltammetric analysis of picloram. *International Journal of Environmental Analytical Chemistry* 94 (9): p. 943-953, 2014. IF<sub>2012</sub> 1.321
24. Janíková-Bandžuchová, L., Šelešovská, R., Chýlková, J., Nesnídalová, V.: Voltammetric analysis of herbicide picloram on silver solid amalgam electrode. *Anal. Lett.* (v tisku, DOI:10.1080/00032719.2014.979294), 2015. IF<sub>2012</sub> 0.965
25. Bandžuchová, L., Šelešovská, R., Chýlková, J.: Voltammetrická analýza triazinového herbicide metamitronu na pevných elektrodách. *Chem. Listy* 108 (8): p. 794, 2014. IF<sub>2012</sub> 0.453
26. Šelešovská, R., Janíková, L., Chýlková, J.: Green electrochemical sensors based on boron doped diamond and silver amalgam for sensitive voltammetric determination of herbicide metamitron. *Monatsh. Chem.* 146: p. 795-805, 2015. IF<sub>2012</sub> 1,222



27. Štěpánková, M., Šelešovská, R., Janíková-Bandžuchová, L., Chýlková, J.: Voltametrické stanovení insekticidu imidaclopridu s využitím stříbrné pevné amalgámové elektrody. *Chem. Listy* 109: p. 527-534, 2015. IF<sub>2012</sub> 0.453
28. Janíková, L., Šelešovská, R., Rogozinská, M., Tomášková, M., Chýlková, J.: Sensitive voltammetric method for determination of herbicide metribuzin using silver solid amalgam electrode. *Monatsh. Chem.* (v tisku: DOI:10.1007/s00706-015-1555-z), 2015. IF<sub>2012</sub> 1,222
29. Janíková-Bandžuchová, L., Šelešovská, R., Schwarzová-Pecková, K., Chýlková, J.: Sensitive voltammetric method for rapid determination of pyridine herbicide triclopyr on bare boron-doped diamond electrode. *Electrochimica Acta* 154: p. 421-429, 2015. IF<sub>2012</sub> 3.777
30. Šelešovská, R., Janíková, L., Pithardtová, K., Chýlková, J., Tomášková, M.: Sensitive voltammetric determination of herbicide terbutryn using solid electrodes based on silver amalgam and boron-doped diamond. *Monatsh. Chem.* (v tisku: DOI:10.1007/s00706-015-1556-y), 2015. IF<sub>2012</sub> 1,222
31. Chýlková, J., Tomášková, M., Švancara, I., Janíková, L., Šelešovská, R.: Determination of methiocarb pesticide using differential pulse voltammetry with a boron-doped diamond electrode. *Analytical Methods* 7: p. 4671-4677, 2015. IF<sub>2012</sub> 1,94

## **ABSTRAKT**

Voltametrická analýza je založena na měření elektrického proudu, který souvisí s elektrochemickou reakcí analytů na pracovní elektrodě v závislosti na vkládaném napětí. Široká nabídka pracovních elektrod umožňuje analýzy jak anorganických, tak organických látek, které podléhají elektrochemické redukci či oxidaci při potenciálech dostupných na daném materiálu elektrody. Mez stanovitelnosti voltametrických metod se pohybuje od  $10^{-8}$  do  $10^{-10}$  mol.l<sup>-1</sup>, při využití katalytických reakcí dokonce až  $10^{-12}$  mol.l<sup>-1</sup>.

## **ABSTRACT**

Voltammetric analysis is based on the measurement of electric current related to the electrochemical reaction of the analyte at the working electrode and dependent upon the voltage applied. A wide range of the working electrodes used then allows one to analyse both inorganic and organic substances that are subjected to the electrochemical reduction or oxidation at the electrode material given. The limit of quantification of the respective voltammetric method ranges from  $1 \times 10^{-8}$  to  $1 \times 10^{-10}$  mol.l<sup>-1</sup> and, when using the electrocatalytic detection, even down to  $1 \times 10^{-12}$  mol.l<sup>-1</sup>.