

Univerzita Pardubice

Fakulta chemicko-technologická

Ověření funkce elektrochemického uspořádání/čidla pro sledování úprav vody

Bc. Jitka Ouhřabková

Diplomová práce  
2020

---

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Akademický rok: 2019/2020

## ZADÁNÍ DIPLOMOVÉ PRÁCE

(projektu, uměleckého díla, uměleckého výkonu)

Jméno a příjmení: **Bc. Jitka Ouhrabková**  
Osobní číslo: **C18510**  
Studijní program: **N2807 Chemické a procesní inženýrství**  
Studijní obor: **Ochrana životního prostředí**  
Téma práce: **Ověření funkce elektrochemického uspořádání/čidla pro sledování úprav vody**  
Zadávací katedra: **Ústav environmentálního a chemického inženýrství**

### Zásady pro vypracování

1. Seznamte se s literaturou k zadanému tématu práce, zejména ve vztahu k uspořádání měrného čidla a potenciometrických postupů pro vybrané způsoby sledování úprav vod.
  2. Zjistěte si potřebné informace k účelu práce, k použité metodice, uspořádání a postupu měření včetně přípravy a ověřování experimentů.
  3. Shromážděte naměřená data, uspořádejte je, zpracujte získané poznatky, proveďte jejich diskusi a po vyhodnocení uveďte získané závěry.
  4. Diplomovou práci zpracujte v souladu se Směrnicí UPa č. 9/2012 „Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní jednotnou formální úpravu“ v platném znění.
-

Rozsah pracovní zprávy:  
Rozsah grafických prací:  
Forma zpracování diplomové práce: **tištěná**

Seznam doporučené literatury:

Vedoucí diplomové práce: **prof. Dr. Ing. Ladislav Novotný, DrSc.**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Konzultant diplomové práce: **Ing. Aneta Karásková**  
Ústav environmentálního a chemického inženýrství

Datum zadání diplomové práce: **5. února 2020**  
Termín odevzdání diplomové práce: **7. května 2020**

  
\_\_\_\_\_  
**prof. Ing. Petr Kalenda, CSc.**  
děkan

L.S.

  
\_\_\_\_\_  
**prof. Ing. Petr Mikulášek, CSc.**  
vedoucí katedry

V Pardubicích dne 5. února 2020

---

## PROHLÁŠENÍ

Tuto práci jsem vypracovala samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využila, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byla jsem seznámena s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Beru na vědomí, že v souladu s § 47b zákona č. 111/1998 Sb., o vysokých školách a o změně a doplnění dalších zákonů (zákon o vysokých školách), ve znění pozdějších předpisů, a směrnicí Univerzity Pardubice č. 9/2012 Pravidla pro zveřejňování závěrečných prací a jejich základní formální úpravu, ve znění pozdějších dodatků, bude práce zveřejněna v Univerzitní knihovně a prostřednictvím Digitální knihovny Univerzity Pardubice.

V Pardubicích dne 29.6.2020

Jitka Ouhrabková

---

## **PODĚKOVÁNÍ**

Předně bych chtěla poděkovat svému vedoucímu diplomové práce prof. Ing. Ladislavu Novotnému, DrSc, Dr. za cenné rady a připomínky k práci.

Dále děkuji své konzultantce Ing. Anetě Karáskové za pomoc a čas, který mi věnovala nejen při práci v laboratoři.

V neposlední řadě moc děkuji své rodině, příteli a blízkým za oporu v průběhu celého studia.

---

## **ANOTACE**

Tato práce je součástí probíhajícího širšího výzkumu možností ověřování technologického čištění speciálních vod pomocí sledování změn potenciálu s pevnými stříbrnými amalgámovými elektrodami. Cílem práce bylo získat další cenné poznatky zejména o časových závislostech měřených potenciálů, o podmínkách měření, o opakovatelnosti získaných diagramů a o vlivu „stáří“ použitých elektrod.

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

Elektrochemie, potenciometrie, pevné stříbrné amalgámové elektrody, úpravy vody

## **TITLE**

Verification of the function of an electrochemical arrangement/sensor for monitoring water treatment

## **ANNOTATION**

This work is part of an ongoing broader research into the possibilities of verifying the technological treatment of special waters by monitoring potential changes with solid silver amalgam electrodes. The goal of the work was to gain other valuable knowledge especially about the time dependencies of the measured potentials, about the measurement conditions, about the repeatability of the obtained diagrams and about the influence of the "age" of the used electrodes.

## **KEYWORDS**

Electrochemistry, potentiometry, solid silver amalgam electrodes, water treatment

---

## OBSAH

Úvod.....	17
1. Teoretická část.....	19
1.1. Elektrochemické metody.....	19
1.1.1 Metody založené na elektrodových dějích.....	19
1.1.2 Metody založené na měření elektrických vlastností roztoků.....	20
1.2. Potenciometrie.....	20
1.2.1 Přímá potenciometrie.....	21
1.2.2 Význam potenciometrie.....	21
1.3. Elektrodová dvojvrstva.....	22
1.3.1 Helmholtzův model.....	23
1.3.2 Gouyův - Chapmanův model.....	23
1.3.3 Sternův model.....	23
1.4. Elektrody využívané v potenciometrii.....	24
1.4.1 Elektrody prvního druhu.....	24
1.4.2 Elektrody druhého druhu.....	25
1.4.3 Iontově-selektivní elektrody.....	27
1.5. Amalgámové elektrody.....	28
1.5.1 Stříbrné amalgámové elektrody pro potenciometrii.....	31
1.5.2 Změny potenciálu AgSAE během čištění vod.....	31
1.6. Úprava vody pro průmyslové účely.....	32
2. Experimentální část.....	34
2.1. Použité elektrody.....	34
2.1.1 Amalgámové stříbrné elektrody.....	34

---

2.1.2	Merkurosulfátová elektroda.....	35
2.2.	Experimentální podmínky.....	35
2.2.1	Použité přístroje a pomůcky.....	35
2.2.2	Použité roztoky.....	36
2.2.3	Podmínky měření.....	37
2.2.4	Vyhodnocení.....	37
2.2.5	Konkrétní cíle měření.....	37
3.	Výsledky a diskuze.....	38
3.1.	Koncentrační závislosti.....	38
3.2.	Časové změny potenciálu AgSAE.....	44
3.2.1	Časové změny AgSAE s použitím elektrody 1.....	45
3.2.2	Časové změny AgSAE s použitím elektrody 2.....	48
3.2.3	Časové změny AgSAE s použitím elektrody 3.....	51
3.2.4	Časové změny AgSAE s použitím elektrody 4.....	53
3.2.5	Časové změny AgSAE s použitím elektrody 5.....	55
3.2.6	Časové změny AgSAE s použitím elektrody 6.....	57
3.3.	Příklady možnosti statistického proložení časových změn potenciálů.....	60
3.4.	Opakovatelnost měření.....	66
3.4.1	Opakovatelnost měření AgSAE s použitím elektrody 1.....	67
3.4.2	Opakovatelnost měření AgSAE s použitím elektrody 2.....	68
3.4.3	Opakovatelnost měření AgSAE s použitím elektrody 3.....	69
3.4.4	Opakovatelnost měření AgSAE s použitím elektrody 4.....	70
3.4.5	Opakovatelnost měření AgSAE s použitím elektrody 5.....	71
3.4.6	Opakovatelnost měření AgSAE s použitím elektrody 6.....	72

---



4.	Závěr.....	73
5.	Citovaná literatura.....	74

## SEZNAM OBRÁZKŮ A TABULEK

### Obrázky

Obrázek – 1 Schéma a příklad základního uspořádání elektrochemické cely pro potenciometrická měření [2].....	21
Obrázek 2 – Modely elektrické dvojvrstvy [30].....	23
Obrázek 3 – Schéma rozdělení elektrod do skupin [32].....	24
Obrázek 4 – Příklady referentních elektrod.....	26
Obrázek 5 – Charakteristický měrný článek pro potenciometrickou analýzu [34].....	27
Obrázek 6 – Skleněná elektroda [1, 35] .....	28
Obrázek 7 – Část zobrazení konstrukcí AgSAE popsaných v [7, 9] .....	29
Obrázek 8 – Část zobrazení konstrukcí AgSAE popsaných v [7, 9] .....	29
Obrázek 9 – Část zobrazení konstrukcí AgSAE s (plastovým) nástavcem s různými způsoby uspořádání dle [20, 21].....	30
Obrázek 10 – Schéma způsobu přípravy AgSAE [9].....	31
Obrázek 11 – Princip čiřiče s kalovým mrakem [29].....	33
Obrázek 12 – Nově připravené ústí elektrod .....	35
Obrázek 13 – Měřicí potenciometrická aparatura s připojením k multimetru.....	36
Obrázek 14 – Závislost kvaziustáleného potenciálu $E$ na $\log c$ $\text{AgNO}_3$ při použití uzralé elektrody číslo 1 .....	39
Obrázek 15 – Závislost kvaziustáleného potenciálu $E$ na $\log c$ $\text{AgNO}_3$ při použití uzralé elektrody číslo 2 .....	39
Obrázek 16 – Závislost kvaziustáleného potenciálu $E$ na $\log c$ $\text{AgNO}_3$ při použití uzralé elektrody číslo 3 .....	40
Obrázek 17 – Závislost kvaziustáleného potenciálu $E$ na $\log c$ $\text{AgNO}_3$ při použití nové elektrody číslo 4.....	41

---

Obrázek 18 – Závislost kvaziustálého potenciálu $E$ na $\log c \text{ AgNO}_3$ při použití nové elektrody číslo 5.....	42
Obrázek 19 – Závislost kvaziustálého potenciálu $E$ na $\log c \text{ AgNO}_3$ při použití nové elektrody číslo 6.....	42
Obrázek 20 – Grafické znázornění závislosti změřeného potenciálu elektrody 1 na čase při různých koncentracích $c \text{ AgNO}_3$ .....	47
Obrázek 21 – Grafické znázornění závislosti změřeného potenciálu elektrody 2 na čase při různých koncentracích $c \text{ AgNO}_3$ .....	50
Obrázek 22 – Grafické znázornění závislosti změřeného potenciálu elektrody 3 na čase při různých koncentracích $c \text{ AgNO}_3$ .....	52
Obrázek 23 – Grafické znázornění závislosti změřeného potenciálu elektrody 4 na čase při různých koncentracích $c \text{ AgNO}_3$ .....	54
Obrázek 24 – Grafické znázornění závislosti změřeného potenciálu elektrody 5 na čase při různých koncentracích $c \text{ AgNO}_3$ .....	56
Obrázek 25 – Grafické znázornění závislosti změřeného potenciálu elektrody 6 na čase při různých koncentracích $c \text{ AgNO}_3$ .....	59
Obrázek 26 – Závislosti $dE$ vs. $dt$ pro elektrodu číslo 2 pro sérii znázorněných koncentrací $\text{AgNO}_3$ .....	61
Obrázek 27 – Různá proložení $dE$ vs. $dt$ pro elektrodu číslo 2 při koncentraci 0,0002 mol/l $\text{AgNO}_3$ .....	62
Obrázek 28 – Závislosti $dE$ vs. $dt$ pro elektrodu číslo 6 pro sérii znázorněných koncentrací $\text{AgNO}_3$ .....	64
Obrázek 29 – Různá proložení $dE$ vs. $dt$ pro elektrodu 6 při koncentraci 0,0002 mol/l $\text{AgNO}_3$ .....	65
Obrázek 30 – Průběhy deseti opakovaných měření potenciálu $E_i$ na čase $t$ pro vzorky vod $V_1 - V_6$ s použitím elektrody 1.....	67
Obrázek 31 – Průběhy deseti opakovaných měření potenciálu $E$ na čase $t$ pro vzorky vod $V_1 - V_6$ s použitím elektrody 2.....	68

---

Obrázek 32 – Průběhy deseti opakovaných měření potenciálu $E$ na času $t$ pro vzorky vod $V_1 - V_6$ s použitím elektrody 3 .....	69
Obrázek 33 – Průběhy deseti opakovaných měření potenciálu $E$ na času $t$ pro vzorky vod $V_1 - V_6$ s použitím elektrody 4 .....	70
Obrázek 34 – Průběhy deseti opakovaných měření potenciálu $E$ na času $t$ pro vzorky vod $V_1 - V_6$ s použitím elektrody 5 .....	71
Obrázek 35 – Průběhy deseti opakovaných měření potenciálu $E$ na času $t$ pro vzorky vod $V_1 - V_6$ s použitím elektrody 6 .....	72

---

## Tabulky

Tabulka 1 – Informace o uzrálých elektrodách vyrobených v říjnu roku 2018.....	34
Tabulka 2 – Informace o nových elektrodách vyrobených v lednu roku 2020 .....	34
Tabulka 3 – Koncentrační řada roztoků $\text{AgNO}_3$ .....	38
Tabulka 4 – Parametry lineárních závislostí $E$ na $\log c$ pro uzralé elektrody 1-3 .....	40
Tabulka 5 – Parametry lineárních závislostí $E$ na $\log c$ pro nově připravené elektrody 4-6....	43
Tabulka 6 – Změřené potenciály $E$ za čas $t$ při daných koncentracích $c$ pro novou elektrodu 1 .....	45
Tabulka 7 – Změřené potenciály $E$ za čas $t$ při daných koncentracích $c$ pro novou elektrodu 2 .....	48
Tabulka 8 – Změřené potenciály $E$ za čas $t$ při daných koncentracích $c$ pro novou elektrodu 3 .....	51
Tabulka 9 – Změřené potenciály $E$ za čas $t$ při daných koncentracích $c$ pro novou elektrodu 4 .....	53
Tabulka 10 – Změřené potenciály $E$ za čas $t$ při daných koncentracích $c$ pro novou elektrodu 5 .....	55
Tabulka 11 – Změřené potenciály $E$ za čas $t$ při daných koncentracích $c$ pro novou elektrodu 6 .....	57
Tabulka 12 – Hodnoty parametrů odpovídající proložením na Obrázku 27 .....	62
Tabulka 13 – Hodnoty parametrů odpovídající proložením na Obrázku 29 .....	65
Tabulka 14 – Změřené hodnoty potenciálů $E_i$ pro sledované vzorky vody $V_1 - V_6$ při použití elektrody 1 .....	67
Tabulka 15 – Změřené hodnoty potenciálů $E_i$ pro sledované vzorky vody $V_1 - V_6$ při použití elektrody 2.....	68
Tabulka 16 – Změřené hodnoty potenciálů $E_i$ pro sledované vzorky vody $V_1 - V_6$ při použití elektrody 3 .....	69

---

Tabulka 17 – Změřené hodnoty potenciálů $E_i$ pro sledované vzorky vody $V_1 - V_6$ při použití elektrody 4 .....	70
Tabulka 18 – Změřené hodnoty potenciálů $E_i$ pro sledované vzorky vody $V_1 - V_6$ při použití elektrody 5 .....	71
Tabulka 19 – Změřené hodnoty potenciálů $E_i$ pro sledované vzorky vody $V_1 - V_6$ při použití elektrody 6 .....	72

---

## SEZNAM ZKRATEK A SYMBOLŮ

$a$	Aktivita oxidované nebo redukované formy iontů
$a_i, a_j$	Aktivita analytu a přítomných rušivých iontů
AgAE	Silver amalgam electrodes (stříbrné amalgámové elektrody)
AgSAE	Silver solid amalgam electrodes (stříbrné pevné amalgámové elektrody)
$c$	Koncentrace
$C$	Kapacita
ČSN	Česká technická norma
$E$	Měřený potenciál pracovní elektrody vs. $E_{ref}$
$E_{ind}$	Potenciál indikační (pracovní) elektrody
$E_{ref}$	Potenciál referentní elektrody
$E^0$	Standardní potenciál redox-reakce
$E'$	Potenciál redox-reakce
$E_i$	Kvaziustálené hodnoty elektrodového potenciálu
$E_j$	Kapalinový potenciál
$F$	Faradayova konstanta [98 485,3 C/mol]
$G$	Vodivost
ISE	Iontově selektivní elektroda
$I$	Proud
JE	Jaderná elektrárna
$K_{ij}$	Konstanta selektivity
$\log c$	Logaritmus koncentrace látky
Med(x)	Medián

---

$n$	Počet vyměněných elektronů
pH	Záporný dekadický logaritmus koncentrace (aktivity) vodíkových iontů
$Q$	Elektrický náboj
$R$	Univerzální plynová konstanta [8,314 J/mol.K]
SD	Směrodatná odchylka
SHE	Standard hydrogen electrode (základní vodíková elektroda)
$t$	Čas
$T$	Absolutní/termodynamická teplota [K]
$U_r$	Elektromotorické napětí článku
$V_1$	Surová voda
$V_2$	Voda po pískové filtraci
$V_3$	Voda po procesu čiření
$V_4$	Voda po čištění pomocí katexu
$V_5$	Voda po čištění pomocí anexů
$V_6$	Voda s přídavkem $\text{NH}_3$
$z_i, z_j$	Náboj analytu a přítomných rušivých iontů

---



## ÚVOD

Elektroanalytická chemie je součástí analytické chemie a uplatňuje elektrochemické principy pro identifikaci a stanovení látek. Elektrochemie spadá do odvětví fyzikální chemie. Zkoumá procesy, ve kterých hrají roli elektricky nabitě částice. Zahrnuje především oxidačně-redukční děje, děje spojené s elektrochemickými interakcemi částic apod., často v kombinaci s transportními a jinými procesy [1-6].

Elektrochemické metody studují nebo sledují elektrochemické chování látek a děje ovlivněné přítomností elektrických nábojů nebo jevů. Lze je využít například pro detekci, analýzu a sledování složení roztoků. Základem uspořádání pro tento účel je elektrochemický článek. Elektrody ponořené do roztoku jsou propojeny s měřícím přístrojem, který měří určitou elektrickou veličinu, například proud  $I$ , potenciál  $E$ , vodivost  $G$ , elektrický náboj  $Q$ , kapacitu  $C$  a další veličiny [1-5].

Potenciometrie se řadí mezi nejrozšířenější analytické metody [1, 3-5]. Z technického a měřícího hlediska se jedná o metodu poměrně jednoduchou, nenáročnou na přístrojové vybavení a přizpůsobitelnou k řešení prakticky významných problémů. Dříve byla potenciometrie vnímána především jako metoda pro měření hodnot pH. Pro přímá měření koncentrací jiných iontů se používala málo, protože většina elektrod neměla dostatečný rozsah závislosti potenciálu na koncentraci. Díky tomu se dříve pro analytické účely široce uplatnily i potenciometrické titrace, u kterých lze elektrochemicky velmi přesně stanovit dosažení bodu ekvivalence a ze spotřeby titračního roztoku určit koncentraci analyzované látky. V uplynulých padesáti letech došlo k významnému rozšíření nových druhů iontově-selektivních elektrod, které umožňují sledovat aktivitu určitého iontu v roztoku, což je z hlediska problematiky životního prostředí velká výhoda potenciometrických měření. Také se rozvíjela problematika čidel, přístrojové techniky apod., které přispěly k významnému zkvalitnění analytických parametrů i ke zpřístupnění nových možností a aplikací (viz. např. [1, 5, 6-27]). To vše dnes umožňuje hledat nové a modernizovat dřívější postupy analýzy, související poznatky apod.

S tím souvisí i téma této diplomové práce. Během posledních několika let [18-27] se rozběhlo zkoumání možností využití potenciometrie s upravenými amalgámovými elektrodami pro určené aplikace. Jednalo se hlavně o pevné stříbrné amalgámové elektrody AgSAE daného složení. Jak z literatury vyplývá navázal tento výzkum na studium a využití stříbrných

amalgámových elektrod pro voltametrii [12, 17], prováděný od konce 90. let až doposud. I zde obsahoval materiál indikační elektrody alespoň zčásti pevný stříbrný amalgám.

Mezi první sdělení o potenciometrii se zmíněnými stříbrnými amalgámovými elektrodami AgAE (včetně AgSAE) zejm. publikace [18, 19, 22-27]. Jejich obsah se současně týkal i řešení otázek určitých aplikačních možností, které byly spojeny zejména se sledováním chování nanočástic v roztocích nebo sledováním změn složení vod během procesu jejich čištění. Značná pozornost byla přitom v uplynulých pěti letech věnována zahájenému výzkumu a možnostem uplatnění diskutované potenciometrie s AgAE pro kontrolní sledování předepsané posloupnosti technologických operací při čištění elektrárenských nebo teplárenských vod s využitím iontoměničů. Nejdříve [24-27] se soustředila pozornost na vody využívané v elektrárnách (např. v Jaderné elektrárně Dukovany). Nyní byl tento výzkum rozšířen i na zcela obdobné vody a procesy využívané v teplárenství. Uvedený výzkum se nejdříve snaží zjistit za jakých podmínek a jakým postupem měření by bylo možné spolehlivě potvrdit, zdali předepsaný sled technologických kroků (počínaje dekantací surové vody, přes její čiření a filtraci, následnou aplikací katexů a anexů a nakonec uchovávání vysoce čisté vody) probíhá tak, jak je stanoveno. To vyžaduje shromáždit mnoho poznatků zejména o potenciometrickém chování AgSAE v uvedených podmínkách, vlivu složení AgSAE i sledovaných roztoků, koncentrací  $\text{Ag}^+$  i rušivých iontů, způsoby přípravy AgSAE, podmínkách měření, sledování časových změn, vlivu transportních procesů, životnosti elektrod, vhodnosti referentních elektrod, reprodukovatelnosti, citlivosti detekce atd. Řada takových poznatků už byla nedávno získána a částečně publikována [19, 24-27]. Patří mezi ně informace o základním funkčním experimentálním uspořádání, způsobu přípravy AgSAE, základní údaje o jejich opakované využitelnosti, o vhodném postupu měření za přídavku různých koncentrací  $\text{AgNO}_3$ , o možnosti získání charakteristických diagramů, o časových změnách potenciálu AgSAE zjištěných z jeho několika diskrétních změřených hodnot  $E_i$ , o časově kvaziustálených hodnotách potenciálu  $E$  atd. Z hlediska výzkumu a jeho využití se ukázalo potřebným podstatně rozšířit a prohloubit výše uvedený soubor základních informací.

Cílem této práce bylo proto zejména přispět k rozšíření více poznatků a dat o časových závislostech potenciálu AgSAE, o diagnostice vzorků teplárenské vody za přídavku  $\text{AgNO}_3$  o výsledné koncentraci okolo  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l, o opakovatelnosti získaných diagramů a o porovnání chování nově připravených AgSAE v porovnání s obdobnými "uzrálými" elektrodami, které byly připraveny a použity (k obdobnému účelu) již dříve (přibližně před jedním rokem).

# 1. TEORETICKÁ ČÁST

## 1.1. Elektrochemické metody

Elektrochemické či elektroanalytické metody [1-5] jsou součástí oboru fyzikální chemie. Nacházejí využití v různých oblastech včetně vodohospodářství a ochrany životního prostředí (např. [1-6, 19-23, 26-29]). Pokud jde o analytické aplikace, tak jejich principy jsou založeny na měření elektrických veličin, jako jsou elektrický potenciál  $E$  elektrod, proud  $I$  procházející elektrochemickým článkem nebo obvodem, vodivostí roztoků  $G$  atd. Základem potenciometrických metod je uspořádání, zahrnující indikační a referentní elektrodu, měřicí přístroj a analyzovaný vzorek. Elektrochemické metody související s tématem této práce můžeme rozdělit v zásadě do dvou základních kategorií, a to na vybrané metody využívající vlastnosti elektrodových dějů na povrchu elektrod a na metody založené na elektrických vlastnostech roztoků.

### 1.1.1 Metody založené na elektrodových dějích

Nejčastěji jsou spojovány s oxidačně-redukčními reakcemi na elektrodách, tak jak je naznačuje níže uvedená rovnice (1):



Významná bývá však též účast sprážených chemických reakcí (srážecích, komplexačních, a dalších), adsorpčních a chemisorpčních procesů, vlivu materiálu elektrod a jejich změn apod.

#### 1.1.1.1 Potenciometrie

Potenciometrie je metoda, u které je potenciál indikační elektrody vůči roztoku v rovnovážném stavu. Uzavřeným elektrickým obvodem s připojeným potenciometrem prakticky neprochází elektrický proud, přičemž se měří hodnoty potenciálu  $E$  pracovní elektrody.

#### 1.1.1.2 Voltametrie

Voltametrie patří mezi amperometrické (elektrolytické) metody, které jsou založeny na principu průchodu elektrického proudu  $I$ . Sledovanou veličinou bývá závislost procházejícího proudu  $I$  analyzovaným roztokem na potenciálu  $E$  (nebo jeho funkci) pracovní elektrody vůči elektrodě referentní. Potenciál je přitom vkládán na elektrodu z vnějšího zdroje.

### 1.1.1.3 Elektrogravimetrie a coulometrie

Mezi elektrolytické metody spadá také elektrogravimetrie a coulometrie. Elektrogravimetrie a coulometrie jsou metody, při kterých dochází k přeměně látky během elektrolýzy účinkem prošlého náboje. Elektrogravimetrie je metoda stanovující hmotnost přeměněné látky účinkem elektrolýzy. Coulometrie je metoda stanovující množství náboje, který článkem prošel.

### 1.1.2 Metody založené na měření elektrických vlastností roztoků

Měřením elektrických vlastností roztoků se zabývá konduktometrie a dielektrimetrie.

#### 1.1.1.4 Konduktometrie

Konduktometrie je metoda, během které se měří vodivost roztoků. Elektrochemickým článkem prochází proud a měří se elektrický odpor roztoků.

#### 1.1.1.5 Dielektrimetrie

Dielektrimetrie je metoda, založená na principu měření kapacity kondenzátoru, mezi jehož deskami se nachází sledovaný vzorek. Ze změn kapacity kondenzátoru se tak určují hodnoty dielektrických konstant vzorků.

## 1.2. Potenciometrie

V návaznosti na to, co bylo výše uvedeno, lze upřesnit, že potenciometrie je elektrochemická metoda založená na měření rovnovážného napětí galvanického článku, který zahrnuje měrnou (indikační) elektrodu ponořenou v analyzovaném roztoku a srovnávací (referentní) elektrodu spojenou s analyzovaným roztokem obvykle solným můstkem. Elektrochemickým článkem neprochází elektrický proud, a proto se nemění chemické složení ani elektrod ani roztoku. Potenciál indikační elektrody je závislý na koncentraci sledované látky (analytu) v roztoku. Potenciál referentní elektrody je konstantní. Napětí článku, tj. měřený potenciál indikační (pracovní) elektrody  $E$ , se rovná rozdílu potenciálů indikační a referentní elektrody. Rovnovážné napětí odpovídá míře koncentrace sledované látky a lze ho popsat následujícími rovnicemi (2-3):

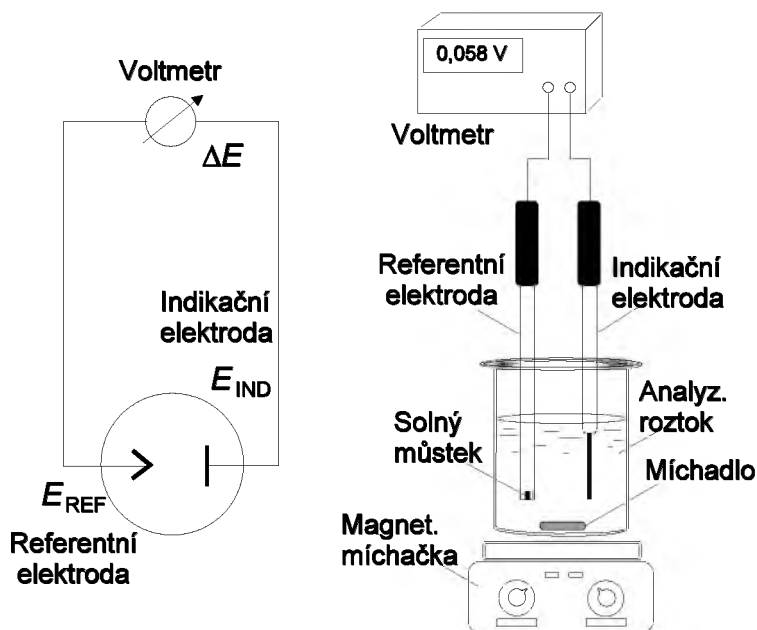
$$E = E_{ind} - E_{ref} \quad (2)$$

$$E_{ind} = E + E_{ref} \quad (3)$$

Potenciometrie se řadí do kategorie srovnávacích metod, jako tomu je u většiny instrumentálních metod. Proto se při stanovení obvykle porovnává napětí článku, které bylo změřeno v analyzovaném roztoku s napětím stejného článku za použití roztoku o známé koncentraci a pro určení množství analytu se využívají kalibrační závislosti.

### 1.2.1 Přímá potenciometrie

Při přímé potenciometrii se koncentrace analytu stanovuje přímo z hodnot změřeného napětí, jelikož potenciál indikační elektrody odpovídá funkci (logaritmu) aktivity (koncentrace) analytu. Hodnota vnitřního potenciálu vhodné referentní elektrody je konstantní, a proto nezávisí na složení sledovaného roztoku. Před použitím se obvykle ověřuje funkčnost celého uspořádání, které je uvedeno na Obrázku 1, s měřením kalibračních závislostí, při kterém se určuje očekávaná závislost EMN na koncentraci příslušného iontu.



Obrázek 1 – Schéma a příklad základního uspořádání elektrochemické cely pro potenciometrická měření [2]

### 1.2.2 Význam potenciometrie

Potenciometrické metody byly a stále jsou často využívány k titračnímu zjištění bodu ekvivalence. Toto využití je známé od konce 19. století. V druhé polovině 20. století bylo vyvinuto přímé potenciometrické stanovení, které využívalo iontově selektivní elektrody. Potenciometricky lze stanovit aktivitní koeficienty, pH, disociační konstanty a součiny rozpustnosti nebo standardní afinity chemických reakcí. V jednotlivých případech je možné určovat i převodová čísla. V analytické chemii se využívá potenciometrie k titračnímu

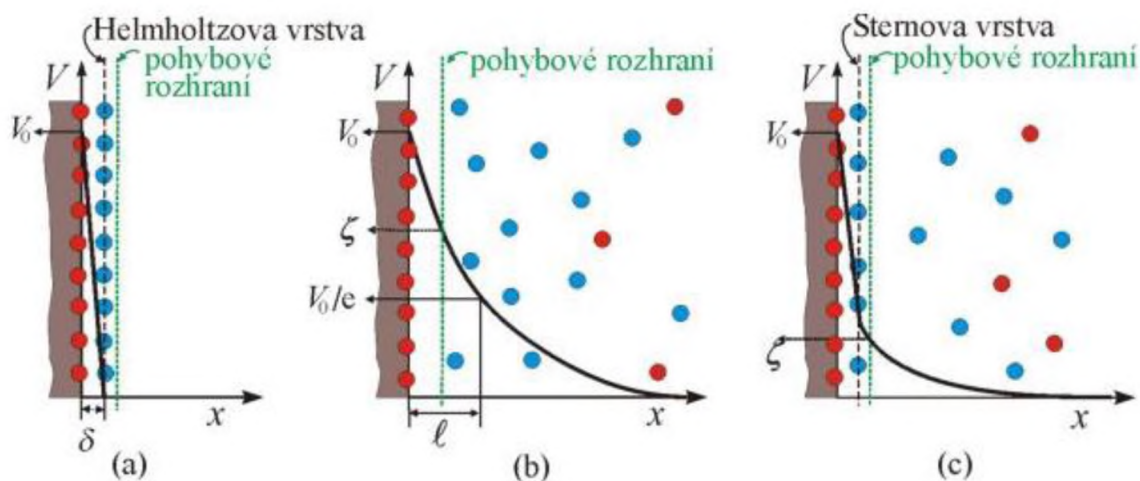
nebo přímému stanovení analytů. Měření pH je jedním z důležitých měření z hlediska problematiky životního prostředí a využívá se k němu především skleněná elektroda [1, 3-5].

Výhodou potenciometrie je to, že měrná zařízení jsou poměrně levná, dostupná a jednoduchá pro aplikace. K měření je třeba referentní a indikační elektroda a přístroj (potenciometr) s vysokou vstupní impedancí měřící elektrické napětí. Měření potenciálu musí být přitom provedeno za co nejmenšího proudového stavu, aby nedocházelo ke změnám potenciálu elektrod v důsledku jejich polarizace. To by významně zkreslovalo výsledky měření. Klíčovým prvkem pro potenciometrii je indikační elektroda (nebo též měrná, popř. detekční elektroda) - v současnosti často v podobě komerčně dostupné iontově selektivní elektrody.

### **1.3. Elektrodová dvojvrstva**

Elektrodová dvojvrstva [1, 3] je důležitou součástí elektrochemického systému. Vzniká na rozhraní elektrolytu a povrchu elektrody. Její vznik je podpořen působením silně polárních molekul vody na vazby atomů tvořících elektrodu. Vazby se zeslabují a část iontů se odštěpí od povrchu elektrody a přechází do roztoku. Na povrchu elektrody vznikne náboj o opačné polaritě, který je kompenzován nábojem iontů v kapalně fázi. V důsledku těchto procesů se vytvoří dvojitá vrstva, která může být charakterizována strukturou a elektrickou kapacitou [1, 3-5].

Kapacita elektrické dvojvrstvy je vlastnost, která souvisí s povrchem elektrody. Každé rozhraní má dvě fáze. Například je-li jedna fáze z kovu nebo jiného vodivého materiálu a druhá fáze elektrolytický roztok, jsou na povrchu elektrody ionty nebo orientované dipóly. V takovém mezifázi se uplatňují mezi přítomnými částicemi elektrostatické a jiné interakce. Jejich výslednicí je elektrochemická dvojvrstva. Pro znázornění její struktury byly navrženy různé modely (Helmholtzův, Gouyův-Chapmanův, Sternův model a další) [1, 3-5]. Schémata nejznámějších modelů jsou uvedena na Obrázku 2. Řada novějších prací využívá modelů založených na počítačových simulacích. Ty poskytly sice hlubší představu o distribuci částic pro určité případy, nicméně slouží spíše jen ke kvalitativním interpretacím experimentů.



Obrázek 2 – Modely elektrické dvojvrstvy [30]

(a) Helmholtzův model, (b) Gouyův-Chapmanův model, (c) Sternův model

### 1.3.1 Helmholtzův model

Prvním příkladem modelu elektrodové dvojvrstvy z roku 1879 byl tzv. Helmholtzův model uspořádání typu deskového kondenzátoru. Náboj vnitřní vrstvy je zcela kompenzován těsně přiléhající vrstvou protiiontů. Plošná hustota náboje vnější vrstvy se rovná plošné hustotě náboje nabitého povrchu. Model charakterizuje chování reálných systémů při vysokých koncentracích elektrolytů, kdy je difuzní vrstva stlačena a celý náboj vnitřní vrstvy je neutralizován nábojem plošné vnější vrstvy [30, 31].

### 1.3.2 Gouyův – Chapmanův model

V tomto modelu koncentrace iontů ve vnější vrstvě klesá spolu se vzdáleností od nabitého povrchu. Stav této vrstvy je dán rovnováhou mezi elektrostatickými silami a tepelným pohybem iontů. Gouy (1910) a Chapman (1913) vypracovali teorii, která vyjadřuje úbytek potenciálu a hustoty náboje v závislosti na vzdálenosti od povrchu. V reálných systémech tvoří difuzní vrstva jenom část vnější vrstvy elektrické dvojvrstvy, ale její význam stoupá při velkých zředěních elektrolytu [30-32].

### 1.3.3 Sternův model

Dle Sternova modelu se vnější vrstva elektrické dvojvrstvy skládá z těsně přiléhající plošné vrstvy, tzv. Sternovy vrstvy a z difuzní vrstvy. Sternova vrstva je tvořena ionty vázanými k vnitřní vrstvě převážně adsorpčními silami. Potenciál dvojvrstvy klesá nejprve prudce

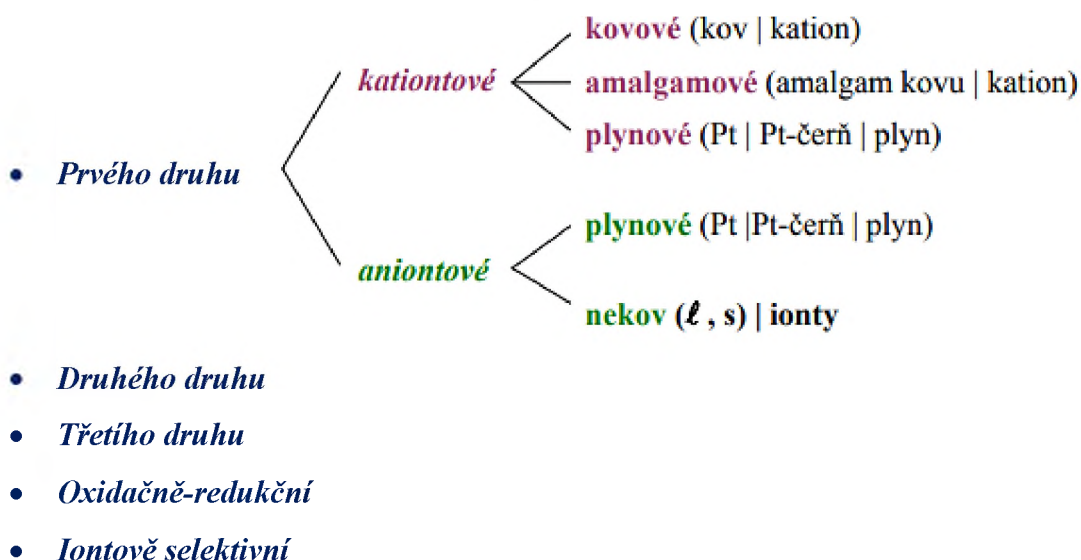
na hodnotu potenciálu Sternovy vrstvy a pak povolna k nule. Popis elektrické dvojvrstvy tímto modelem nejlépe odpovídá podmínkám za středních koncentracích elektrolytů.

#### 1.4. Elektrody využívané v potenciometrii

Taková elektroda je heterogenní elektrochemický systém, který se skládá z vodiče první třídy, který vede elektrický proud prostřednictvím volných elektronů. Druhá fáze je vodný roztok obsahující volné ionty představující tedy iontový vodič. Na rozhraní obou fází vzniká elektrochemická dvojvrstva s měřeným rozdílem Galvaniho potenciálů mezi potenciály uvnitř zmíněných fází.

Na reversibilní elektrodě probíhají výměnné reakce v obou směrech a s relativně vysokou rychlostí. Díky tomu se na elektrodě může ustanovit rovnováha během prakticky využitelného časového intervalu. Na ireversibilní elektrodě neprobíhají elektrodové reakce dostatečně rychle, takže se reverzibilního potenciálu nedaří dosáhnout. Toto rozhraní lze zjednodušeně označit jako elektrochemický kondenzátor, kde se na rozhraní fází nachází stejný náboj opačného znaménka.

Reversibilní elektrody lze rozdělit do následujících skupin:



Obrázek 3 – Schéma rozdělení elektrod do skupin [32]

##### 1.4.1 Elektrody prvního druhu

Nosným elektrodovým dějem je oxidačně-redukční reakce. Na mezifázi obou vodičů se ustanoví rovnováha, během které se z elektrody stříbrné a rtuťné kationty rozpouštějí do roztoku stejnou rychlostí jako se zpětně vylučují do kovových krystalků. Potenciálový rozdíl mezi kovem elektrody a elektrolytem je registrovaným rovnovážným napětím elektrody.



Potenciál elektrody  $E$  lze pro redox-elektrodotý děj typu (1) vyjádřit tak, jak ukazuje Nernst-Petersova rovnice (4):

$$E' = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad (4)$$

kde značí:

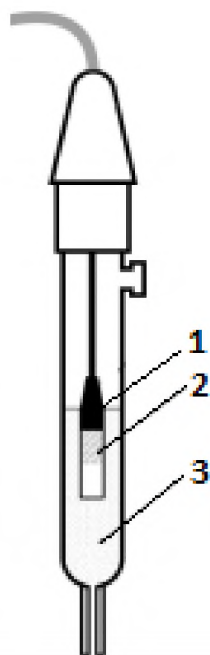
$E'$	<i>potenciál redox-reakce</i>
$E^0$	<i>standardní potenciál redox-reakce</i>
$R$	<i>univerzální plynová konstanta [8,314 J/mol.K]</i>
$T$	<i>absolutní/ termodynamická teplota [K]</i>
$n$	<i>počet vyměněných elektronů</i>
$F$	<i>Faradayova konstanta [98 485,3 C/mol]</i>
$a$	<i>aktivita oxidované nebo redukované formy.</i>

U zředěných roztoků aktivních látek (analytu) je možno do rovnice (4) dosazovat místo aktivit rozpuštěných iontů  $a_x$  jejich koncentrace  $c$ . Aktivity u čistých tuhých kovů jsou přitom definovány jako jednotkové.

#### 1.4.2 Elektrody druhého druhu

Elektrody druhého druhu se skládají ze tří fází. Kov je pokrytý vrstvou své málo rozpustné soli a je ponořen do roztoku s anionty této soli. V roztoku je rozpustná sůl se stejnými anionty. Rovnováha se pak ustanovuje mezi atomy kovu a anionty v roztoku, respektive mezi kovem a kationtem málo rozpustné soli a mezi aniontem v tuhé fázi málo rozpustné soli a aniontem v roztoku.

Tyto elektrody druhého druhu jsou referentní neboli srovnávací elektrody. Mezi nejvíce používané referentní elektrody patří stříbrná (argentschloridová), bromidostříbrná nebo jodidostříbrná, kalomelová (merkurochloridová) nebo merkurosulfátová elektroda.

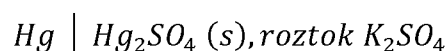


Obrázek 4 – Příklady referentních elektrod

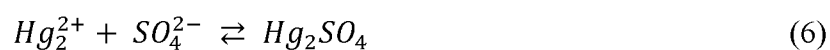
1 – Argentchloridová elektroda: 1 - Ag; 2 – AgCl; 3 - KCl

2 – Merkursulfátová elektroda: 1 – Hg; 2 – Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; 3 – K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

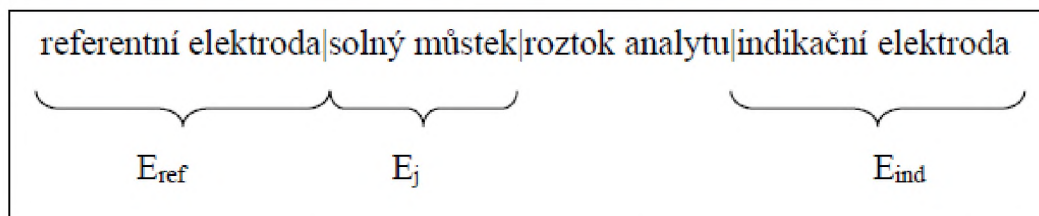
Pro měření této diplomové práce byla využita jako referentní elektroda merkurosulfátová s vnitřním roztokem K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (a s kapalinovým můstkem s KNO<sub>3</sub>). Merkursulfátová elektroda se využívá především v případě, že by chloridové ionty mohly z kalomelové elektrody difundovat do roztoku, což je nežádoucí a rušivé pro prováděná měření. Merkursulfátová elektroda je symbolizovaná zápisem:



Zahrnuje následující reakce v článku (5-6):



Schematicky lze tak uspořádání měrného článku (s kapalinovým potenciálem  $E_j$ ) zahrnujícího indikační a referentní elektrodu znázornit následujícím způsobem uvedeným na Obrázku 5.



Obrázek 5 – Charakteristický měrný článek pro potenciometrickou analýzu [34]

### 1.4.3 Iontově-selektivní elektrody

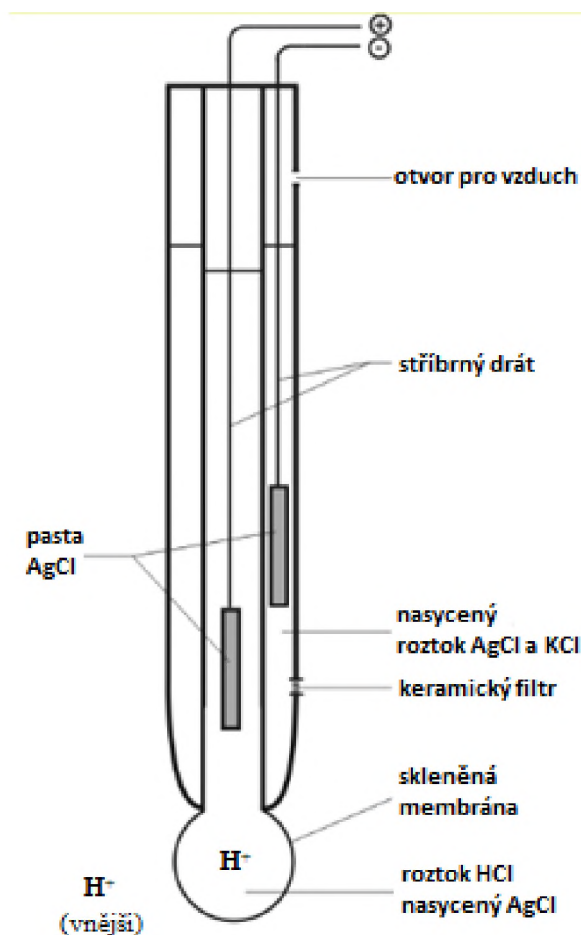
Iontově selektivní elektrody (ISE) [1-5] fungují na principu membránových procesů. Změna potenciálu elektrody je tedy vyvolána změnou membránového potenciálu na rozhraní membrána/roztok. Je například způsobená změnou koncentrace analytu uvnitř roztoku. Hodnota potenciálu se u ISE řídí Nicolsky - Eisenmanovou rovnicí (7):

$$E = E^0 + \frac{RT}{z_i F} \ln \left[ a_i + \sum_j \left( k_{ij} a_j^{\frac{z_i}{z_j}} \right) \right] \quad (7)$$

kde symboly  $a_i$ ,  $z_i$  značí aktivitu a náboj analytu v roztoku a obdobně symboly  $a_j$ ,  $z_j$  aktivitu a náboj přítomných rušivých iontů.  $K_{ij}$  značí konstantu selektivity ISE pro sledovaný analyt  $i$  vůči rušivé složce (iontu)  $j$ . U kvalitních ISE jsou hodnoty  $K_{ij}$  velmi nízké, např. na úrovni  $10^{-4}$  až  $10^{-5}$ .

#### 1.4.3.1 Skleněná elektroda

Příkladem široce využívané ISE je skleněná pH elektroda. Její schéma je zobrazeno na Obrázku 6. K rozpracování teorie funkce skleněné elektrody vedly studie Cremer (1906) a Haber a Klemensiewicz (1909), jejichž počátky sahají až do období před více než sto lety. V nich je popsána skleněná elektroda, jejíž membrána představuje první nález vykazující aktivitu a selektivitu pro některé ionty zejména vodíkový iont. Zajímavostí je, že tato první iontově-selektivní elektroda v principu nedoznala podstatných změn [1, 35-37].

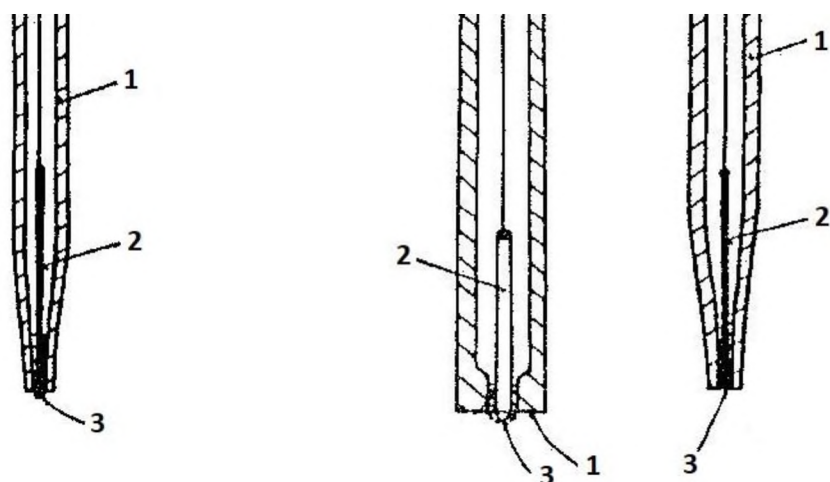


Obrázek 6 – Skleněná elektroda [1, 35]

O rozsahu využitelnosti skleněné pH elektrody svědčí fakt, že její modifikace jsou využívány nejen pro sledování jednotlivých iontů, ale jsou popsány i významné aplikace mimo tuto oblast. Jejich příkladem je skleněná elektroda pokrytá polopropustnou membránou a filmem elektrolytu tvoří základní čidlo pro řadu plynových elektrod, které se využívají pro analýzu vody i ovzduší (např. NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub>, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S atd.) [29].

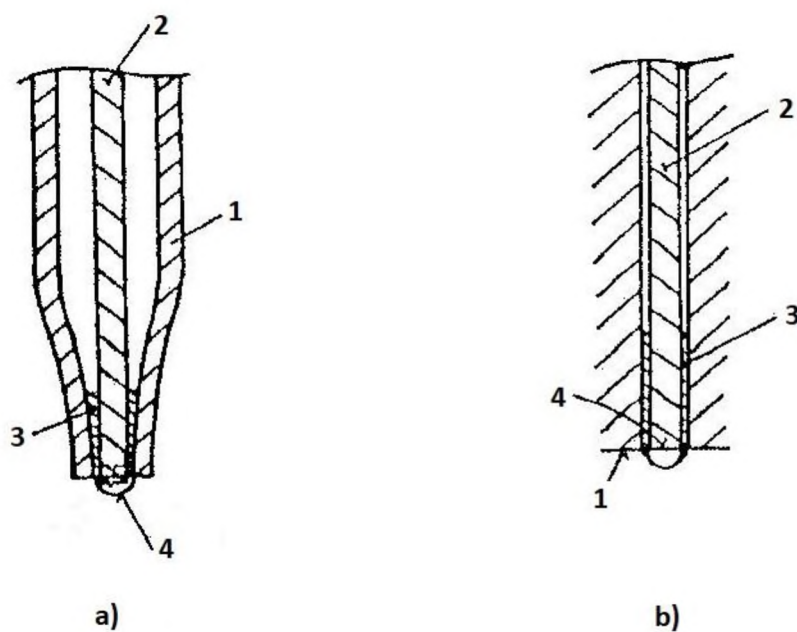
### 1.5. Amalgámové elektrody

Kvůli snaze omezit využívání čistých kapalných rtuťových elektrod vzrostl v posledních desetiletích minulého století zájem o jiné materiály, které by je mohly alespoň zčásti nahradit. V roce 1997 byly tak mimo jiné navrženy [7, 8] první typy pevných amalgámových elektrod (podle potřeby případně modifikovaných), následované dalšími obdobnými uspořádáními na bázi amalgámů a jejich využíváním. Nejčastěji šlo o stříbrné pevné („solid“) elektrody AgSAE. Na Obrázcích 7, 8, 9 a 10 jsou znázorněny části amalgámových elektrod, jejichž konstrukce jsou popsány v [7-12, 6].



Obrázek 7 – Část zobrazení konstrukcí AgSAE popsaných v [7, 9]

1 – tělo elektrody; 2 – přívod elektrického kontaktu; 3 – stříbrný amalgám (podle potřeby povrchově modifikovaný)

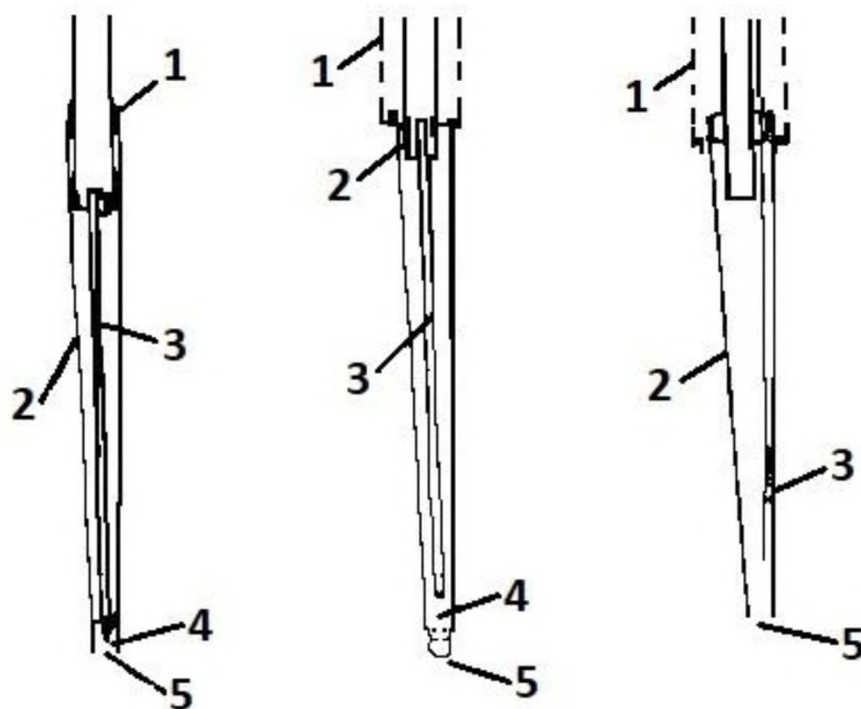


Obrázek 8 – Část zobrazení konstrukcí AgSAE popsaných v [7, 9]

1 – tělo elektrody; 2 – přívod elektrického kontaktu; 3 – stříbrný amalgám (podle potřeby povrchově modifikovaný); 4 – plošné ústí AgSAE

Dalším příkladem jsou kompozitní amalgámové elektrody, kde jsou v amalgámu obsaženy (zabudovány) další přísady nebo materiály [10, 6]. Jiné příklady variant amalgámových elektrod s využitím plastových („plastic tip“) nebo jiných nástavců (špiček) [9, 20-21] ilustruje Obrázek 9. Podle účelu měření bylo tak při voltametrických měřeních

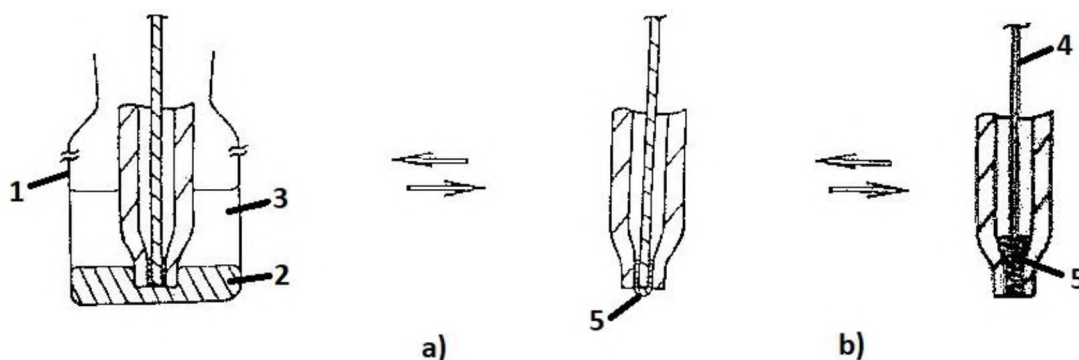
[9, 11-17] nutné volit vhodný typ použité AgSAE. Mezi jejich společné rysy však patřilo to, že vnitřní průměr ústí elektrod byl obvykle okolo 0,5 mm, popř. mezi 0,5 až 1 mm. Při voltametrických měřeních bývá totiž potřeba pracovat s malými průměry elektrod, aby byly zajištěny co nejlepší podmínky jejich polarizovatelnosti.



Obrázek 9 – Část zobrazení konstrukcí AgSAE s (plastovým) nástavcem s různými způsoby uspořádání dle [20, 21]

1 – tělo elektrody; 2 – (plastový) nástavec; 3 – elektrický kontakt; 4 – prostor s amalgámem; 5 – ústí elektrody

Příklad způsobu přípravy takových AgSAE [9] byl znázorněn schématem na Obrázku 10. Stříbro ve formě prášku nebo drátku je stlačeno v ústí elektrody nebo nástavce na ústí. Poté se na určenou dobu ponoří zmíněné ústí do kapané rtuti pod vodou. Po proběhlé amalgamací Ag se elektroda ze rtuti vyjme a její ústí se otře nebo přešetří.



Obrázek 10 – Schéma způsobu přípravy AgSAE [9]

1 – lahvička; 2 – kapalná rtuť; 3 – voda; 4 – elektrický kontakt; 5 – amalgám (podle potřeby modifikovaný)

### 1.5.1 Stříbrné amalgámové elektrody pro potenciometrii

Podobným způsobem byly pro tuto práci připraveny stříbrné elektrody AgSAE, zejména s tím rozdílem, že jejich vnitřní průměr ústí byl spíše větší než 1 mm a že se amalgamace Ag neprováděla v Hg pod vodou, ale suchou rtuť (popř. i použitou rtuť) v různých polohách ústí. S takovými elektrodami byla nedávno publikována i první potenciometrická měření.

### 1.5.2 Změny potenciálu AgSAE během čištění vod

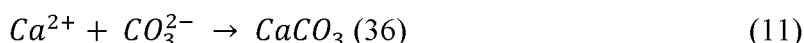
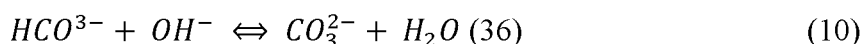
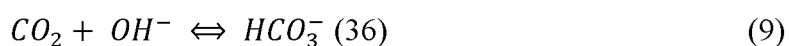
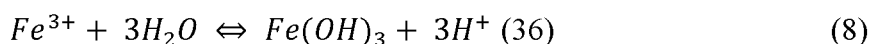
Použití AgSAE pro studovanou tematiku měření změn jejího potenciálu během čištění vod bylo nedávno popsáno například v [19, 24-27], kde bylo během prováděného základního studia zjištěno, že po přidavku určité koncentrace  $\text{AgNO}_3$  (např.  $10^{-2}$  nebo  $10^{-3}$  mol/l) do všech vzorků vod  $V_i$  odebraných postupně z jednotlivých kroků čistícího procesu a po vynesení změřených potenciálů  $E_i$  proti  $V_i$  je možno získat poměrně charakteristický diagram  $E_i$  vs.  $V_i$ . Pomocí tohoto diagramu lze tedy postup čištění i sledovat nebo kontrolovat. Lepší výsledky byly při tom získány v případě kvaziustálených hodnot  $E_i$ , ke kterým dospěly závislosti potenciál–čas ( $E-t$ ) vždy po ponoření AgSAE. Měření byla prováděna např. ve vzorcích vod z JE Dukovany. Výsledky měření byly však poněkud závislé na velikosti AgSAE, režimu a podmínkách přípravy elektrod a prováděných měření, obnovování povrchů, jejich stárnutí a na řadě dalších faktorů, které bude ještě i v budoucnu nutno zkoumat. Téma této práce má za cíl rozšířit poznání v některém z těchto směrů, s využitím obdobných tzv. teplárenských vod.

## 1.6. Úprava vody pro průmyslové účely

Voda je jednou ze základních surovin např. pro teplárenskou energetiku. Tato diplomová práce je vytvořena v rámci spolupráce Ústavu environmentálního a chemického inženýrství FCHT s Teplárnou Náchod – innogy Energo, s.r.o., která mimo jiné upravuje povrchové vody pro teplárenské účely. Pro Teplárnu Náchod je výchozím zdrojem vody povrchová voda z řeky Metuje. Průběžná kontrola kvality vody je prováděna s využitím konduktometrických měření [38].

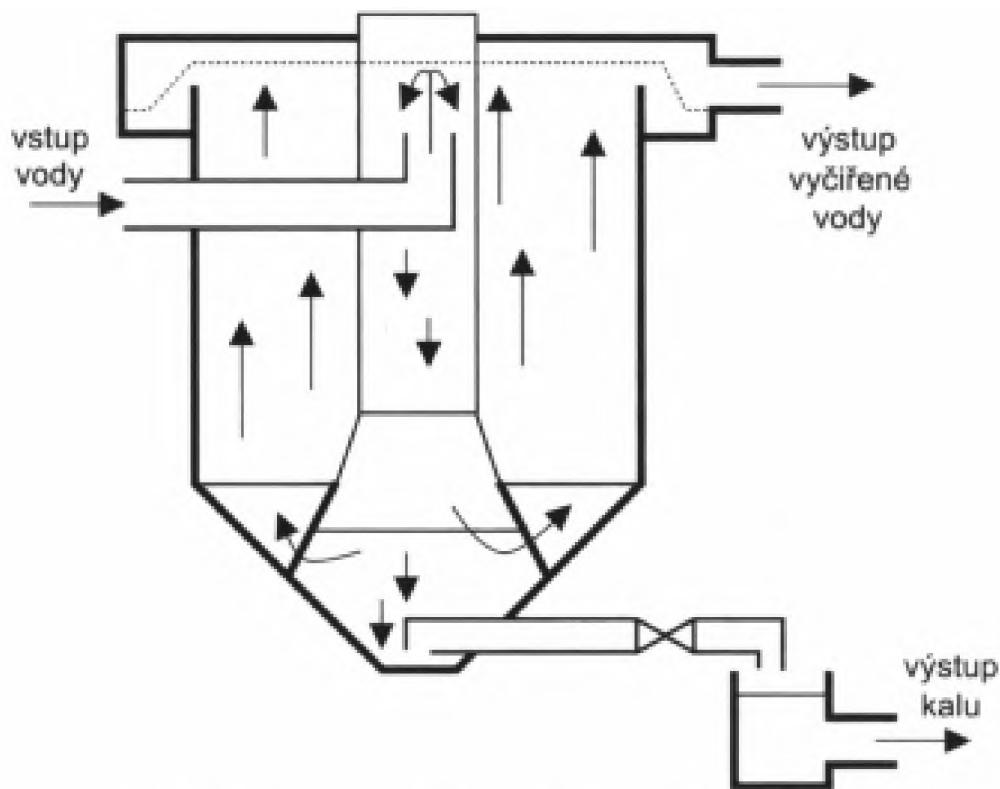
Přímé využití vody v teplárenství však vyžaduje technologickou úpravu. Ta se dělí jednak na předúpravu vody, následovanou demineralizací, skladováním a řízeným dávkováním chemikálií, tepelnou úpravu vody, systémy náhradního zdroje surové vody a chladicí vody pro další výrobní soubory. V oblasti teplárenství je pak využívána jako médium pro transfer tepla. Pro zmíněné účely je obecně požadována velmi čistá voda. Kromě toho se rovněž v této oblasti využívá voda jako chladicí médium s případnými nižšími nároky na svou kvalitu [39, 40].

Mezi stupně, které zahrnují předúpravy vody, patří čiření pro odstraňování suspendovaných látek následované filtrací. V rámci čiření se rovněž využívají procesy jako jsou koagulace a flokulace. K těmto procesům se využívá přídavku solí železitých a hlinitých za podmínek, kdy se tvoří sraženiny oxidů a hydroxidů Fe nebo Al. V případě nedostatečné alkality je dávkováno alkalizační činidlo např. vápno nebo NaOH. Proces čiření může být aplikován za výchozího kyselého stavu, kdy postupný přídavek flokulačního činidla roztok alkalizuje. Nebo se využívá tzv. alkalického čiření. Během něho probíhají níže uvedené reakce (8, 9, 10, 11). Mezi mírnější alkalizační činidla, která jsou v teplárně využívána, patří 2% roztok čpavku, jehož přídavek zvětšuje pufrační kapacitu pufru [29].



Na Obrázku 11 je znázorněno schéma uspořádání čiřicího systému odstraňujícího jemné heterogenní částice po flokulaci a sedimentaci. Tento systém produkuje vyčiřenou vodu vedenou přes filtry na iontové kolony [39].





Obrázek 11 – Princip čističe s kalovým mrakem [29]

Vyčiřená voda je přiváděna na vstup katexového filtru s náplní silně kyselého katexu (typ DOWEX UPCORE MONO C-600) v  $H^+$  formě. Všechny kationty se nahradí kationtem vodíku  $H^+$ . V následujícím anexovém filtru je vrstvené lože. V horní vrstvě je slabě bazický anex (typ DOWEX UPCORE MONO WB-500) ve formě volné báze a zachytávají se zde anionty silných kyselin. Ve spodní vrstvě je silně bazický anex (typ DOWEX UPCORE MONO A-625) v  $OH^-$  formě a zde jsou sorbovány především  $CO_2$  a  $SiO_2$ . Anionty jsou nahrazeny aniontem  $OH^-$ , který s kationtem  $H^+$  tvoří vodu  $H_2O$ . Vzniklá demineralizovaná voda může obsahovat jen vzdušný kyslík [41, 42].

Popsané úpravy jsou následovány přidávkem určitých chemikálií. Tím se zajišťuje ochrana konstrukčních materiálů kotlů, parních zařízení, čerpadel a potrubních rozvodů. Do procesu úpravy vody se dává například fosfát, čpavková voda nebo hydrazin. V námi sledovaném případě šlo o přídávky  $NH_3$  [39].

Konečnými výstupy z úpravy povrchové vody je napájecí voda, kotelní voda, pára a kondenzát. Na každý z těchto výstupů jsou kladeny požadavky na vysokou kvalitu podle ČSN 07 7401. Voda s přídávkou  $NH_3$  se dále využívá na výrobu páry a kondenzátu [39].

## 2. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

### 2.1. Použité elektrody

Pro měření této diplomové práce byly využity jako pracovní stříbrné „pevné“ amalgámové elektrody AgSAE. Jednalo se jednak o tři elektrody původně připravené v období října roku 2018 v souvislosti s publikací [27] (elektrody dále označované čísly 1, 2, 3) a jednak o tři elektrody nově připravené v rámci této práce v období ledna roku 2020 (označeny číslem 4, 5 a 6). Přesněji řečeno, nově připravených elektrod bylo celkem pět, avšak pro měření z nich byly vybrány tři o různých průměrech. Jako referentní sloužila k měření merkurosulfátová elektroda.

#### 2.1.1 Amalgámové stříbrné elektrody

Nové amalgámové elektrody AgSAE byly připraveny podobným postupem jako bylo popsáno v Kapitole 1.5. Podobně jako např. v publikacích [19, 23-27] byla pro amalgamací použita suchá rtuť, nikoliv rtuť umístěná pod vodou. Následující Tabulky 1 a 2 přehledně zobrazují zejména informace o průměrech ústí AgSAE a o složení amalgámu, pokud jde o obsah Ag a Hg.

##### 2.1.1.1 Elektrody uzralé

*Tabulka 1 – Informace o uzralých elektrodách vyrobených v říjnu roku 2018*

Označení	průměr [mm]	špička po seříznutí [g]	špička, Ag prach [g]	Ag [g]	špička, Ag + Hg [g]	Hg [g]	hm% Ag
1	2	0,6432	0,7360	0,0928	0,9046	0,1686	35,5%
2	3	0,6258	0,7187	0,0929	0,9137	0,1950	32,3%
3	2,7	0,6059	0,7246	0,1187	0,9192	0,1946	37,9%

##### 2.1.1.2 Elektrody nové

*Tabulka 2 – Informace o nových elektrodách vyrobených v lednu roku 2020*

Označení	průměr [mm]	špička po seříznutí [g]	špička, Ag prach [g]	Ag [g]	špička, Ag + Hg [g]	Hg [g]	hm% Ag
4	1,5	0,8194	0,8476	0,0282	0,8893	0,0417	40,3%
5	2	1,0205	1,0557	0,0352	1,0991	0,0434	44,8%
6	3	0,3925	0,4786	0,0861	0,6045	0,1259	40,6%

Vždy před zahájením experimentálního dne bylo u každé AgSAE její čelo ořeno např. o plastovou podložku a následně důkladně opláchnuto čistou vodou. V případě potřeby byla tato operace opakována i během dne. K tomu však docházelo jen ojediněle.



*Obrázek 12 – Nově připravené ústí elektrod*

### **2.1.2 Merkurosulfátová elektroda**

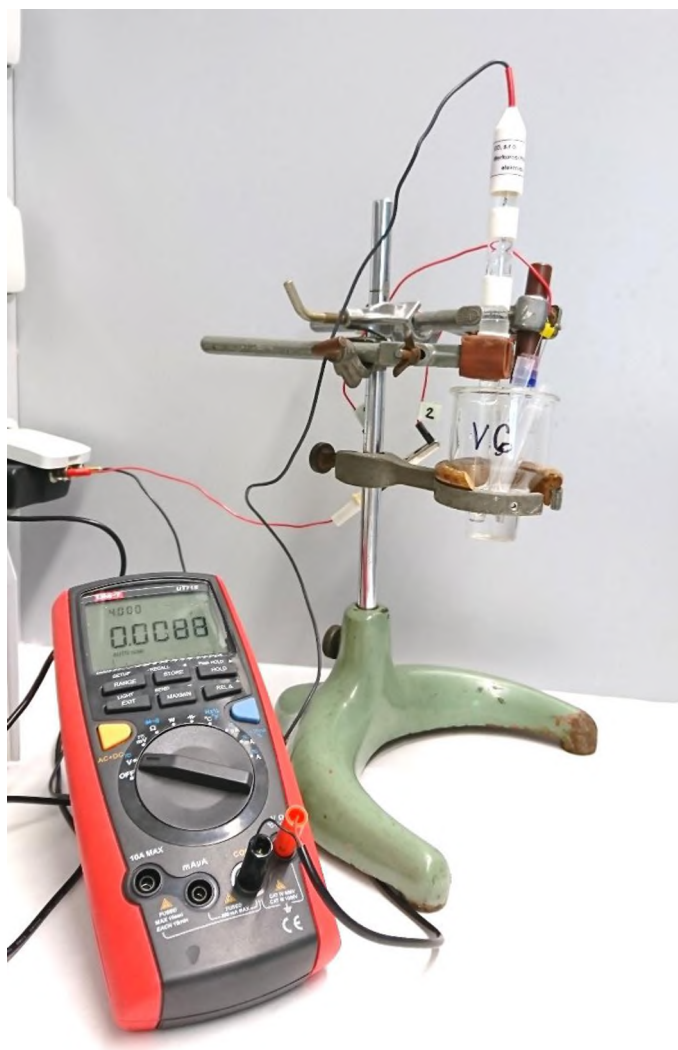
Merkurosulfátová elektroda byla použita jakožto referenční elektroda. Jednalo se o elektrodu merkurosulfátovou  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4(\text{K}_2\text{SO}_4)$  s kapalinovým můstkem, výrobní označení SESV 26 (Elektrochemické detektory, s.r.o., Turnov). Kapalinový můstek byl naplněn roztokem 0,1M  $\text{KNO}_3$ .

## **2.2. Experimentální podmínky**

### **2.2.1 Použité přístroje a pomůcky**

Experimentální uspořádání zahrnovalo popsané elektrody, stojan s úchyty pro měrnou nádobku a držáky s indikační AgSAE a referenční elektrodou. Obě zmíněné elektrody byly připojeny k interface-rozhraní, na které navazoval digitální multimetr UNI-T UT71E (UNI - TREND, Čína). Tento multimetr umožňoval snímání digitálního signálu do PC pomocí programu, který byl součástí balení od výrobce. Ke snímání a zpracování dat sloužil notebook značky Toshiba.

Dále bylo využíváno laboratorní vybavení zejména analytické váhy (Mettler-Toledo), automatické mechanické pipety Sartorius, porcelánové lodičky (váženky), lžička, vhodně tvarované skleněné nádobky, skleněné a plastové kádinky, odměrné baňky, plastové láhve, nálevka, teploměr, alobal a potravinářská folie.



Obrázek 13 – Měřící potenciometrická aparatura s připojením k multimetru

### 2.2.2 Použité roztoky

Roztoky byly připraveny z pevného dusičnanu stříbrného čistoty p.a. (Merck, SRN) a z deionizované vody. Deionizovaná voda (Millipore Milli-Q Plus, Bedford, USA) měla vodivost lepší než  $0,1 \mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$ . Zásobní roztok  $1\text{M AgNO}_3$  byl uchováván v baňce obalené v alobalu, aby nedocházelo k jeho stárnutí. Dále byl využíván roztok dusičnanu draselného (Merck, SRN) pro doplnění a výměnu roztoku v referentní elektrodě.

Vzorky vod poskytla pro tuto práci Teplárna Náchod – innogy Energo, s.r.o. Jednalo se o šest vzorků odebraných z různých kroků čištění vody v textu označovaných jako vzorky  $V_i$  ( $i=1-6$ ): surová voda ( $V_1$ ), voda po pískové filtraci ( $V_2$ ), čiřená voda ( $V_3$ ), voda po katexovém čištění ( $V_4$ ), voda po anexovém čištění ( $V_5$ ), voda s přísadkou  $\text{NH}_3$  ( $V_6$ ) – podobně jako v [19, 24-27].

Pro kalibrační měření sloužily roztoky  $\text{AgNO}_3$  (o různých koncentracích) v deionizované vodě za použití zásobního roztoku 1M  $\text{AgNO}_3$ . Měření potenciálu AgSAE ve zmíněných vzorcích  $V_i$  byla prováděna vždy po přidavku 1M  $\text{AgNO}_3$  tak, aby jeho výsledná koncentrace činila vždy  $c = 1 \cdot 10^{-3}$  mol/l.

### **2.2.3 Podmínky měření**

Měření potenciálů byla prováděna v rámci přesnosti lepší než  $\pm 1$  až 2 mV, při laboratorní teplotě  $297 \pm 1$  K.

### **2.2.4 Vyhodnocení**

Výsledky měření byly zpracovávány v programu Excel a programu Origin.

### **2.2.5 Konkrétní cíle měření**

Cílem měření bylo získat následující závislosti a informace: kalibrační závislosti potenciálu  $E$  na koncentraci  $\text{AgNO}_3$ , závislosti potenciálu  $E$  na čase  $t$  počínaje zasunutím elektrody do roztoku a diagramy závislostí potenciálů  $E$  na pořadovém čísle vzorků odebraných během technologie čištění vod.

### 3. VÝSLEDKY A DISKUZE

Použitý postup měření byl analogický k nedávno publikovaným postupům [19, 24-27], zároveň byl však rozšířen o počet a rozsah měření odpovídající využití elektrod o různém „stáří“. Nejprve byly získány základní informace o chování elektrod v čistých vodných roztocích  $\text{AgNO}_3$ , které ověřily funkčnost použitých elektrod ve vztahu k očekávaným výsledkům. Po ověření této funkčnosti bylo v souladu s cíli práce přikročeno ke studiu časových závislostí potenciálu po jejich ponoření do roztoku a dále ke zjištění opakovatelnosti jejich použití pro výše popsané aplikační účely.

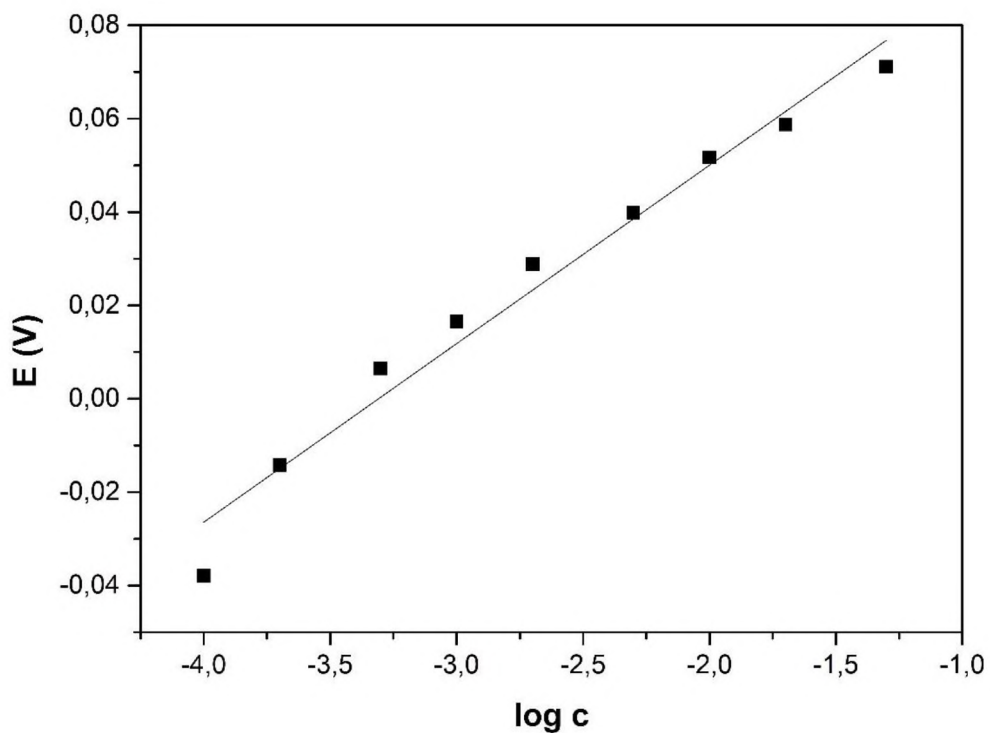
#### 3.1. Koncentrační závislosti

Popsané studium bylo zahájeno zjištěním závislostí potenciálů  $E$  jednotlivých elektrod na koncentraci  $\text{AgNO}_3$  v čisté (deionizované) vodě. Vynášeny přitom byly hodnoty kvaziustálených potenciálů  $E$  vždy po ustálení (průměrný čas ustálení 5 minut) po ponoření pracovní elektrody do roztoku o dané koncentraci  $\text{AgNO}_3$ . Postupně tak byly proměřeny tyto kalibrační křivky, jak pro skupinu uzrálých elektrod (1, 2, 3), tak pro skupinu nově připravených elektrod (4, 5, 6). Použitou koncentrační řadu  $\text{AgNO}_3$  uvádí Tabulka 3.

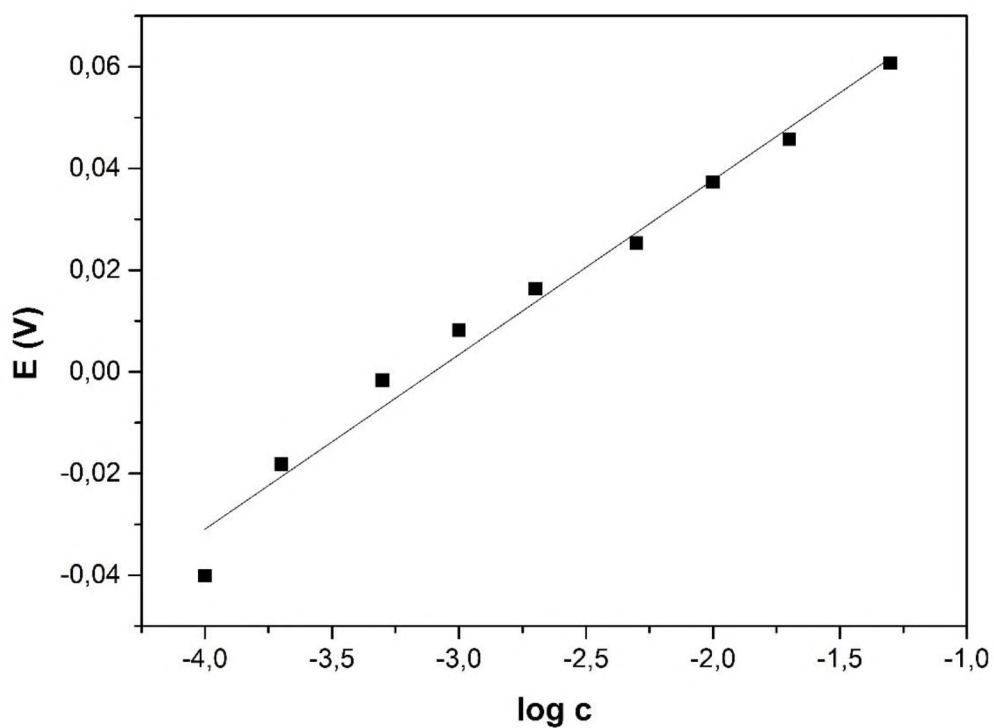
*Tabulka 3 – Koncentrační řada roztoků  $\text{AgNO}_3$*

	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$c$ [mol/l]	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$

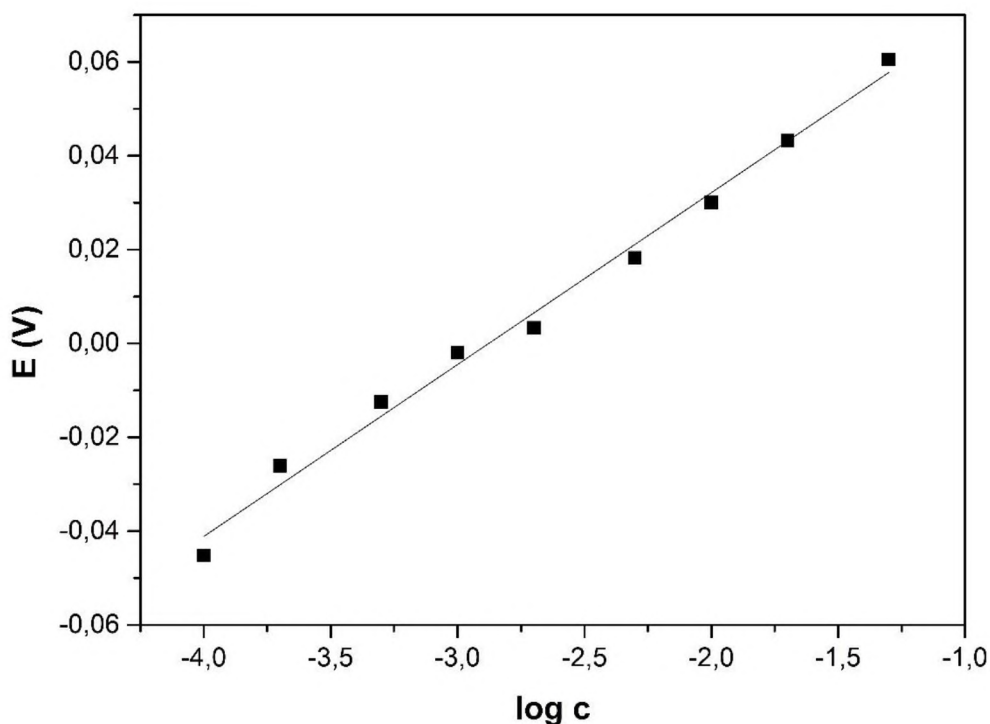
Získané závislosti ilustrují pro jednotlivé elektrody následující Obrázky 14-16 pro uzralé elektrody a Obrázky 17 – 19 pro nově připravené elektrody.



Obrázek 14 – Závislost kvaziustáleného potenciálu  $E$  na  $\log c$   $\text{AgNO}_3$  při použití uzrálé elektrody číslo 1



Obrázek 15 – Závislost kvaziustáleného potenciálu  $E$  na  $\log c$   $\text{AgNO}_3$  při použití uzrálé elektrody číslo 2



Obrázek 16 – Závislost kvaziustálého potenciálu  $E$  na  $\log c$   $\text{AgNO}_3$  při použití uzrálé elektrody číslo 3

Z obrázků číslo 14, 15, 16 je zřejmé, že zrání elektrod vedlo k přibližně lineárním závislostem o stejné strmosti u elektrod s různými průměry ústí. Chování těchto elektrod pro popisované účely dává předpoklad vzájemné analogie. Parametry lineárních závislostí  $E$  vs.  $\log c$  zobrazených na obrázcích 14 až 16 jsou zahrnuty v rovnici 12 a shrnuty v následující Tabulce 4.

$$E = k \cdot \log c + q \quad (12)$$

Tabulka 4 – Parametry lineárních závislostí  $E$  na  $\log c$  pro uzrálé elektrody 1-3

	$q$ [V]	$k$ [V/log c]	$R^2$
<b>Elektroda 1</b>	0,1265	0,0382	0,9736
<b>Elektroda 2</b>	0,1064	0,0343	0,9805
<b>Elektroda 3</b>	0,1054	0,0366	0,9913

Jak je uvedeno v literatuře, zmíněný kvaziustálý potenciál  $E$  představuje směsný potenciál odpovídající současnému uplatnění několika procesů, například jak je uvedeno v literatuře [27]. Pro závislost na  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Hg}_2^{2+}$  a na přítomných interagujících aniontech (případně interagujících molekulách)  $Y^-$  lze uvést následující ilustrační rovnice a schémata odpovídající informacím v [19, 24-27]:

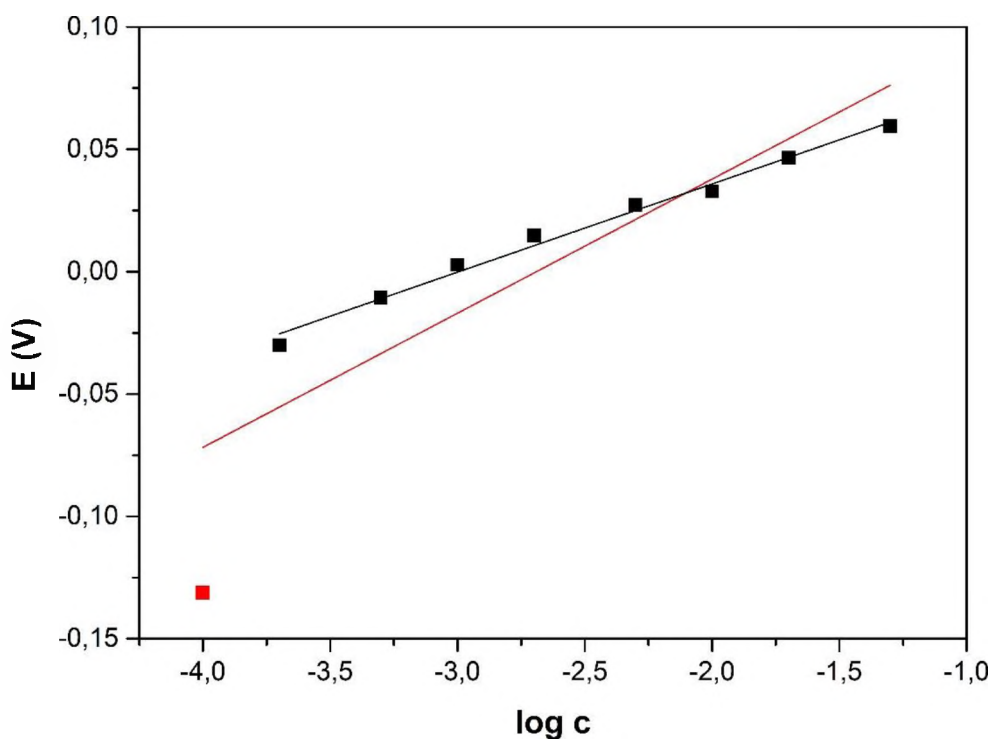
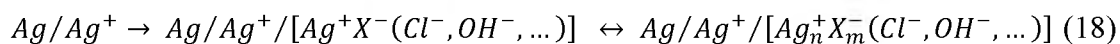
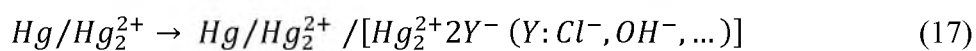


$$E = E^0 + (RT/F)\ln(a_{Ag^+}/a_{Ag(Hg)}) \quad (13)$$

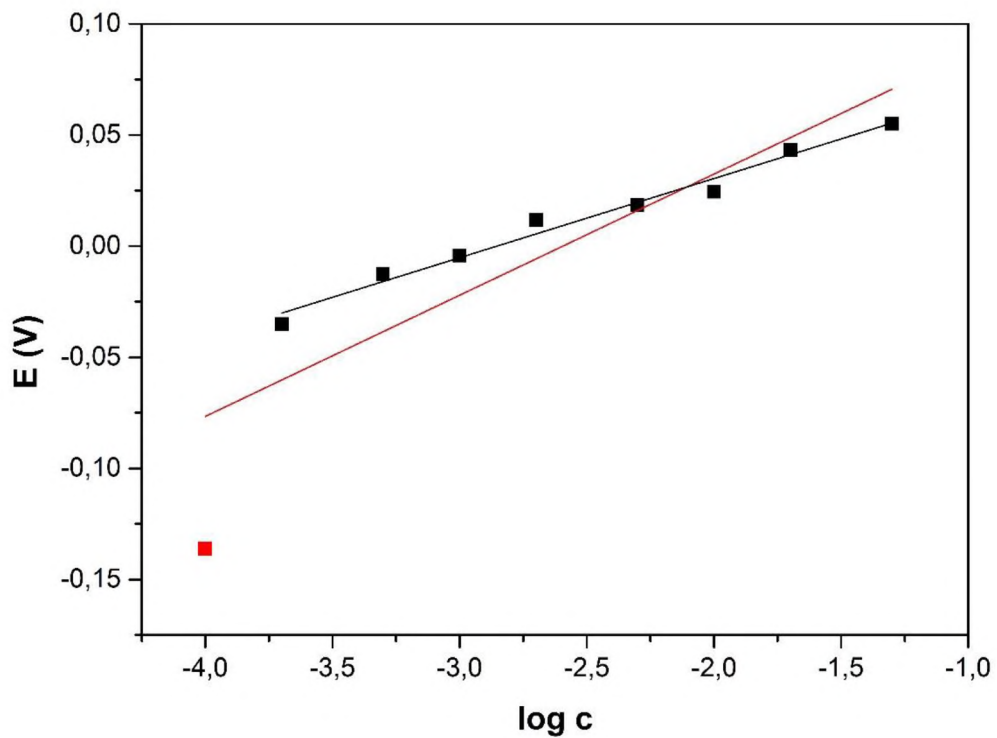
$$\Delta E_{Ag(Hg)} = (RT/F)\ln(a_{Ag^+}/a_{Ag(Hg)}) \quad (14)$$

$$E = E_1^0 + (RT/F)\ln(a_{Hg_2^{2+}}/a_{Hg/Ag}) \quad (15)$$

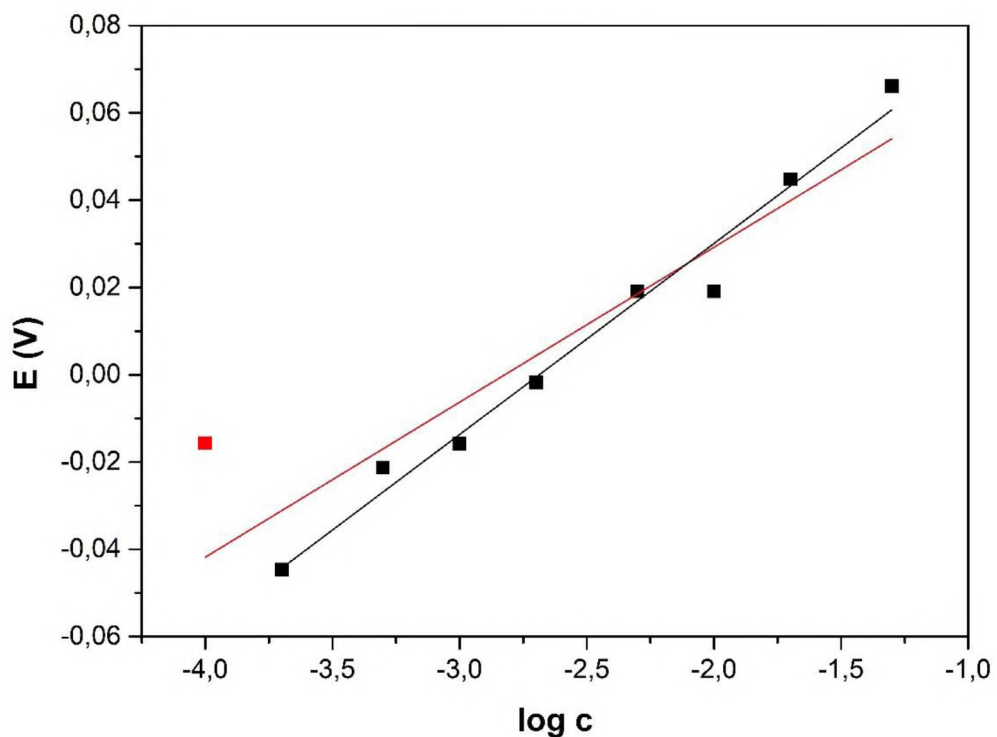
$$E = E_2^0 + (RT/F)[\ln S_{AgY} - \ln a_{Y^-}] + (RT/F)[\ln S_{Hg_2Y_2} - \ln a_{Y^-}] \quad (16)$$



Obrázek 17 – Závislost kvaziustálenného potenciálu  $E$  na  $\log c$   $AgNO_3$  při použití nové elektrody číslo 4



Obrázek 18 – Závislost kvaziustálenného potenciálu  $E$  na  $\log c$   $\text{AgNO}_3$  při použití nové elektrody číslo 5



Obrázek 19 – Závislost kvaziustálenného potenciálu  $E$  na  $\log c$   $\text{AgNO}_3$  při použití nové elektrody číslo 6

V případě novějších elektrod (Obrázky 17, 18 a 19) byly registrovány obdobné závislosti  $E - \log c$  jako tomu bylo u uzrálých elektrod (Obrázky 14, 15 a 16). Jak vyplývá z jednotlivých průběhů  $E - \log c$  na Obrázku 17, 18, 19 ve všech případech elektrod 4, 5, 6 poskytl změřený potenciál  $E$  při  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $\text{AgNO}_3$  odlehlý bod vůči využitelnému přibližně lineárnímu rozsahu sledovaných závislostí mezi  $2 \cdot 10^{-4}$  a  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/l  $\text{AgNO}_3$ . Využitelnost novějších elektrod (4, 5, 6) byla tedy v porovnání s uzrálými elektrodami (1, 2, 3) pokud šlo o koncentrační rozsah  $\text{AgNO}_3$  poněkud omezenější. Podobně jako u Obrázku 14, 15, 16 vyhodnocené strmosti lineárních průběhů  $E - \log c$  v uvedeném koncentračním rozsahu bez zmíněných (barevně odlišených) odlehlých bodů vykazovaly hodnoty blízké těm, které byly získány s využitím uzrálých elektrod.

Parametry rovnice 12 odpovídající Obrázkům 17 až 19 jsou shrnuty v Tabulce 5. Zmíněná tabulka zahrnuje údaje, jak pro případy vyloučení výše uvedených odlehlých bodů, tak informativně též v případě zahrnutí odlehlých bodů. Posledně uvedený případ zahrnutí u vyloučených bodů není sice v praxi přímo využitelný, ale ukazuje na to, že při koncentraci  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l  $\text{AgNO}_3$  došlo u popisovaných AgSAE k systematické odchylce hodnot  $E$ , která byla zjevně – i když v podstatě menší míře – „v rámci akceptovatelné experimentální chyby“ přítomna už i u uzrálých elektrod (Obrázky 14-16).

*Tabulka 5 – Parametry lineárních závislostí  $E$  na  $\log c$  pro nově připravené elektrody 4-6*

	<b>q [V]</b>	<b>k [V/log c]</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>„bez odlehlého bodu“</b>			
<b>Elektroda 4</b>	0,1475	0,0548	0,7806
<b>Elektroda 5</b>	0,1414	0,0545	0,7751
<b>Elektroda 6</b>	0,1002	0,0355	0,8685
<b>„s odlehlým bodem“</b>			
<b>Elektroda 4</b>	0,1079	0,0360	0,9897
<b>Elektroda 5</b>	0,1017	0,0356	0,9811
<b>Elektroda 6</b>	0,1176	0,0438	0,9790

I v případě měření, která poskytla závislosti (Obrázky 17-19), se uplatnily na povrchu elektrod směšné procesy naznačené výše uvedenými rovnicemi a schémata (13-18). Podobně tomu bylo i při všech dalších měřeních popisovaných v této práci.

### 3.2. Časové změny potenciálu AgSAE

Součástí cílů práce bylo určení časových změn potenciálu  $E$  výše uvedených uzrálých a nových elektrod. Z nedávno publikovaných výsledků vyplývá, že bezprostředně po ponoření AgSAE do roztoku obsahujícího určitou konstantní koncentraci  $\text{AgNO}_3$  dochází k ustalování potenciálu AgSAE. Průběh této závislosti  $E$  na čase  $t$  závisí přitom zejména na použité koncentraci  $c$   $\text{AgNO}_3$  a na složení, historii a způsobu přípravy použité AgSAE.

V našem případě byly postupně zvoleny koncentrace  $\text{AgNO}_3$  v rozsahu od  $1 \cdot 10^{-4}$  mol/l po  $5 \cdot 10^{-2}$  mol/l tak, jak je uvedeno v Tabulce 3. Pro každou z použitých elektrod AgSAE a jednotlivé zmíněné koncentrace byla tedy získána vždy sada devíti závislostí  $E - t$ . V následujících Tabulkách 6-11 a na Obrázcích 20-25 jsou shrnuty výsledky pro zmíněné elektrody (označené 1 - 6).

### 3.2.1 Časové změny AgSAE s použitím elektrody 1

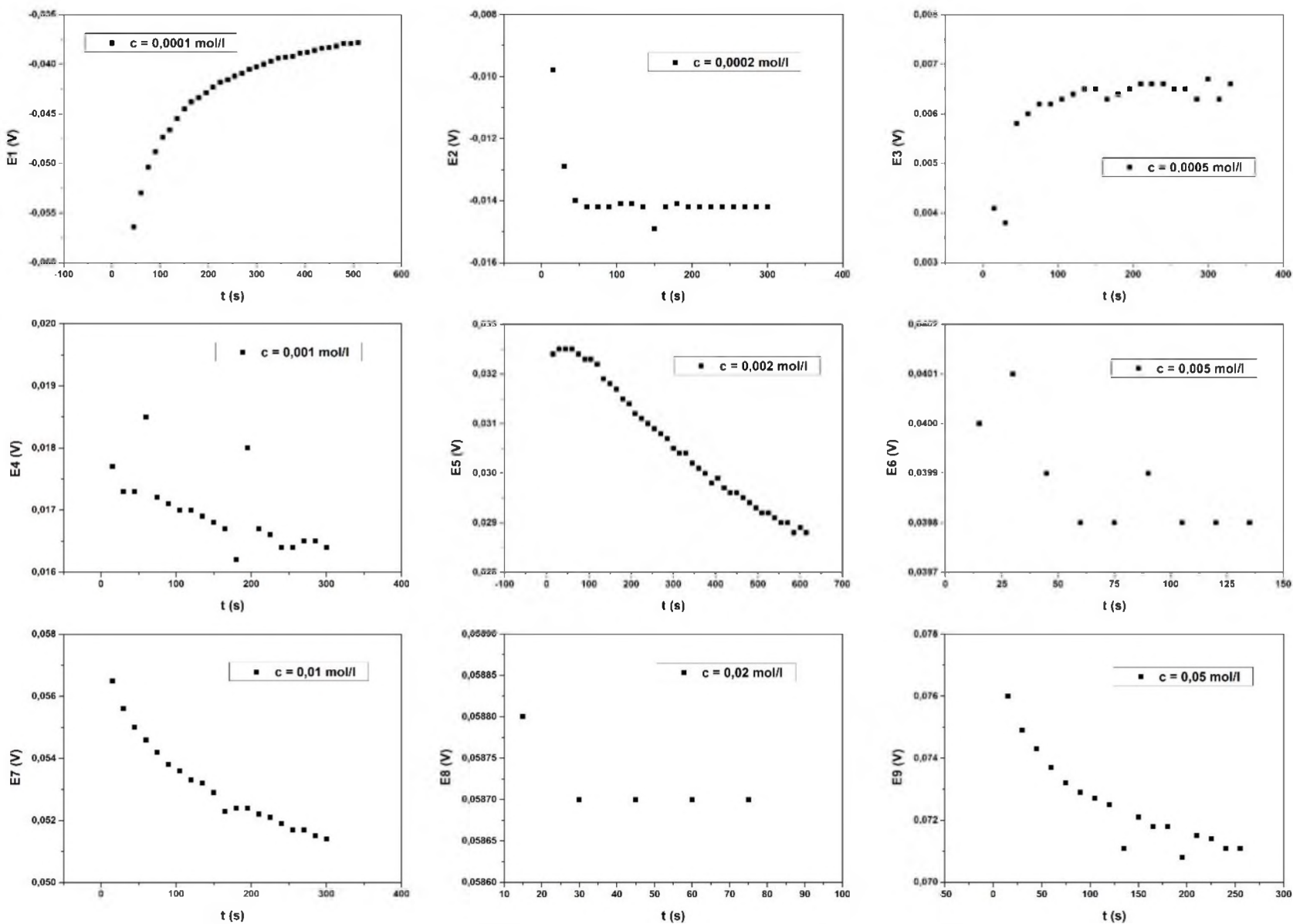
Tabulka 6 – Změřené potenciály  $E$  za čas  $t$  při daných koncentracích  $c$  pro novou elektrodu 1

$c$ [mol/l]	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$t$ [min]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]
0	-0,0829	-0,0182	0,0023	0,0179	0,0313	0,0401	0,0574	0,0589	0,0770
0,25	-0,0694	-0,0098	0,0041	0,0177	0,0324	0,0400	0,0565	0,0588	0,0760
0,5	-0,0617	-0,0129	0,0038	0,0173	0,0325	0,0401	0,0556	0,0587	0,0749
0,75	-0,0564	-0,0140	0,0058	0,0173	0,0325	0,0399	0,0550	0,0587	0,0743
1	-0,0530	-0,0142	0,0060	0,0185	0,0325	0,0398	0,0546	0,0587	0,0737
1,25	-0,0504	-0,0142	0,0062	0,0172	0,0324	0,0398	0,0542	0,0587	0,0732
1,5	-0,0488	-0,0142	0,0062	0,0171	0,0323	0,0399	0,0538		0,0729
1,75	-0,0474	-0,0141	0,0063	0,0170	0,0323	0,0398	0,0536		0,0727
2	-0,0466	-0,0141	0,0064	0,0170	0,0322	0,0398	0,0533		0,0725
2,25	-0,0455	-0,0142	0,0065	0,0169	0,0319	0,0398	0,0532		0,0711
2,5	-0,0445	-0,0149	0,0065	0,0168	0,0318		0,0529		0,0721
2,75	-0,0438	-0,0142	0,0063	0,0167	0,0317		0,0523		0,0718
3	-0,0434	-0,0141	0,0064	0,0162	0,0315		0,0524		0,0718
3,25	-0,0429	-0,0142	0,0065	0,0180	0,0314		0,0524		0,0708
3,5	-0,0423	-0,0142	0,0066	0,0167	0,0312		0,0522		0,0715
3,75	-0,0418	-0,0142	0,0066	0,0166	0,0311		0,0521		0,0714
4	-0,0416	-0,0142	0,0066	0,0164	0,0310		0,0519		0,0711
4,25	-0,0412	-0,0142	0,0065	0,0164	0,0309		0,0517		0,0711
4,5	-0,0409	-0,0142	0,0065	0,0165	0,0308		0,0517		0,0710
4,75	-0,0405	-0,0142	0,0063	0,0165	0,0307		0,0515		0,0709
5	-0,0403	-0,0142	0,0067	0,0164	0,0305		0,0514		
5,25	-0,0400		0,0063		0,0304				
5,5	-0,0397		0,0066		0,0304				
5,75	-0,0394				0,0302				
6	-0,0393				0,0301				
6,25	-0,0392				0,0300				
6,5	-0,0389				0,0298				
6,75	-0,0388				0,0299				
7	-0,0386				0,0297				
7,25	-0,0384				0,0296				
7,5	-0,0383				0,0296				
7,75	-0,0382				0,0295				
8	-0,0379				0,0294				
8,25	-0,0379				0,0293				
8,5	-0,0378				0,0292				
8,75					0,0292				
9					0,0291				
9,25					0,0290				
9,5					0,0290				
9,75					0,0288				

<b>c</b>	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
<b>[mol/l]</b>									
<b>t [min]</b>	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]
<b>10</b>					0,0289				
<b>10,25</b>					0,0288				

Naměřená data potenciálů  $E$  v čase  $t$  od okamžiku ponoření elektrody číslo 1 do roztoku o různé koncentraci  $\text{AgNO}_3$  v čisté vodě jsou shrnuta v Tabulce 6 a jsou zobrazena na Obrázku 20. Ačkoliv činila deklarovaná experimentální chyba měření (viz. kapitola 2.2.3)  $\pm 1$  až  $2$  mV, ukázaly výsledky na Obrázku 20 kvaziustálé časové trendy z daleko větší přesností, než zmíněná chyba. Umožnily tak sledovat alespoň rámcově změny potenciálů v závislosti na koncentraci  $\text{AgNO}_3$ . Uvedené jednotlivé průběhy lze rozdělit do tří kategorií. Do první z nich patří výrazné rostoucí závislosti poklesu potenciálu s časem. Tento charakter  $E$  vs.  $t$  bylo možno zčásti nebo zcela pozorovat i u dalších ostatních použitých elektrod. Do druhé kategorie patří výrazně klesající závislosti  $E - t$  a v třetí se nacházejí případy, kdy nelze jednoznačně určit v rámci experimentálních chyb, zda docházelo k růstu či k poklesu potenciálu s časem.

Obrázek 20 – Grafické znázornění závislosti změněného potenciálu elektrody 1 na čase při různých koncentracích  $c$   $\text{AgNO}_3$



### 3.2.2 Časové změny AgSAE s použitím elektrody 2

Tabulka 7 shrnuje data potenciálů  $E$  v čase  $t$  od okamžiku ponoření elektrody číslo 2 do roztoků o různé koncentraci  $\text{AgNO}_3$  v čisté vodě.

*Tabulka 7 – Změřené potenciály  $E$  za čas  $t$  při daných koncentracích  $c$  pro novou elektrodu 2*

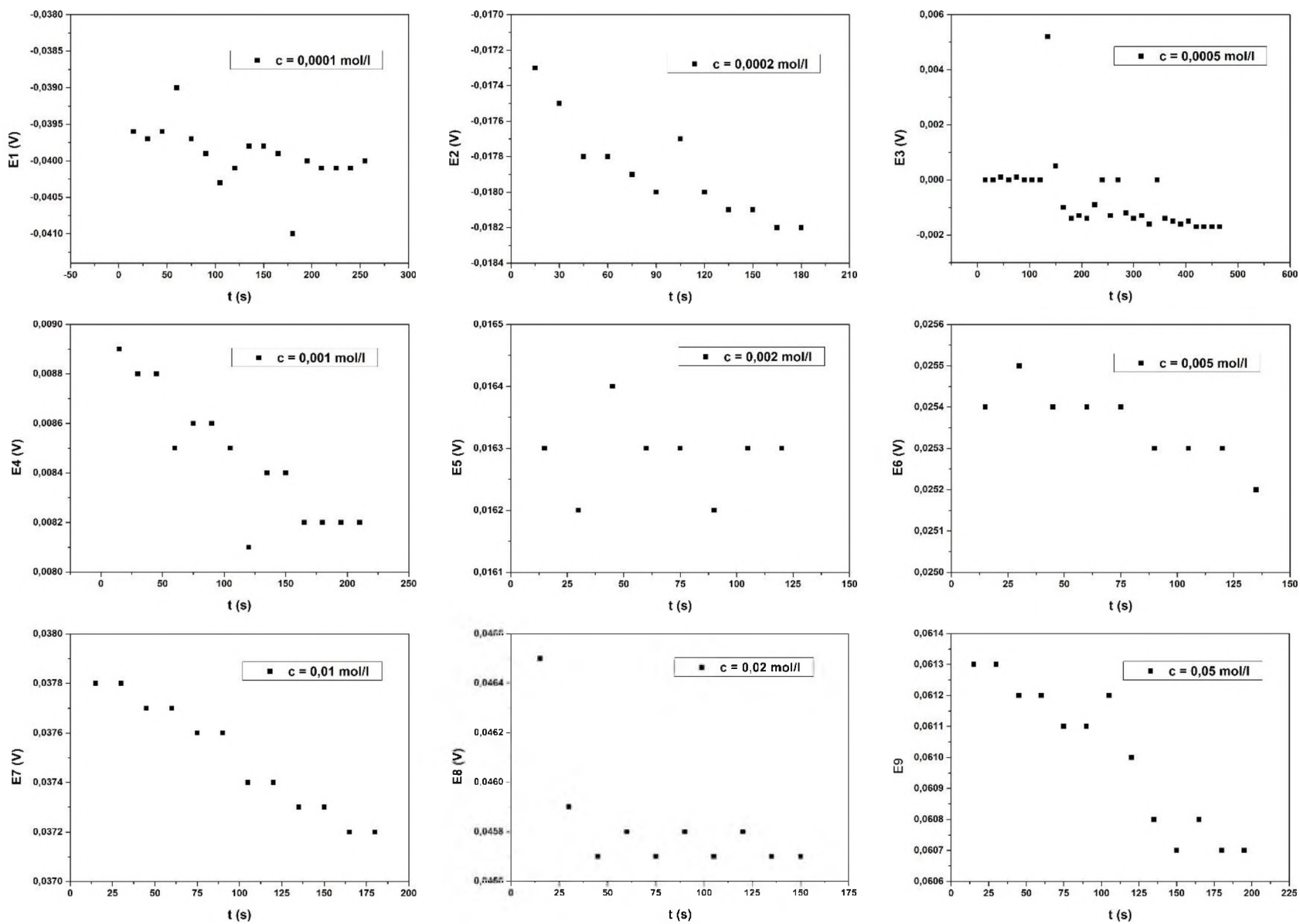
$c$ [mol/l]	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$t$ [min]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]
0	-0,0447	-0,0241	-0,0290	0,0007	0,0044	0,0257	0,0300	0,0462	0,0605
0,25	-0,0450	-0,0252	-0,0118	0,0000	0,0041	0,0274	0,0299	0,0451	0,0605
0,5	-0,0451	-0,0253	-0,0118	-0,0003	0,0041	0,0270	0,0300	0,0444	0,0603
0,75	-0,0452	-0,0249	-0,0119	0,0000	0,0040	0,0268	0,0299	0,0442	0,0607
1	-0,0451	-0,0248	-0,0121	-0,0009	0,0039	0,0238	0,0300	0,0440	0,0603
1,25	-0,0451	-0,0245	-0,0120	0,0000	0,0039	0,0242	0,0299	0,0438	0,0606
1,5	-0,0453	-0,0246	-0,0121	-0,0014	0,0041	0,0224	0,0300	0,0436	0,0605
1,75	-0,0452	-0,0246	-0,0120	-0,0015	0,0039	0,0227	0,0300	0,0434	0,0605
2	-0,0453	-0,0245	-0,0121	-0,0017	0,0036	0,0236	0,0301	0,0435	0,0605
2,25	-0,0452	-0,0245	-0,0122	-0,0018	0,0034	0,0217	0,0300	0,0434	
2,5	-0,0454	-0,0246	-0,0122	-0,0018	0,0021	0,0212		0,0433	
2,75	-0,0453	-0,0246	-0,0123	-0,0019	0,0036	0,0207		0,0433	
3	-0,0458	-0,0246	-0,0122	-0,0020	0,0035	0,0206		0,0433	
3,25	-0,0452	-0,0248	-0,0124	-0,0020	0,0034	0,0204		0,0432	
3,5	-0,0451	-0,0248	-0,0125	-0,0019	0,0036	0,0202		0,0432	
3,75	-0,0452	-0,0249	-0,0125	-0,0020	0,0033	0,0202			
4	-0,0452	-0,0249	-0,0126		0,0033	0,0201			
4,25	-0,0452	-0,0249	-0,0125		0,0033	0,0201			
4,5		-0,0250	-0,0126			0,0199			
4,75		-0,0251				0,0199			
5		-0,0252				0,0198			
5,25		-0,0252				0,0197			
5,5		-0,0253				0,0219			
5,75		-0,0252				0,0203			
6		-0,0254				0,0204			
6,25		-0,0254				0,0199			
6,5		-0,0255				0,0196			
6,75		-0,0256				0,0195			
7		-0,0257				0,0193			
7,25		-0,0256				0,0193			
7,5		-0,0257				0,0195			
7,75		-0,0258				0,0192			
8		-0,0259				0,0190			
8,25		-0,0258				0,0190			
8,5		-0,0260				0,0190			
8,75		-0,0260				0,0188			
9		-0,0260				0,0188			



c	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
[mol/l]									
t [min]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]
9,25		-0,0261				0,0188			
9,5		-0,0261				0,0187			
9,75		-0,0262				0,0186			
10		-0,0263				0,0186			
10,25						0,0185			
10,5						0,0185			
10,75						0,0184			
11						0,0184			
11,25						0,0182			
11,5						0,0183			
11,75						0,0182			
12						0,0181			

Ze znázornění dat z Tabulky 7 na Obrázku 21 vyplývá, že v rámci deklarované experimentální chyby potenciálu  $\pm 1$  až  $2$  mV vykazovala elektroda číslo 2 časově stálé hodnoty potenciálu. Případné systematické změny pod uvedenou experimentální chybou by mohly souviset s ustavováním kinetiky interakcí na povrchu elektrody naznačených v rovnicích a schématech (13-18).

Obrázek 21 – Grafické znázornění závislosti změněného potenciálu elektrody 2 na čase při různých koncentracích  $c$   $\text{AgNO}_3$



### 3.2.3 Časové změny AgSAE s použitím elektrody 3

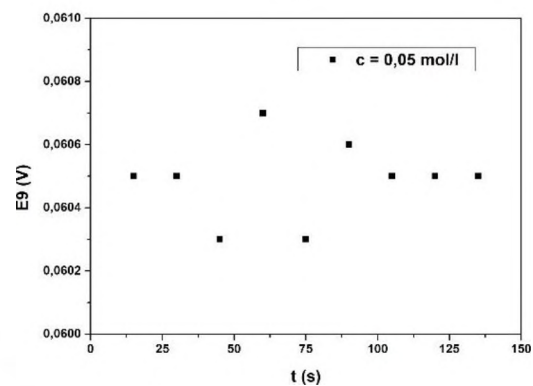
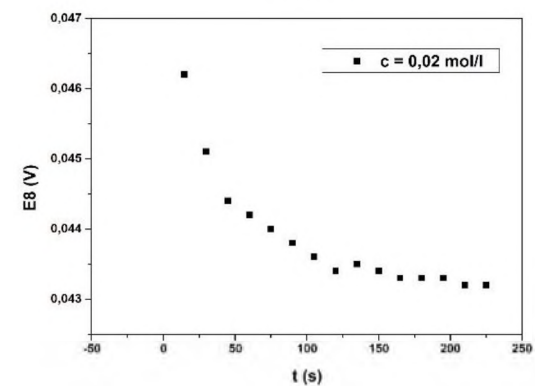
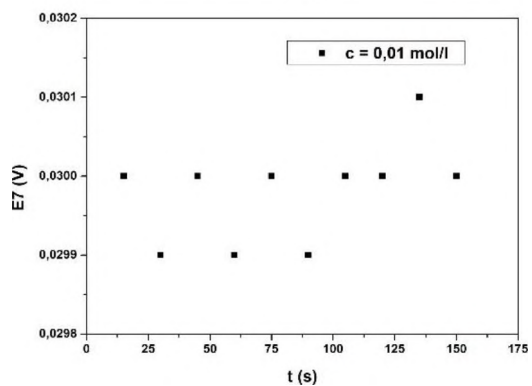
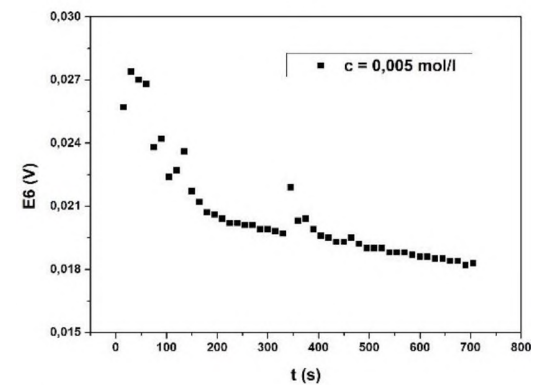
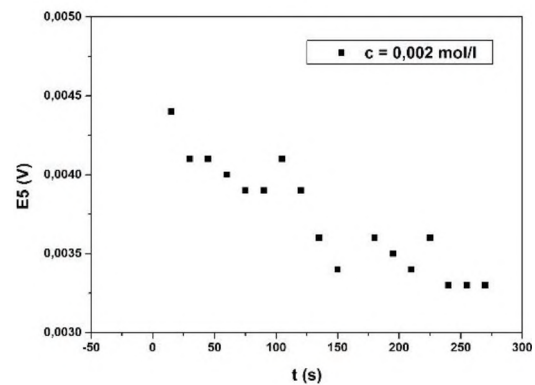
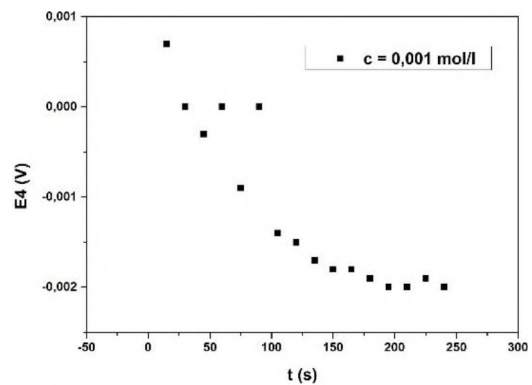
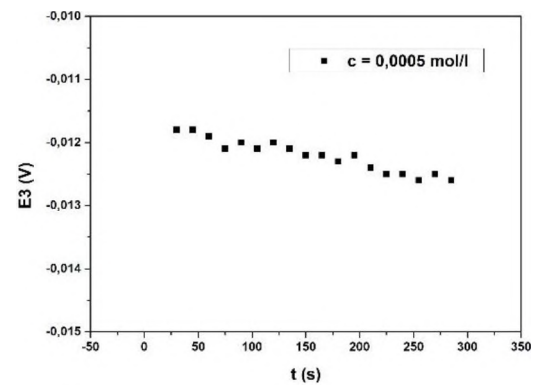
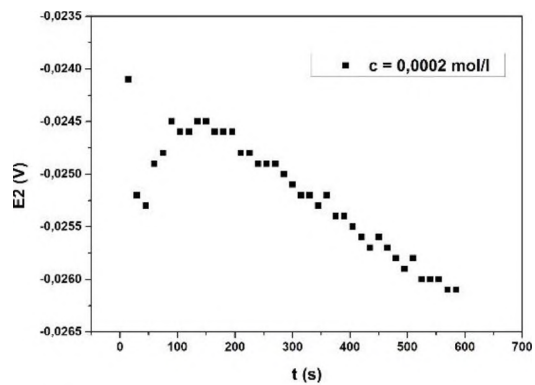
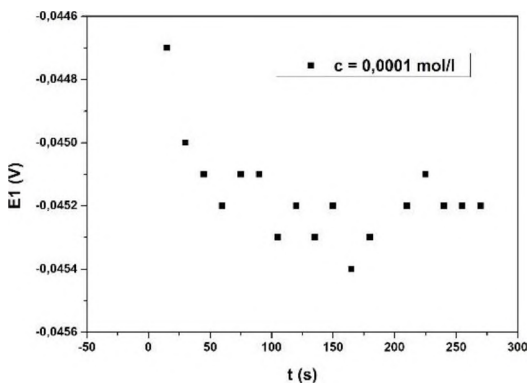
Změřené potenciály  $E$  v čase  $t$  při různých koncentracích  $\text{AgNO}_3$  jsou shrnuty pro elektrody číslo 3 v Tabulce 8.

*Tabulka 8 – Změřené potenciály  $E$  za čas  $t$  při daných koncentracích  $c$  pro novou elektrodu 3*

$c$ [mol/l]	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$t$ [min]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]
0	-0,0392	-0,0164	0,0062	0,0090	0,0169	0,0250	0,0378	0,0359	0,0621
0,25	-0,0396	-0,0173	0,0000	0,0089	0,0163	0,0254	0,0378	0,0465	0,0613
0,5	-0,0397	-0,0175	0,0000	0,0088	0,0162	0,0255	0,0378	0,0459	0,0613
0,75	-0,0396	-0,0178	0,0001	0,0088	0,0164	0,0254	0,0377	0,0457	0,0612
1	-0,0390	-0,0178	0,0000	0,0085	0,0163	0,0254	0,0377	0,0458	0,0612
1,25	-0,0397	-0,0179	0,0001	0,0086	0,0163	0,0254	0,0376	0,0457	0,0611
1,5	-0,0399	-0,0180	0,0000	0,0086	0,0162	0,0253	0,0376	0,0458	0,0611
1,75	-0,0403	-0,0177	0,0000	0,0085	0,0163	0,0253	0,0374	0,0457	0,0612
2	-0,0401	-0,0180	0,0000	0,0081	0,0163	0,0253	0,0374	0,0458	0,0610
2,25	-0,0398	-0,0181	0,0052	0,0084	0,0161	0,0252	0,0373	0,0457	0,0608
2,5	-0,0398	-0,0181	0,0005	0,0084			0,0373	0,0457	0,0607
2,75	-0,0399	-0,0182	-0,0010	0,0082			0,0372		0,0608
3	-0,0410	-0,0182	-0,0014	0,0082			0,0372		0,0607
3,25	-0,0400	-0,0183	-0,0013	0,0082					0,0607
3,5	-0,0401		-0,0014	0,0082					
3,75	-0,0401		-0,0009						
4	-0,0401		0,0000						
4,25	-0,0400		-0,0013						
4,5	-0,0402		0,0000						
4,75			-0,0012						
5			-0,0014						
5,25			-0,0013						
5,5			-0,0016						
5,75			0,0000						
6			-0,0014						
6,25			-0,0015						
6,5			-0,0016						
6,75			-0,0015						
7			-0,0017						
7,25			-0,0017						
7,5			-0,0011						
7,75			-0,0017						
8			-0,0017						

Grafické průběhy odpovídající Tabulce 8 ukazuje Obrázek 22. Je z něho zřejmé, že některé průběhy  $E - t$  vykazaly systematický pokles, v jiných případech bylo možno považovat potenciál  $E$  v rámci experimentální chyby za neměnný.

Obrázek 22 – Grafické znázornění závislosti změněného potenciálu elektrody 3 na čase při různých koncentracích  $c$   $\text{AgNO}_3$



### 3.2.4 Časové změny AgSAE s použitím elektrody 4

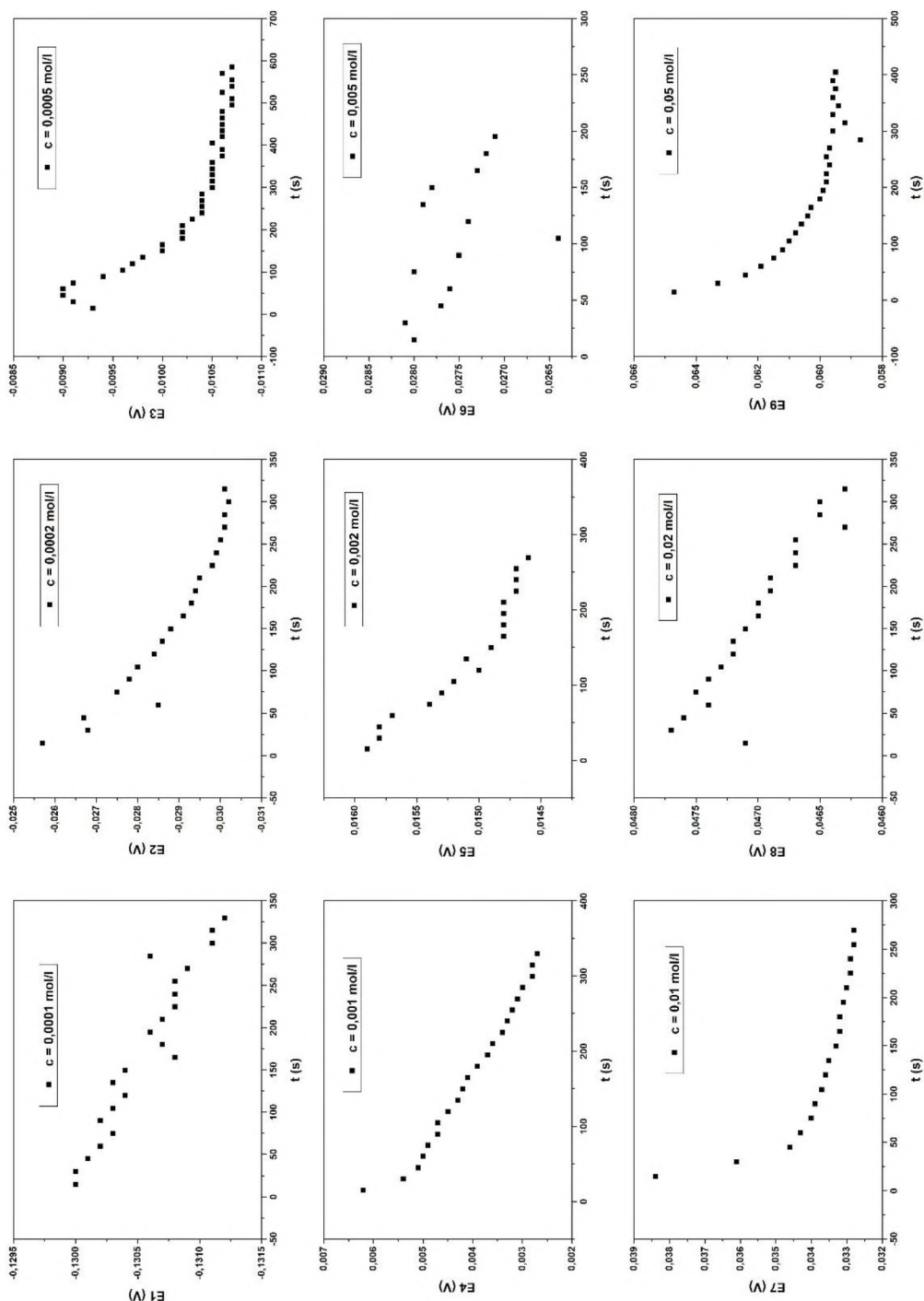
Podobně jako v předchozích případech byla v Tabulce 9 shrnuta  $E - t$  data platná pro elektrodu číslo 4.

*Tabulka 9 – Změřené potenciály  $E$  za čas  $t$  při daných koncentracích  $c$  pro novou elektrodu 4*

$c$ [mol/l]	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$t$ [min]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]
0	-0,1299	-0,0257	-0,0085	0,0080	0,0159	0,0278	0,0384	0,0471	0,0683
0,25	-0,1300	-0,0268	-0,0093	0,0062	0,0158	0,0280	0,0361	0,0477	0,0647
0,5	-0,1300	-0,0267	-0,0091	0,0054	0,0158	0,0281	0,0346	0,0476	0,0633
0,75	-0,1301	-0,0285	-0,0090	0,0051	0,0157	0,0277	0,0343	0,0474	0,0624
1	-0,1302	-0,0275	-0,0090	0,0050	0,0154	0,0276	0,0340	0,0475	0,0619
1,25	-0,1303	-0,0278	-0,0091	0,0049	0,0153	0,0280	0,0339	0,0474	0,0615
1,5	-0,1302	-0,0280	-0,0094	0,0047	0,0152	0,0275	0,0337	0,0473	0,0612
1,75	-0,1303	-0,0284	-0,0096	0,0047	0,0150	0,0264	0,0336	0,0472	0,0610
2	-0,1304	-0,0286	-0,0097	0,0045	0,0151	0,0274	0,0335	0,0472	0,0608
2,25	-0,1303	-0,0288	-0,0098	0,0043	0,0149	0,0279	0,0333	0,0471	0,0606
2,5	-0,1304	-0,0291	-0,0100	0,0042	0,0148	0,0278	0,0332	0,0470	0,0604
2,75	-0,1308	-0,0293	-0,0100	0,0041	0,0148	0,0273	0,0332	0,0470	0,0603
3	-0,1307	-0,0294	-0,0102	0,0039	0,0148	0,0272	0,0331	0,0469	0,0600
3,25	-0,1306	-0,0295	-0,0102	0,0037	0,0148	0,0271	0,0330	0,0469	0,0599
3,5	-0,1307	-0,0298	-0,0102	0,0036	0,0147		0,0329	0,0467	0,0598
3,75	-0,1308	-0,0299	-0,0103	0,0034	0,0147		0,0329	0,0467	0,0598
4	-0,1308	-0,0300	-0,0104	0,0033	0,0147		0,0328	0,0467	0,0597
4,25	-0,1308	-0,0301	-0,0104	0,0032	0,0146		0,0328	0,0463	0,0598
4,5	-0,1309	-0,0301	-0,0104	0,0031				0,0465	0,0597
4,75	-0,1306	-0,0302	-0,0104	0,0030				0,0465	0,0587
5	-0,1311	-0,0301	-0,0105	0,0028				0,0463	0,0596
5,25	-0,1311		-0,0105	0,0028					0,0592
5,5	-0,1312		-0,0105	0,0027					0,0596
5,75	-0,1289		-0,0105						0,0594
6			-0,0105						0,0596
6,25			-0,0106						0,0595
6,5			-0,0106						0,0596
6,75			-0,0105						0,0595
7			-0,0106						
7,25			-0,0106						
7,5			-0,0106						
7,75			-0,0106						
8			-0,0106						
8,25			-0,0107						
8,5			-0,0107						
8,75			-0,0106						
9			-0,0107						

c [mol/l]	1·10 <sup>-4</sup>	2·10 <sup>-4</sup>	5·10 <sup>-4</sup>	1·10 <sup>-3</sup>	2·10 <sup>-3</sup>	5·10 <sup>-3</sup>	1·10 <sup>-2</sup>	2·10 <sup>-2</sup>	5·10 <sup>-2</sup>
t [min]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]
9,25			-0,0107						
9,5			-0,0106						
9,75			-0,0107						

Grafická vyjádření závislostí tabelovaných v Tabulce 9 ilustruje Obrázek 23. Z něho jsou patrné v čase  $t$  klesající, popř. i neměnné nebo málo se měnící hodnoty  $E$ .



Obrázek 23 – Grafické znázornění závislosti změřeného potenciálu elektrody 4 na čase při různých koncentracích  $c$   $\text{AgNO}_3$

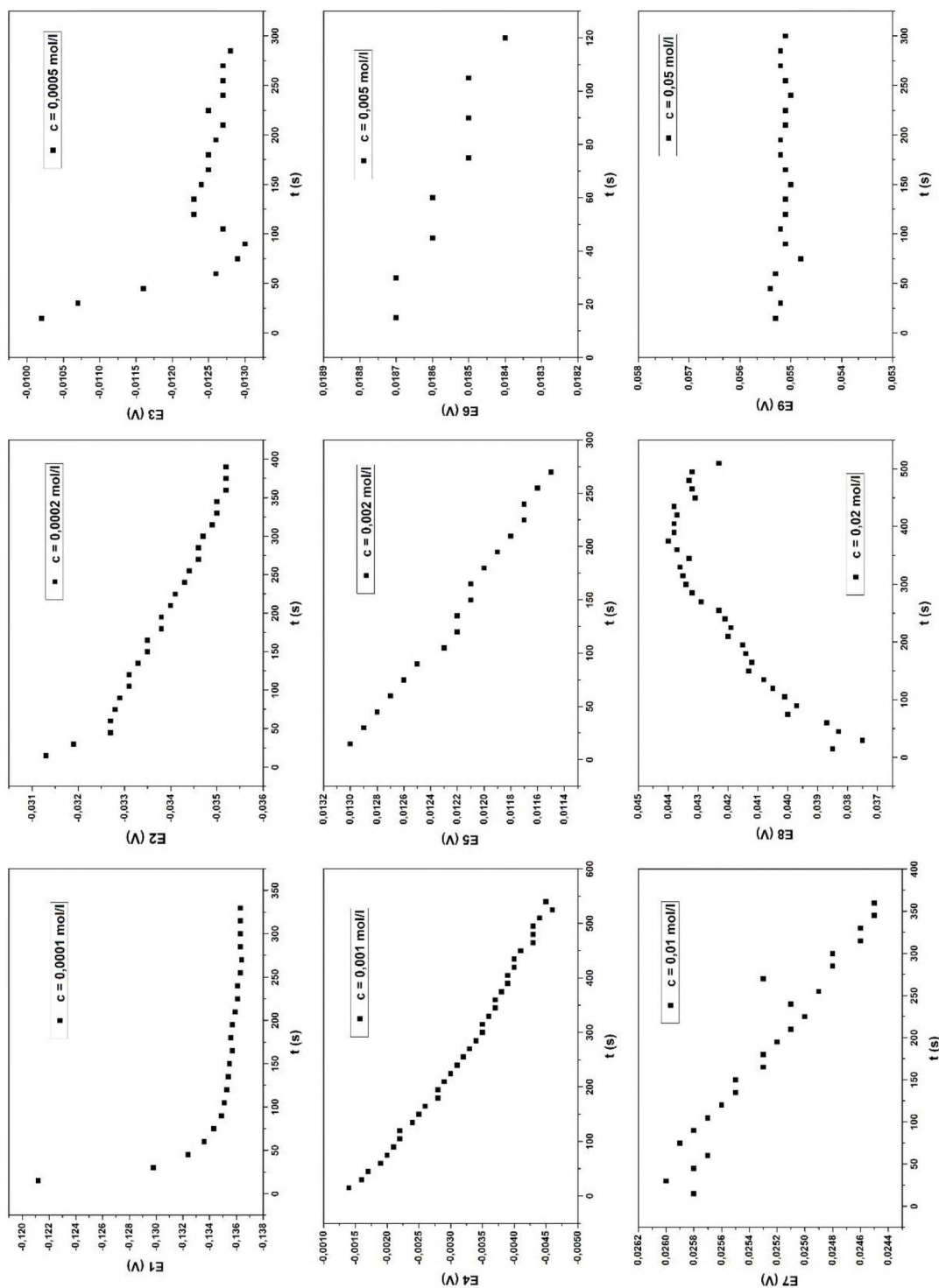
### 3.2.5 Časové změny AgSAE s použitím elektrody 5

Obdobný soubor  $E - t$  dat zahrnuje pro elektrodu číslo 5 Tabulka 10.

Tabulka 10 – Změřené potenciály  $E$  za čas  $t$  při daných koncentracích  $c$  pro novou elektrodu 5

	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
$t$ [min]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]	$E$ [V]
0	-0,1311	-0,0302	-0,0059	-0,0006	0,0133	0,0187	0,0258	0,0500	0,0553
0,25	-0,1212	-0,0313	-0,0102	-0,0014	0,0130	0,0187	0,0260	0,0385	0,0552
0,5	-0,1298	-0,0319	-0,0107	-0,0016	0,0129	0,0186	0,0258	0,0375	0,0554
0,75	-0,1324	-0,0327	-0,0116	-0,0017	0,0128	0,0186	0,0257	0,0383	0,0553
1	-0,1336	-0,0327	-0,0126	-0,0019	0,0127	0,0185	0,0259	0,0387	0,0548
1,25	-0,1343	-0,0328	-0,0129	-0,0020	0,0126	0,0185	0,0258	0,0400	0,0551
1,5	-0,1349	-0,0329	-0,0130	-0,0021	0,0125	0,0185	0,0257	0,0397	0,0552
1,75	-0,1351	-0,0331	-0,0127	-0,0022	0,0123	0,0184	0,0256	0,0401	0,0551
2	-0,1353	-0,0331	-0,0123	-0,0022	0,0122		0,0255	0,0405	0,0551
2,25	-0,1354	-0,0333	-0,0123	-0,0024	0,0122		0,0255	0,0408	0,0550
2,5	-0,1355	-0,0335	-0,0124	-0,0025	0,0121		0,0253	0,0413	0,0551
2,75	-0,1357	-0,0335	-0,0125	-0,0026	0,0121		0,0253	0,0412	0,0552
3	-0,1356	-0,0338	-0,0125	-0,0028	0,0120		0,0252	0,0414	0,0552
3,25	-0,1357	-0,0338	-0,0126	-0,0028	0,0119		0,0251	0,0415	0,0551
3,5	-0,1359	-0,0340	-0,0127	-0,0029	0,0118		0,0250	0,0420	0,0551
3,75	-0,1361	-0,0341	-0,0125	-0,0030	0,0117		0,0251	0,0419	0,0550
4	-0,1361	-0,0343	-0,0127	-0,0031	0,0117		0,0249	0,0421	0,0551
4,25	-0,1363	-0,0344	-0,0127	-0,0032	0,0116		0,0253	0,0423	0,0552
4,5	-0,1364	-0,0346	-0,0127	-0,0033	0,0115		0,0248	0,0429	0,0552
4,75	-0,1363	-0,0346	-0,0128	-0,0034			0,0248	0,0432	0,0551
5	-0,1363	-0,0347		-0,0035			0,0246	0,0434	
5,25	-0,1363	-0,0349		-0,0035			0,0246	0,0435	
5,5	-0,1363	-0,0350		-0,0036			0,0245	0,0436	
5,75		-0,0350		-0,0037			0,0245	0,0433	
6		-0,0352		-0,0037				0,0437	
6,25		-0,0352		-0,0038				0,0440	
6,5		-0,0352		-0,0039				0,0438	
6,75				-0,0039				0,0438	
7				-0,0040				0,0437	
7,25				-0,0040				0,0438	
7,5				-0,0041				0,0431	
7,75				-0,0043				0,0432	
8				-0,0043				0,0433	
8,25				-0,0043				0,0432	
8,5				-0,0044				0,0423	
8,75				-0,0046					
9				-0,0045					

V tomto případě bylo možno pozorovat na Obrázku 24 výraznější rozdíly v průbězích  $E$  vs.  $t$  v závislosti na koncentraci  $\text{AgNO}_3$ . V některých případech došlo ke změnám potenciálu  $E$  v řádu několika mV, v jiných případech šlo o změny v rámci  $\pm 1$  až 2 mV.



Obrázek 24 – Grafické znázornění závislosti změřeného potenciálu elektrody 5 na čase při různých koncentracích  $c \text{ AgNO}_3$



### 3.2.6 Časové změny AgSAE s použitím elektrody 6

Tabulka 11 shrnuje data  $E$  v čase  $t$  od chvíle ponoření elektrody číslo 6 do roztoků o uvedených koncentracích  $\text{AgNO}_3$  v čisté vodě.

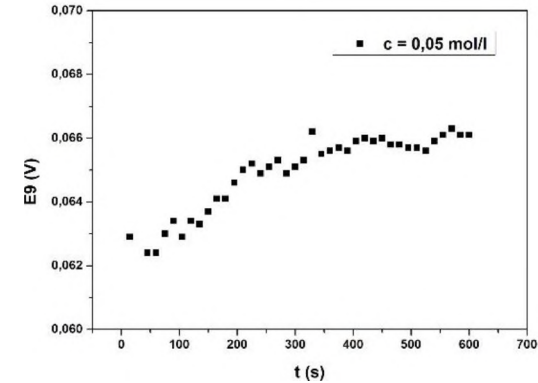
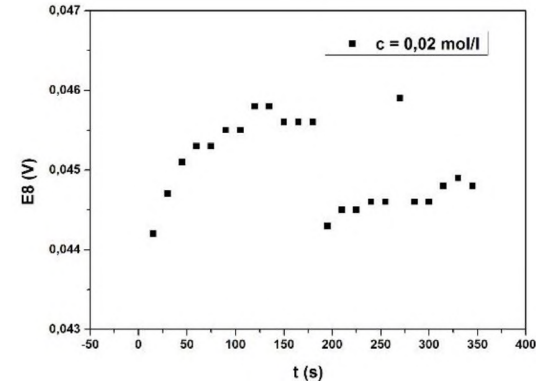
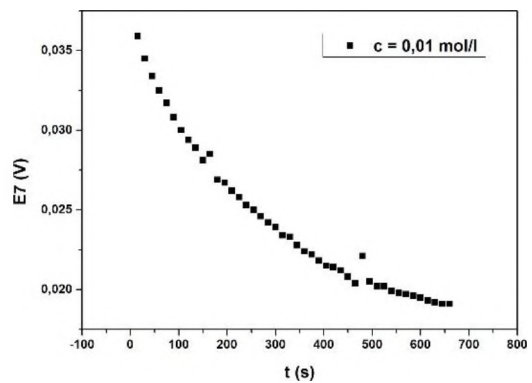
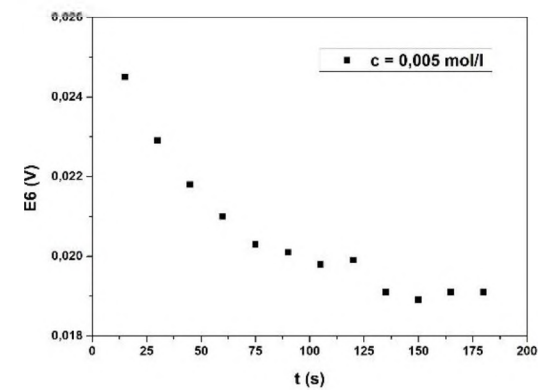
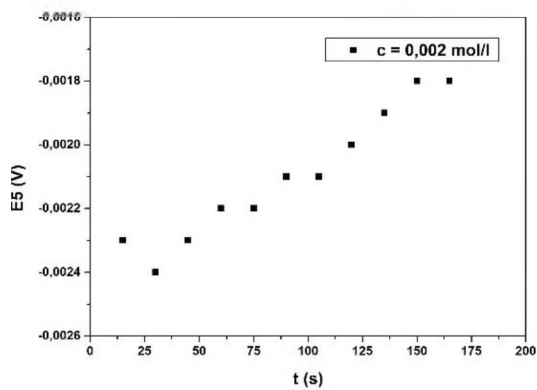
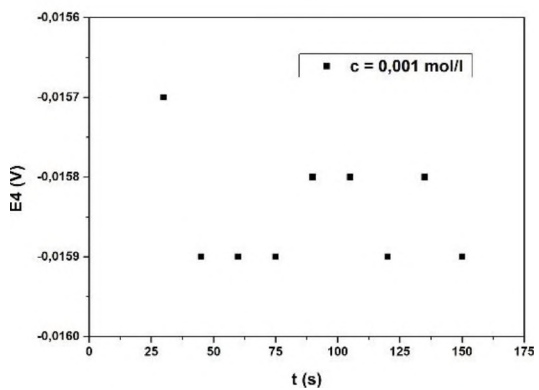
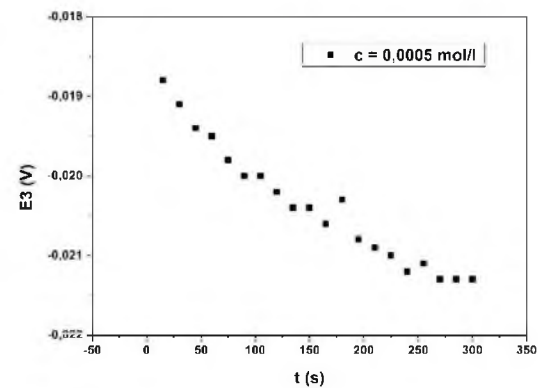
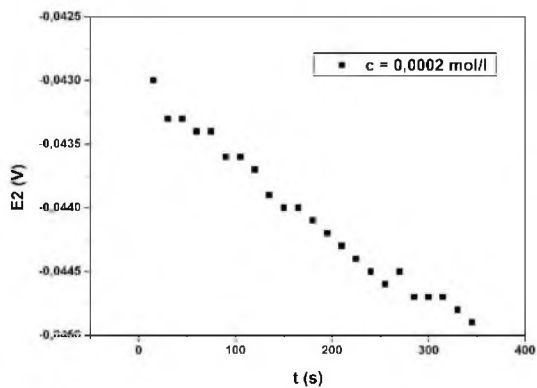
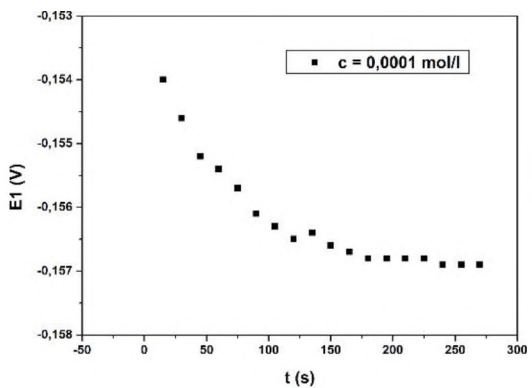
Tabulka 11 – Změřené potenciály  $E$  za čas  $t$  při daných koncentracích  $c$  pro novou elektrodu

c [mol/l]	6								
	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
t [min]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]
0	-0,1527	-0,0354	-0,0178	-0,0127	-0,0023	0,0279	0,0375	0,0429	0,0630
0,25	-0,1540	-0,0430	-0,0188	-0,0148	-0,0023	0,0245	0,0359	0,0442	0,0629
0,5	-0,1546	-0,0433	-0,0191	-0,0157	-0,0024	0,0229	0,0345	0,0447	0,0498
0,75	-0,1552	-0,0433	-0,0194	-0,0159	-0,0023	0,0218	0,0334	0,0451	0,0624
1	-0,1554	-0,0434	-0,0195	-0,0159	-0,0022	0,0210	0,0325	0,0453	0,0624
1,25	-0,1557	-0,0434	-0,0198	-0,0159	-0,0022	0,0203	0,0317	0,0453	0,0630
1,5	-0,1561	-0,0436	-0,0200	-0,0158	-0,0021	0,0201	0,0308	0,0455	0,0634
1,75	-0,1563	-0,0436	-0,0200	-0,0158	-0,0021	0,0198	0,0300	0,0455	0,0629
2	-0,1565	-0,0437	-0,0202	-0,0159	-0,0020	0,0199	0,0294	0,0458	0,0634
2,25	-0,1564	-0,0439	-0,0204	-0,0158	-0,0019	0,0191	0,0289	0,0458	0,0633
2,5	-0,1566	-0,0440	-0,0204	-0,0159	-0,0018	0,0189	0,0281	0,0456	0,0637
2,75	-0,1567	-0,0440	-0,0206		-0,0018	0,0191	0,0285	0,0456	0,0641
3	-0,1568	-0,0441	-0,0203			0,0191	0,0269	0,0456	0,0641
3,25	-0,1568	-0,0442	-0,0208				0,0267	0,0443	0,0646
3,5	-0,1568	-0,0443	-0,0209				0,0262	0,0445	0,0650
3,75	-0,1568	-0,0444	-0,0210				0,0258	0,0445	0,0652
4	-0,1569	-0,0445	-0,0212				0,0253	0,0446	0,0649
4,25	-0,1569	-0,0446	-0,0211				0,0250	0,0446	0,0651
4,5	-0,1569	-0,0445	-0,0213				0,0246	0,0459	0,0653
4,75		-0,0447	-0,0213				0,0242	0,0446	0,0649
5		-0,0447	-0,0213				0,0239	0,0446	0,0651
5,25		-0,0447					0,0234	0,0448	0,0653
5,5		-0,0448					0,0233	0,0449	0,0662
5,75		-0,0449					0,0228	0,0448	0,0655
6							0,0224		0,0656
6,25							0,0222		0,0657
6,5							0,0218		0,0656
6,75							0,0215		0,0659
7							0,0214		0,0660
7,25							0,0212		0,0659
7,5							0,0208		0,0660
7,75							0,0204		0,0658
8							0,0221		0,0658
8,25							0,0205		0,0657
8,5							0,0202		0,0657
8,75							0,0202		0,0656

9							0,0199	0,0659	
c	$1 \cdot 10^{-4}$	$2 \cdot 10^{-4}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$2 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$2 \cdot 10^{-2}$	$5 \cdot 10^{-2}$
[mol/l]									
t [min]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]	E [V]
9,25							0,0198		0,0661
9,5							0,0197		0,0663
9,75							0,0196		0,0661
10							0,0195		0,0661
10,25							0,0193		
10,5							0,0192		
10,75							0,0191		
11							0,0191		

Obrázek číslo 25, který vychází z naměřených dat v Tabulce 11 zahrnuje, jak výrazné průběhy změn potenciálu  $E$  s časem  $t$  až dosahujících desítek milivolt, tak i malé změny potenciálu řádově v desetínách milivolt, které nejsou dostatečně průkazné z hlediska hodnocení změn  $E - t$ .

*Obrázek 25 – Grafické znázornění závislosti změněného potenciálu elektrody 6 na čase při různých koncentracích c  $\text{AgNO}_3$*



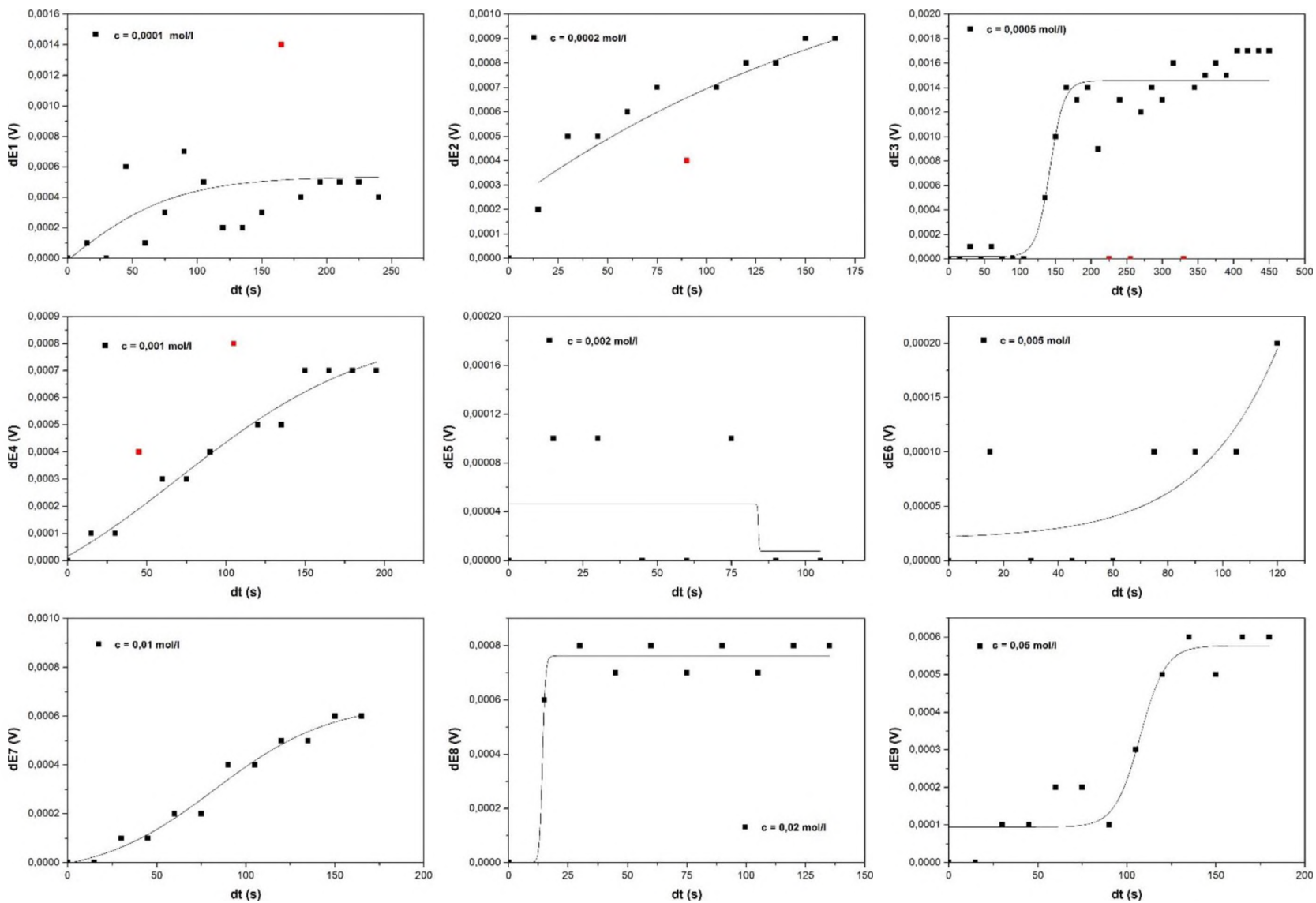
### 3.3. Příklady možnosti statistického proložení časových změn potenciálů

Jako příklad možnosti prokládat naměřené závislosti  $E - t$  matematickými výrazy se statisticky vyhodnocenými koeficienty byla uvedena ilustrovaná proložení pomocí Boltzmannovy a Gaussovy rovnice a polynamická kvadratická nebo kubická proložení. Tyto příklady se vztahovaly na využití a současně i porovnání uzrálé elektrody o průměru 3 mm a stejně velkého ústí nově připravené elektrody. V následujícím textu jsou demonstrovány příklady různých proložení v případě uzrálé elektrody číslo 2 a nově připravené elektrody číslo 6.

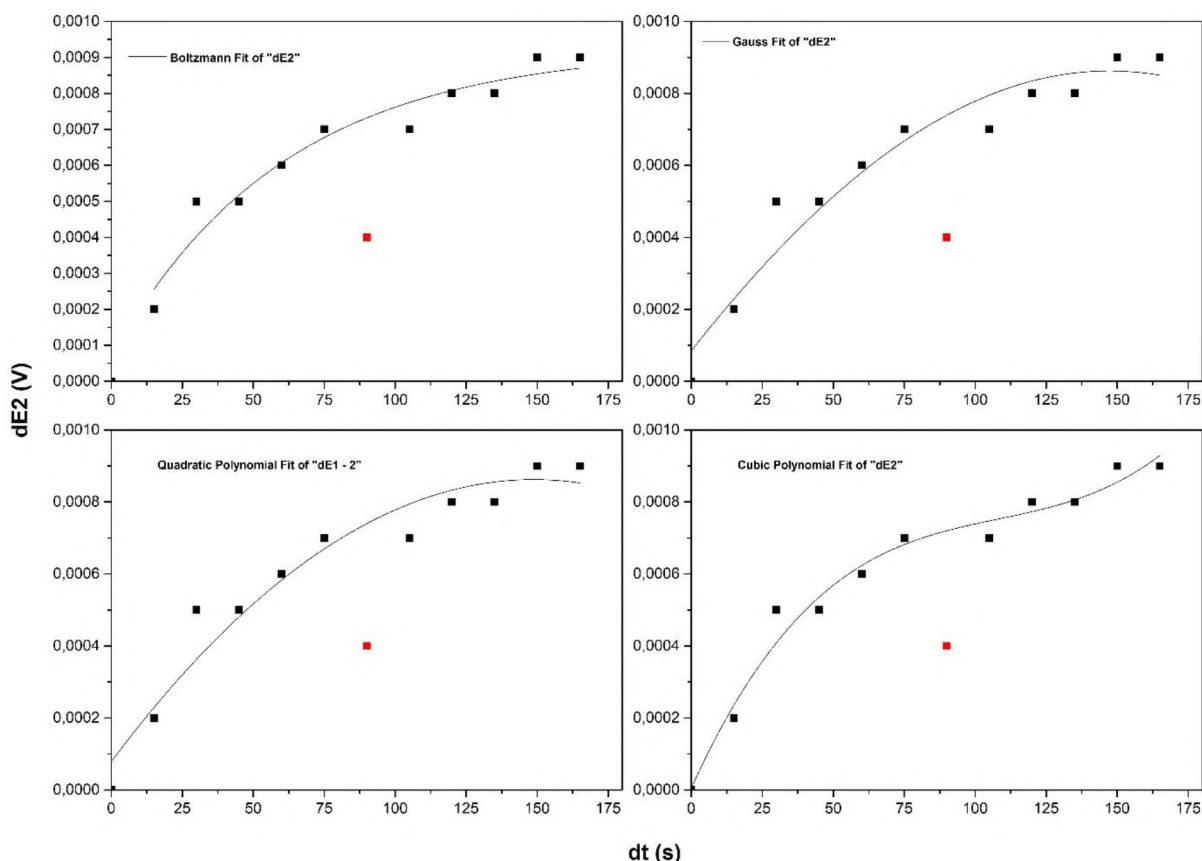
Pro účely zmíněných prokládání experimentálních dat byly nejprve vybrané závislosti  $E$  vs.  $t$  transformovány na závislosti  $dE = \Delta E = (E - E_1)$  vs.  $dt = (t - t_1)$ , kde  $E_1$  byl první experimentální bod v čase  $t_1$ . Z těchto důvodů byly například průběhy na Obrázku 21 pro zvolenou elektrodu číslo 2 transformovány do podoby  $dE$  vs.  $dt$  uvedené na Obrázku 26.

Obrázek 26 – Závislosti  $dE$  vs.  $dt$  pro elektrodu číslo 2 pro sérii zdanžomých koncentraci

$AgNO_3$



Pozornost z hlediska matematického prokládání byla přitom ze souhrnu na Obrázku 26 zaměřena pouze na průběh při koncentraci 0,0002 mol/l AgNO<sub>3</sub>. Tento průběh byl fitován postupně Boltzmanovým, Gaussovým, kvadratickým a kubickým proložením tak jak ukazuje Obrázek 27.



Obrázek 27 – Různá proložení  $dE$  vs.  $dt$  pro elektrodu číslo 2 při koncentraci 0,0002 mol/l AgNO<sub>3</sub>

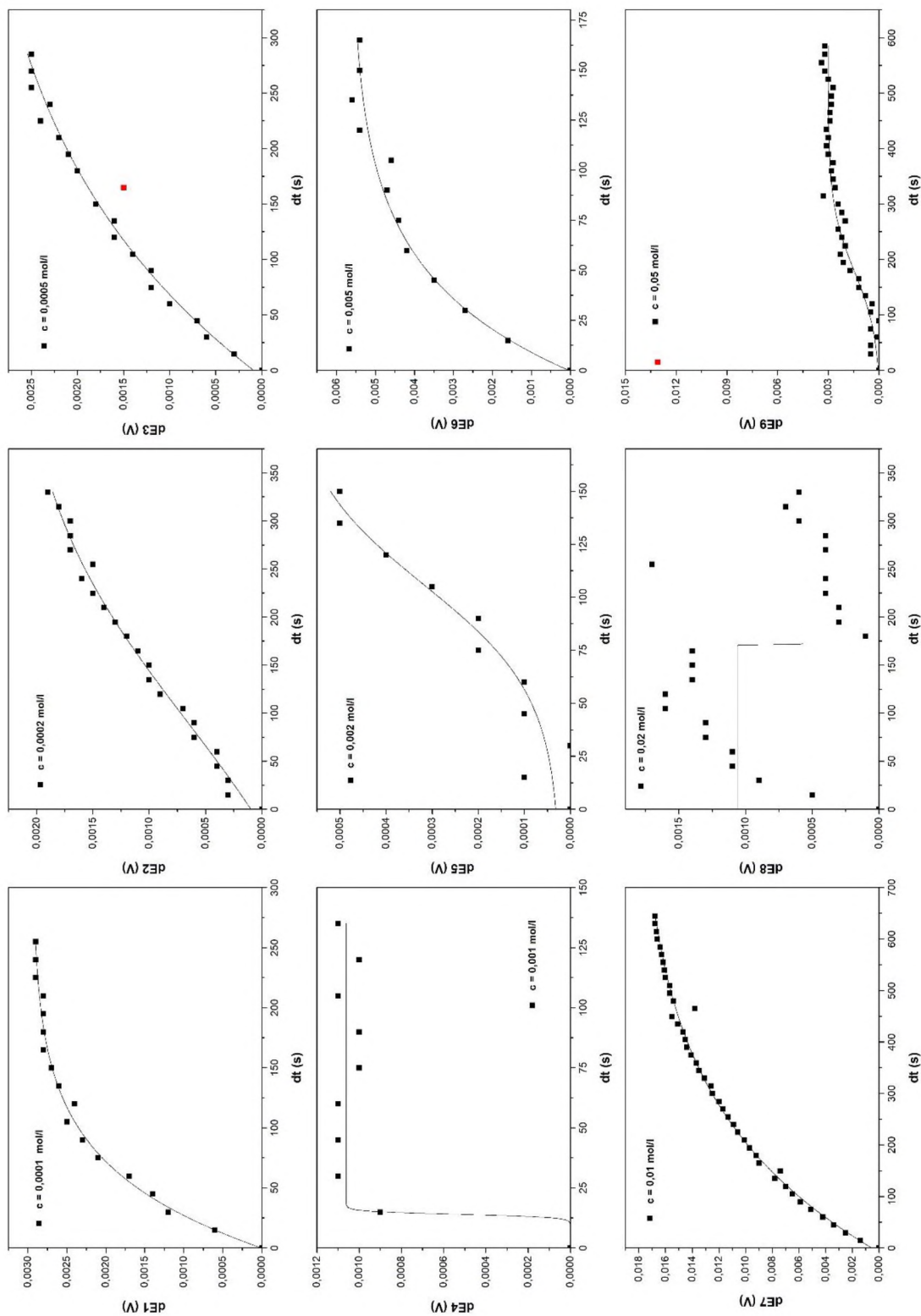
Těmto proložením odpovídají následující rovnice a s hodnotami příslušných parametrů uvedených v Tabulce 12. Kvalitu jednotlivých proložením lze posuzovat například podle hodnoty  $R^2$ .

Tabulka 12 – Hodnoty parametrů odpovídající proložením na Obrázku 27

Boltzmannovo proložení	Gaussovo proložení
$c = 0,0002 \text{ mol/l}$	$c = 0,0002 \text{ mol/l}$
$y = A2 + (A1-A2)/(1 + \exp((x-x_0)/dx))$	$y = y_0 + (A/w*\sqrt{\text{PI}/2}))*\exp(-2*((x-x_c)/w)^2)$
A1 -0,0610	y <sub>0</sub> -0,0069
A2 9,2546E-04	x <sub>c</sub> 147,2701
x <sub>0</sub> -255,9015	w 641,6522
dx 59,9913	A 6,2515
<b>R<sup>2</sup> 0,9177</b>	<b>R<sup>2</sup> 0,9182</b>

<b>Kvadratický polynom</b>	<b>Kubický polynom</b>
$c = 0,0002 \text{ mol/l}$	$c = 0,0002 \text{ mol/l}$
$y = q + B1*x + B2*x^2$	$y = q + B1*x + B2*x^2 + B3*x^3$
q 7,8317E-05	q 4,8292E-06
B1 1,0535E-05	B1 1,7461E-05
B2 -3,5401E-08	B2 -1,4631E-07
<b>R<sup>2</sup> 0,9462</b>	B3 4,5121E-10
	<b>R<sup>2</sup> 0,9786</b>

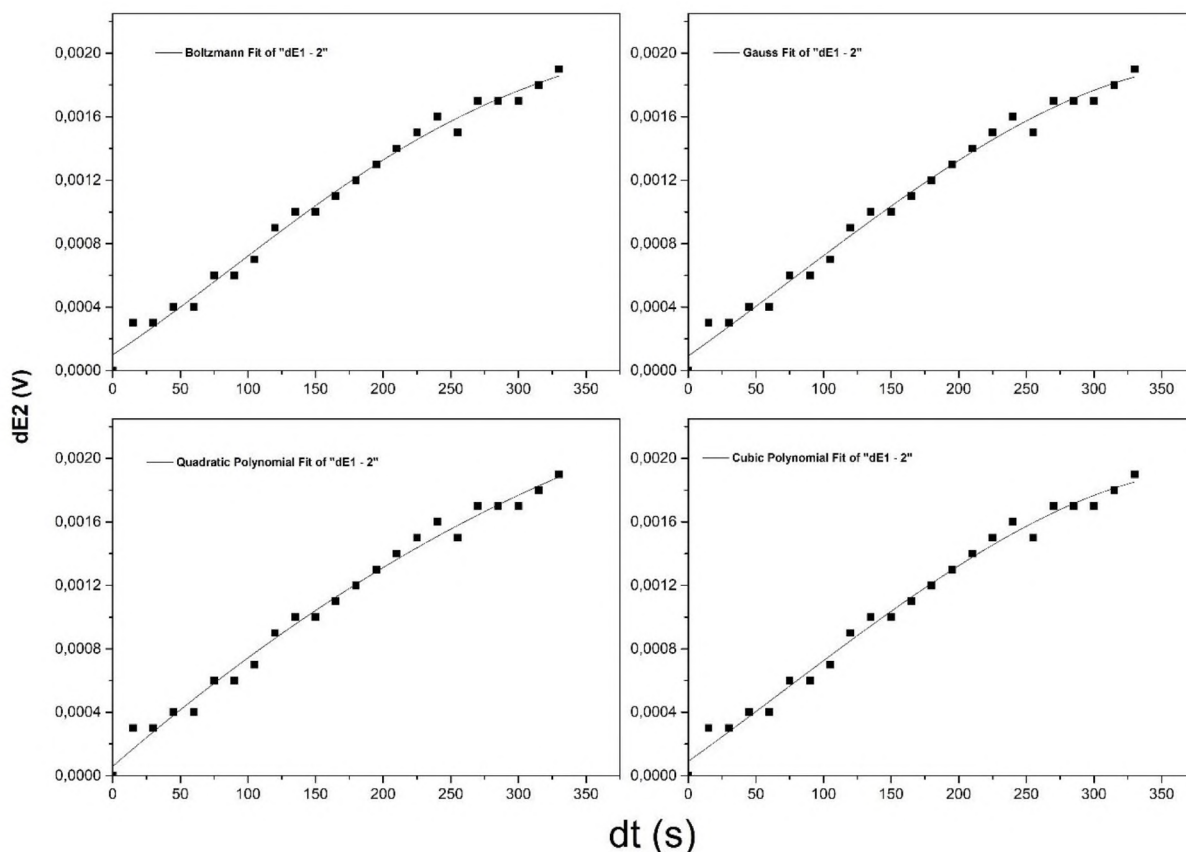
Obdobně bylo postupováno v případě nově připravené elektrody číslo 6. Nejprve byla transformována vyobrazení  $E$  vs.  $t$  z Obrázku 25 do podoby  $dE$  vs.  $dt$  na obrázku 28.



Obrázek 28 – Závislosti  $dE$  vs.  $dt$  pro elektrodu číslo 6 pro sérii znázorněných koncentrací  $AgNO_3$

Výsledkem uplatnění různých způsobů prokládání závislosti  $dE$  vs.  $dt$  v případě elektrody číslo 6 pro koncentraci  $0,0002 \text{ mol/l } AgNO_3$  byly průběhy znázorněné na Obrázku 29.





Obrázek 29 – Různá proložení  $dE$  vs.  $dt$  pro elektrodu 6 při koncentraci  $0,0002 \text{ mol/l AgNO}_3$

Získaným proložení z Obrázku 29 odpovídají následující rovnice a s hodnotami příslušných parametrů uvedených v Tabulce číslo 13.

Tabulka 13 – Hodnoty parametrů odpovídající proložení na Obrázku 29

<b>Boltzmannovo proložení</b>	<b>Gaussovo proložení</b>
$c = 0,0002 \text{ mol/l}$	$c = 0,0002 \text{ mol/l}$
$y = A2 + (A1-A2)/(1 + \exp((x-x_0)/dx))$	$y = y_0 + (A/w*\sqrt{\pi/2})*\exp(-2*((x-x_c)/w)^2)$
A1 -9,1661E-4	y0 -0,0016
A2 0,0023	xc 406,5451
x0 91,3763	w 662,1398
dx 121,9189	A 2,9022
<b>R<sup>2</sup> 0,9887</b>	<b>R<sup>2</sup> 0,9887</b>
<b>Kvadratický polynom</b>	<b>Kubický polynom</b>
$c = 0,0002 \text{ mol/l}$	$c = 0,0002 \text{ mol/l}$
$y = q + B1*x + B2*x^2$	$y = q + B1*x + B2*x^2 + B3*x^3$
q 5,9130E-05	q 9,0502E-05
B1 7,4028E-06	B1 6,1172E-06
B2 -5,6842E-09	B2 4,2750E-09
<b>R<sup>2</sup> 0,9894</b>	B3 2,0120E-11
	<b>R<sup>2</sup> 0,9902</b>

### 3.4. Opakovatelnost měření

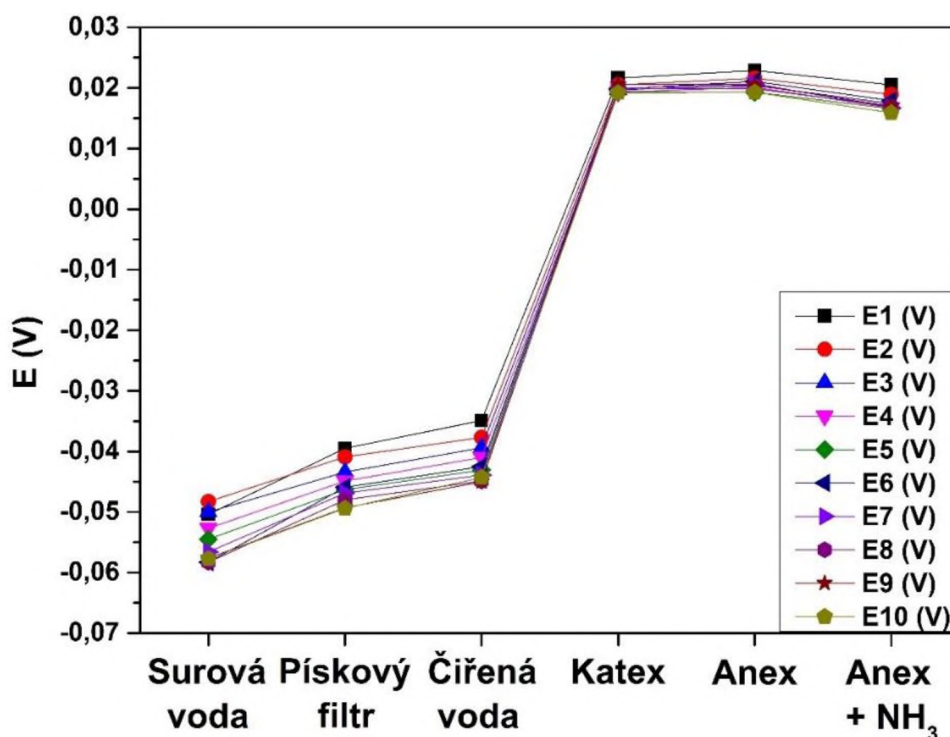
Doposud shromážděné poznatky naznačovaly [19, 24-27] možnost získání využitelných opakovatelných závislostí kvaziustálých potenciálů  $E_i$  elektrod na pořadí jednotlivých vzorků vod  $V_i$ , které byly odebrány ze sledovaných kroků výše popisované technologie čištění vod s využitím iontoměničů. Ukázaly však též potřebu shromáždit daleko více dat o opakovatelnosti těchto měření, než tomu bylo doposud, a to v závislosti na různých podmínkách, parametrech elektrod apod.

V této práci byla pro uvedené účely pozornost zaměřena na porovnání opakovatelnosti měření kvaziustálých  $E_i$  vs.  $V_i$  (kde  $i$  se rovná 1 až 6) při využití uzrálých elektrod (1–3) a nově připravených elektrod (4–6). Veškerá měření diagramů  $E_i - V_i$  byla prováděna při konstantní koncentraci  $1 \cdot 10^{-3}$  AgNO<sub>3</sub> podobně jako bylo uvedeno v literatuře [19, 24-27]. Tato koncentrace odpovídala přibližně středu lineárně dynamického rozsahu kalibrační závislosti  $E - \log c$  znázorněných na Obrázcích 14-19. Získaná data shrnují Tabulky číslo 14 až 19. Význam údajů v jednotlivých tabulkách lze demonstrovat na Tabulce 14. Vyplývá z ní, že pro danou elektrodu uvádí jednotlivé hodnoty kvaziustálých potenciálů  $E_i$  vždy pro sledovaný vzorek vody  $V_i$  přičemž je zřejmé, že veškerá měření byla opakována desetkrát. Tudiž první série měření  $E_i$  vs.  $V_i$  pro  $i = 1-6$  odpovídá průběhu prvního diagramu označeného E<sub>1</sub> na Obrázku 30. Obdobně pro N-tý diagram, to je  $E_i$  vs.  $V_i$  platí křivka N-tá závislost (tedy označeného E<sub>N</sub>). Každá tabulka obsahuje deset takových závislostí. Současně každá tabulka uvádí i vypočtené směrodatné odchylky (SD) z těchto opakovaných měření celých diagramů  $E_i$  vs.  $V_i$  a hodnoty mediánu (Med(x)) potenciálu pro každý vzorek  $V_i$ . Tabulce 14 odpovídá diagramu na Obrázku 30. Hodnoty  $E_i$  jsou v něm znázorněny jednotlivými rozlišenými body, veličiny  $V_i$  pro  $i=1-6$  symbolizuje v odpovídajícím pořadí jednotlivé vzorky vody po úpravách heslovitě označovaných: surová voda, pískový filtr, čiřená voda, katex, anex, anex s přísadkou NH<sub>3</sub>. Podobně tomu, jak bylo popsáno u Tabulky 14 a Obrázku 30, tak byl analogický i význam symbolů a závislostí u shrnutých v Tabulkách 15-19 a na Obrázcích 31-35.

### 3.4.1 Opakovatelnost měření AgSAE s použitím elektrody 1

Tabulka 14 – Změřené hodnoty potenciálů  $E_i$  pro sledované vzorky vody  $V_1 - V_6$  při použití elektrody 1

	$E_i$ 1 [V]	$E_i$ 2 [V]	$E_i$ 3 [V]	$E_i$ 4 [V]	$E_i$ 5 [V]	$E_i$ 6 [V]
$V_1$	-0,0504	-0,0483	-0,0500	-0,0527	-0,0545	-0,0583
$V_2$	-0,0395	-0,0409	-0,0434	-0,0449	-0,0463	-0,0459
$V_3$	-0,0349	-0,0377	-0,0394	-0,0410	-0,0431	-0,0425
$V_4$	0,0216	0,0205	0,0197	0,0193	0,0194	0,0198
$V_5$	0,0229	0,0216	0,0204	0,0201	0,0193	0,0211
$V_6$	0,0205	0,0189	0,0174	0,0167	0,0166	0,0179
	$E_i$ 7 [V]	$E_i$ 8 [V]	$E_i$ 9 [V]	$E_i$ 10 [V]	SD	Med(x)
$V_1$	-0,0566	-0,0583	-0,0576	-0,0577	0,0038	-0,0545
$V_2$	-0,0469	-0,0480	-0,0493	-0,0494	0,0033	-0,0459
$V_3$	-0,0439	-0,0449	-0,0450	-0,0443	0,0034	-0,0425
$V_4$	0,0199	0,0198	0,0206	0,0192	0,0007	0,0198
$V_5$	0,0207	0,0199	0,0205	0,0193	0,0011	0,0205
$V_6$	0,0167	0,0169	0,0170	0,0159	0,0013	0,0170



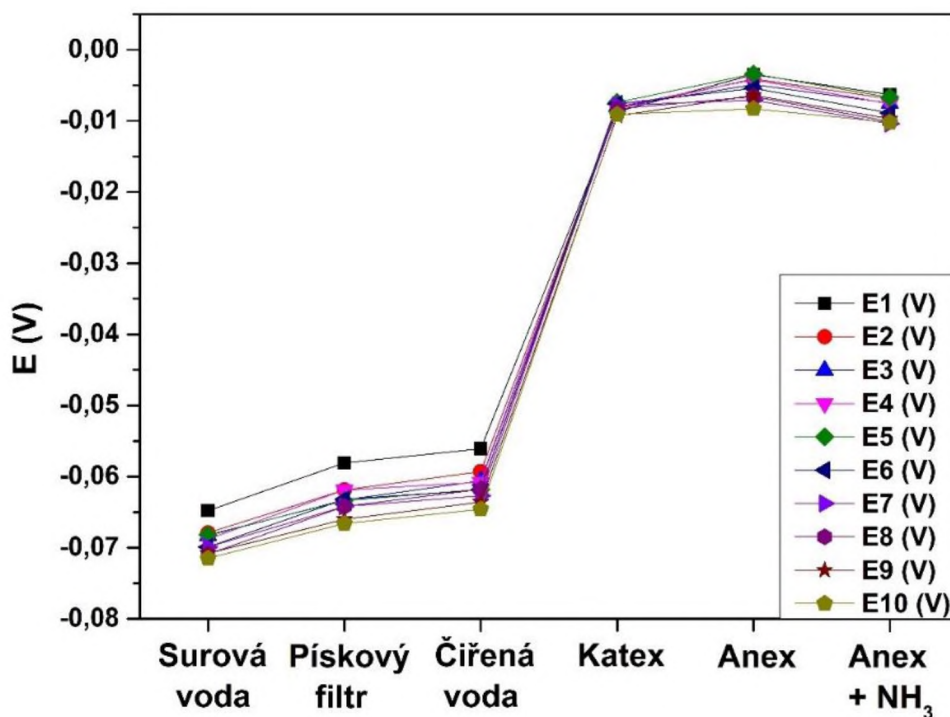
Obrázek 30 – Průběhy deseti opakovaných měření potenciálu  $E_i$  na času  $t$  pro vzorky vod  $V_1 - V_6$  s použitím elektrody 1

Jak diagram na Obrázku 30 ukazuje, byl jeho charakteristický esovitý průběh relativně dobře opakovatelný.

### 3.4.2 Opakovatelnost měření AgSAE s použitím elektrody 2

Tabulka 15 – Změřené hodnoty potenciálů  $E_i$  pro sledované vzorky vody  $V_1 - V_6$  při použití elektrody 2

	$E_i$ 1 [V]	$E_i$ 2 [V]	$E_i$ 3 [V]	$E_i$ 4 [V]	$E_i$ 5 [V]	$E_i$ 6 [V]
$V_1$	-0,0447	-0,0508	-0,0537	-0,0545	-0,0548	-0,0559
$V_2$	-0,0392	-0,0453	-0,0478	-0,0502	-0,0517	-0,0488
$V_3$	-0,0396	-0,0433	-0,0452	-0,0472	-0,0488	-0,0463
$V_4$	-0,0041	-0,0120	-0,0134	-0,0160	-0,0185	-0,0165
$V_5$	-0,0073	-0,0119	-0,0157	-0,0182	-0,0203	-0,0191
$V_6$	-0,0090	-0,0115	-0,0156	-0,0177	-0,0193	-0,0181
	$E_i$ 7 [V]	$E_i$ 8 [V]	$E_i$ 9 [V]	$E_i$ 10 [V]	SD	Med(x)
$V_1$	-0,0563	-0,0578	-0,0576	-0,0574	0,0040	-0,0554
$V_2$	-0,0518	-0,0534	-0,0526	-0,0530	0,0044	-0,0510
$V_3$	-0,0484	-0,0499	-0,0500	-0,0502	0,0034	-0,0478
$V_4$	-0,0190	-0,0203	-0,0207	-0,0221	0,0053	-0,0175
$V_5$	-0,0221	-0,0224	-0,0227	-0,0239	0,0053	-0,0197
$V_6$	-0,0202	-0,0209	-0,0206	-0,0216	0,0042	-0,0187



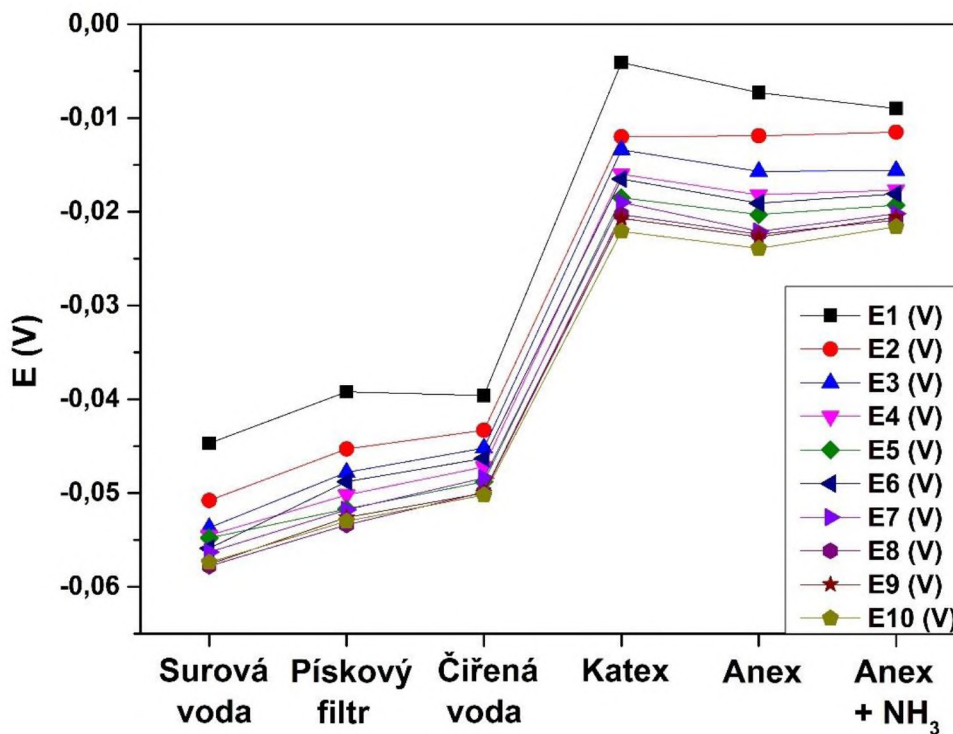
Obrázek 31 – Průběhy deseti opakovaných měření potenciálu  $\bar{E}$  na času  $t$  pro vzorky vod  $V_1 - V_6$  s použitím elektrody 2

Je zřejmé, že elektroda číslo 2 poskytla diagram na Obrázku 31, vycházející z dat v Tabulce číslo 15,  $E_i$  vs.  $V_i$  obdobné kvality jako tomu bylo v případě Obrázku 30.

### 3.4.3 Opakovatelnost měření AgSAE s použitím elektrody 3

Tabulka 16 – Změřené hodnoty potenciálů  $E_i$  pro sledované vzorky vody  $V_1 - V_6$  při použití elektrody 3

	$E_i$ 1 [V]	$E_i$ 2 [V]	$E_i$ 3 [V]	$E_i$ 4 [V]	$E_i$ 5 [V]	$E_i$ 6 [V]
$V_1$	-0,0648	-0,0679	-0,0683	-0,0688	-0,0682	-0,0699
$V_2$	-0,0581	-0,0619	-0,0633	-0,0619	-0,0634	-0,0632
$V_3$	-0,0561	-0,0593	-0,0606	-0,0608	-0,0618	-0,0619
$V_4$	-0,0087	-0,0083	-0,0080	-0,0080	-0,0074	-0,0076
$V_5$	-0,0035	-0,0041	-0,0049	-0,0042	-0,0034	-0,0054
$V_6$	-0,0063	-0,0069	-0,0075	-0,0076	-0,0067	-0,0089
	$E_i$ 7 [V]	$E_i$ 8 [V]	$E_i$ 9 [V]	$E_i$ 10 [V]	SD	Med(x)
$V_1$	-0,0699	-0,0709	-0,0708	-0,0715	0,0020	-0,0694
$V_2$	-0,0642	-0,0642	-0,0660	-0,0666	0,0024	-0,0634
$V_3$	-0,0627	-0,0618	-0,0636	-0,0646	0,0024	-0,0618
$V_4$	-0,0078	-0,0083	-0,0093	-0,0091	0,0006	-0,0082
$V_5$	-0,0071	-0,0066	-0,0064	-0,0083	0,0017	-0,0052
$V_6$	-0,0104	-0,0101	-0,0097	-0,0102	0,0016	-0,0083



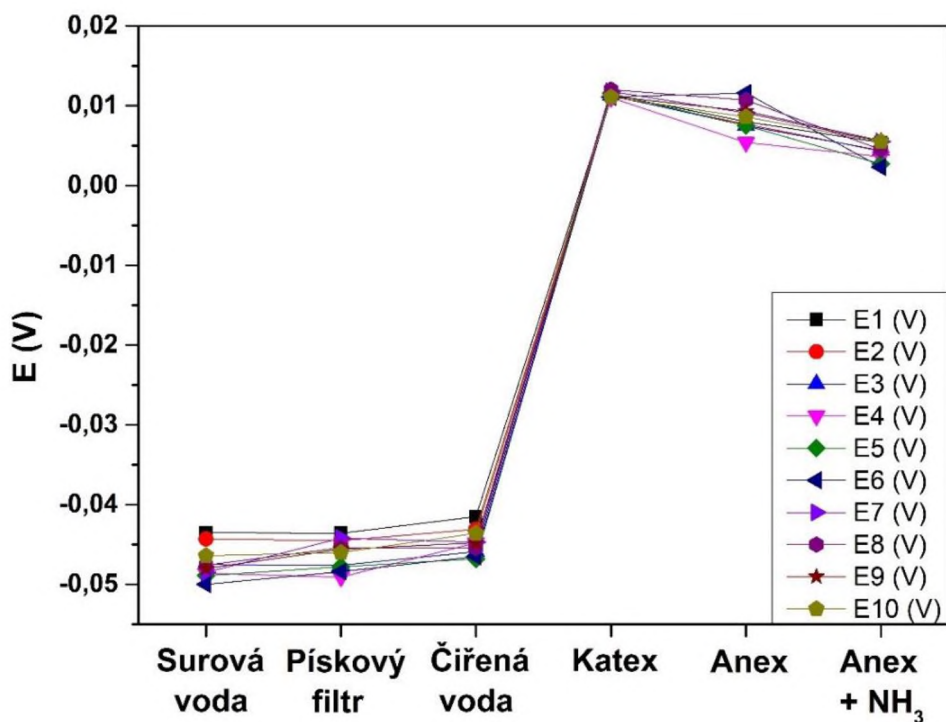
Obrázek 32 – Průběhy deseti opakovaných měření potenciálu  $\bar{E}$  na času  $t$  pro vzorky vod  $V_1 - V_6$  s použitím elektrody 3

Data v Tabulce 16 popisují hodnoty potenciálů znázorněných v diagramu na Obrázku 32. Ačkoliv byly diagramy na Obrázku 32 do určité míry zjevně vzájemně posunuty, esovitý charakter jejich průběhu, potenciálně významný pro praktické aplikace, byl rovněž zachován.

### 3.4.4 Opakovatelnost měření AgSAE s použitím elektrody 4

Tabulka 17 – Změřené hodnoty potenciálů  $E_i$  pro sledované vzorky vody  $V_1 - V_6$  při použití elektrody 4

	$E_i$ 1 [V]	$E_i$ 2 [V]	$E_i$ 3 [V]	$E_i$ 4 [V]	$E_i$ 5 [V]	$E_i$ 6 [V]
$V_1$	-0,0435	-0,0443	-0,0475	-0,0486	-0,0489	-0,0500
$V_2$	-0,0436	-0,0445	-0,0476	-0,0491	-0,0478	-0,0484
$V_3$	-0,0415	-0,0431	-0,0459	-0,0448	-0,0468	-0,0465
$V_4$	0,0114	0,0112	0,0113	0,0110	0,0115	0,0111
$V_5$	0,0080	0,0077	0,0075	0,0054	0,0075	0,0116
$V_6$	0,0054	0,0043	0,0044	0,0036	0,0027	0,0023
	$E_i$ 7 [V]	$E_i$ 8 [V]	$E_i$ 9 [V]	$E_i$ 10 [V]	SD	Med(x)
$V_1$	-0,0485	-0,0476	-0,0480	-0,0464	0,0021	-0,0478
$V_2$	-0,0442	-0,0454	-0,0456	-0,0460	0,0019	-0,0458
$V_3$	-0,0447	-0,0454	-0,0448	-0,0436	0,0016	-0,0448
$V_4$	0,0118	0,0120	0,0112	0,0111	0,0003	0,0113
$V_5$	0,0091	0,0107	0,0093	0,0086	0,0018	0,0083
$V_6$	0,0055	0,0045	0,0056	0,0055	0,0012	0,0045



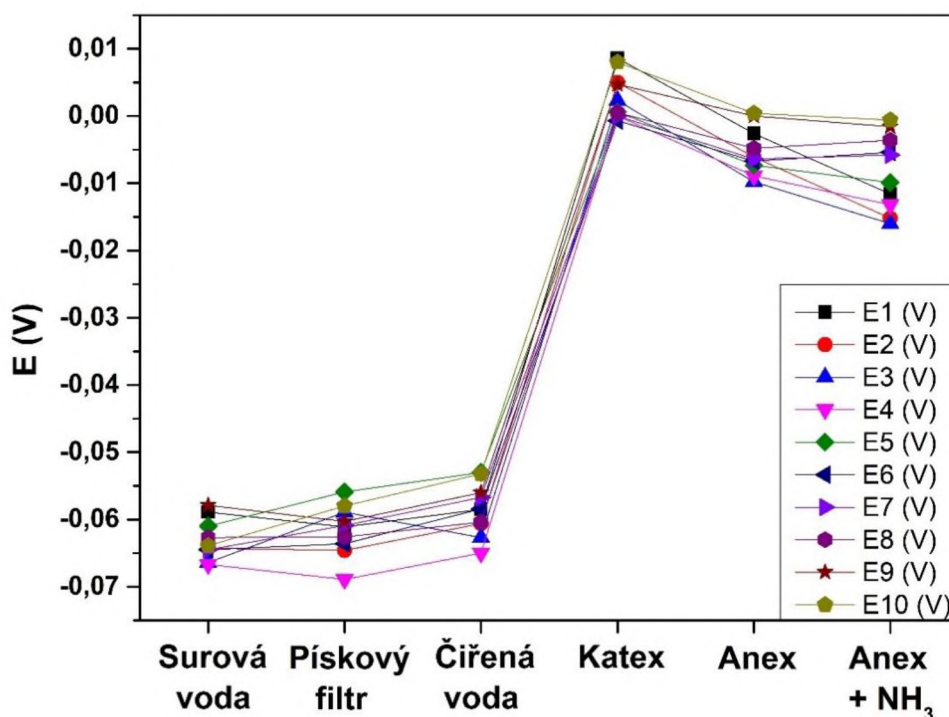
Obrázek 33 – Průběhy deseti opakovaných měření potenciálu  $\bar{E}$  na času  $t$  pro vzorky vod  $V_1 - V_6$  s použitím elektrody 4

Diagramy na Obrázku 33, vyplývající z dat v Tabulce 17, vykazovaly poměrně vysokou opakovatelnost. V případě vzorku po úpravě katexem se naměřené body dokonce překrývaly.

### 3.4.5 Opakovatelnost měření AgSAE s použitím elektrody 5

Tabulka 18 – Změřené hodnoty potenciálů  $E_i$  pro sledované vzorky vody  $V_1 - V_6$  při použití elektrody 5

	$E_i$ 1 [V]	$E_i$ 2 [V]	$E_i$ 3 [V]	$E_i$ 4 [V]	$E_i$ 5 [V]	$E_i$ 6 [V]
$V_1$	-0,0589	-0,0643	-0,0664	-0,0667	-0,0610	-0,0645
$V_2$	-0,0611	-0,0646	-0,0589	-0,0689	-0,0559	-0,0636
$V_3$	-0,0585	-0,0606	-0,0627	-0,0650	-0,0530	-0,0584
$V_4$	0,0086	0,0050	0,0023	0,0000	0,0006	-0,0007
$V_5$	-0,0026	-0,0061	-0,0098	-0,0089	-0,0073	-0,0067
$V_6$	-0,0116	-0,0152	-0,0160	-0,0132	-0,0099	-0,0054
	$E_i$ 7 [V]	$E_i$ 8 [V]	$E_i$ 9 [V]	$E_i$ 10 [V]	SD	Med(x)
$V_1$	-0,0645	-0,0627	-0,0579	-0,0639	0,0030	-0,0641
$V_2$	-0,0609	-0,0626	-0,0603	-0,0580	0,0037	-0,0610
$V_3$	-0,0567	-0,0604	-0,0560	-0,0532	0,0039	-0,0585
$V_4$	0,0000	0,0005	0,0047	0,0080	0,0035	0,0015
$V_5$	-0,0064	-0,0048	0,0000	0,0004	0,0035	-0,0063
$V_6$	-0,0058	-0,0036	-0,0016	-0,0006	0,0056	-0,0079



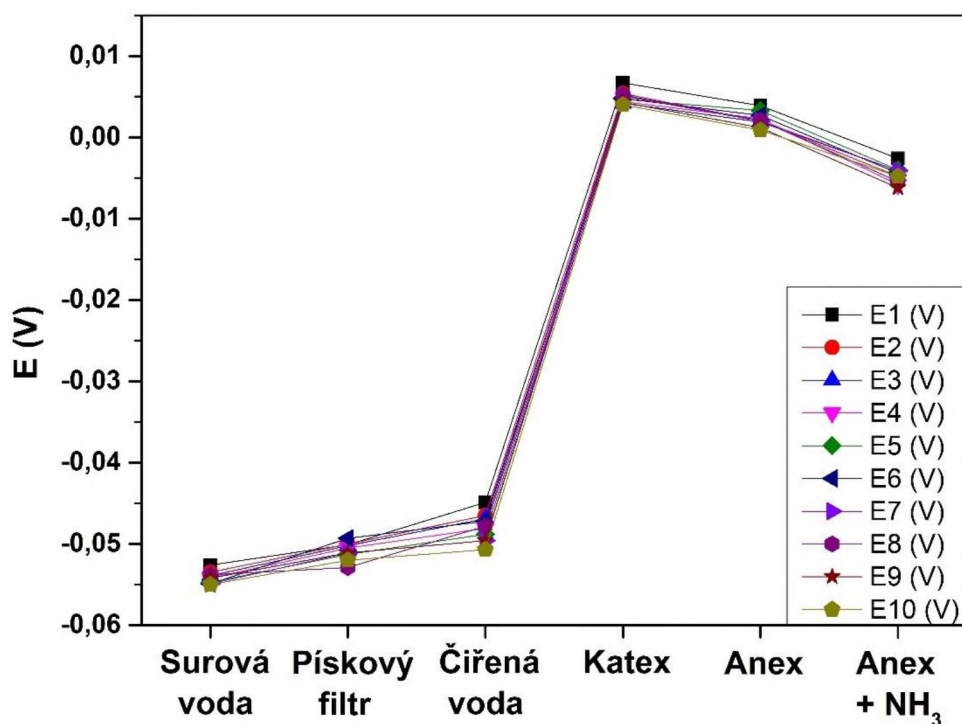
Obrázek 34 – Průběhy deseti opakovaných měření potenciálu  $\bar{E}$  na času  $t$  pro vzorky vod  $V_1 - V_6$  s použitím elektrody 5

Výše uvedená Tabulka 18 s daty poskytla diagram na Obrázku 34. Z něho je zřejmé, že i v případě elektrody číslo 5 byl zaznamenán výrazný esovitý průběh diagramu  $E_i$  vs.  $V_i$ , charakteristický pro prováděná měření.

### 3.4.6 Opakovatelnost měření AgSAE s použitím elektrody 6

Tabulka 19 – Změřené hodnoty potenciálů  $E_i$  pro sledované vzorky vody  $V_1 - V_6$  při použití elektrody 6

	$E_i$ 1 [V]	$E_i$ 2 [V]	$E_i$ 3 [V]	$E_i$ 4 [V]	$E_i$ 5 [V]	$E_i$ 6 [V]
$V_1$	-0,0526	-0,0535	-0,0539	-0,0542	-0,0547	-0,0549
$V_2$	-0,0501	-0,0500	-0,0502	-0,0505	-0,0513	-0,0493
$V_3$	-0,0449	-0,0465	-0,0469	-0,0481	-0,0488	-0,0472
$V_4$	0,0067	0,0054	0,0042	0,0044	0,0047	0,0048
$V_5$	0,0039	0,0020	0,0019	0,0023	0,0033	0,0027
$V_6$	-0,0026	-0,0048	-0,0041	-0,0058	-0,0040	-0,0044
	$E_i$ 7 [V]	$E_i$ 8 [V]	$E_i$ 9 [V]	$E_i$ 10 [V]	SD	Med(x)
$V_1$	-0,0549	-0,0538	-0,0542	-0,0550	0,0008	-0,0542
$V_2$	-0,0511	-0,0529	-0,0511	-0,0520	0,0011	-0,0508
$V_3$	-0,0496	-0,0478	-0,0496	-0,0507	0,0017	-0,0480
$V_4$	0,0051	0,0052	0,0043	0,0040	0,0008	0,0048
$V_5$	0,0020	0,0021	0,0012	0,0009	0,0009	0,0021
$V_6$	-0,0041	-0,0054	-0,0062	-0,0048	0,0010	-0,0046



Obrázek 35 – Průběhy deseti opakovaných měření potenciálu  $\bar{E}$  na času  $t$  pro vzorky vod  $V_1 - V_6$  s použitím elektrody 6

Jak vyplývá z Tabulky 19 a následně z Obrázku 35 byla v případě elektrody číslo 6 zaznamenána velmi dobrá opakovatelnost diagramů  $E_i - V_i$ .



## 4. ZÁVĚR

Výsledky práce obohatily dosud publikované poznatky o funkci a možnostech využití měření potenciálu AgSAE pro sledování postupu přípravy speciálních vod. Kalibrační závislosti  $E$  vs.  $\log c$  potvrdily možnost získání vzájemně srovnatelných výsledků, jak při použití nově připravených, tak uzrálých (přibližně před rokem připravených) AgSAE.

V případě obou zmíněných skupin připravených elektrod byly v rámci experimentálních chyb menších než  $\pm 1-2$  mV získány vyhovující (charakteristické) závislosti kvaziustálých potenciálů  $E_i$  v pořadí sledovaných vzorků vod  $V_i$ ,  $i=1-6$  (obsahující  $1 \cdot 10^{-3}$  mol/l  $\text{AgNO}_3$ ), odebraných po aplikaci příslušných technologických procesů. Shromážděná data potvrdila dosažení poněkud lepší opakovatelnosti  $E_i$  vs.  $V_i$  při  $10^{-3}$  M  $\text{AgNO}_3$  než za nedávno rovněž popsaných  $10^{-2}$  M  $\text{AgNO}_3$ . Časové závislosti potenciálů  $E-t$  spějící do kvaziustálých hodnot umožňovali aplikaci standartních statistických proložení.

Testované vzorky vod byly díky spolupráci s Teplárnou Náchod – innogy Energo, s.r.o. (a jejímu zájmu o výsledky) získány přímo z provozu teplárny. Získané poznatky naznačily rovněž další účelné zaměření teoreticky-experimentálního i aplikačního výzkumu v tomto směru.

## 5. CITOVANÁ LITERATURA

- [1] SCHOLZ F.: *Electroanalytical Methods*. Springer, Berlin, 2002.
- [2] BAREK J., OPEKAR F., ŠTULÍK K.: *Elektroanalytická chemie*. Karolinum, Praha 2005. 80-246-1146-5.
- [3] KORYTA J., DVOŘÁK J., BOHAČKOVÁ V.: *Lehrbuch der Elektrochemie*. Springer-Verlag, Wien 2013.
- [4] MORETTO L. M., KALCHER K. (Eds.): *Environmental analysis by electrochemical sensors and biosensors*. Springer, New York 2014.
- [5] NOVOTNÝ L.: *Obecná a aplikovaná elektrochemie*, Výukové materiály, Univerzita Pardubice, Pardubice 2018.
- [6] NOVOTNÝ L.: *Sestava uspořádání s hybridními amalgamovými kompaktními nebo porézními elektrodami a s možnou smíšenou oxidačně-redukční redox aktivitou*. Užitný vzor PUV 2009-221131, č. 21543, ÚPV, Praha 2009.
- [7] NOVOTNÝ L.: *Konstrukce obnovovatelné elektrody (rtut/stříbro Hg/Ag elektrody)*. Užitný vzor PUV 7103-97, č. 6815, ÚPV, Praha 1997.
- [8] NOVOTNÝ L.: *International Conference Inorganic Environmental Analysis and Quality Assurance, 2–5 September 1997*, Book of Abstracts (J. M. Marci. ed.), P10, Pardubice 1997.
- [9] NOVOTNÝ L.: *Nové možnosti elektrochemické analýzy v biofyzikálním výzkumu*. Dr.Sc. - dizertační práce, AV ČR, Praha 1998.
- [10] NOVOTNÝ L.: *Obnovitelná kompozitní amalgamová elektroda*. Patent PV 2001-1, č. 298623, ÚPV, Praha 2001.
- [11] NOVOTNÝ L., YOSYPCHUK B.: *Pevné stříbrné amalgamové elektrody*. Chem. Listy 94, (2000) 1118.
- [12] YOSYPCHUK B. and NOVOTNÝ L.: *Nontoxic electrodes of solid amalgams*. Crit. Rev. Anal. Chem. 32, (2002) 141-151.
- [13] ŠELEŠOVSKÁ R.: *Leštěné a modifikované stříbrné pevné amalgamové elektrody pro voltametrická měření*. PhD. - disertační práce. Univerzita Pardubice, Fakulta chemicko - technologická. Pardubice 2004.

- [14] BAREK J., et al. *Nontraditional electrode materials in environmental analysis of biologically active organic compounds*. *Electroanalysis* 19, (2007) 2003-2014.
- [15] YOSYPCHUK B., BAREK J.: *Analytical applications of solid and paste amalgam electrodes*. *Critical Reviews in Analytical Chemistry* 39, (2009) 189-203.
- [16] ŠELEŠOVSKÁ R., BANDŽUCHOVÁ L., NAVRÁTIL T., CHÝLKOVÁ J.: *Voltametric determination of leucovorin using silver solid amalgam electrode*. *Electrochimica Acta* 60, (2012) 375-383.
- [17] ŠELEŠOVSKÁ R.: *Možnosti stříbrné pevné amalgámové elektrody v oblasti analýzy bioaktivních látek*. Habilitační práce. Univerzita Pardubice, Pardubice 2014.
- [18] NOVOTNÝ L.: *Způsob elektrochemických, voltametrických/polrografických a příbuzných měření či detekce do laboratorních, technologických či přenosných podmínek a zařízení k jeho provádění*. Patent PV 2006-600, č. 304145, ÚPV, Praha 2006.
- [19] NOVOTNÝ L.: *Uspořádání elektrochemického modulárního systému zejména pro chemickou analýzu, detekci a diagnostiku*. Užité vzor PUV 2014-30527, č. 27969, ÚPV, Praha 2014.
- [20] NOVOTNÝ L.: *Měrný elektrochemický systém s mini-, mikro- či nanoobjemovými elektrodami nebo sondami s plastovým, skleněným či jiným ústím/nástavcem*. Užité vzor PUV 2007-19501, č. 19062, ÚPV, Praha 2007.
- [21] NOVOTNÝ L.: *Recent promising miniaturized renewed mercury or related electrodes and plastic sensors*. *Chemické Listy* 103 (S), (2009) 269.
- [22] NOVOTNÝ L.: *Široce dostupná potenciometrie se speciálním modulem, známými i novými (amalgamovými, špičkovými) čidly*. *Chemické listy* 108, 777 (2014).
- [23] NOVOTNÝ L., PETRÁŇKOVÁ R.: *Potentiometric determination of silver nanoparticles using silver amalgam electrodes*. *Analytical Letters* 49, (2016) 161.
- [24] NOVOTNÝ L., KOČÁNOVÁ V., LANGÁŠEK P., PETRÁŇKOVÁ R.: *The Use of Selected Silver Amalgam Electrodes for a Potentiometric Indication of Technological Steps in Production of Demiwater (Využití stříbrných amalgamových elektrod pro*

- potenciometrickou indikaci technologických kroků ve výrobě demivody*). 18.-22.5.2015, 108-110, Jetřichovice 2015. ISBN 978-80-905221-3-8, SGSFChT\_2015006
- [25] NOVOTNÝ L., KARÁSKOVÁ A., KABUTEY A., PETRÁŇKOVÁ R., *Basic testing changes of potentiometric responses of silver amalgam electrodes within the ion-exchanged treatment of water*. 21.- 25. 5. 2018. 183-186, Jetřichovice 2018. ISBN 978-80-905221-6-9
- [26] NOVOTNÝ L., KOČANOVÁ V., KABUTEY A., KARÁSKOVÁ A., DUŠEK L., PETRÁŇKOVÁ R., MIKULÁŠEK P.: *Potentiometric signal of the zinc amalgam electrode for the detection of concentration changes of zinc sulphate due to its nanofiltration*. Waste Forum 2, (2018) 117-122.
- [27] KARÁSKOVÁ A., NOVOTNÝ L., PETRÁŇKOVÁ R., KABUTEY A.: *Vliv vybraných podmínek na opakovatelnost potenciálové odezvy stříbrné amalgámové elektrody v průmyslových vodách*. Waste Forum 3, (2019) 219-224.
- [28] PITTER P.: *Hydrochemie*. VŠCHT Vol 4. Praha 2009.
- [29] HŮBNER P.: *Úprava vody pro průmyslové účely*. VŠCHT, Praha 2006. 80-7080-624-9.
- [30] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: *Elektronická publikace - Co je co v povrchové a koloidní chemii*. VŠCHT Praha : Ústav fyzikální chemie, Praha 2005.
- [31] BARTOVSKÁ L., ŠIŠKOVÁ M.: *Fyzikální chemie povrchů a koloidních soustav*. VŠCHT v Praze, Praha 2005.
- [32] BARTOVSKÁ L.: *Elektrochemie 2. Ústav fyzikální chemie, VŠCHT Praha*. [Online] [Citace: 5. 12 2019.] <http://old.vscht.cz/fch/cz/pomucky/bartovska/05-Elektrochemie-2.pdf>.
- [33] VINŠOVÁ H., ZACHAŘ P., ZÁRUBA K.: *Potenciometrické měření pH. Ústav analytické chemie, VŠCHT Praha*. [Online] [Citace: 5. 12 2019.] [https://uanlch.vscht.cz/files/uzel/0012437/0007~M44PyC\\_RLfBO0FUwMjC0AAA.pdf?redirected](https://uanlch.vscht.cz/files/uzel/0012437/0007~M44PyC_RLfBO0FUwMjC0AAA.pdf?redirected).
- [34] SKOOG D. A., HOLLER F. J., CROUCH S. R.: *Principles of instrumental analysis. Seventh edition*. Australia, Cengage Learning 2018. 978-1305577213.

- [35] KORYTA J., ŠTULÍK K.: *Iontově selektivní elektrody*. Academia, Praha 1984.
- [36] CREMER M.: *Zeitschrift für Biologie*. 47. (1906) 562.
- [37] HABER F., KLEMENSIEWICZ Z.: *Z. Physik Chem.* 67, (1909) 385.
- [38] HORÁKOVÁ M.: *Analytika vody*. VŠCHT, Praha 2003. 80-7080-391-6.
- [39] KAVÁLEK M.: *Místní provozní předpis - Vodní hospodářství - díl č. I - Obecně platná ustanovení výrobního souboru vodního hospodářství*. Teplárna Náchod, Náchod 2014.
- [40] SLAVÍK Z.: *Místní provozní předpis - Vodní hospodářství - díl č. IV - Tepelná úprava vody*. Teplárna Náchod, Náchod 2010.
- [41] SLAVÍK Z.: *Místní provozní předpis - Vodní hospodářství - díl č. II - Předúprava vody čiřením*. Teplárna Náchod, Náchod 2012.
- [42] SLAVÍK Z.: *Místní provozní předpis - Vodní hospodářství - díl č. III - Demistanice*. Teplárna Náchod, Náchod 2008.