

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

# NEPŘÍMÉ SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ FLUORIDŮ NA BÁZI TVORBY KOMPLEXŮ SE ZIRKONIEM

INDIRECT SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF FLUORIDE ON THE BASE OF  
ZIRCONIUM COMPLEXES

DIPLOMOVÁ PRÁCE

MASTER'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

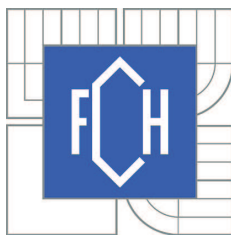
Bc. IVA KOLÁŘOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

prof. RNDr. LUMÍR SOMMER, DrSc.

BRNO 2011



Vysoké učení technické v Brně  
**Fakulta chemická**  
Purkyňova 464/118, 61200 Brno 12

## Zadání diplomové práce

Číslo diplomové práce:	<b>FCH-DIP0487/2010</b>	Akademický rok: <b>2010/2011</b>
Ústav:	Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí	
Student(ka):	<b>Bc. Iva Kolářová</b>	
Studijní program:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (N2805)	
Studijní obor:	Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805T002)	
Vedoucí práce	<b>prof. RNDr. Lumír Sommer, DrSc.</b>	
Konzultanti:		

### Název diplomové práce:

Nepřímé spektrofotometrické stanovení fluoridů na bázi tvorby komplexů se zirkoniem

### Zadání diplomové práce:

Studium reakce Zr(IV) s vybranými organickými činidly při interakci s fluoridy.  
Applikace pro stanovení fluoridů ve vodách.

### Termín odevzdání diplomové práce: 13.5.2011

Diplomová práce se odevzdává ve třech exemplářích na sekretariát ústavu a v elektronické formě vedoucímu diplomové práce. Toto zadání je přílohou diplomové práce.

-----  
Bc. Iva Kolářová  
Student(ka)

-----  
prof. RNDr. Lumír Sommer, DrSc.  
Vedoucí práce

-----  
doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.  
Ředitel ústavu

V Brně, dne 7.5.2010

-----  
prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.  
Děkan fakulty

## ABSTRAKT

Předmětem této práce bylo zhodnocení a optimalizace metody nepřímého spektrofotometrického stanovení fluoridů na bázi komplexu se zirkoniem. Byly otestovány tři organická činidla: eriochromcyanin R, chromazurol S a xylenolová oranž. Jako nejvýhodnější systém byl vyhodnocen komplex zirkonia s xylenolovou oranží. Lineární kalibrační závislost byla v rozmezí od  $1,5 \cdot 10^{-6}$  do  $7,5 \cdot 10^{-5}$  mol.dm<sup>-3</sup>. Jako rušivé ionty byly identifikovány H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> a Fe<sup>3+</sup>, v nejvyšších koncentracích pak Fe<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, přičemž Fe<sup>2+</sup> a SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> projevují interferenci až od koncentrací, které se v přírodních vodách běžně nevyskytují. Optimalizovaný postup byl aplikován na stanovení fluoridů v modelových a reálných (pitná, minerální a povrchová) vodách.

## KLÍČOVÁ SLOVA

Fluorid, zirkonium, xylenolová oranž, chromazurol S, eriochromcyanin R, nepřímá spektrofotometrie.

## SUMMARY

The objective of this study was the calculation and optimization methods of the indirect spectrophotometric determination of fluoride based on the zirconium complex. Three organic reagent eriochromcyanin R chromazurol S and xylenol orange were tested. As the most sensitive system was shown the complex of zirconium with xylenol orange. Linear standard curve was ranged from  $1,5 \cdot 10^{-6}$  to  $7,5 \cdot 10^{-5}$  mol.dm<sup>-3</sup>. H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Fe<sup>3+</sup> and the highest concentrations of Fe<sup>2+</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> were tested for interferent. The Fe<sup>2+</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> interfere only above the concentration which cannot be found in natural water. The optimized method was applied for the determination of fluoride in the model and real drinking, mineral and surface water.

## KEY WORDS

Fluoride, zirconium, xylenol orange, chromazurol S eriochromcyanin R, indirect spectrophotometry.

KOLÁŘOVÁ, Iva. *Nepřímé spektrofotometrické stanovení fluoridů na bázi tvorby komplexů se zirkoniem*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2011. 82 s. Vedoucí diplomové práce prof. RNDr. Lumír Sommer, DrSc.

## **PROHLÁŠENÍ**

Prohlašuji, že diplomová práce byla vypracována samostatně a že všechny použité literární zdroje jsou správně a úplně citovány. Tato práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické, vysokého učení technického v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího diplomové práce a děkana FCH VUT.

.....  
Podpis diplomanta

## **PODĚKOVÁNÍ**

Chtěla bych poděkovat mému vedoucímu diplomové práce prof. RNDr. Lumíru Sommerovi, DrSc. za odborné rady a všestrannou pomoc při řešení této diplomové práce. Taktéž bych chtěla poděkovat Ing. Martinu Moosovi, PhD a Ing. Zuzaně Holubové za pomoc v laboratoři i mimo ni. V neposlední řadě děkuji také paní Jitce Pochopové za poskytnutou pomoc při řešení některých technických problémů.

# OBSAH

<b>1. Úvod.....</b>	<b>9</b>
<b>2. Současný stav řešené problematiky .....</b>	<b>10</b>
2.1 Fluor .....	10
2.1.1 Výskyt a rozšíření.....	10
2.1.2 Výroba a použití .....	10
2.1.3 Fyzikální a chemické vlastnosti.....	11
2.2 Fluoridy .....	11
2.2.1 Použití fluoridů.....	11
2.2.2 Zdroje emisí.....	12
2.2.3 Fluoridy ve vodách.....	12
2.2.3.1 Zdroje fluoridů ve vodách .....	13
2.2.3.2 Formy výskytu ve vodách .....	13
2.2.3.3 Obsah fluoridů ve vodách.....	13
2.3 Toxikologie .....	14
2.3.1 Dopady na životní prostředí .....	14
2.3.2 Dopady na zdraví organismů.....	14
2.3.3 Dopady na zdraví člověka .....	14
2.3.4 Stomatologický význam.....	15
2.3.5 Legislativa .....	15
2.4 Stanovení fluoru .....	16
2.4.1 Stanovení fluoridů jako celkové F.....	16
2.4.1.1 ČSN EN ISO 10304-1 (75 7391).....	16
2.4.1.2 ČSN ISO 10359-1 (75 7430).....	16
2.4.1.3 ČSN ISO 10359-2 (75 7430).....	18
2.4.1.4 TNV 75 7431 .....	18
2.4.1.5 Standard methods for the examination of water and wastewater .....	18
2.4.1.6 U.S. EPA 340.1 Fluoride, Colometric, SPADNS with Bellack Distillation .....	19
2.4.1.7 U.S. EPA 340.2 Fluoride, Potentionetric, Ion Selective Electrode .....	19
2.4.1.8 U.S. EPA 340.3 Fluoride, Colometric, Automated Complexone.....	19
2.4.2 Spektrofotometrické stanovení.....	19
2.4.2.1 Komplexy trojmocných kationtů.....	20
2.4.2.2 Komplexy čtyřmocných kationtů .....	20
2.4.3 Zirkonium.....	20
2.4.3.1 Výskyt a rozšíření na Zemi.....	21

2.4.3.2	Výroba a použití .....	21
2.4.3.3	Vlastnosti zirkonia.....	21
2.4.4	Metody dělení fluoru .....	21
2.4.5	Příklady praktického použití.....	22
2.5	Nepřímá spektrofotometrie.....	22
2.5.1	Vliv vysoce absorbujícího komplexu .....	22
2.5.2	Zesvětľující efekt kovového iontu na činidlo .....	26
<b>3.</b>	<b>Experimentální část.....</b>	<b>27</b>
3.1	Použité přístroje.....	27
3.2	Další použité přístroje .....	27
3.3	Použité chemikálie a roztoky.....	28
3.3.1	Barviva .....	29
3.3.1.1	Eriochromcyanin R.....	29
3.3.1.2	Chromazurol S.....	30
3.3.1.3	Xylenolová oranž.....	31
3.3.2	Standard.....	31
3.3.3	Ostatní chemikálie .....	32
3.4	Charakteristika vzorků .....	32
3.4.1	Povrchová voda .....	32
3.4.2	Balená voda .....	32
3.4.3	Pitná voda .....	32
3.4.4	Podzemní voda .....	32
3.5	Metodika vyhodnocení analytických výsledků .....	33
3.5.1	Mez detekce.....	33
3.5.2	Mez stanovitelnosti.....	33
3.5.3	Meze detekce z pásů spolehlivosti kalibrační křivky podle Grahama.....	33
3.5.4	Test homogenity rozptylů.....	33
3.5.5	Test linearity.....	34
3.5.6	Posouzení kalibrace .....	34
3.5.7	Výpočet mezí detekce z kalibrační křivky .....	35
3.5.8	Výpočet meze detekce podle Millera .....	35
3.5.9	Metoda kontinuálních variací (Jobova křivka).....	36
3.5.10	Metoda standardního přídávku .....	37
<b>4.</b>	<b>Výsledky a diskuse .....</b>	<b>38</b>
4.1	Reakce zirkonia (IV) s eriochromcyaninem R .....	38
4.1.1	Závislost absorbance komplexu na čase a teplotě .....	38

4.1.2	Závislost absorbance komplexu na aciditě .....	39
4.1.3	Závislost roztoku komplexu na pH.....	40
4.1.4	Závislost roztoku komplexu na přebytku činidla .....	41
4.1.5	Metoda kontinuálních variací .....	42
4.1.6	Vliv cizích iontů na tvorbu komplexu .....	43
4.1.7	Kalibrační křivka pro roztoky komplexu.....	44
4.2	Reakce zirkonia (IV) s chromazurolem S .....	45
4.2.1	Závislost absorbance komplexu na čase a teplotě .....	46
4.2.2	Závislost absorbance komplexu na aciditě .....	47
4.2.3	Závislost na pH.....	48
4.2.4	Závislost absorbance komplexu na přebytku činidla.....	49
4.2.5	Metoda kontinuálních variací .....	50
4.2.6	Vliv cizích iontů na tvorbu komplexu .....	51
4.2.7	Kalibrační křivka .....	52
4.3	Reakce zirkonia (IV) s xylenolovou oranží.....	54
4.3.1	Časová a teplotní stabilita komplexu .....	54
4.3.2	Závislost absorbance komplexu na aciditě .....	54
4.3.3	Závislost absorbance roztoků na pH.....	55
4.3.4	Závislost absorbance roztoku na přebytku činidla .....	56
4.3.5	Metoda kontinuálních variací .....	57
4.3.6	Vliv cizích iontů na tvorbu komplexu .....	58
4.3.7	Kalibrační křivka .....	60
4.4	Stanovení fluoridů pomocí komplexu zirkonia s eriochromcyaninem R .....	61
4.4.1	Časová a teplotní stabilita komplexu zirkonia a eriochromcyaninu R s fluoridy .....	61
4.4.2	Závislost absorbance roztoku s fluoridy na aciditě .....	62
4.4.3	Kalibrační křivka fluoridu v přítomnosti komplexu zirkonia a eriochromcyaninu R .....	63
4.5	Stanovení fluoridů pomocí komplexu zirkonia s chromazurolem S .....	64
4.5.1	Časová a teplotní stabilita komplexu s přidavkem fluoridů .....	65
4.5.2	Závislost absorbance roztoků s přítomností fluoridů na aciditě .....	65
4.5.3	Kalibrační křivka pro fluoridy v přítomnosti komplexu zirkonia a chromazurole S .....	66
4.6	Stanovení fluoridů pomocí komplexu zirkonia s xylenolovou oranží.....	67
4.6.1	Časová a teplotní stabilita komplexu s přidavkem fluoridů .....	68
4.6.2	Závislost roztoku s přítomností fluoridů na aciditě .....	68
4.6.3	Kalibrační křivka fluoridů v přítomnosti komplexu zirkonia a xylenolové oranže.....	69
4.7	Reálné vzorky vod.....	71
4.7.1	Pitná voda .....	71

4.7.2 Minerální voda .....	72
4.7.3 Povrchová voda .....	73
<b>5. Závěr .....</b>	<b>75</b>
<b>6. Literatura .....</b>	<b>78</b>
<b>7. Přílohy .....</b>	<b>82</b>



# 1. ÚVOD

Ze všech chemických prvků v periodické tabulce je fluor nejvíce elektronegativní a také nejvíce reaktivní. Pro svou reaktivitu se fluor v přírodě nenachází ve volném stavu, ale pouze ve formě anorganických fluoridů nebo organických sloučenin. Nejvýznamnějším přírodním zdrojem anorganických fluoridů je zvětrávání fluoridových minerálů (fluorapatit, fluorit a kryolit). Vulkány jsou druhým největším přírodním zdrojem fluoru ve formě fluorovodíku, obsaženého v unikajícím plynu. Mořské aerosoly jsou třetím přírodním zdrojem tohoto prvku. Lidská aktivita může vést ke zvýšení lokální koncentrace fluoridů v povrchových vodách. Největší množství fluoridů se do životního prostředí dostává při výrobě hliníku. Dalším významným odvětvím lidské aktivity způsobující zvýšení koncentrace fluoridů je používání fosfátových hnojiv. Takto ošetřené rostliny produkují fluoridové chemikálie jako fluorovodík, fluorid vápenatý, fluorid sodný atd. Dále může fluor unikat při výrobě cihel, skla a keramiky a při použití pesticidů, které obsahují fluor [1, 2].

Ve vodě anorganické fluoridy zůstávají nejčastěji ve formě iontů. Organismy žijící v měkké vodě mohou být více ovlivněny znečištěním fluoridy než organismy žijící ve vodě tvrdší nebo mořské. Jelikož biodostupnost fluoridových iontů (toxicita) je redukována zvyšující se tvrdostí vody [2, 3].

Množství fluoridů v povrchových vodách závisí na umístění vodního toku a vzdálenosti od případného emisního zdroje. Koncentrace fluoridů v čisté, neznečištěné vodě je v rozmezí od 0,01 do 0,3 mg.dm<sup>-3</sup> zatímco v čisté mořské vodě od 1,2 do 1,5 mg.dm<sup>-3</sup> [2].

Mnoho metod pro spektrofotometrické stanovení fluoridů je založeno na reakci fluoridů s barevným kovovým komplexem. Tato reakce produkuje buď smíšený ligand ternárního komplexu, nebo je ligand nahrazen fluoridem. Tato reakce produkuje bezbarvý kov-fluorid komplex a volný ligand (s barevným rozdílem od komplexu kovu s ligandem) [4].

Tato diplomová práce je zaměřena na výzkum jednoduchých a pohodlných spektrofotometrických metod pro stanovení fluoridů reakcí s kovovým chelátem. Byly vybrány tři organická činidla, která tvoří stabilní komplex s vybraným kovem. Mým zkoumaným kovem bylo zirkonium. Tyto systémy byly systematicky studovány pro následnou analytickou aplikaci metod.

## 2. SOUČASNÝ STAV ŘEŠENÉ PROBLEMATIKY

### 2.1 Fluor

Fluor odvozuje svůj název od minerálu kazivce (fluoritu), který se v dávných dobách používal jako tavidlo. Korozivní povaha kyseliny fluorovodíkové a zvláštní vlastnost kazivce vydávat po zahřátí světlo (fluorescence) byly objeveny v 17. století. Všechny pokusy o přípravu tohoto prvku chemickou cestou nebo elektrolyticky vždy ztroskotaly na jeho extrémní reaktivitě. Až teprve 26. června 1866 se H. Moissanovi podařilo fluor připravit elektrolýzou chlazeného roztoku  $\text{KHF}_2$  v bezvodém HF [1].

Technologie výroby fluoridu a jeho sloučenin se začala od počátku 20. století prudce rozvíjet v souhlase se stále se rozšiřujícími možnostmi jejich použití. Důležitým mezníkem v rozvoji chemie fluoru byl objev inertních fluorovaných olejů, mazacích tuků a polymerů. Jedním z významných objevů z počátku 20. století byly freony, které byly vyvinuty pro použití v chladírenství (např.  $\text{CCl}_2\text{F}_2$ , 1928) [1].

H. T. Dean a jeho spolupracovníci počátkem třicátých let našeho století zjistili, že přítomnost malých množství fluoridů v pitné vodě má výtečné účinky při prevenci zubního kazu. Pokud je koncentrace fluoridů ve vodě nižší než  $1 \cdot 10^{-6}$  M, nebyl až dosud prokázán žádný negativní účinek fluoridace vody. Při koncentracích 2 až  $3 \cdot 10^{-6}$  M se na zubech začínají objevovat hnědé skvrny a koncentrace  $50 \cdot 10^{-6}$  M má již těžký toxický účinek. Požití 150 mg NaF může způsobit nevolnosti, zvracení, průjem a akutní bolesti v břišní krajině. Naštěstí však tyto příznaky po intravenózní nebo intramuskulární aplikaci roztoku vápenatých iontů rychle vymizí [1].

#### 2.1.1 Výskyt a rozšíření

Fluor je velmi reaktivní a v přírodě se v elementární formě nevyskytuje. Je však hojně rozšířen ve formě svých sloučenin [1].

Fluor je v pořadí výskytu v zemské kůře na třináctém místě a jeho koncentrace je  $554 \cdot 10^{-6}$  M. Nejdůležitějšími minerály fluoru jsou kazivec  $\text{CaF}_2$ , kryolit  $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$  a fluoapatit  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ . K výrobě fluoru a jeho sloučenin se dnes používá pouze kazivec. Kryolit je minerálem velmi vzácným, jeho vydatnější ložiska se nacházejí pouze v Řecku a většina kryolitu, který se spotřebuje při výrobě hliníku, se získává synteticky. Největší množství fluoru je v zemské kůře vázáno v apatitu; tento minerál jej však obsahuje pouze 3,5 hmotnostních % a těží se téměř výhradně pro svůj obsah fosforečnanů. Při zpracování fluorapatitu však vzniká jako vedlejší produkt kyselina hexafluorokřemičitá a z ní získaný fluor pokrývá v USA asi 7 % celoroční spotřeby tohoto prvku [1, 5].

Malá množství tohoto prvku jsou obsažena také v některých vzácných minerálech např. v topasu  $\text{Al}_2\text{SiO}_4(\text{OH},\text{F})_2$ , sellaitu  $\text{MgF}_2$ , villiaumitu NaF a bastnezitu  $(\text{Ce}, \text{La})(\text{CO}_3)\text{F}$ . Nízký obsah fluoridů v mořské vodě a ve vodě slaných bažin je způsoben tím, že většina fluoridů (zvláště fluoridů alkalických zemin) je ve vodě nerozpustná [1].

### 2.1.2 Výroba a použití

Jediným prakticky používaným způsobem výroby elementárního fluoru je Moissanova metoda, které je založena na elektrolýze směsi fluoridu draselného a bezvodého fluorovodíku. K výrobě fluoru se používají elektrolyzéry, které pracují při středních (72°C) nebo vyšších (240°C) teplotách. V elektrolyzérch pracujících při středních teplotách je molární poměr KF : HF 1 : 2 a ve vysokoteplotních elektrolyzérch je tento poměr až 1 : 1 [1].

Fluor se dodává v tlakových lahvích, které mají různé velikosti a obsahují obvykle 230 g až 2,7 kg fluoru. Kapalný fluor se přepravuje v nádržích o obsahu 2,27 t; tyto nádrže jsou vybaveny chladícím obalem naplněným kapalným dusíkem, který má teplotu varu o 8°C nižší, než je teplota varu fluoru [1].

Větší část vyrobeného fluoru (70 – 80%) se používá k přípravě UF<sub>6</sub> pro potřeby jaderných elektráren. Další velké množství fluoru se spotřebuje k výrobě SF<sub>6</sub>, (který se používá mimo jiné i jako výborné dielektrikum) a k výrobě fluorační činidel ClF<sub>6</sub>, BrF<sub>6</sub> a IF<sub>6</sub>. Velký průmyslový význam mají i přímé fluorace wolframu a rhenia na těžké fluoridy WF<sub>6</sub> a ReF<sub>6</sub>, které se pak dále používají k vytváření tenké kovové vrstvy wolframu nebo rhenia na složitě vytvarovaných součástkách [1].

### 2.1.3 Fyzikální a chemické vlastnosti

Fluor je světle žlutý plyn, který kondenzuje na banánově žlutou kapalinu, má pouze jeden přirozený izotop. Fluor je špatný vodič elektrického proudu [1].

Fluor je chemicky zcela mimořádně reaktivní prvek. Za vhodných podmínek reaguje se všemi prvky periodické soustavy vyjma He, Ar a Ne. Často se slučuje přímo, a to s takovou rychlostí, že reakce mívá až explozivní průběh. Dusík, kyslík a některé další prvky reagují s fluorem pomaleji, některé další kovy se v kompaktním stavu při reakci s fluorem pasivují tím, že vytvoří na povrchu ochrannou vrstvu fluoridů, ale všechny kovy reagují s fluorem velmi živě, jsou-li rozemlety na prášek nebo probíhá-li reakce za zvýšené teploty. Fluor je velmi silné oxidační činidlo, které má schopnost oxidovat reagující prvky do vysokých oxidačních stavů, např. IF<sub>7</sub>, PtF<sub>6</sub>, PuF<sub>6</sub>, BiF<sub>5</sub>, TbF<sub>4</sub>, CmF<sub>4</sub>, KAg<sup>III</sup>F<sub>4</sub> a AgF<sub>2</sub>. Fluor je výhradně jednovazebný a sloučeniny tvoří buď tím, že přijme 1 elektron za vzniku F<sup>-</sup>, čímž dosáhne konfigurace valenčních elektronů 2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>, nebo tím, že vytvoří jednoduchou kovalentní vazbu sdílením jednoho elektronu [1].

## 2.2 Fluoridy

Fluoridy mohou být toxické látky nebezpečné pro zdraví mnohých organismů. Čisté fluoridy jsou bílé až nažloutlé krystalické či prachové látky. Fluorid sodný a draselný jsou rozpustné ve vodě. Fluorid vápenatý je naopak příkladem ve vodě málo rozpustného fluoridu. Jeho rozpustnost ve vodě činí pouze 1,6 mg.dm<sup>-3</sup> [6].

Dalších fluoridů existuje celá řada včetně fluoridů toxických kovů, např. kadmátého nebo olovnatého apod. Pokud je přítomen toxický kov, určuje vlastnosti, rizika pro životní prostředí a zdraví člověka, celého fluoridu [6].

### 2.2.1 Použití fluoridů

Fluoridy mají v dnešní době široké použití. Například fluorid sodný se díky svým desinfekčním vlastnostem užívá ke fluorování pitné vody. Dále je využíván jako konzervant pro některé druhy lepidel. Je hojně využíván při produkci skla a smaltů. Relativně významná množství fluoridů jsou používána při tavení oceli a hliníku. Díky toxicitě pro některé organismy je fluorid sodný užíván jako insekticid a prostředek pro ochranu dřeva. Vzhledem k tomu, že pro lidské zuby je fluor velmi důležitým prvkem, jsou fluoridy přidávány do ústních vod a zubních past, aby tyto produkty působily proti zubnímu kazu, a napomáhaly tak udržovat zdravý chrup. Mezi další aplikace fluoridů můžeme zařadit jejich užití ve výrobě keramiky, maziv, barev, umělých hmot a pesticidů. Fluoridy jsou také obsaženy v některých lécích proti rakovině a kožním nemocem [6].

### 2.2.2 Zdroje emisí

Fluoridy jsou uvolňovány do životního prostředí přirozenými i antropogenními cestami. Mezi přirozené zdroje můžeme zařadit:

- Přirozené zvětrávání a vymývání fluoridů obsažených v horninách klimatickými vlivy.
- Moře a oceány přirozeně obsahují velká množství rozpuštěných fluoridů, ty se tak dostávají do atmosféry unášením kapiček slané vody z mořské hladiny.
- Jistá množství fluoridů se také dostávají do atmosféry v rámci vulkanické činnosti a přirozených lesních požárů.

Tyto přirozené zdroje fluoridů ale fungují v jisté rovnováze a bez zásahu člověka nepředstavují pro životní prostředí žádná významnější rizika. Člověk v rámci antropogenních činností uvolňuje do životního prostředí další významná množství fluoridů. Nejvýznamnější antropogenní zdroje emisí jsou následující:

- Uhlí obsahuje určitá množství fluoridů, které se během spalování uvolňují a mohou se takto dostávat do životního prostředí. Spalování uhlí představuje nejvýznamnější antropogenní zdroj fluoridů.
- Fluoridy se také mohou do životního prostředí dostávat z průmyslových procesů, kde jsou využívány, v důsledky netěsností či závad aparatur nebo nedbalosti obsluhy. Jedná se o mnohé průmyslové procesy jako: výroba oceli, surového hliníku, mědi a niklu, zpracování fosfátových rud, výroba a používání hnojiv, výroba skla, cihel, keramiky, pesticidů, tmelů a lepidel.
- Fluoridy se do životního prostředí dostávají také v rámci jejich užívání ve fluorování vody či ve formě pesticidů.
- Fluoridy se mohou vyluhovat ze špatně zajištěných skládek odpadů a úložišť elektrárenských popílků [6].

## 2.2.3 Fluoridy ve vodách

### 2.2.3.1 Zdroje fluoridů ve vodách

Přírodním zdrojem fluoru ve vodách mohou být některé minerály, např. fluorit (kazivec)  $\text{CaF}_2$ , kryolit  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  a apatit  $[\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}]$ . V menších množstvích je fluor obsažen v žulách a slídách, jejichž zvětráváním a vyluhováním přechází do podzemních vod, je obsažen také v těkavých složkách magmatu. Antropogenním zdrojem fluoru mohou být odpadní vody nebo exhalace sklářského a chemického průmyslu (např. při výrobě hliníku z kryolitu nebo při zpracování fluoritu). Dalším zdrojem fluoru jsou exhalace z tepelných elektráren a lokálních topenišť, odkud se fluor dostává do atmosférických vod. V malém množství doprovázejí sloučeniny fluoru fosforečnanová hnojiva [2, 3].

### 2.2.3.2 Formy výskytu ve vodách

Kyselina fluorovodíková HF je středně silnou kyselinou, která disocijuje podle rovnice



Z hodnoty disociační konstanty vyplývá, že při hodnotě pH 3,15 jsou obě formy existence zastoupeny v poměru 1 : 1 a při hodnotách pH přírodních vod zcela převažuje aniont  $\text{F}^-$ . Protonizace aniontu na HF přichází v úvahu teprve při hodnotách pH asi pod 4,5 [2].

Fluoridy tvoří komplexy s Al a  $\text{Fe}^{\text{III}}$ . Fluorohlinitany  $[\text{AlF}]^{2+}$  až  $[\text{AlF}_6]^{3-}$  a fluoroželezitany  $[\text{FeF}]^{2+}$  až  $[\text{FeF}_6]^{3-}$ . Komplexy s  $\text{Fe}^{\text{II}}$  jsou podstatně méně stabilní a ve vodách se většinou nevyskytují. Tvorba fluorohlinitanů a fluoroželezitanů závisí na hodnotě pH a na koncentraci fluoridů. V silně kyselém prostředí se uplatňuje protonizace aniontu  $\text{F}^-$  na HF a v alkalickém prostředí kompetitivní vliv hydroxokomplexů, takže poměrné zastoupení fluorokomplexů klesá. Vznik uvedených fluorokomplexů je proto zpravidla vázán na slabě kyselé prostředí. Za podmínek fluoridace pitné vody je obvykle do fluorohlinitanů vázáno asi 40% veškerých fluoridů [3, 7].

Další komplexní formou mohou být fluorokřemičitany, které se někdy používají při fluoridaci vody ( $\text{Na}_2\text{SiF}_6$ ) nebo mohou být součástí některých odpadních vod. Kyselina fluorokřemičitá  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  je silnou kyselinou a ve zředěném roztoku je téměř zcela disociována na aniont  $\text{SiF}_6^{2-}$ . To se týká fluorokřemičitanů v koncentracích, ve kterých přicházejí ve vodách v úvahu (tj. nejvýše v jednotkách  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Fluorokřemičitany se ve vodě postupně hydrolyzují podle rovnice číslo 2



Hydrolyza probíhá poměrně rychle, zejména v alkalickém prostředí [3].

Z málo rozpustných sloučenin fluoru jsou v hydrochemii a technologii vody nejdůležitější  $\text{CaF}_2$  (s) a  $\text{MgF}_2$  (s) ( $\log K_s = -10,4$ , resp.  $-8,2$ ). Protože  $\text{CaF}_2$  je méně rozpustný než  $\text{MgF}_2$ , závisí rovnovážná koncentrace fluoridů ve vodě především na koncentraci vápníku. V přírodních vodách s koncentrací fluoridu asi do  $1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  nelze očekávat vylučování uvedených fluoridů. Na stěnách potrubí s inkrustacemi  $\text{CaCO}_3$  (s) může za určitých podmínek docházet k transformaci  $\text{CaCO}_3$  na  $\text{CaF}_2$  (s) podle následující rovnice



Tvorby málo rozpustného  $\text{CaF}_2$  se někdy využívá pro odstraňování fluoridů z průmyslových odpadních vod s vysokým obsahem fluoridů, odpadajících např. při výrobě hliníku z kryolitu, srážením hydroxidem vápenatým [3, 7].

### 2.2.3.3 Obsah fluoridů ve vodách

Koncentrace fluoridů v podzemních a povrchových vodách bývá obvykle malá a činí jen setiny až desetiny  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Ve výjimečných případech lze najít i koncentrace přes  $1 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Průměrná koncentrace fluoridů v pitných vodách podzemního původu v osmi regionech ČR byla si  $0,23 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  a v pitných vodách povrchového původu asi  $0,37 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Podle údajů z roku 1996 byla průměrná koncentrace fluoridů v pitných vodách ČR  $0,16 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  (max. až  $6 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). V mořské vodě bývají fluoridy v koncentraci asi  $1,3 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Mimořádně bohaté na fluoridy jsou některé minerální vody. Například v plněných minerálních vodách v České republice se vyskytují často koncentrace fluoridů v jednotkách  $\text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  (Mattoniho kyselka  $3,48 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , Mlýnský pramen v Karlových Varech  $6,69 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ , Vincentka  $3,46 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ ). Karlovarské minerální vody obsahují průměrně asi  $2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  fluoridů. Naopak minerální vody v oblasti Mariánských Lázní jsou na fluoridy poměrně chudé. Jejich koncentrace obvykle nepřevyšuje  $0,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  [3, 7].

## 2.3 Toxikologie

### 2.3.1 Dopady na životní prostředí

Existují určitá velmi nízká přirozená množství fluoridů, která se v životním prostředí nacházejí a patří do obecně fungující rovnováhy a celkově ekosystémům a životnímu prostředí neškodí. Člověk ale svou antropogenní činností do životního prostředí uvolňuje další nadbytečná množství těchto látek, a tím se jejich koncentrace zvyšuje. V místech s vyššími koncentracemi fluoridu může docházet ke škodlivým vlivům v důsledku bioakumulace fluoridů v živých organismech a následnému možnému škodlivému působení [6].

Fluoridy se shromažďují v kostních tkáních suchozemských obratlovců. Ve vyšších koncentracích mohou poškozovat vegetaci. Fluor se silně váže s vápníkem a hořčíkem a zamezuje těmto základním živinám vykonávat jejich biochemické funkce. To je základem toxicity anorganických fluoridů. Akumulují se také ve vodních organismech, do nichž se dostávají přímo z vody, nebo v menší míře prostřednictvím potravy. Na půdy se fluoridy adsorbují minimálně, proto je možný jejich transport podzemními vodami. Mohou tak komplexně negativně ovlivnit celé fungování ekosystémů. Fluoridy je nutné považovat za perzistentní látky, tedy látky odolávající přirozeným rozkladným procesům [6, 8, 9].

### 2.3.2 Dopady na zdraví organismů

Vodní organismy žijící v měkké vodě mohou být více nepříznivě ovlivněny znečištěním fluoridy než organismy žijící ve tvrdé nebo mořské vodě, protože biodostupnost fluoridových iontů je redukována zvyšující se tvrdostí vody. Fluoridy mohou inhibovat nebo podpořit růst řas, v závislosti na koncentraci fluoridů, času expozice a druhu řas. Vodní rostliny se zdají být efektivní při odstraňování fluoridů z vod v laboratorních a polních podmínkách. U vodních organismů, fluoridy inklinují k akumulaci do exoskeletonu bezobratlých a do kostí a tkání ryb. Toxikologie fluoridů závisí na faktu, že fluoridové ionty jsou enzymatické jedy, inhibitory enzymové aktivity a nakonec přerušují metabolické procesy jako glykolýzu nebo syntézu proteinů. U bezobratlých organismů a ryb toxicita prvku roste s jeho koncentrací, expozičním časem a vodní teplotou, a klesá se zvyšující se velikostí organismu a obsahem vápníku a chloridů ve vodě [2, 10].

### 2.3.3 Dopady na zdraví člověka

Fluor patří mezi esenciální prvky. Doporučená denní dávka fluoru pro lidský organismus je 1 mg až 2 mg. Kromě pitné vody je fluor ve větším množství obsažen v některých potravinách (např. čaji, mořských rybách některé zelenině). Zdá se však, že hlavním zdrojem fluoru pro člověka je pitná voda. Ale voda ani potrava nejsou jediným zdrojem fluoru – fluor je obsažen v zubních pastách [3, 10].

Expozice fluoru způsobuje podráždění kůže a očí, nosu, dýchacích cest a plic. Vyšší koncentrace způsobuje ztrátu chuti k jídlu, nevolnost, zvracení a bolest v krajině břišní. Existuje také riziko poškození ledvin. Opakované expozice fluoridů způsobují jejich nadměrné ukládání v kostech a zubech. Dochází potom k tzv. fluoróze, která se projevuje bolestí a mramrovým zabarvením zubů. Fluoridy mohou ve vyšších koncentracích ohrožovat zdravý vývoj plodu v těle matky. Dalšími projevy expozice může být svalová slabost a třes [6].

### 2.3.4 Stomatologický význam

Fluor má zvláštní hygienický význam se stomatologického hlediska, což bylo prokázáno ve čtyřicátých letech v USA. Zdravotní poruchy se mohou dostavit jak při nedostatku, tak i při nadbytku fluoru v pitné vodě. Nedostatek fluoridů v pitné vodě (koncentrace asi pod  $0,5 \text{ mg.dm}^{-3}$ ) se může projevit nadměrnou kazivostí zubů, zejména u dětí. Světová zdravotnická organizace doporučuje pro střední Evropu jako optimální koncentraci fluoridů v pitné vodě v rozmezí od  $0,8 \text{ mg.dm}^{-3}$  až do  $1,5 \text{ mg.dm}^{-3}$ . V České republice se považuje za optimální koncentrace  $1 \text{ mg.dm}^{-3}$ . Resorbovaný fluor nebo fluoridy aplikované lokálně (zubní pasty) vedou ke tvorbě fluorapatitu v zubní sklovině. Protože převládají pitné vody s malou koncentrací fluoridů, začaly se fluoridy do pitné vody přidávat uměle, zavedlo se tzv. fluoridování pitné vody, jako prevence tvorby zubního kazu. Je nutno dodat, že existují opačné názory, které naopak fluoridaci nedoporučují a upozorňují na možné negativní vlivy fluoridů (hovoří se o potenciální karcinogenitě, resp. o cirhóze jater. Větší koncentrace fluoridů (asi nad  $2 \text{ mg.dm}^{-3}$ ) mohou být příčinou chronického onemocnění, tzv. dentální fluorózy, nebo i změn v kostní dřeni. V bývalé ČSFR byl v Severomoravském kraji uskutečněn dlouhodobý fluoridový program pro dětskou populaci (7 až 14 let) a bylo prokázáno 40 % snížení kazivosti zubů. V České republice nebyla hygienickými orgány fluoridace zakázána, avšak v současné době se neprovozuje, především z důvodů ekonomických a provozních [3, 5, 7, 10, 11, 12].

### 2.3.5 Legislativa

V požadavcích na jakost pitné vody jsou fluoridy limitovány nejvyšší mezní hodnotou  $1,5 \text{ mg.dm}^{-3}$  s tím, že z hlediska preventivního pozitivního působení fluoridu proti kazivosti zubů u člověka se doporučuje koncentrace od  $0,8 \text{ mg.dm}^{-3}$  do  $1 \text{ mg.dm}^{-3}$ , není-li zajištěn příjem fluoridů jinak. Nejvyšší přípustná hodnota pro kojeneckou a stolní vodu je  $1,0 \text{ mg.dm}^{-3}$ . Ve vodách pro závlahy a chov ryb nejsou fluoridy limitovány. Minerální vody s koncentrací fluoridů nad  $2,0 \text{ mg.dm}^{-3}$  se nazývají fluoridové (fluorové). Ve vodárenských tocích se připouští koncentrace fluoridů nejvýše  $1,0 \text{ mg.dm}^{-3}$  a v ostatních tocích  $1,5 \text{ mg.dm}^{-3}$ . Fluoridy jsou limitovány v některých průmyslových odpadních vodách vypouštěných do vod povrchových, např. ze skláren ( $25 \text{ mg.dm}^{-3}$ ) a z výroby fosforečných hnojiv ( $2 \text{ mg.dm}^{-3}$ ). Pražský kanalizační řád pro jednotnou, splaškovou a dešťovou kanalizaci uvádí limitní koncentraci fluoridů  $2,4 \text{ mg.dm}^{-3}$  [3, 13].

## 2.4 Stanovení fluoru

Fluoridy se vykytují ve všech přírodních a užitkových vodách a jejich koncentrace bývá obvykle nižší než  $1 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Avšak průmyslové odpadní vody mohou obsahovat fluoridy i ve vyšších koncentracích. Fluor může být obsažen ve vodách v různých formách, rozpuštěných i nerozpuštěných. Jde jednak o volný jednoduchý ion  $\text{F}^-$ , fluorokřemičitany a komplexní formy zejména s hliníkem (fluorohlinity). Tyto formy mají také různé chemické a biologické vlastnosti [14].

Analytickému stanovení obsahu fluoridů obvykle předchází kombinace postupů, jejichž výsledkem je získání vodného roztoku fluoridů vhodných vlastností. Takto získaný vzorek je pak podroben řadě úprav, které umožní zvýšení citlivosti následné analýzy a koncentrace fluoridů jsou pak stanoveny odměrným stanovením pomocí dusičnanu thoričitého ve vodném prostředí, spektrofotometrickým stanovením či potenciometrickým stanovením s iontově selektivní elektrodou [6].

### 2.4.1 Stanovení fluoridů jako celkové F

Dále uvedené normy stanovují jednak jednoduchý volný fluoridový ion  $\text{F}^-$  a celkové fluoridy. Jednoduché fluoridy se stanoví selektivní elektrodou nebo fotometricky se zirkonalizarinem. Celkové anorganické fluoridy se stanovují po rozkladu vzorku vody [14].

Pro málo znečištěné vody byly vypracovány dvě metody stanovení fluoridů: metodou kapalinové chromatografie iontů a iontově selektivní elektrodou:

#### 2.4.1.1 ČSN EN ISO 10304-1 (75 7391)

Tato norma se zabývá jakostí vod – stanovením rozpuštěných fluoridů, chloridů, dusitanů, fosforečnanů, bromidů, dusičnanů a síranů metodou kapalinové chromatografie iontů – část 1: metoda pro málo znečištěné vody. Norma byla vydána v únoru 1997 [14].

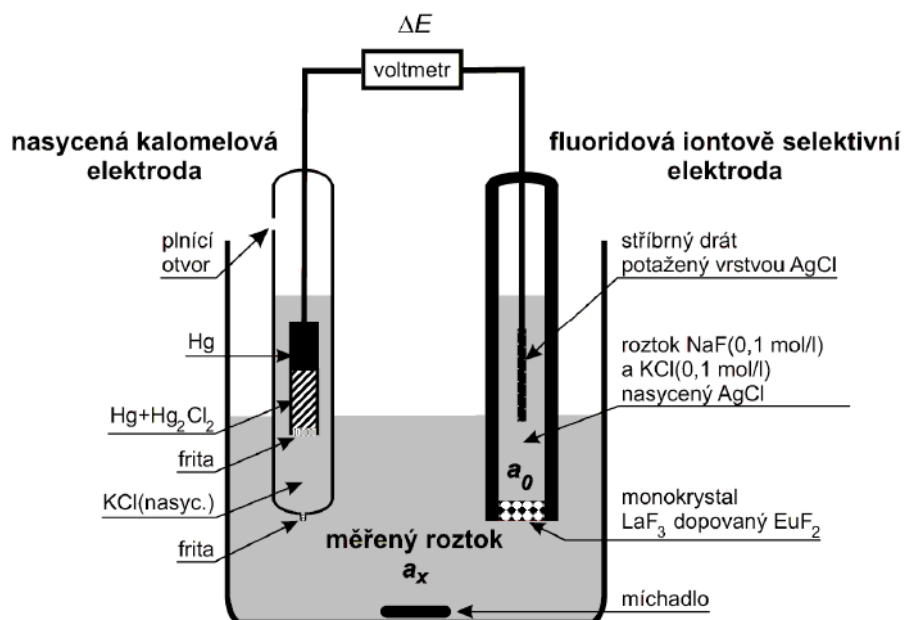
Tato část ISO 10304 určuje metodu stanovení fluoridů v málo znečištěných vodách (např. pitné, srážkové, podzemní a povrchové vody) v koncentračním rozmezí od  $0,01 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $10 \text{ mg} \cdot \text{dm}^{-3}$ . V určitých případech se koncentrační rozmezí metody může změnit úpravou pracovních podmínek (např. objem vzorku, ředění, dělicí kolony, předkoncentrační postupy, rozsah citlivosti detektorů apod.). Dělení iontů kapalinovou chromatografií probíhá na dělicí koloně. Jako stacionární fáze se používá nízkokapacitní měnič aniontů a jako mobilní fáze (eluent) obvykle vodné roztoky solí slabých jednosytných a dvojsytných kyselin. K detekci se nejčastěji užívá vodivostní detektor, někdy v kombinaci s potlačovací kolonou (např. měnič kationtů), která snižuje vodivost eluentu a převádí separované anionty na odpovídající kyseliny [14].

#### 2.4.1.2 ČSN ISO 10359-1 (75 7430)

ČSN ISO 10359-1 Norma obsahuje ISO 10359-1:1992. ISO 10359 se skládá ze dvou částí s obecným názvem Jakost vod. Stanovení fluoridů: Část 1: Elektrochemická metoda pro pitné a málo znečištěné vody. Část 2: Stanovení celkových anorganicky vázaných fluoridů po rozkladu a destilaci [15].



Tato první část normy specifikuje elektrochemickou metodu stanovení rozpuštěných fluoridů ve sladkých, pitných, málo znečištěných a některých povrchových vodách. Metodu lze použít přímo pro stanovení fluoridů v koncentracích od  $0,2 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  do  $2,0 \text{ g}\cdot\text{dm}^{-3}$ . Nižší koncentrace do  $0,02 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$  lze zjistit po zvýšení koncentrace známým přídatkem fluoridů. Metoda není vhodná k rozboru městských a průmyslových odpadních vod. Analýza těchto vod je popsána v normě ISO 10359-2. Elektroda reaguje na hydroxidové ionty. Tvorba HF v kyselém prostředí snižuje měřenou koncentraci fluoridů. Tyto rušivé vlivy lze odstranit přídatkem tlumivého roztoku udržujícího hodnotu pH v rozmezí od 5 do 7. Kationty některých kovů, např. vápníku, hořčíku, železa a hliníku tvoří komplexy s fluoridy nebo sraženiny, na které elektroda nereaguje. Tlumivý roztok proto obsahuje také kyselinu trans-1,2-diaminocyklohexan-N,N,N,N-tetraoctovou (CDTA) jako dekomplexační činidlo pro uvolnění vázaných fluoridů. Tetrafluoroboritanový anion  $\text{BF}_4^-$  se přídatkem tohoto tlumivého roztoku nerozkládá. Postup normalizované zkoušky je podrobně popsán. ČSN ISO 10359-1 (75 7430) byla vydána v únoru 1996 [14, 15].



Obrázek 1: Nákres iontově selektivní elektrody [16].

Pro všechny druhy vod, včetně odpadních, je k dispozici norma:

#### **2.4.1.3 ČSN ISO 10359-2 (75 7430)**

ČSN ISO 10359-2 Norma obsahuje ISO 10359-2:1994. ISO 10359 se skládá ze dvou částí s obecným názvem Jakost vod. Stanovení fluoridů: Část 1: Elektrochemická metoda pro pitné a málo znečištěné vody. Část 2: Stanovení celkových anorganicky vázaných fluoridů po rozkladu a destilaci [17].

Tato druhá část normy specifikuje metodu stanovení organicky vázaných celkových fluoridů. Metodu lze použít u anorganicky značně znečištěných odpadních vod, které obsahují více než  $0,2 \text{ mg.dm}^{-3}$  fluoridových iontů. Určité rušivě působící kationty popř. bor, které mohou být přítomny při stanovení fluoridů, se odstraňují při destilaci. Vzorek vody se v alkalickém prostředí odpaří do sucha a odparek se taví hydroxidem sodným. Tavenina se rozpustí a převede do destilační baňky, kde se okyselí směsí kyseliny sírové a fosforečné. Následuje destilace s vodní párou. V destilátu se stanoví uvolněné fluoridové ionty iontově selektivní fluoridovou elektrodou. Kalibrační roztoky se připravují v koncentračním rozmezí od  $0,2 \text{ mg.dm}^{-3}$  do  $10 \text{ mg.dm}^{-3}$ . ČSN ISO 10359-2 (75 7430) byla vydána v březnu 1996. [14, 17].

#### **2.4.1.4 TNV 75 7431**

Norma popisuje jakost vod – stanovení rozpuštěných fluoridů – spektrofotometrickou metodu se zirkonalizarinem. Byla vydána v únoru 2006 [14].

Metoda popsána v TNV představuje oproti výše uvedeným spektrofotometrickou alternativu pro laboratoř, které nedisponují nákladnější instrumentací. Tato norma popisuje stanovení fluoridů molekulovou spektrofotometrií ve všech typech vod, včetně vod odpadních. Stanovují se rozpuštěné formy fluoridů. Lze stanovit koncentrace od  $0,05 \text{ mg.dm}^{-3}$  do  $2,5 \text{ mg.dm}^{-3}$ . Vyšší koncentrace se stanoví po zředění vzorku. Zjištěné hodnoty od  $1,0 \text{ mg.dm}^{-3}$  do  $10 \text{ mg.dm}^{-3}$  se zaokrouhlují na desetiny  $\text{mg.dm}^{-3}$ . Hodnoty od  $0,01 \text{ mg.dm}^{-3}$  do  $0,1 \text{ mg.dm}^{-3}$  se zaokrouhlují na tisíce  $\text{mg.dm}^{-3}$ . Některé rušivé vlivy lze odstranit úpravou postupu. Metoda je založena na reakci fluoridů se zirkoničitými ionty. Při této reakci vznikají komplexní sloučeniny, jejichž stálost je větší než stálost červeného komplexu zirkoničitých iontů s alizarinem. Úbytek intenzity červeného zbarvení je úměrný koncentraci fluoridů. Stanovení ruší látky reagující s činidlem nebo tvořící některé komplexní fluoridy. Vzorky se složitou matricí a s neznámými rušivými vlivy se upraví destilací. Tento postup je zvláště hodný pro odpadní vody. Destiluje se z kyselého prostředí (kyseliny sírová a kyselina fosforečná) do předlohy obsahující roztok NaOH [14].

#### **2.4.1.5 Standard methods for the examination of water and wastewater**

Vydání 21. APHA, AWWA a WEF, Washington 2005.

V amerických standardních metodách se doporučuje vzorek vody předem upravit destilací, aby se oddělily fluoridy od matrice před jejich vlastním stanovením. Tím je rovněž eliminována řada rušivých vlivů. Pokud jsou přítomné silně vázané fluoridy v organických sloučeninách, bývá před destilací ještě nutná mineralizace. Destiluje se ze silně kyselého prostředí (kyselina sírová) při teplotě  $180^\circ\text{C}$ . Rušivý vliv chloridů se odstraňuje přidávkou síranu stříbrného [14].

Pokud nejsou rušivé vlivy přítomny lze stanovit fluoridy přímo. Pro tento účel je uvedena aplikace iontově selektivní elektrody a spektrofotometrická metoda se zirkonalizarinem, což je ve shodě s výše uvedenými normami. V tomto směru nepřinášejí americké standardy žádné zásadní změny [14].

Pro toto stanovení jsou k dispozici také normy U.S. EPA:

#### **2.4.1.6 U.S. EPA 340.1 Fluoride, Colometric, SPADNS with Bellack Distillation**

Matrice jsou: pitná voda, povrchová voda, salinní vody a komunální a průmyslové odpady. Rozsah metody je 0,1 – 1,4 mg.dm<sup>-3</sup>, ale rozsah může být rozšířen až na 1000 mg.dm<sup>-3</sup> použitím ISE (metoda 340.2). Odstranění interferujících látek je provedeno destilací. Využívá se barevné změny (odbarvení) při reakci fluoridu se zirkonyl-SPADNS, které je závislé na koncentraci fluoridových iontů v roztoku [18].

#### **2.4.1.7 U.S. EPA 340.2 Fluoride, Potentionetric, Ion Selective Electrode**

Matrice jsou: pitné vody, povrchové vody, salinní vody a komunální a průmyslové odpady. Rozsah metody je 0,1 – 1000 mg.dm<sup>-3</sup>. Pro celkové i rozpuštěné fluoridy je vyžadována Bellackova destilace. Fluoridy jsou stanovovány pomocí ISE. Stanovení ruší extrémní pH a přítomnost polyvalentních kationtů Si<sup>4+</sup>, Fe<sup>3+</sup> a Al<sup>3+</sup>, které interferují v důsledku tvorby komplexů s fluoridy [18].

#### **2.4.1.8 U.S. EPA 340.3 Fluoride, Colometric, Automated Complexone**

Matrice jsou: pitné vody, povrchové vody, salinní vody a komunální a průmyslové odpady. Rozsah metody je 0,05 – 1,5 mg.dm<sup>-3</sup>. Fluoridový iont reaguje s alizarin komplexonem za vzniku červeného chelátu. Stanovení ruší hliník, který vytváří extrémně stabilní fluorokomplexy (AlF<sub>6</sub>)<sup>3-</sup>. Tento vliv je odstraněn úpravou s 8-hydroxychinolinem, který vytváří komplex s hliníkem a následně je vyextrahován chloroformem [18].

### **2.4.2 Spektrofotometrické stanovení**

Hodně metod na spektrofotometrické stanovení fluoridů je založeno na reakci fluoridů s barevnými kovovými chelátovými komplexy, produkujícími buď smíšený ligand ternárního komplexu, nebo nahrazení ligandu fluoridem, který dává bezbarvý komplex kov-fluorid a volný ligand (s barevným rozdílem od komplexu kov-ligand). Reakce ceru(III) nebo lanthanu(III) s [3-N,N-di(carboxymethyl)aminomethyl]-1,2-dihydroxyanthraquinone a fluoridů je prvním typem. Fluoridy vstupují do koordinační oblasti lantanového iontu. Všechny další metody spadají do druhé kategorie, která zahrnuje zirkonium-eriochrocyanin R-fluorid, atd. a nepřímé spektrofotometrické metody. Všechny tyto metody mají jisté nevýhody: interferenci s kovovým iontem, nestabilní zbarvení, složitostí postupu atd. [4].

Fluoridy tvoří poměrně stabilní komplexní anionty s trojmocnými a čtyřmocnými kovy. Využití organických činidel k důkazu stanovení fluoru (ve formě fluoridu) je obvykle založeno na tom, že se působením F<sup>-</sup> vytěsňuje organické činidlo z komplexu vhodným kovovým iontem (nejčastěji Fe<sup>III</sup>, Al<sup>III</sup>, Th<sup>IV</sup>, Zr<sup>IV</sup>, aj.), což se projeví barevnou změnou nebo zhasením fluorescence apod. [19].

#### **2.4.2.1 Komplexy trojmocných kationtů**

Byly popsány vlastnosti a fotometrické využití komplexu La(III) nebo Ce(III) s alizarinkomplexem [(3,4-dihydroxy-2-anthrachinonyl)methyl]-imino-dioctová kys.) pro stanovení fluoridů. Ve slabě kyselém prostředí (pH 5,0 – 5,2) při molárních poměrech činidla s La(III) 1:1 jsou pro měření vhodné vlnové délky 281 a 620 nm, přičemž stanovení při 281 nm je dvakrát citlivější [20].

Ternární komplexy Ce(III)-alizarinkomplexanu s F<sup>-</sup> při pH 5,0 – 5,2 se proměřují při 610 nm, 620 nm a 630 nm podle molarity použitých činidel a přítomnosti fluoridu. Metoda má mnoho aplikací a je vhodná pro stanovení fluoridů do 1,2 mg.dm<sup>-3</sup> [20].

Z barevných sloučenin Fe(III) byly ke stanovení fluoridů využity komplexy s SCN<sup>-</sup>, dále s kyselinou salicylovou a antipyrinem. V úzkém oboru pH (2,1 – 2,9) odbarvují F<sup>-</sup> rhodanoželezitý komplex a jeho nadbytek se extrahuje do n-amylalkoholu. Bylo také popsáno použití komplexů Fe(III) s pyrokatechinem [20].

Využití komplexů Al(III) s organickým činidlem nebylo pro stanovení fluoridů úspěšné, prakticky se jich nevyužívá a jsou zde uvedeny jen pro úplnost, jako např. Al-haematoxylin, Al-morin, Al-aluminon, Al-chromazurol, Al-eriochromcyanin R, Al-chinalizarin, Al-arsenazol apod. [20].

#### **2.4.2.2 Komplexy čtyřmocných kationtů**

Fluoridy se zirkoničitými ionty tvoří bezbarvý komplex [ZrF<sub>6</sub>]<sup>2-</sup>, který je silnějším komplexem jako sloučenina Zr<sup>4+</sup> s alizarinem (červený komplex), proto se uvolňuje ekvivalentní množství tohoto barviva. Snížení intenzity zabarvení roztoku odpovídá koncentraci fluoridů. Absorbance se měří při 520 – 550 nm. Takto se stanovují fluoridy v koncentračním rozmezí 0,05 – 2,5 mg.dm<sup>-3</sup> [7].

Barevný komplex eriochromcyaninu R s roztokem Zr(IV) je v kyselém prostředí odbarvován přítomností fluoridů a změna zabarvení sledována při 530 nm a 540 nm [20].

Další z této skupiny velmi používaná je metoda Zr-alizarinová, která je po úpravě používaná jako standardní metoda rozboru vod. Metoda je vhodná pro koncentrace fluoridů do 1,5 mg.dm<sup>-3</sup>. Proměřuje se při 520 nm, nebo se porovnává se standardy [20, 21].

Další výhodná metoda je s komplexem Zr(IV) a xylenolové oranž. Zirkoničité ionty tvoří s xylenolovou oranží červeno zbarvený chelát (v prostředí 0,1 – 3 mol.dm<sup>-3</sup> HCl), který se odbarví fluoridovými ionty za vzniku fluór-zirkonium-xylenolové oranže. Absorbance se měří při 540 nm oproti porovnávacímu roztoku. Metoda se používá na stanovení fluoridů v koncentracích > 0,02 mg.dm<sup>-3</sup> [7, 20].

Poměrně velkou skupinou stanovení fluoridů zahrnují metody komplexů Th(IV) s organickým činidlem. Nejrozsáhlejší bylo použití Th(IV)-alizarinu. Měří se absorbance uvolněného barviva při 525 nm [20].

Th-chloranilátu lze použít ke stanovení fluoridů do 2 mg.dm<sup>-3</sup> proměřováním při vlnových délkách 330 a 540 nm. Dále se využívá ke stanovení fluoridů komplex Th(IV) s xylenolovou oranží. Při měření se použije buď zeleného filtru, nebo 580 nm. Bylo popsáno i stanovení pomocí komplexu thoria s methylenovou modří. S dalších činidel použitých ke stanovení fluoridů v kombinaci s Th(IV) je nutné upozornit ještě na thoron, SPADNS a chromazurol S [20].

### 2.4.3 Zirkonium

Pro stanovení fluoridů v diplomové práci byl použit komplex činidla se zirkoniem [22, 23, 24].

#### 2.4.3.1 Výskyt a rozšíření na Zemi

Tento kov se vyskytuje v mnoha horninách v podobě křemičitanů a oxidů. Tyto materiály jsou vesměs stálé vůči atmosférickým vlivům, a tak se s nimi často setkáváme v pobřežních usazeninách, které se výnosně zužitkovávají [1].

Mezi hlavní materiály zirkonia řadíme zirkon ( $ZrSiO_4$ ) a baddeleyt ( $ZrO_2$ ), které se nachází v USA, Austrálii a Brazílii. Oba jsou vždy doprovázeny hafniem, jehož obsah obvykle představuje 2 % obsahu zirkonia [1].

#### 2.4.3.2 Výroba a použití

Výroba zirkonia z oxidických rud naráží na dva problémy. Především k jejich redukcí nelze použít uhlík, protože s kovem reaguje za vzniku karbidu. Druhý problém spočívá v tom, že alternativní redukcí pomocí Na, Ca a Mg se zase neodstraní veškerý kyslík. Kromě toho je zirkonium za vysokých teplot neobvykle reaktivní a bez ohledu na to, že byly získány za nepřístupu vzduchu, jsou vždy kontaminovány kyslíkem s dusíkem [1].

Zirkonium se průmyslově vyrábí Krollovým způsobem. Jestliže chceme získat zirkonium zcela prosté kyslíku a dusíku, používá se van Arkelovy-de Boerovy metody. Ta je založena na zahřívání surového zirkonia s malým množstvím jódu v evakuované nádobě na teplotu asi 200°C při níž přechází vzniklý  $ZrI_4$  do plynné fáze. Současně se elektricky zahřívá wolframové nebo zirkoniové vlákno na 1 300°C, na kterém se  $ZrI_4$  rozkládá a čisté zirkonium se přitom vylučuje na vlákno. Jak vrstva vyloučeného kovu vzrůstá, je nutné zvyšovat napětí, aby se teplota udržovala na potřebné výšce [1].

Zirkonium má vynikající odolnost vůči korozi, a proto se mu dává v určitých chemických zařízeních přednost před jinými odolnými materiály, jakými jsou korozivní ocel, titan a tantal. Používá se též jako přísada do slitinových ocelí. Přídavek zirkonia k niobu propůjčuje slitině supravodivé vlastnosti, které si udržuje i v silném magnetickém poli. Zirkonium slouží hlavně k potahování tyčí z oxidu uraničitého používaných ve vodou chlazených reaktorech [1].

#### 2.4.3.3 Vlastnosti zirkonia

Zirkonium je stříbrolesklý, nejedovatý kov s vysokou teplotou tání. Nejdůležitějším oxidačním číslem tohoto prvku je IV. Je-li zahříván, reaguje přímo s většinou nekovů, zvláště s kyslíkem a vodíkem. Jemně práškový kov je samozápalný. V minerálních kyselinách se prakticky nerozpouští, a to ani za tepla. Výjimku tvoří kyselina fluorovodíková, ve které se velice snadno rozpouští patrně za vzniku rozpustných fluorokomplexů. Také horké roztoky hydroxidů na něj nepůsobí. Oxidační činidla, jako je kyselina dusičná, kov často pasivuje tvorbou ochranné vrstvy oxidu [1, 25].

#### 2.4.4 Metody dělení fluoru

V mnoha dříve uváděných metodách stanovení fluoru jsou popisovány rušivé vlivy, které nelze v některých případech spolehlivě odstranit. Týká se to především kationtů, které tvoří s fluoridem podobné komplexy nebo soli, dále těch aniontů, které reagují s kationtem barevného komplexu podobně jako fluorid. Dalším zdrojem chyb je přítomnost kationtů reagujících s barevnou složkou činidla a přítomnost oxidačních látek. Proto je v praktických aplikacích, zvláště při neznalosti ostatních složek, výhodné oddělit fluoridy jako  $\text{H}_2\text{SiF}_6$  ze směsi destilací s vodní parou. Destiluje se z prostředí  $\text{H}_2\text{SO}_4$  nebo  $\text{HClO}_4$  při teplotě 135 – 140°C. Při použití  $\text{H}_3\text{PO}_4$  se destiluje při  $145 \pm 2^\circ\text{C}$ . K destilaci jsou popsány aparatury, které zaručují konstantní ohřev kapaliny na žádanou teplotu a přívod vodní páry [20].

Iontoměničů bylo použito jednak k oddělení rušivých kationtů jednak ke koncentraci fluoridů s následnou jejich elucí [20].

Další možnosti dělení fluoridů jsou založeny na difuzi HF (uvolnění  $\text{HClO}_4$  nebo  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) pomocí chromatografického papíru, polyvinylchloridového papírku nebo speciálních difusních nádobek z polyethylenu. Dělení bylo použito především k analýze biologického materiálu po mineralizaci [20].

#### 2.4.5 Příklady praktického použití

Fluoridování pitných vod vyvolalo zájem o jednoduché a spolehlivé fotometrické stanovení fluoru, proto je mnoho uveřejněných zpráv zaměřeno na tento problém. Nechybí ani kritické hodnocení metod a jejich přehledy [20].

Vzorky pitných vod obvykle nevyžadují zvláštních úprav, k odstranění rušivých látek se zde s výhodou používá iontoměničů. U vzorků znečištěných a odpadních vod je nutná destilace. Při rozboru biologického materiálu je nutné vzorek mineralizovat. Organické sloučeniny se před stanovením podrobují termického rozkladu v proudu  $\text{O}_2$  a při teplotách až 1200°C. Těkvavý HF se absorbuje. Minerální látky se rozloží tavením s NaOH nebo sintrací se směsí  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , ZnO,  $\text{MgCO}_3$ , lze je také rozpouštět v  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a destilovat nebo použít iontoměničů atd. [20].

### 2.5 Nepřímá spektrofotometrie

Tento druh spektrofotometrie se používá na stanovení anorganických analytů a mohou být popsány dva typické případy:

- Neobsahující analyt si konkuruje s intenzivně absorbujícím indikátorem (kovový komplex), který je rozkládán a vzniká absorbující nebo bezbarvý ligand; rozdíl v naměřených absorbancích je pak při vhodných vlnových délkách úměrný koncentraci analytu.
- Neabsorbující analyt interaguje s intenzivně absorbujícím ligandem za vzniku méně absorbujícího komplexu při dané vlnové délce.

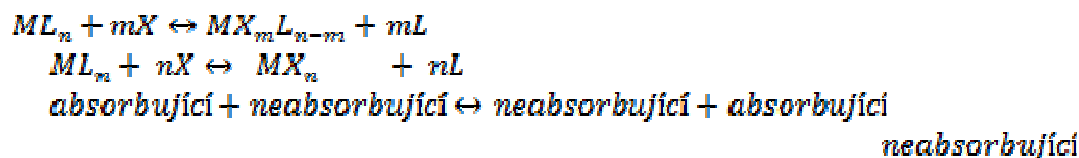
V obou případech je referenčním roztokem nebo blankem roztok reagentu, který způsobuje vznik komplexu indikátoru, nebo definovaná směs volného reagentu a ještě nerozloženého komplexu indikátoru, nebo samotné rozpouštědlo [26].

### 2.5.1 Vliv vysoce absorbujiícího komplexu

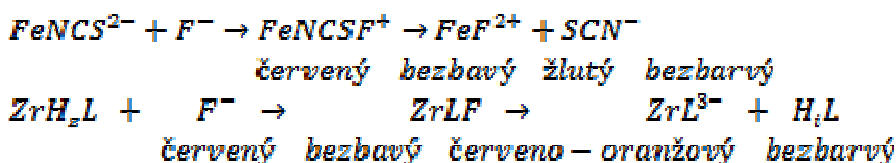
Během interakce je absorbujiící nebo neabsorbujiící ligand vytlačován z komplexu indikátoru a nově vzniklý komplex je bezbarvý nebo neabsorbujiící. Kritickými faktory jsou rovnovážná konstanta kompetice, nebo rychlostní konstanty podmíněné stability počátečních a koncových komplexů a výsledný kontrast zbarvení:

$$\Delta\lambda = \lambda_{\max(\text{komplex indikátoru})} - \lambda_{\max(\text{volný ligand indikátoru})} \quad (4)$$

Do úvahy je potřeby vzít různé rovnováhy:



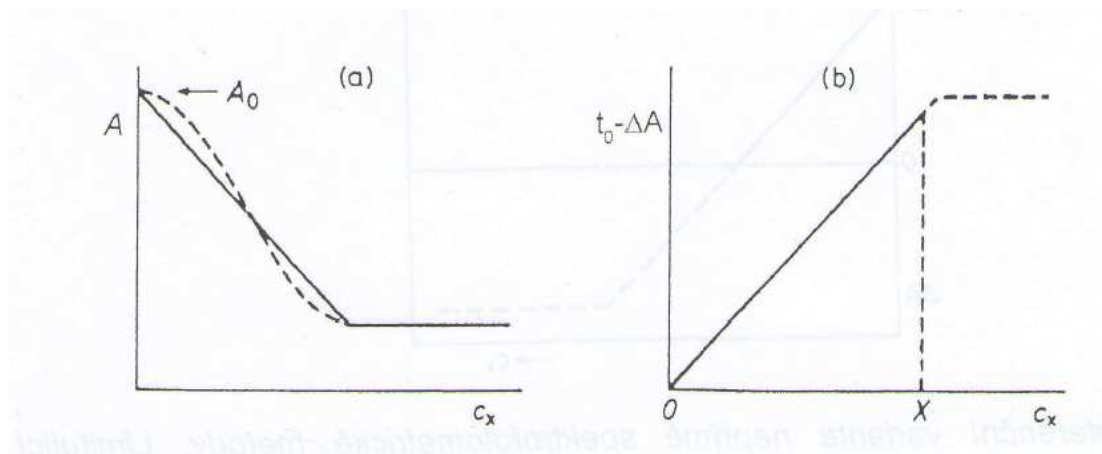
kde je většinou  $n = 1$ . Touto cestou mohou být stanoveny různé anionty. Zvláště pak  $F^-$ ,  $SO_4^{2-}$  nebo  $H_2PO_4^-$ . Někdy mohou vznikat během substituce také terciální komplexy s jinými optickými vlastnostmi. V takovém případě by měla být substituce kineticky bržděna a měla by záviset na koncentraci analytu. Odchytky od linearit kalibrační křivky jsou pozorovány hlavně u nízkých koncentrací analytu [26, 27].



$H_2L$  může být xylenolová oranž, která se vykytuje v mnoha protonovaných formách [26].

Rozklad zbarvených komplexů Th(IV), Zr(IV), Ti(IV), Al(III) a Fe(III) v kyselém prostředí tvoří základ nepřímé spektrofotometrické metody na stanovení fluoridů [26].

U obvyklé spektrofotometrické varianty je částečné odbarvení roztoku komplexu indikátoru, po vzniku bezbarvého komplexu s analytem měřeno proti čistému rozpouštědлу a zbytková absorbance se vynáší proti koncentraci analytu. Dva způsoby vynesení kalibračních závislostí jsou zobrazeny na obr. 2. Závislost  $A = f(c)$  měřená proti rozpouštědлу se podobají grafu ze spektrofotometrické titrace. K odchytkám od správného tvaru kalibrační křivky dochází zejména při nízkých koncentracích. Obzvláště vhodný je pak graf závislosti  $A_0 - A = f(c_x)$   $A_0 - A = f(c)$  měřený proti rozpouštědлу, kde  $A_0 = \epsilon_L \cdot c_0$  je absorbance čistého roztoku komplexu indikátoru. Koncentrace  $c_x$  je potom zjištěna z lineární části grafu. Strmost tohoto grafu je pak úměrná rozdílu absorpčního koeficientu komplexu indikátoru a uvolněného absorbujiícího ligandu [26, 27].



**Obrázek 2:** Grafy  $A = f(c)$  pro jednoduchou nepřímou metodu. (a) – absorbance roztoku s rostoucí koncentrací analytu, který odbarvuje komplex indikátoru; (b) –  $\Delta A = A_0 - A = f(c)$ ; použitelný pro stanovení  $c_x$  je interval  $0 - X$ ;

Pro běžnou komplexotvornou rovnováhu, ve které je barevný ligand L substituován bezbarvým aniontem X a vzniká bezbarvý komplex  $MX_m$  platí:



$$A = \varepsilon_1 \cdot c_0 \cdot A_L \quad (6)$$

kde  $A_L$  je absorbance v přítomnosti nadbytku ligandu

$$A = \varepsilon_1 \cdot \left( c_0 - \frac{c_x}{m} \right) + \frac{n}{m} \cdot \varepsilon_L \cdot c_x + A_L \quad (7)$$

druhá a třetí část pravé strany rovnice odpovídá množství uvolněného a volného komplexujícího ligandu. Po uspořádání rovnice dostaneme:

$$\Delta A = A - A_L = A_0 - c_x \cdot \left( \varepsilon_1 \cdot \frac{1}{m} - \varepsilon_L \cdot \frac{n}{m} \right) \quad (8)$$

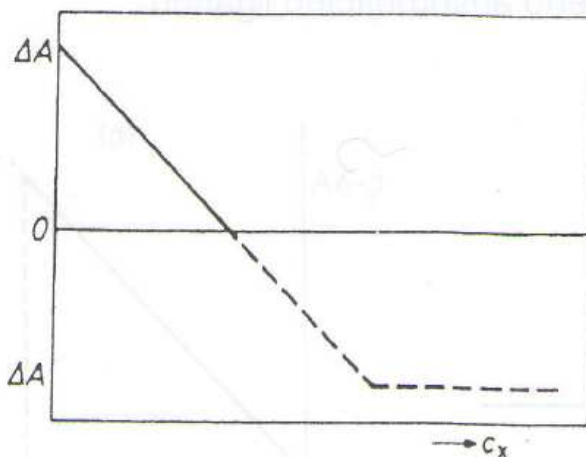
Výsledná závislost je pak popsána rovnicí:

$$A_0 - \Delta A = \frac{c_x}{m} \cdot (\varepsilon_1 - n \cdot \varepsilon_L) \quad (9)$$

V zásadě by rozdíl  $A_0 - A$  měl být měřen proti čistému rozpouštědлу nebo proti jakémukoliv jinému roztoku a graf závislosti vždycky vychází z počátku souřadného systému [26, 27].

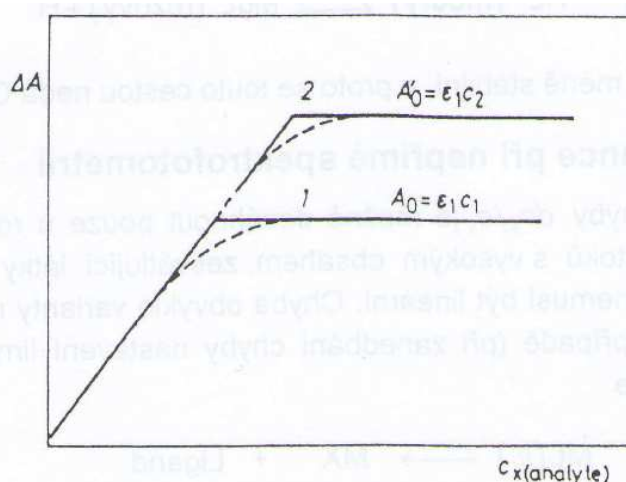
Pokud musí být použita diferenční data, měří se absorbance roztoku s obsahem komplexu indikátoru a s neznámou koncentrací analytu proti referenčnímu roztoku s obsahem komplexu indikátoru, který je již částečně rozložen známým množstvím analytu. Koncentrace analytu v referenčním roztoku je vždy větší, tedy roztok méně absorbuje, než v měřeném vzorku. Měřítka se potom rozšiřuje směrem k vysokým absorbancím, tedy u nízkých koncentrací analytu (Obr. 3) [26, 27].





**Obrázek 3:** Diferenční varianta nepřímé spektrofotometrické metody. Limitující pozice T 100% je nastavena částečně odbarveným roztokem se standardní koncentrací  $c_{x(r)}$ ;  $c_{x(r)}$  v referenčním roztoku je větší než v roztoku vzorku, takže absorbance referenčního roztoku je menší; měřítko se při vyšších hodnotách absorbance roztahuje (což koresponduje s nižšími hodnotami  $c_{x(r)}$ ) a relativní chyba měření se zvětšuje [26].

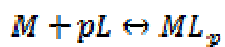
V jiné variantě diferenční absorbance je nedotčený roztok komplexu indikátoru měřen proti stejnému roztoku částečně rozloženému analytem o neznámé koncentraci  $c_x$ . Nebo roztok komplexu indikátoru s obsahem analytu, o známé koncentraci  $c_i$ , je měřen proti částečně rozloženému roztoku s různými neznámými koncentracemi analytu, které slouží jako referenční roztoky, pomocí kterých je vždy nově nastavena hodnoty  $T = 100\%$ . V tomto případě je graf závislosti  $A = f(c_{x(i)})$  přímka až po ostrý zlom, který indikuje vznik stechiometrického komplexu analytu  $MX_m$ , tedy kvantitativní rozklad komplexu indikátoru. Zvýšená koncentrace komplexu indikátoru způsobuje rozšíření lineární části grafu, a dochází k posunutí grafu k vyšším hodnotám koncentrací  $c_x$ . Občas jsou také pozorovány odchylky od BLB zákona (Obr. 4). Tento postup je použitelný pro stanovení nízkých koncentrací analytu, ale před každým měřením musí proběhnout nastavení hodnoty  $T = 100\%$  [26, 27].



**Obrázek 4:** Jiná varianta nepřímé diferenční metody. Hodnota  $T = 100\%$  je opakovaně nastavována roztokem s proměnnou koncentrací vzorku ( $c_x$ ) a konstantní koncentrací komplexu indikátoru. Potom je absorbance čistého indikátoru měřena proti výše zmíněnému referenčnímu vzorku – křivka 1. Zlom indikuje konec reakce mezi komplexem indikátoru a vzorkem analytu. Pro případ nadbytku koncentrace komplexu indikátoru – křivka 2 [26].

### 2.5.2 Zesvětlující efekt kovového iontu na čidlo

Méně absorbující komplex je tvořen z intenzivně absorbujícího ligandu a neabsorbujícího kationtu



*neabsorbující + absorbující ↔ méně absorbující*

Lineární kalibrační křivka  $A_0 - A = f(c_M)$  vychází z rovnice:

$$A_x = \varepsilon_1 \cdot (c_1 - p \cdot c_M) + \varepsilon_2 \cdot c_M \quad (10)$$

$$A_0 - A_x = (p \cdot \varepsilon_1 - \varepsilon_2) \cdot c_M \quad (11)$$

kde  $A_0 = \varepsilon_1 \cdot c_1$  je absorbance roztoku s nezreagovaným čidlem bez iontu kovu,  $A_x$  je absorbance méně absorbujícího komplexu  $ML_p$  a  $\varepsilon_2$  je molární absorpční koeficient komplexu kovu s čidlem [26, 27].

### 3. EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

#### 3.1 Použité přístroje

Absorpční spektrometr UNICAM UV 500, firmy Thermo Spectronic – dvoupruskový, skenovací spektrofotometr klasické konstrukce s fotonásobičem jako detektorem. Měření bylo prováděno v jednocentimetrových skleněných kyvetách dodaných s přístrojem od výrobce.



Obrázek 5: Absorpční spektrometr Unicam UV 500.

#### 3.2 Další použité přístroje

Analytické digitální váhy SCALTEC SPB 32 (Scaltec Instruments GmbH), magnetické míchadlo s ohřevem Fischer Scientific (Fisher Scientific, spol. s. r. o.), sušárna Mennert (Mettler GmbH + Co. KG), pH metr inoLab pH Level 3 a filtrační aparatura Schott duran.



**Obrázek 6:** pH metr inoLab.



**Obrázek 7:** Filtrační aparatura Scott.

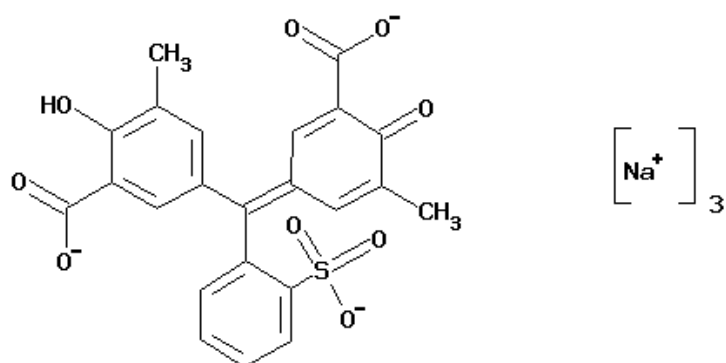
### 3.3 Použité chemikálie a roztoky

Všechny použité chemikálie a roztoky byly čistoty p.a.

#### 3.3.1 Barviva

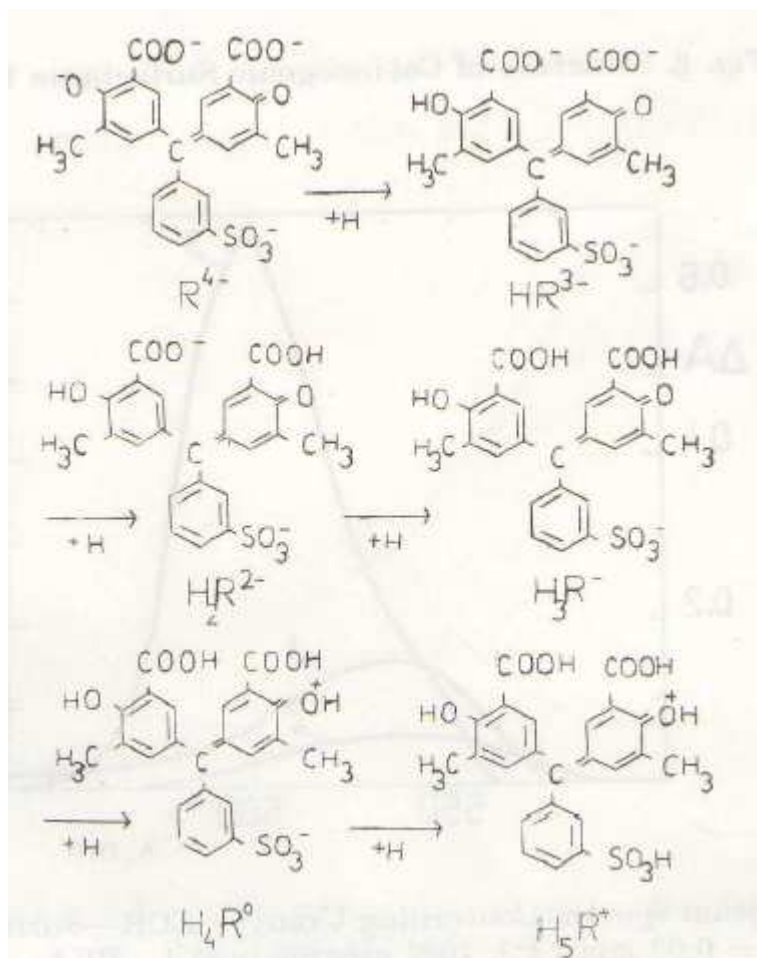
##### 3.3.1.1 Eriochromcyanin R

Zásobní roztok eriochromcyaninu R byl připraven o koncentraci  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , tedy  $2,1456 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , rozpuštěním navážky v destilované vodě. Pro stabilizaci roztoku činidla bylo přidáno 2,5 ml 1 M HCl.



Obrázek 8: Schéma eriochromcyaninu R [19].

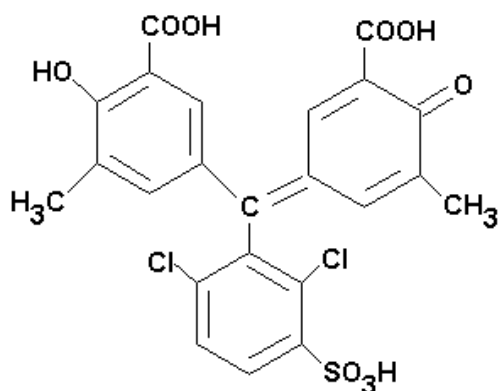
Šest acidobasických specií ( $R^{4-}$ ,  $HR^{3-}$ ,  $H_2R^{2-}$ ,  $H_3R^-$ ,  $H_4R$  a  $H_5R^+$ ) je znázorněno na obrázku níže. Činidlo je stabilní v kyselém (pH 1,2) nebo v alkalickém roztoku (pH 10,7) po nejméně 3 dny. Okolo pH 5 je roztok pomalu odbarvován. V roztoku obsahujícím kationtové tenzidy je stabilita činidla lepší i při pH 5. Iontový asociát sulfonové skupiny činidla s kationtem tenzidu brání uzavření sulfonového kruhu a tak snižují absorbanci [28, 29].



Obrázek 9: Schéma acidobasické rovnováhy eriochromcyaninu R [28].

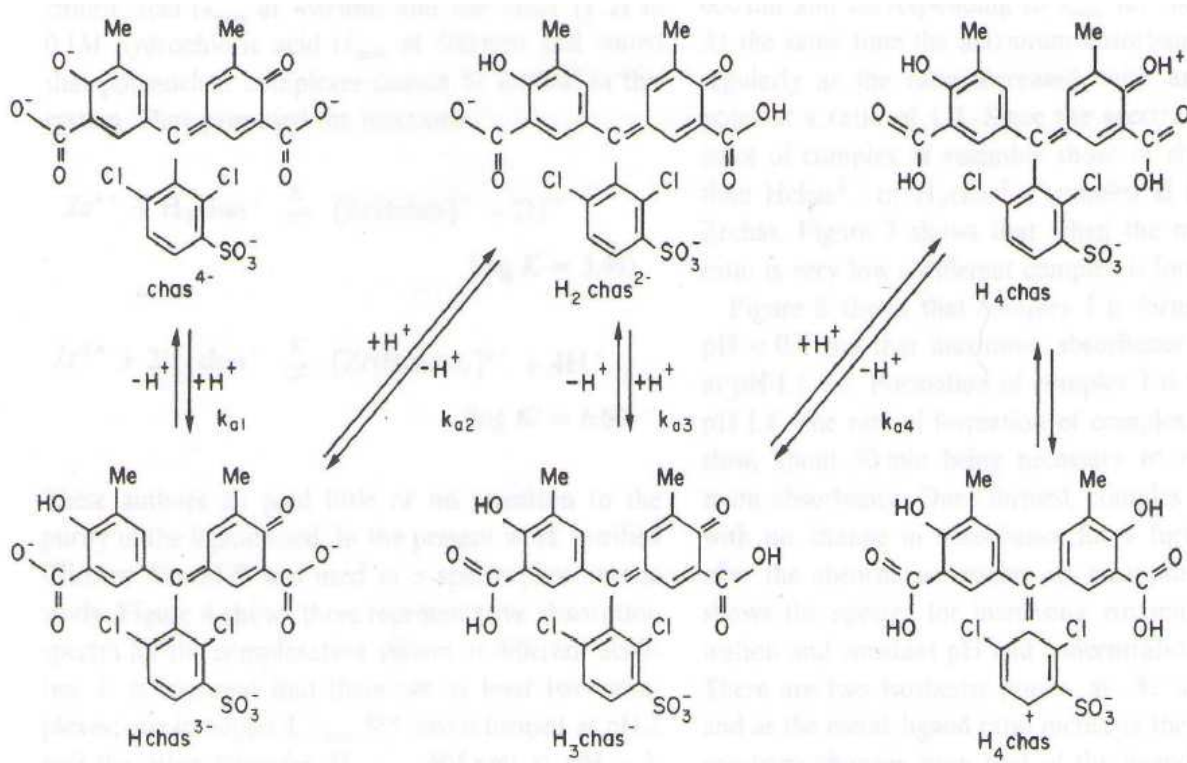
### 3.3.1.2 Chromazurol S

Zásobní roztok chromazurolu S byl připraven o koncentraci  $4 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , tedy  $2,4212 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , rozpuštěním navážky v destilované vodě.



Obrázek 10: Schéma chromazurolu S [19].

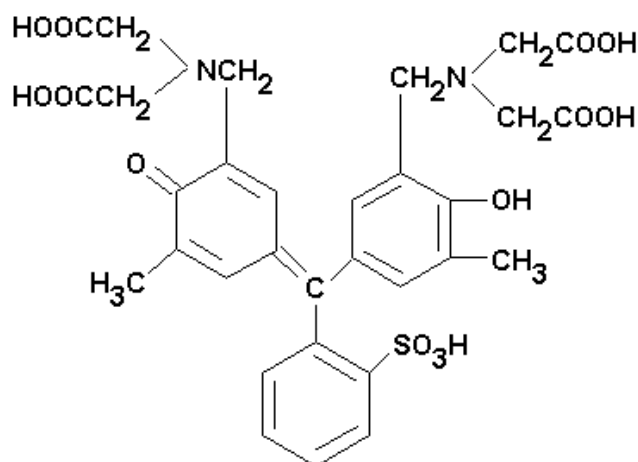
Chromazurol S (3,3'-dimethyl-5,5'-dikarboxy-4-hydroxyfuchson-2'',6''-dichloro-3''sulfonová kyselina) je formálně tetrabasickou kyselinou ale může být považován podle chování za pentabasickou kyselinu ve vodném roztoku. Protonová rovnováha tohoto činidla je ukázána na obrázku níže, na kterém lze vidět, že mohou být silné intramolekulární vodíkové vazby mezi fenolovou skupinou nebo kyslíkovým atomem a přilehlou karboxylovou skupinou ve speciích  $H_3R^-$ ,  $H_2R^-$  a  $HR^{3-}$  ale ne u specií  $R^{4-}$  a  $H_4R$  [4].



Obrázek 11: Protonové schéma aniontu chromazurolu S [4].

### 3.3.1.3 Xylenolová oranž [42]

Zásobní roztok xylenolové oranže byl připraven roztok o koncentraci  $4 \cdot 10^{-3}$  M, tedy  $3,0423 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , rozpuštěním navážky v destilované vodě.



Obrázek 12: Schéma xylenolové oranže [19].

### 3.3.2 Standard

Zásobní roztok standardu byl připraven následovně – 2,5 ml standardního roztoku zirkonia ( $c_{Zr} = 1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) bylo doplněno 2 M HCl do 25 ml odměrné baňky. Konečná koncentrace zásobního roztoku kovu byla  $0,1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , tedy  $1,0962 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

### 3.3.3 Ostatní chemikálie

Ostatní použité chemikálie byly rovněž analytické čistoty.

Chlorid železitý ( $\text{FeCl}_3$ ) – Sigma – Aldrich, Francie  
Dusičnan hořečnatý ( $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ ) – Lachema, Brno, Česká republika  
Chlorid hořečnatý ( $\text{MgCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – Merch, Německo  
Chlorid vápenatý ( $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) – Merch, Německo  
Síran sodný ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ ) – Lachema, Brno, Česká republika  
Dusičnan sodný ( $\text{NaNO}_3$ ) – Lachema, Brno, Česká republika  
Chlorid amonný ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) – Lachema, Brno, Česká republika  
Hydrogenuhličitan sodný ( $\text{NaHCO}_3$ ) – Lachema, Brno, Česká republika  
Hydrogenfosforečnan amonný ( $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_3$ ) – Lachema, Brno, Česká republika  
Chlorid hlinitý ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ) – Lachema, Brno, Česká republika  
Dusičnan hlinitý ( $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ ) – Lachema, Brno, Česká republika  
Chlorid sodný ( $\text{NaCl}$ ) – Penta, Chrudim, Česká republika  
Chlorid draselný ( $\text{KCl}$ ) – Lachema, Brno, Česká republika  
Kyselina chlorovodíková 35% ( $\text{HCl}$ ) – Penta, Chrudim, Česká republika  
Hydroxid sodný ( $\text{NaOH}$ ) – Merci s.r.o., Brno, Česká republika  
Kyselina dusičná ( $\text{HNO}_3$ ) 65% – Penta, Chrudim, Česká republika  
Fluorid sodný ( $\text{NaF}$ ) – Lachema, Brno, Česká republika

## 3.4 Charakteristika vzorků [30]

Všechny vzorky byly uchovávány do analýzy v chladničce. Před analýzou byly nechány vytemperovat na laboratorní teplotu.

### 3.4.1 Povrchová voda

Odběry vzorků povrchových vod byly provedeny z řek Morava v Olomouci a z řeky Svratky v Brně z Brněnské přehrady (pod hrází) dne 20. 3. 2011. Odběry byly provedeny do tmavé láhve. Před samotným stanovením byly vzorky zfiltrány před  $0,45 \mu\text{m}$  filtr.

### 3.4.2 Balená voda

Minerální vody Mattoni, Korunní a povrchová voda Rajec byly před samotným stanovením zfiltrována přes  $0,45 \mu\text{m}$  filtr.

### 3.4.3 Pitná voda

Odběr byl proveden dne 20. 3. 2011 v laboratoři 3007, Purkyňova 118, Brno 612 00, poté byl vzorek zfiltrován před  $0,45 \mu\text{m}$  filtr.

### 3.4.4 Podzemní voda

Voda byla odebrána ze studánky v Brně, Bystřici dne 20. 3. 2011. Tato studniční voda byla následně v laboratoři také přefiltrována přes  $0,45 \mu\text{m}$  filtr.



### 3.5 Metodika vyhodnocení analytických výsledků

#### 3.5.1 Mez detekce

Je definována jako absolutní množství nebo koncentrace analytu, které poskytuje signál rovný trojnásobku směrodatné odchylky signálu pozadí. Je vyjádřen následujícím vztahem:

$$m.d. = \frac{3s_{BL}}{S} \quad (16)$$

kde  $S$  je citlivost (směrnice kalibrační křivky) a  $s_{BL}$  je směrodatná odchylka signálu slepého pokusu.

Mez detekce byla získána desetinasobným proměřením signálu slepého pokusu a vypočtena dle rovnice 1. Tato mez detekce je dále označena jako  $X_{3\sigma}$  [31, 32].

#### 3.5.2 Mez stanovitelnosti

$$m.s. = \frac{10s_{BL}}{S} \quad (17)$$

Mez stanovitelnosti byla získána desetinasobným proměřením signálu slepého pokusu a vypočtena podle rovnice 2 [31, 32].

#### 3.5.3 Meze detekce z pásů spolehlivosti kalibrační křivky podle Grahama

Veškeré lineární kalibrační závislosti byly vyhodnoceny podle normy ČSN ISO 8466-1, která popisuje veškeré kroky nutné pro hodnocení statistických charakteristik lineární kalibrační funkce [33, 34].

#### 3.5.4 Test homogenity rozptylů

Pro ověření homogenity rozptylů bylo desetkrát opakováno měření při nejnižší a nejvyšší koncentraci pracovního rozsahu ( $x_1$  a  $x_{10}$ ). Pro tyto koncentrace bylo tedy získáno deset naměřených hodnot  $y_{i,j}$  a oba soubory údajů pro koncentrace  $x_1$  a  $x_{10}$  byly použity k výpočtu hodnot rozptylů  $s_1^2$  a  $s_2^2$ :

$$s_i^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (18)$$

kde  $n$  je počet opakování měření,  $\bar{y}$  průměrem

$$\bar{y}_i = \frac{\sum_{j=1}^{10} y_{i,j}}{n_i} \quad (19)$$

pro  $i = 1$  nebo  $i = 10$ .

Ke zjištění významnosti v mezních hodnotách pracovního rozsahu se rozptyly testují F-testem. Testová hodnoty  $PG_1$ , která se porovná s tabelovanými hodnotami, F-rozdělení se vypočte:

$$PG_1 = \frac{s_{10}^2}{s_1^2} \text{ pro } s_{10}^2 > s_1^2 \quad (20)$$

$$PG_1 = \frac{s_1^2}{s_{10}^2} \text{ pro } s_1^2 > s_{10}^2 \quad (21)$$

Je-li  $PG_1 \leq F_{f1, f2, 0,99}$  není rozdíl mezi rozptyly  $s_1^2$  a  $s_2^2$  významný.

Je-li  $PG_1 > F_{f1, f2, 0,99}$  je rozdíl mezi rozptyly  $s_1^2$  a  $s_2^2$  významný [34].

### 3.5.5 Test linearity

Linearita kalibrační závislosti byla testována porovnáním reziduálních směrodatných odchylek lineární i nelineární kalibrační funkce ČSN ISO 8466-2 pomocí rozdílu hodnot rozptylů  $DS^2$ .

$$DS^2 = (N - 2) \cdot s_{y1}^2 - (N - 3) \cdot s_{y2}^2 \quad (22)$$

kde N je počet bodů kalibrace.

Reziduální směrodatná odchylka lineární kalibrační funkce

$$s_{y1} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i)]^2}{N - 2}} \quad (23)$$

Reziduální směrodatná odchylka nelineární kalibrační funkce:

$$s_{y2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [y_i - (a + bx_i + cx_i^2)]^2}{N - 3}} \quad (24)$$

Testovaná hodnota  $PG_2$ , která byla opět porovnána s tabelovanými hodnotami F-testu se vypočítala:

$$PG_2 = \frac{DS^2}{s_{y2}^2} \quad (25)$$

Je-li  $PG_2 \leq F_2$ , nevede nelineární kalibrační funkce k významně lepší těsnosti, kalibrační funkce tedy lze považovat za lineární.

Je-li  $PG_2 > F_2$ , vede nelineární kalibrační funkce k významně lepší těsnosti a je třeba zúžit pracovní rozsah nebo naměřené hodnoty hodnotit právě nelineární kalibrační funkcí [34].

### 3.5.6 Posouzení kalibrace

Ze zákona o rozdělení chyb vyplývá, že pro každou hodnotu x existuje konfidenční interval (interval spolehlivosti) pokrývající skutečnou hodnotu y. Krajní body tohoto intervalu leží na dvou hyperbolických obloucích (meze intervalu spolehlivosti) mezi nimiž lze očekávat skutečnou kalibrační funkci pro úroveň významnosti  $\alpha$ , která se určí pomocí kvantilu t-rozdělení podle Studenta [34, 35].

Horní mez intervalu spolehlivosti:

$$UCL = \frac{y-\alpha}{b} + \left( \frac{s_{y_1,t}}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (26)$$

kde  $t$  je kvantil,  $t$ -rozdělení podle Studenta.

Dolní mez intervalu spolehlivosti:

$$LCL = \frac{y-\alpha}{b} - \left( \frac{s_{y_1,t}}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (27)$$

### 3.5.7 Výpočet mezí detekce z kalibrační křivky

Hodnocení analytických metod podle ČSN ISO 8466 bylo rozšířeno o výpočet detekčního limitu, ke kterému byly využity informace získané při kalibraci [34].

Při běžně používaných způsobech určení detekčního limitu metody většinou ignorují závislost odezvy měřicího přístroje na koncentraci analytu ve vzorku. Základním předpokladem popisované metody je lineární odezva měřicího přístroje až k „nulové“ koncentraci analytu v měřeném vzorku. Vzhledem k tomu, že tento předpoklad nemusí být vždy předem zcela splněn, je třeba (pro zajištění dostatečné věrohodnosti výsledků) změnit odezvu ve vzorcích s tak nízkou koncentrací, jak je to jen možné.

Detekční limit metody  $X_D$  představuje koncentraci analytu, jež nemůže být statisticky rozlišena od koncentrace nulové. S využitím výše uvedených statistických výpočtů lze  $X_D$  nalézt jako koncentraci, jejíž dolní mez intervalu spolehlivosti na dané hladině statistické významnosti je právě rovna nule. Takto nalezený detekční limit (včetně příslušných mezí intervalu spolehlivosti) chrání před chybou prvního druhu (přijetí hypotézy, že analyt je přítomen, když ve skutečnosti přítomen není) a bývá označován jako  $X_D^a$ .

$$LLCI(X_D^a) = 0 = X_D^a - \left( \frac{s_{y_1,t}}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (28)$$

Ochranu před chybou druhého druhu (přijetí hypotézy, že analyt je nepřítomen, když ve skutečnosti přítomen je) poskytuje detekční limit metody označovaný jako  $X_D^b$ , pro nějž platí, že jeho dolní mez intervalu spolehlivosti je totožná s horní mezí intervalu spolehlivosti  $X_D^a$  a jeho výpočet také nečiní žádných potíží.

$$DMIS(X_D^b) = ULCI(X_D^a) = X_D^a + \left( \frac{s_{y_1,t}}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y-\bar{y})^2}{b^2 \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right) \quad (29)$$

Hodnoty detekčních limitů  $X_D^a$  a  $X_D^b$  byly nalezeny z těchto rovnic pomocí funkce Řešitel programu Microsoft Excel<sup>®</sup> [33, 34].

### 3.5.8 Výpočet meze detekce podle Millera

Tento způsob je elegantní využití informací získaných při kalibraci pro vyčíslení detekčního limitu testované metody bez dalších doplňujících měření. De facto se jedná o metodu tří sigma (IUPAC), která ovšem využívá informací získaných z kalibrační křivky tzn, že se nemusí desetkrát proměřovat blank (systém, který neobsahuje analyt). Nejdříve se musí vypočítat regresní rovnice kalibrační křivky. Ze které se odečte úsek ( $y_B$ ), který kalibrační křivka vytíná na ose y, k tomuto úseku se poté přičte trojnásobek směrodatné odchylky rozptylu bodů kolem kalibrační křivky, kterou můžeme vypočítat za použití funkce STEYX, v programu Microsoft Excel<sup>®</sup> nebo ze vzorce:

$$s_{y/x} = \sqrt{\frac{\sum(y_i - \hat{y}_i)^2}{n-2}} \quad (30)$$

Celkový vzorec pro výpočet úseku na ose y je

$$y = y_B + 3 \cdot s_{y/x} \quad (31)$$

tento úsek posléze dosadíme zpět do regresní rovnice a po vyjádření x vypočteme detekční limit [36].

### 3.5.9 Metoda kontinuálních variací (Jobova křivka)

Tato metoda se využívá pro zjištění molárního poměru složek v komplexu. Vzniká-li komplex podle schématu:



Principem této metody je míchání ekvimolárních roztoků kationtu M a ligandu L, tak aby celková koncentrace ( $C_0 = C_M + C_L$ ) zůstala konstantní, naproti tomu dochází ke změně molárního zlomku  $x_M$ . Zjednodušeně vyjádřeno, mísí se různé objemy ekvimolárních roztoků kationtu M a ligand L tak, aby jejich celkový objem s tím i celková koncentrace  $c_0$  byly konstantní. Základní vztahy jsou:

$$[M]_0 = c_0(1 - x_L) - [ML_n] \quad (32)$$

$$[L]_0 = c_0 \cdot x_L - [ML_n] \quad (33)$$

$$\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M]_0 [L]_0^n} \quad (34)$$

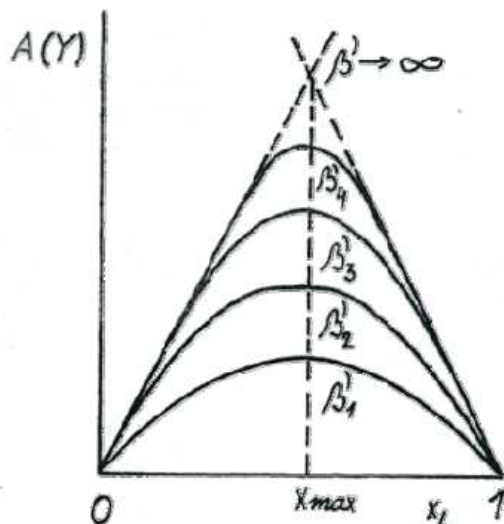
Derivací rovnic 17 – 19 podle  $x_L$  a zavedením podmínek pro maximum  $d[ML_n] / dx_L = 0$  dostaneme rovnici 20.

$$n - x_{max}(1 + n) = 0 \quad (35)$$

ze které po úpravě dostaneme rovnici 21

$$n = \frac{x_{max}}{1 - x_{max}} \quad (36)$$

ze které vypočteme  $n$ , jestliže  $n$  je rovno jedné. Vznikající komplex se tvoří v poměru složek 1:1, je-li hodnota rovna číslu 0,75 je vznikající komplex v poměru 1:2 atd. Obecně řečeno, maximum závislosti ( $X_{max}$ ),  $[ML_n] = f(x_L)$  udává souřadnice molárního poměru složek v komplexu [37, 38].



**Obrázek 13:** Tvar variačních křivek pro komplexy 1:1, pro různé podmíněné konstanty stability.  $X_{max}$  – maximum závislosti  $[ML_n] = f(x_L)$ ,  $\beta_1 - \beta$  - podmíněné konstanty stability [37].

### 3.5.10 Metoda standardního přídávku

Pro zjištění neznámé koncentrace stanovované složky ve vzorku pomocí spektrofotometrických stanovení lze použít metodu přídávků standardu.

Podstatou této metody je vytvoření kalibrační křivky v matrici vzorku, nikoliv v matrici destilované vody. Zpracování vzorku zohlední vliv matrice vzorku (pH, iontovou sílu, rušivé vlivy mající proporcionální vliv na směrnici kalibrační křivky).

Při přípravě práce pomocí této metody je třeba vzít v úvahu:

- předpokládanou koncentraci stanovované složky v roztoku vzorku;
- koncentraci zásobního (či pracovního) roztoku standardu přidávaného ke vzorku;
- objem, na který se bude doplňovat.

Je třeba zajistit, aby hodnota absorbance všech zpracovaných vzorků ležela v rozmezí 0,1 až 0,9. Samozřejmostí je předpoklad platnosti Lambertova – Beerova zákona, že absorbance je přímo úměrná koncentraci stanovované složky. Při vlastní „strategii nasazení“ je vhodné, aby absorbance vzorku s největším přídávkem standardu se blížila maximální hodnotě výše uvedeného rozmezí [39, 40].

## 4. VÝSLEDKY A DISKUSE

### 4.1 Reakce zirkonia (IV) s eriochromcyaninem R [29, 41]

#### 4.1.1 Závislost absorbance komplexu na čase a teplotě

Byl měřen vzorek o koncentraci zirkonia  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a pH roztoku bylo upraveno kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 2. Poměr zirkonia a eriochromcyaninu R byl 1 : 5, tzn.  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Měřený čas byl třicet minut po pětiminutových časových intervalech. U měření závislosti absorbance na teplotě byly roztoky zahřívány v sušárně nejprve na teplotu  $40^\circ\text{C}$  poté na  $60^\circ\text{C}$ . Absorpční křivky roztoků byly měřeny v desetiminutových časových intervalech po dobu třiceti minut.

Absorpční křivka vzniklého komplexu pozvolna klesala s rostoucím časem. Maximální vlnová délka tohoto komplexu byla rovna 515 nm a s rostoucím časem se také posouvala k nižším hodnotám vlnových délek.

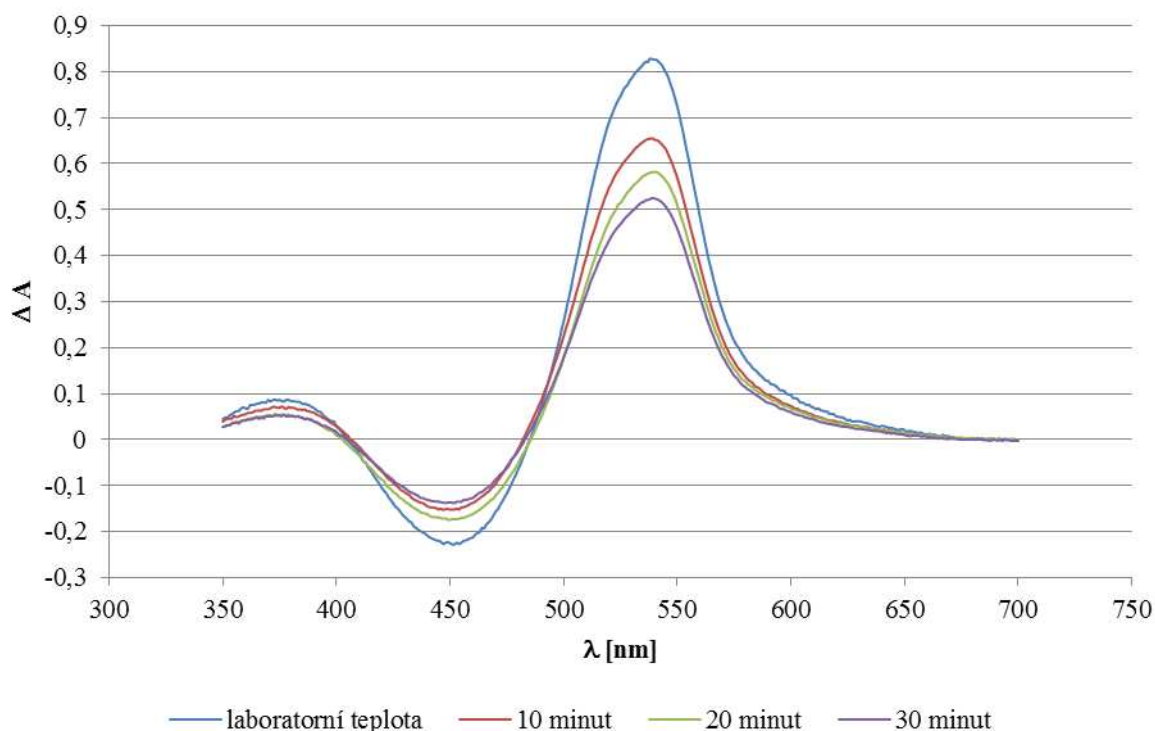
Pro další měření reakce zirkonia a eriochromcyaninu R byl zvolen čas od přípravy roztoku po jeho proměření 5 minut. V následující tabulce číslo 1 lze vidět absorbanci komplexu v závislosti na čase při maximální vlnové délce 515 nm.

**Tabulka 1:** Absorbance komplexu při  $\lambda_{\text{max}}$  515 nm v závislosti na čase.

čas [min]	0	5	10	15	20	25	30
A	1,148	1,162	1,151	1,143	1,140	1,138	1,136

Z obrázku níže (číslo 14) je patrné, že absorpční křivky zahříváných roztoků byly podstatně nižší než u roztoku, který byl měřen při laboratorní teplotě, a s rostoucí dobou zahřívání docházelo k jejich dalšímu snížení. Proto u měřených roztoků nebylo vhodné zvyšování teploty (zahřívání). U uvedeného obrázku byla hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  pro nezahříváný vzorek rovna 535 nm. Se vzrůstající dobou zahřívání se tato již hodnota neměnila.

### Závislost absorbance komplexu při teplotě 60°C na čase



**Obrázek 14:** Závislost absorbance reakce eriochromcyaninu R a zirkonia při teplotě 60°C na čase zahřívání, kde se koncentrace zirkonia rovnala  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , eriochromcyaninu R  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a měření bylo provedeno při pH 2.

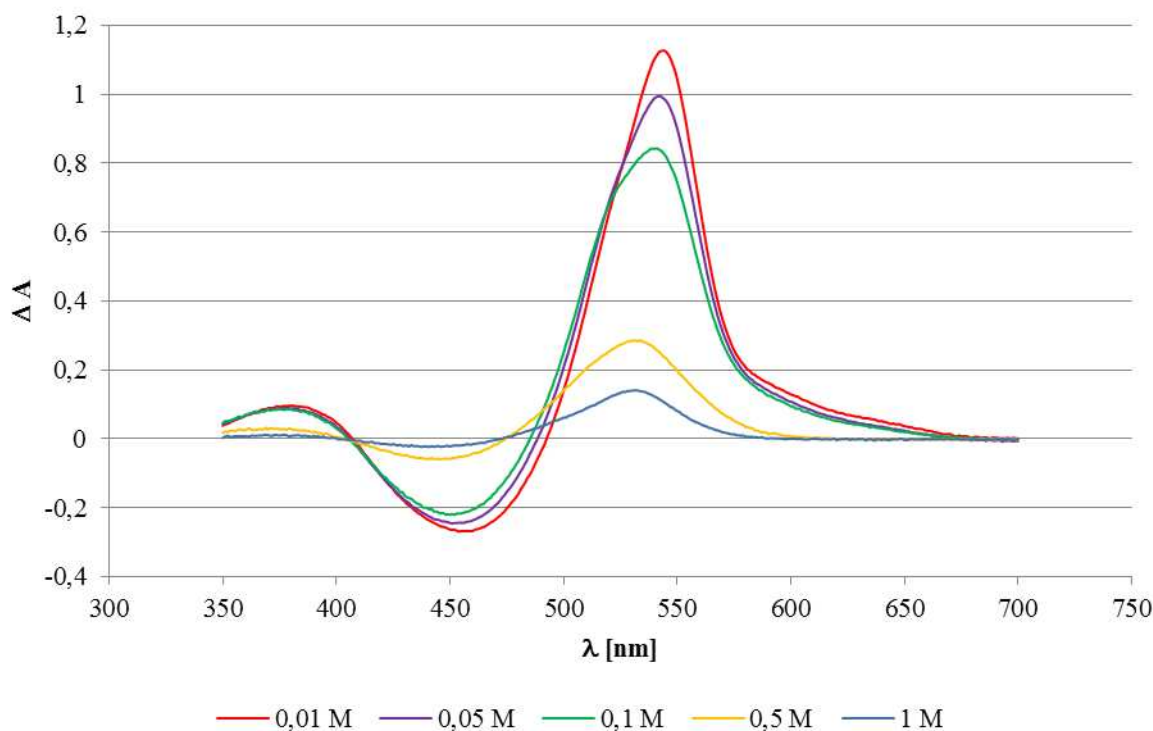
#### 4.1.2 Závislost absorbance komplexu na aciditě

Všechny roztoky použité pro měření acidity byly připraveny s použitím kyseliny chlorovodíkové. Byla proměřena acidita od 1 M do 0,1 M po kroku 0,1; dále byly proměřeny vzorky s aciditou 0,01 a 0,05. V měřených roztocích byla koncentrace zirkonia  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , poměr kovu a činidla 1 : 5, tedy  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a časová prodleva měření 5 minut.

Všechny měřené absorpční křivky měly analogický tvar, pouze jejich výška se lišila a jejich hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  se posouvala mírně k vyšším vlnovým délkám. Pro nejkoncentrovanější roztok použité kyseliny byla maximální vlnová délka rovna 525 nm a pro nejméně koncentrovaný 540 nm. Na obrázku číslo 15 lze vidět, že se snižující se koncentrací kyseliny rostla absorbance roztoků. Tato závislost platila pouze do koncentrace kyseliny chlorovodíkové 0,01 M, jelikož absorbance roztoků o nižší aciditě než byla 0,01 M se opět posouvala k nižším hodnotám absorbancí.

Optimální koncentrace kyseliny chlorovodíkové pro další měření reakce zirkonia a eriochromcyaninu R byla nalezena 0,01 M, jelikož její absorpční křivka dosahovala nejvyšších absorbancí a její hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  taktéž (540 nm).

### Závislost absorpce komplexu na aciditě



**Obrázek 15:** Závislost absorpce komplexu zirkonia a eriochromcyaninu R na aciditě, při koncentraci zirkonia  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , eriochromcyaninu R  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a časovém intervalu 5 minut.

#### 4.1.3 Závislost roztoku komplexu na pH

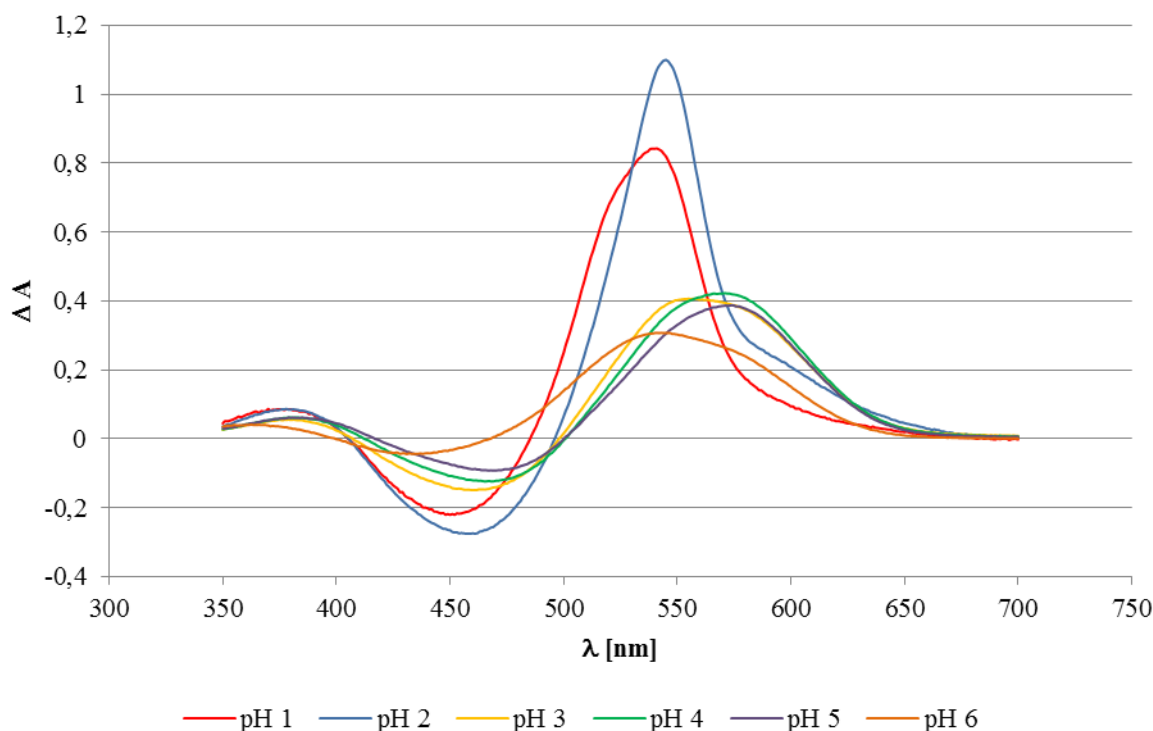
Byly proměřeny roztoky při pH od 1 do 6 po kroku 1. Při měření vyšších pH se vždy v roztoku vytvořil zákal, tudíž tyto roztoky nemohly být měřeny. Všechny pH byly nastaveny různě koncentrovanými roztoky kyseliny chlorovodíkové a hydroxidu sodného. V měřených roztocích byla koncentrace zirkonia  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , poměr zirkonia a eriochromcyaninu R 1 : 5, tedy  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a časové prodleva měření byla 5 minut.

Nejvyšších absorpčních bylo dosaženo při pH 1 a 2, kde byla hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  pro pH 1 rovna 535 nm a pro pH 2 540 nm. Při pH 3 se absorpční křivka výrazně posunula k nižším absorpčním a její  $\lambda_{\text{max}}$  se taktéž posunulo, tentokrát ale k vyšším hodnotám vlnových délek (550 nm). Další dvě sledovaná pH 4 a 5 mají analogický tvar absorpčních křivek, stejnou hodnotu  $\lambda_{\text{max}}$ , ale křivka pro pH 5 dosahuje nižších absorpčních. Ve srovnání s nižšími měřenými pH se opět křivky posunuly k vyšším hodnotám vlnových délek, jejich  $\lambda_{\text{max}}$  bylo v 565 nm. Posledním měřením pH bylo 6, u tohoto pH se výrazně posunula hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  (tentokrát k nižším vlnovým délkám) na 530 nm. Tato křivka má též nejmenší absorpční ze všech měřených pH.

Pro další měření bylo nalezeno jako optimální pH 2, při němž byla naměřena nejvyšší absorpce z měřených roztoků, a  $\lambda_{\text{max}}$  této křivky bylo rovno 540 nm. Tento výsledek je stejný jako v předchozím měření acidit.



### Závislost absorbance komplexu na pH



**Obrázek 16:** Závislost absorbance komplexu eriochromcyaninu R a zirkonia na pH, kde se koncentrace zirkonia rovnala  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , eriochromcyaninu R  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a časový interval byl 5 minut.

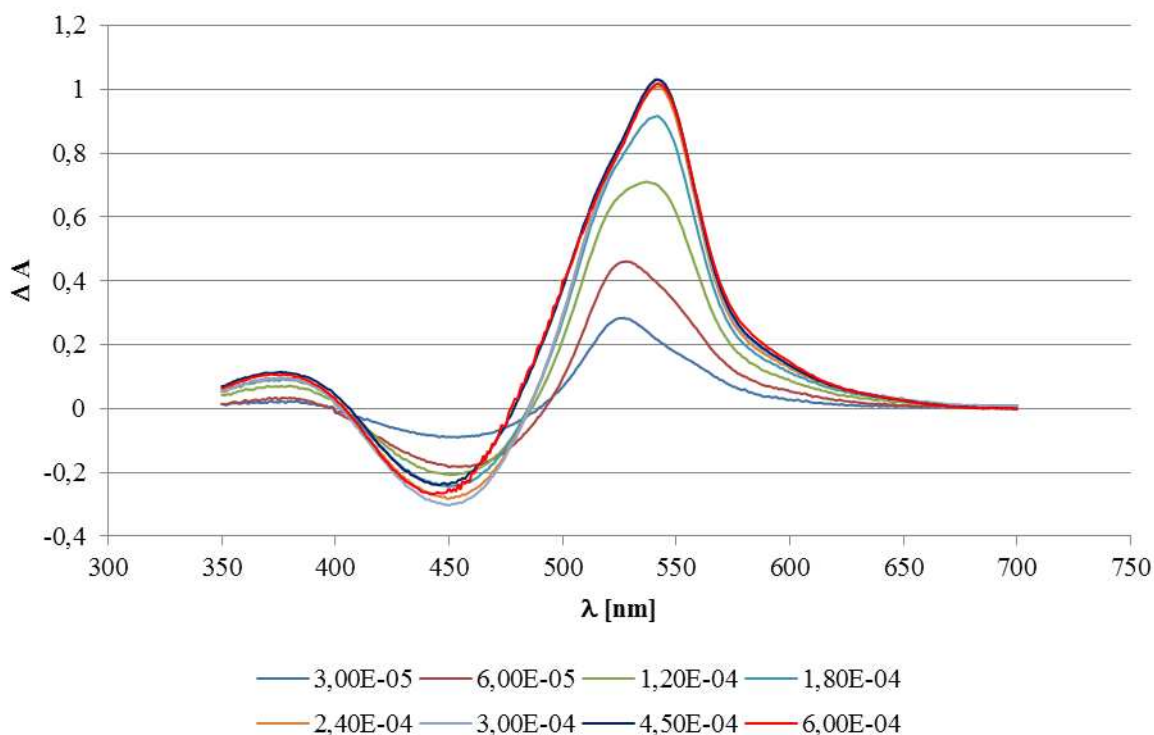
#### 4.1.4 Závislost roztoku komplexu na přebytku činidla

Byly proměřeny roztoky o koncentraci zirkonia  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , o časovém intervalu 5 minut a o pH roztoku 2. Poměr zirkonia a eriochromcyaninu R byl měřen do hodnoty 1 : 20, tedy do poměru  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . U nejvyšší použité koncentrace eriochromcyaninu R  $6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  byla absorbance roztoku kolem hodnoty 3, a proto vyšší přebytky již nebyly provedeny.

Se vzrůstající koncentrací činidla rostla i hodnota maximální absorbance. Poměry 1 : 1 ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a 1 : 2 ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) měly odlišné tvary absorpčních křivek od ostatních měřených koncentrací eriochromcyaninu R. Hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  zde rostla od 520 nm u poměru 1 : 1 do 540 nm pro poměr 1 : 20 ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 6 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Poslední dva sledované přebytky měly stejnou maximální absorbanci i stejnou hodnotu  $\lambda_{\text{max}}$ . Na obrázku číslo 17 níže, lze vidět, že se zvyšujícím se přebytkem eriochromcyaninu R rostla i absorbance roztoků při 540 nm, až do přebytku 1 : 10 ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). U dalších přebytků byla již maximální absorbance konstantní.

Pro další měření reakce zirkonia a eriochromcyaninu R byl použit přebytek činidla 1 : 10 ( $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), jelikož jeho absorbance v hodnotě maximální vlnové délky 540 nm byla rovna 0,9 a pro vyšší přebytky činidla se již tato hodnota nezměnila.

### Závislost absorbance komplexu na koncentraci eriochromcyaninu R



**Obrázek 17:** Závislost absorbance komplexu eriochromcyaninu R a zirkonia na přebytku činidla, kde se koncentrace zirkonia rovnala  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH bylo 2 a časový interval 5 minut.

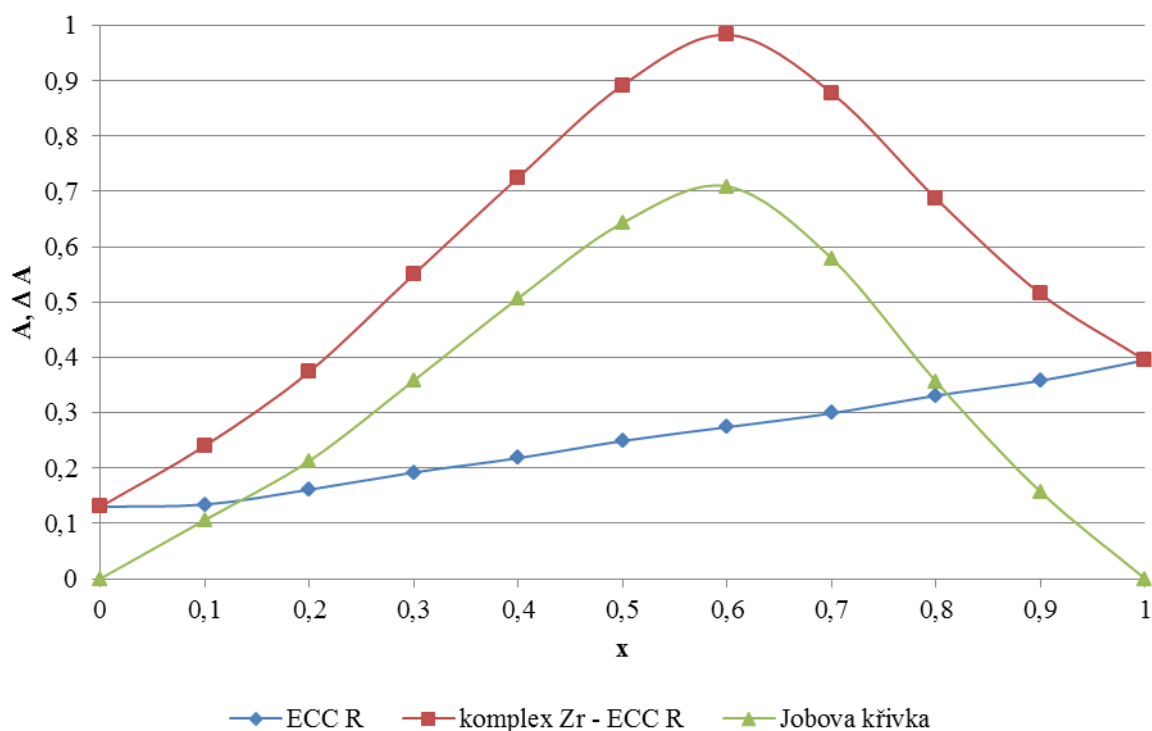
#### 4.1.5 Metoda kontinuálních variací

Při zjištění molárního poměru složek v reakci zirkonia a eriochromcyaninu R byla použita metoda kontinuálních variací. Principem je míchání ekvimolárních roztoků v tomto případě zirkonia a eriochromcyaninu R, tak aby celková koncentrace zůstala konstantní ( $c_0 = c_{Zr} + c_{ECC R}$ ). Podle rovnic číslo 32 – 36 byla vypočítána hodnota poměru  $n$ .

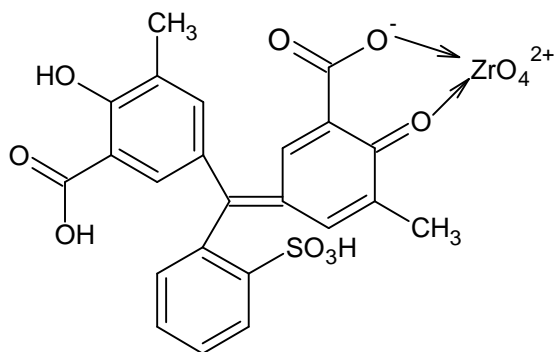
Byly proměřeny roztoky o časovém intervalu měření 5 minut a o pH 2. Koncentrace zásobních roztoků zirkonia a eriochromcyaninu R byla  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Vlnová délka, při které byl obrázek číslo 18 vytvořen, byla 540 nm.

Na obrázku číslo 18 lze vidět, že u Jobovy křivky je maximum při  $x = 0,6$ . Hodnota  $n$  byla vypočítána dle následující rovnice: 
$$n = \frac{x_{\max}}{1 - x_{\max}} = \frac{0,6}{1 - 0,6} = 1,5.$$
 Tento výsledek svědčil o existenci směsi komplexů o stechiometrickém složení zirkonia a eriochromcyaninu R 1 : 1 a 1 : 2. Na obrázku číslo 19 je znázorněna předpokládaná struktura vznikajícího komplexu.

### Metoda kontinuálních variací



**Obrázek 18:** Metoda kontinuálních variací pro komplex zirkonia a eriochromcyaninu R, kde v bodě 0 byla maximální koncentrace zirkonia a nulová koncentrace eriochromcyaninu R a v bodě 1 byla maximální koncentrace eriochromcyaninu R a nulová koncentrace zirkonia. Přičemž ECC R a komplex ECC R – Zr mají na ose y A a Jobova křivka  $\Delta A$ . Koncentrace zirkonia a eriochromcyaninu R byla  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH roztoků 2 a časový interval 5 minut.

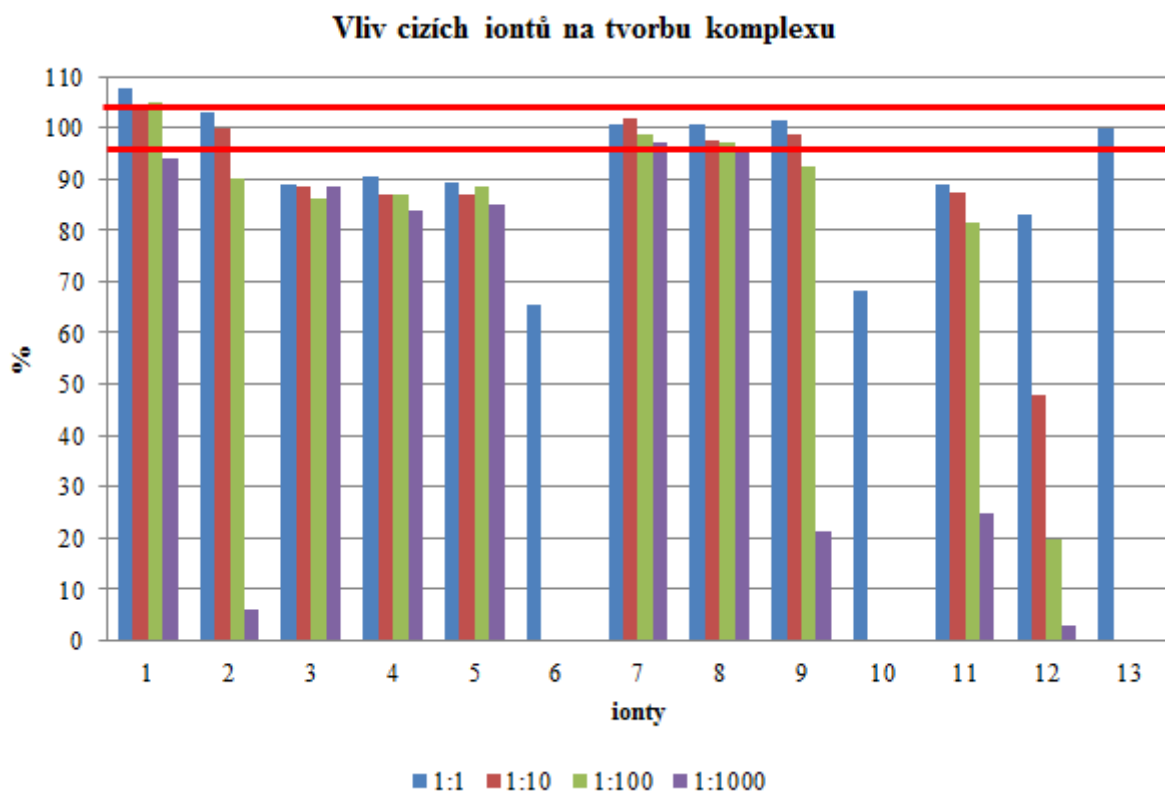


**Obrázek 19:** Předpokládaná struktura komplexu zirkonia a eriochromcyaninu R.

#### 4.1.6 Vliv cizích iontů na tvorbu komplexu

V měřených roztocích byla koncentrace zirkonia  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , poměr kovu a činidla 1 : 10, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , a časové prodleva měření byla 5 minut. pH všech roztoků bylo upraveno kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 2. Použité ionty byly v základních roztocích v koncentraci  $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pro menší objemy byly tyto roztoky ředěny desetkrát nebo stokrát dle potřeby. Byly vždy proměřeny přebytky iontů od 1:1, 1:10, 1:100 do 1:1000, tedy nejnižší koncentrace rušících iontů byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a nejvyšší koncentrace  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Na obrázku číslo 20 lze vidět, že se zvyšující se koncentrací jednotlivých iontů roste i míra rušícího vlivu na stanovovaný komplex zirkonia a eriochromcyaninu R. Jako ionty, které ruší ve všech přidávaných koncentracích, ale míra jejich rušícího vlivu se výrazně neměnila se zvyšováním jejich koncentrace, byly vyhodnoceny  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  a  $\text{Mg}^{2+}$ . Ionty, které byly vyhodnoceny dle obrázku níže, jako nejvíce rušící jsou  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , v nejvyšších koncentracích pak  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  a  $\text{Fe}^{2+}$ . Všechny ostatní ionty byly v rozmezí  $\pm 5\%$  od stanovovaného komplexu, tudíž jejich přidavek ke stanovovanému komplexu nerušil samotné stanovení.



**Obrázek 20:** Stanovení rušícího vlivu vybraných iontů na komplex zirkonia a eriochromcyaninu R, kde koncentrace zirkonia byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , eriochromcyaninu R  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH bylo upraveno na hodnotu 2 a časový interval měření byl 5 minut.

**Tabulka 2:** Pořadí iontů na obrázku číslo 20.

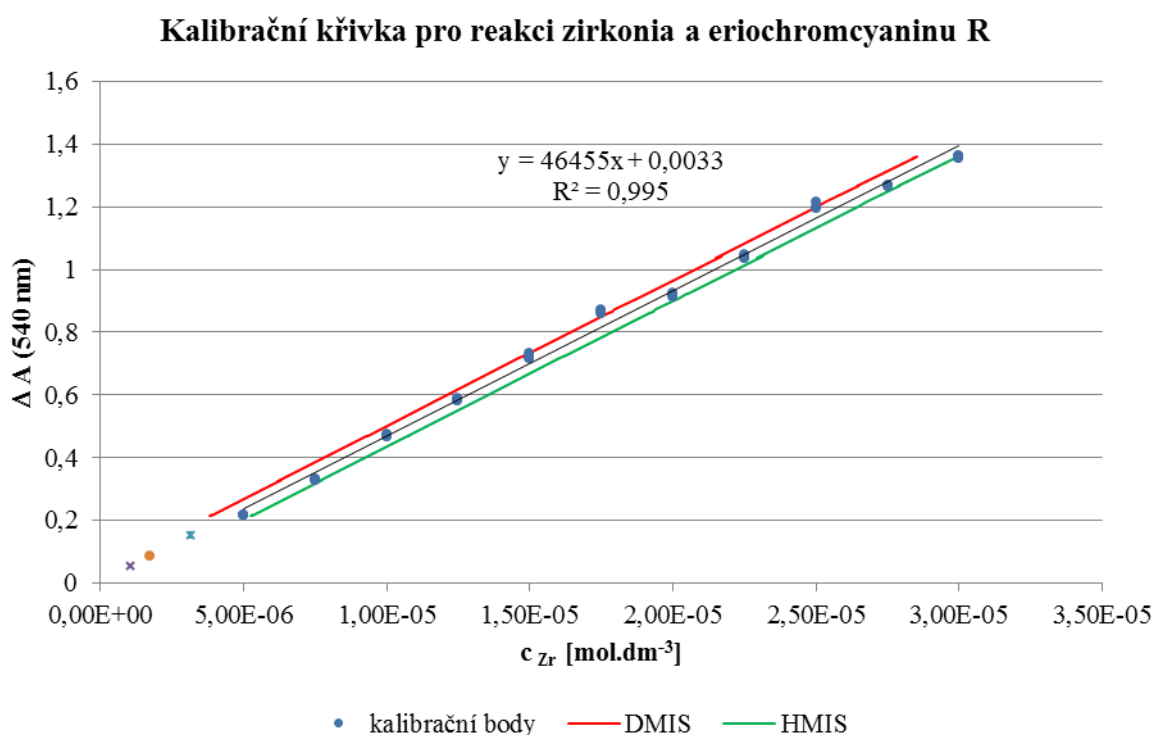
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Al}^{3+}$	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{F}^-$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	komplex Zr

#### 4.1.7 Kalibrační křivka pro roztoky komplexu

Poměr kovu a činidla byl použit 1 : 10, tedy  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  :  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Časová prodleva od přípravy vzorku do jeho měření byla 5 minut a pH roztoku bylo upraveno kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 2. Kalibrační funkce byla měřena pro jedenáct koncentračních hladin a to  $5 \cdot 10^{-6}$ ,  $7,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,25 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-5}$ ,  $2 \cdot 10^{-5}$ ,  $2,25 \cdot 10^{-5}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $2,75 \cdot 10^{-5}$  a  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . První a poslední bod kalibrace byly proměřeny desetkrát a všechny vnitřní body pak třikrát. Desetkrát bylo proměřeno i činidlo v dané koncentraci.

Kalibrační křivka byla zpracována dle normy číslo 8466-1, podle níž byla data podrobena testu homogenity rozptylu, testu linearit a dále byly vyhodnoceny pásy spolehlivosti. Pro výpočet detekčních limitů byly zvoleny různé metody – dle Grahama -  $X_D^a$  a  $X_D^b$ , Millera -  $X_m$  a IUPAC –  $X_{3\sigma}$ , jelikož výše zmíněná norma tyto výpočty neobsahuje.

Na následujícím obrázku číslo 21 lze vidět kalibrační křivka s rovnicí regrese a hodnotou spolehlivosti  $R$ . Rovnice regrese byla  $y = 46455x + 0,0033$  a hodnota spolehlivosti byla  $R^2 = 0,9950$ . Dále jsou na obrázku vidět horní (HMIS) a dolní (DMIS) meze intervalů spolehlivosti vedle samotných bodů kalibrace proložených lineární křivkou a hodnoty detekčních limitů vypočtených dle Grahama -  $X_D^a$  a  $X_D^b$  jsou na obrázku označeny křížky a dle Millera -  $X_m$  je na obrázku označen oranžovým kulatým bodem.



**Obrázek 21:** Kalibrační křivka komplexu zirkonia a eriochromcyaninu R, kde koncentrace eriochromcyaninu R byla  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ , pH roztoků bylo upraveno na hodnotu 2 a časový interval měření byl 5 minut.

**Tabulka 3:** Molární absorpční koeficienty a detekční limity vypočtené z kalibrační křivky na obrázku číslo 21.

$X_D^a$	$1,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$9,85 \cdot 10^{-2} \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_D^b$	$3,17 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,29 \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_{3\sigma}$	$3,18 \cdot 10^{-7} \text{ mol.dm}^{-3}$	$2,91 \cdot 10^{-2} \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_m$	$1,74 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,16 \text{ mg.dm}^{-3}$
$\varepsilon [\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$46393 \pm 1776$	
$\varepsilon_{\sigma} [\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$46454 \pm 594$	
$PG_1$	0,12	
$F_{f1, f2, 0,99}$	6,54	

## 4.2 Reakce zirkonia (IV) s chromazurolem S

### 4.2.1 Závislost absorbance komplexu na čase a teplotě

Byl proměřen vzorek o koncentraci zirkonia  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a pH roztoku bylo upraveno kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 1. Poměr kovu a činidla byl 1 : 5, tzn.  $c_{\text{Zr}}$  se rovnala  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a  $c_{\text{chromazurolu S}}$   $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Měřený čas byl třicet minut po pětiminutových časových intervalech. Při měření teplotní závislosti byly vzorky zahřívány v sušárně nejprve na teplotu  $40^\circ\text{C}$  poté na  $60^\circ\text{C}$ . Absorbance roztoků byla měřena v desetiminutových časových intervalech po dobu třiceti minut.

Absorpční křivka komplexu se neměnila s rostoucím časem do uplynutí doby 15 minut, potom začínala nepatrně klesat její absorbance. Hodnota maximální vlnové délky byla pro všechny měřené časové intervaly stejná, a to 550 nm. Z toho bylo usouzeno, že komplex zirkonia a chromazurolu S je časově stabilní do uplynutí doby 15 minut.

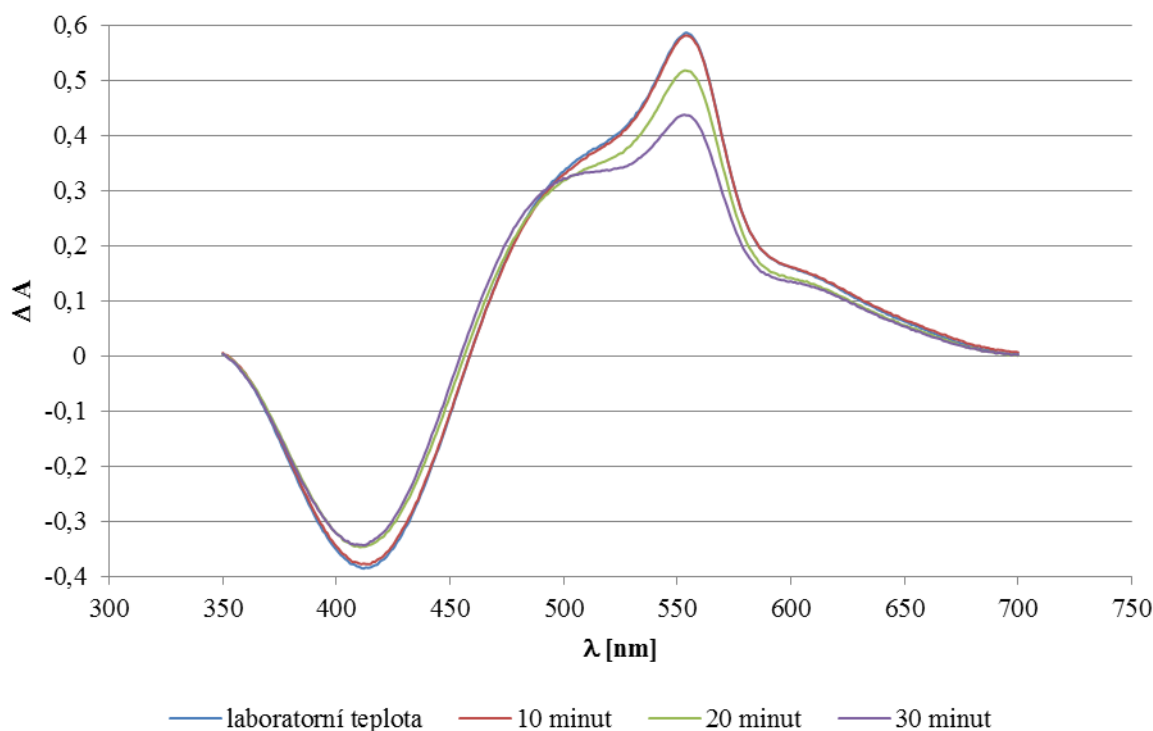
Pro další měření byl zvolen časový interval od přípravy vzorku po jeho proměření 5 minut.

**Tabulka 4:** Absorbance měřeného komplexu při  $\lambda_{\text{max}}$  550 nm v závislosti na čase.

čas [min]	0	5	10	15	20	25	30
A	0,932	0,928	0,928	0,928	0,918	0,917	0,915

Z obrázku číslo 22 je patrné, že absorbance zahříváných roztoků byla podstatně menší než absorbance vzorku měřeného při laboratorní teplotě. Kromě času zahřívání 10 minut, jehož absorpční křivka byla totožná s křivkou, která odpovídala roztoku měřeného při laboratorní teplotě. S rostoucí dobou zahřívání absorbance sledovaných roztoků ještě klesala. Proto u měřených roztoků nebylo vhodné zvyšování teploty. U uvedeného obrázku níže je  $\lambda_{\text{max}}$  pro nezahříváný vzorek rovno 550 nm, u zahříváných roztoků se tato hodnota neliší.

### Závislost absorbance komplexu na čase při 60°C



**Obrázek 22:** Závislost absorbance komplexu zirkonia a chromazurolu S na čase při teplotě zahřívání 60°C, kde použitá koncentrace zirkonia byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , chromazurolu S  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a pH bylo upraveno na hodnotu 1.

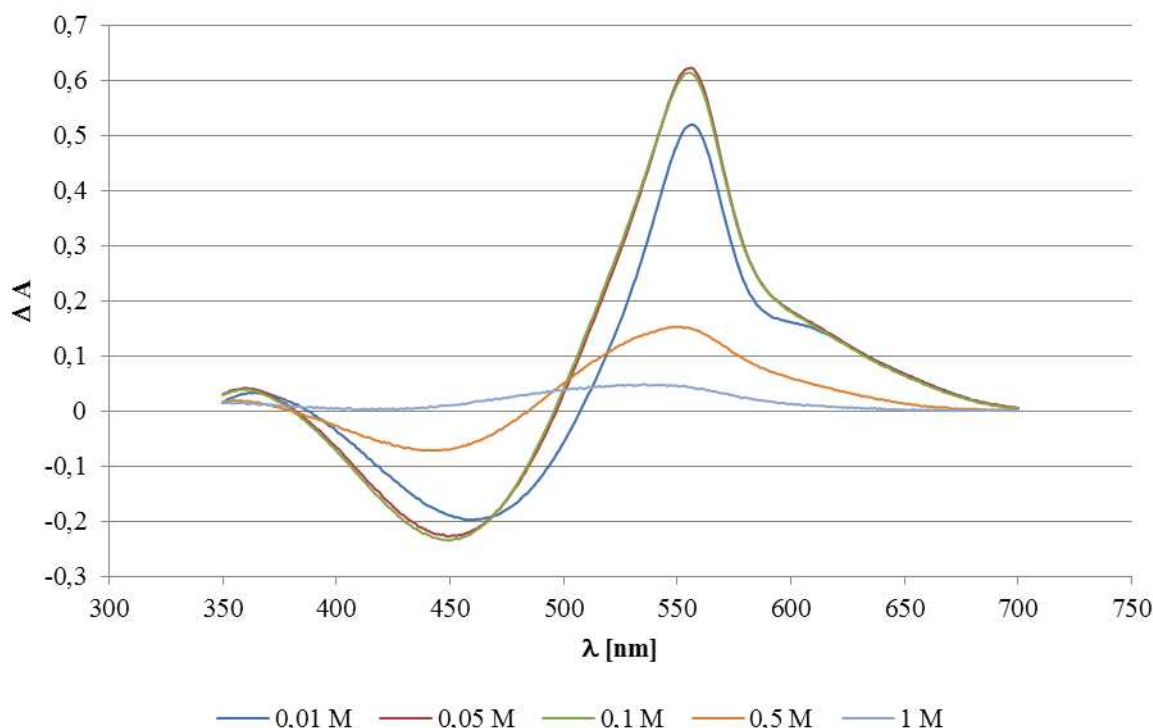
#### 4.2.2 Závislost absorbance komplexu na aciditě

Všechny roztoky použité pro měření acidity byly míchány s použitím kyseliny chlorovodíkové. Byla proměřena acidita od 1 M do 0,1 M po kroku 0,1; dále byly proměřeny roztoky s aciditou 0,01 a 0,05 M. V měřených roztocích byla koncentrace zirkonia  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , poměr kovu a činidla 1 : 5, tedy  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  :  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a časové prodleva měření od přípravy roztoku po jeho měření byla 5 minut.

Na obrázku číslo 23 lze vidět, že při použití nejsilnějších koncentrací kyselin do koncentrace 0,1 M HCl měly všechny absorpční křivky přibližně stejný tvar, pouze jejich maximální absorbance se lišila a jejich hodnota maximální vlnové délky se posouvala mírně k vyšším hodnotám – od acidity 1 M – 540 nm do acidity 0,1 – 550 nm. U nejzředěnějších měřených kyselin se hodnota maximální vlnové délky ustálila na 550 nm. Při použití nejméně koncentrované kyseliny chlorovodíkové – 0,05 M se absorbance roztoku opět snížila, ale její hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  se nezměnila.

Z níže uvedeného obrázku vyplývá, že optimální koncentrací kyseliny pro další měření komplexu zirkonia a chromazurolu S je 0,1 M. Jelikož při jejím použití dosahovala absorpční křivka nejvyšších absorbancí i hodnoty  $\lambda_{\text{max}}$ , a to 550 nm.

### Závislost absorpce komplexu na aciditě



**Obrázek 23:** Závislost absorpce vzniklého komplexu zirkonia a chromazurolu S na aciditě, kde koncentrace zirkonia byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , chromazurolu S  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a časový interval měření byl 5 minut.

#### 4.2.3 Závislost na pH

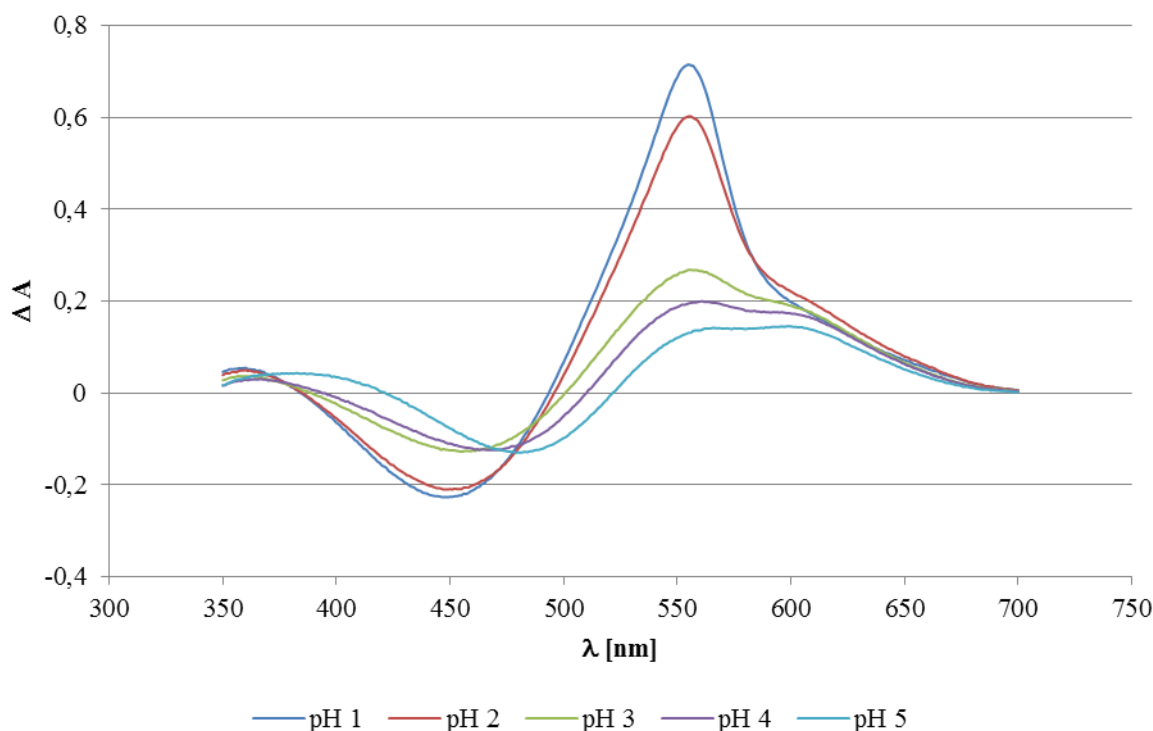
Byly proměřeny roztoky při pH od 1 do 9 po kroku 1. Všechny pH byly nastaveny různě koncentrovanými roztoky kyseliny chlorovodíkové a hydroxidu sodného. V měřených roztocích byla koncentrace zirkonia  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , poměr kovu a činidla 1 : 5, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a časové prodleva měření byla 5 minut.

Na obrázku číslo 24 lze vidět srovnání absorpčních křivek roztoků při rozdílných pH. Absorpční křivky pro pH 1 a 2 měly analogický tvar, pouze se lišily svou maximální dosaženou absorpční hodnotou. Nejvyšší absorpční hodnoty bylo dosaženo u roztoku s pH 1, kde hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  byla naměřena v 550 nm. Pro pH 3 až 5 se absorpční křivky posunuly k nižším absorpčním hodnotám, ale jejich hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  zůstala konstantní. U pH od 6 do 9 byl patrný stejný tvar absorpčních křivek, jako při měřených roztocích v kyselé oblasti pH spektra, ale byla zde zjištěna jiná hodnota  $\lambda_{\text{max}}$ , a to 420 nm. Tyto absorpční křivky v neutrální až slabě zásadité oblasti pH spektra se lišily pouze svou maximální absorpční hodnotou.

Jako optimální pH pro stanovení komplexu chromazurolu S se zirkoniem bylo určeno pH 1. Při němž byla naměřena nejvyšší absorpce z měřených roztoků, a  $\lambda_{\text{max}}$  této absorpční křivky bylo 550 nm. Tento výsledek je stejný jako v předchozím měření acidit.



### Závislost absorbance komplexu na pH



**Obrázek 24:** Závislost absorbance komplexu zirkonia a chromazurolu S na pH, kde koncentrace zirkonia byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , chromazurolu S  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$  a časový interval měření byl 5 minut.

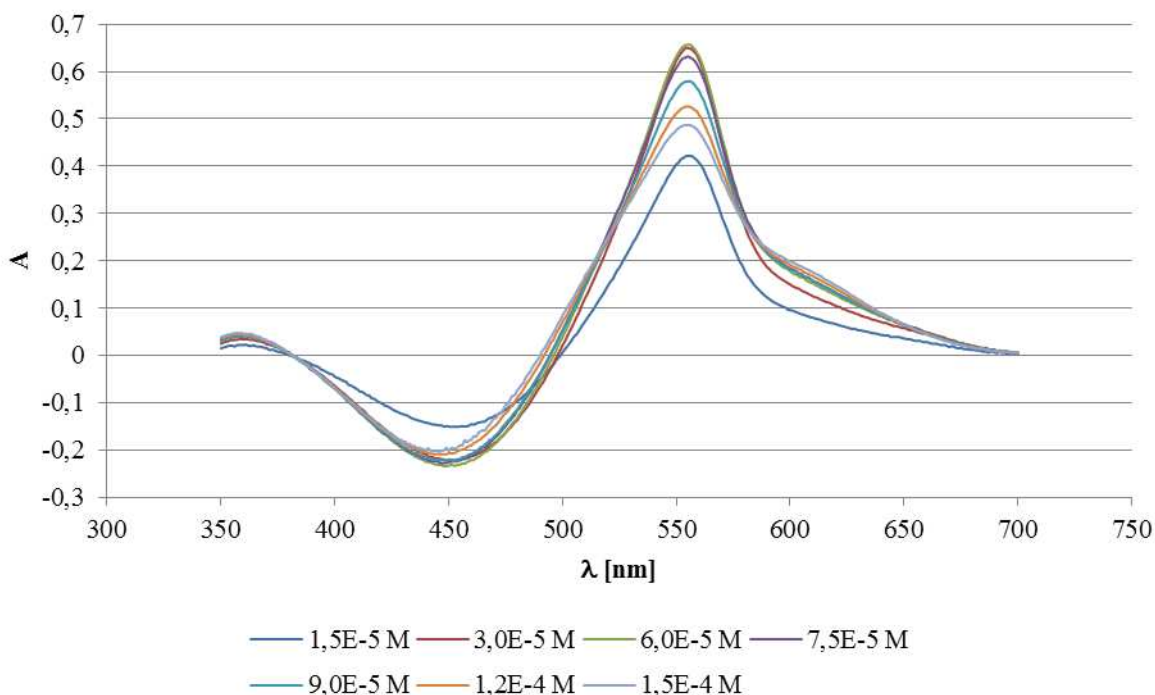
#### 4.2.4 Závislost absorbance komplexu na přebytku činidla

Byly proměřeny roztoky o koncentraci zirkonia  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , o časovém intervalu 5 minut a pH roztoku bylo nastaveno na hodnotu 1. Poměr kovu a činidla byl měřen do hodnoty 1 : 10, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3} : 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ .

Na obrázku číslo 25 lze vidět, že se vzrůstající koncentrací činidla rostla maximální absorbance roztoků, ale pouze do koncentrace chromazurolu S  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , u vyšších přebytků dochází naopak ke snížení absorbance roztoků. U všech reakcí zirkonia s různými koncentracemi chromazurolu S byla zjištěna stejná hodnota maximální vlnové délky, a to 550 nm.

Jako optimální koncentrace chromazurolu S byla určena z následujícího obrázku koncentraci činidla  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , tzn. poměr kovu a činidla 1:4. Tento roztok měl hodnotu  $\lambda_{\text{max}}$  v 550 nm.

### Závislost absorbance komplexu na koncentraci činidla chromazurolu S



**Obrázek 25:** Závislost absorbance komplexu na koncentraci činidla, kde použitá koncentrace zirkonia byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH bylo upraveno na hodnotu 1 a časový interval měření byl 5 minut.

#### 4.2.5 Metoda kontinuálních variací

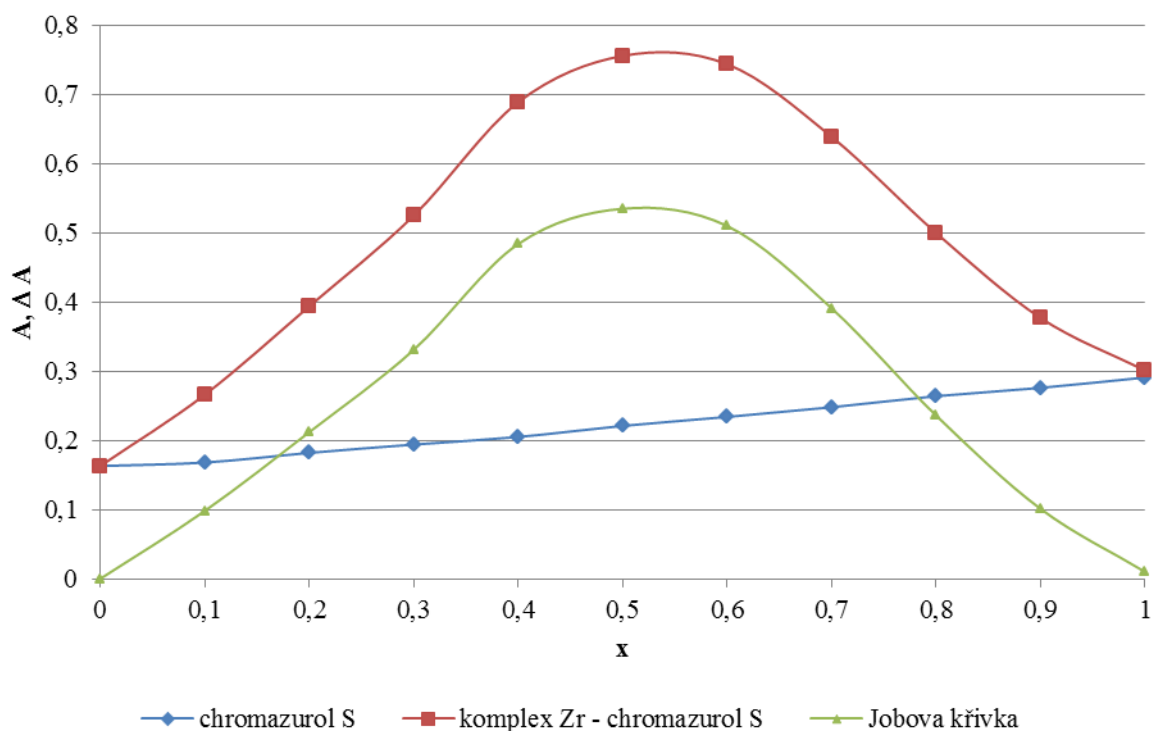
Při zjištění molárního poměru složek v reakci zirkonia a činidla chromazurolu S byla použita metoda kontinuálních variací. Principem je míchání ekvimolárních roztoků v tomto případě zirkonia a chromazurolu S, tak aby celková koncentrace zůstala konstantní ( $c_0 = c_{\text{Zr}} + c_{\text{chromazurol S}}$ ). Podle rovnic číslo 32 – 36 byla vypočítána hodnota poměru  $n$ .

Koncentrace zásobních roztoků zirkonia a činidla chromazurolu S byla  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Roztoky byly měřeny o časovém intervalu od přípravy roztoku po jeho proměření 5 minut a pH roztoku bylo upraveno na hodnotu 1. Vlnová délka, při které by graf vytvořen, byla 550 nm.

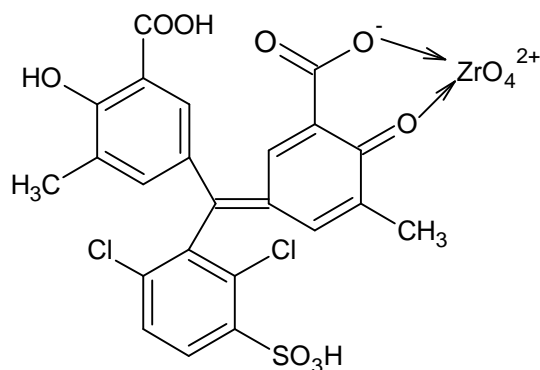
Na obrázku číslo 26 níže lze vidět, že u Jobovy křivky je maximum při  $x = 0,5$ . Hodnota  $n$  byla vypočítána dle následující rovnice: 
$$n = \frac{x_{\text{max}}}{1 - x_{\text{max}}} = \frac{0,5}{1 - 0,5} = 1.$$

Z tohoto výsledku lze usuzovat, že stechiometrie komplexu zirkonia a chromazurolu S je v poměru 1:1. Na obrázku číslo 27 lze vidět předpokládanou strukturu vznikajícího komplexu.

## Metoda kontinuálních variací



**Obrázek 26:** Metoda kontinuálních variací pro komplex zirkonia a chromazurolu S, kde v bodě 0 byla maximální koncentrace zirkonia a nulová koncentrace chromazurolu S a v bodě 1 byla maximální koncentrace chromazurolu S a nulová koncentrace zirkonia. Přičemž chromazurol S a komplex chromazurolu S – Zr mají na ose y A a Jobova křivka  $\Delta A$ . Koncentrace zirkonia a chromazurolu S byla  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH všech roztoků bylo upraveno na hodnotu 1 a časový interval měření byl 5 minut.

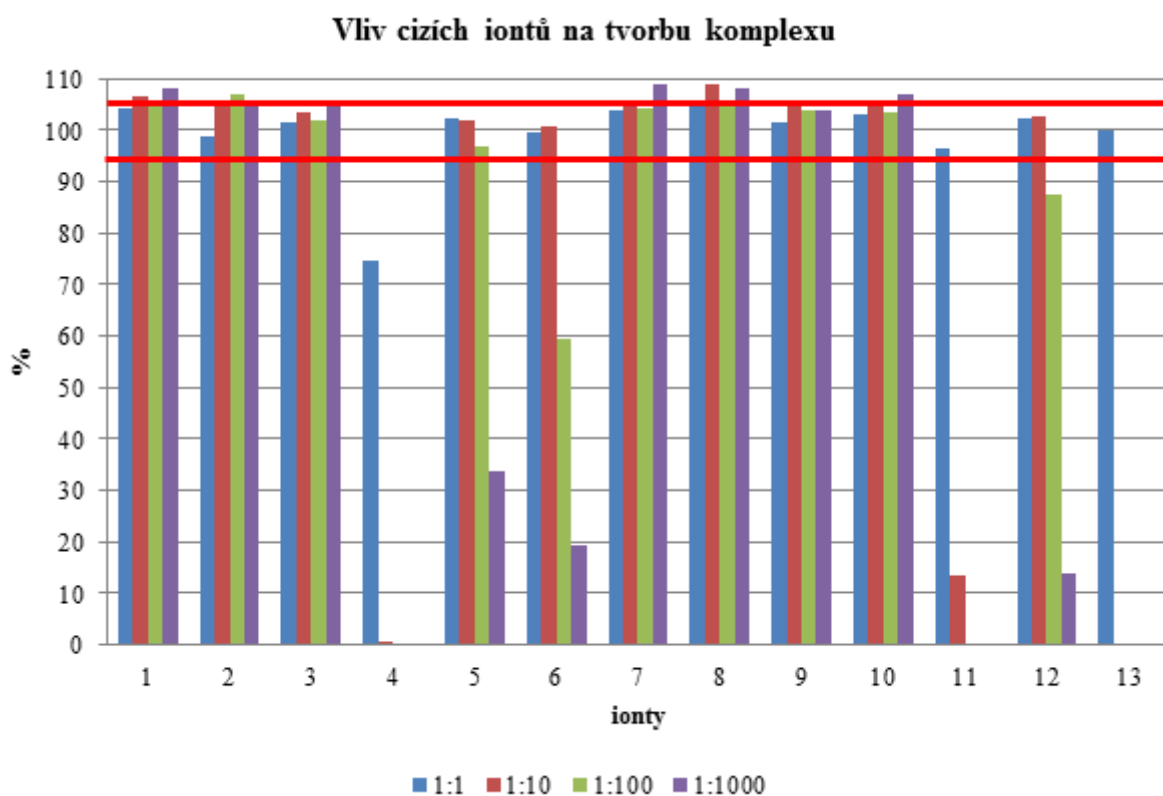


**Obrázek 27:** Předpokládaná struktura komplexu zirkonia a chromazurolu S.

### 4.2.6 Vliv cizích iontů na tvorbu komplexu

V měřených roztocích byla koncentrace zirkonia  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , poměr kovu a činidla 1 : 4, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a časová prodleva měření byla 5 minut. pH všech roztoků bylo upraveno na hodnotu 1. Použité ionty byly v základních roztocích v koncentraci  $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pro menší objemy byly tyto roztoky ředěny desetkrát nebo stokrát dle potřeby. Byly vždy proměřeny přebytky iontů od 1:1, 1:10, 1:100 a 1:1000, tedy nejnižší koncentrace rušících iontů byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a nejvyšší koncentrace  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Na obrázku číslo 28 lze vidět, že se zvyšující se koncentrací jednotlivých iontů rostla i míra rušícího vlivu na stanovovaný komplex. Jako ionty, které rušily stanovovaný komplex v nejvyšších přidávaných koncentracích, byly vyhodnoceny –  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  a  $\text{NO}_3^-$ . Ionty, které byly vyhodnoceny dle následujícího obrázku, jako nejvíce rušící jsou  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , v nejvyšších koncentracích pak nejvíce ruší  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$ . Všechny ostatní ionty byly v rozmezí  $\pm 5\%$  od stanovovaného komplexu, tudíž jejich přidavek ke stanovovanému komplexu nerušil samotné stanovení.



**Obrázek 28:** Rušení stanovení komplexu zirkonia a chromazurolu S vybranými ionty, kde použitá koncentrace zirkonia byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , chromazurolu S  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH roztoků bylo upraveno na hodnotu 1 a časový interval měření byl 5 minut.

**Tabulka 5:** Pořadí iontů na obrázku číslo 28.

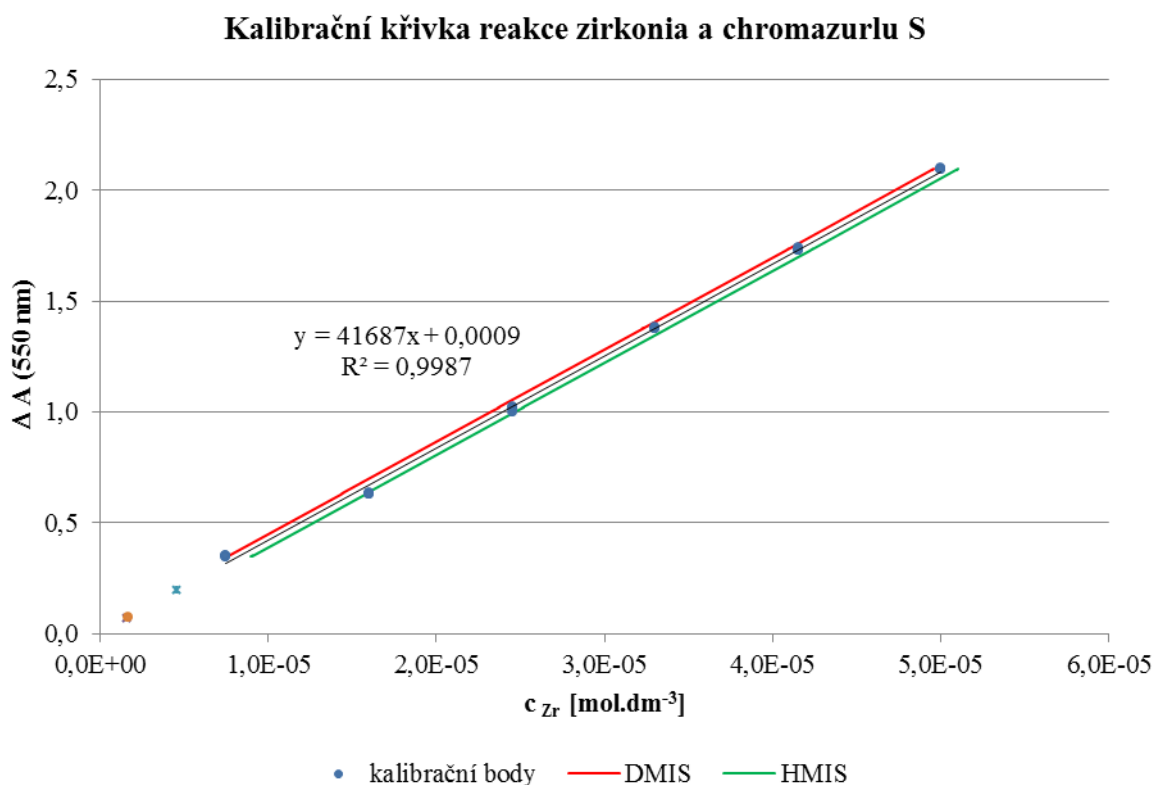
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	komplex Zr

#### 4.2.7 Kalibrační křivka

Poměr zirkonia a chromazurolu S byl použit 1 : 4, tedy  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Časová prodleva od přípravy vzorku do jeho měření byla 5 minut a pH roztoku bylo upraveno kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 1. Kalibrační funkce byla měřena pro šest koncentračních hladin, a to  $7,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,6 \cdot 10^{-5}$ ,  $2,45 \cdot 10^{-5}$ ,  $3,3 \cdot 10^{-5}$ ,  $4,15 \cdot 10^{-5}$  a  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . První a poslední bod kalibrace byly proměřeny desetkrát a všechny vnitřní body pak třikrát. Desetkrát bylo proměřeno i činidlo v dané koncentraci.

Kalibrační křivka byla zpracována dle normy číslo 8466-1, podle níž byla data podrobena testu homogenity rozptylu, testu linearit a dále byly vyhodnoceny pásy spolehlivosti. Pro výpočet detekčních limitů byly zvoleny různé metody – dle Grahama -  $X_D^a$  a  $X_D^b$ , Millera -  $X_m$  a IUPAC –  $X_{3\sigma}$ , jelikož výše zmíněná norma tyto výpočty neobsahuje.

Na následujícím obrázku číslo 29 lze vidět kalibrační křivku s rovnicí regrese a hodnou spolehlivosti  $R$ . Rovnice regrese byla  $y = 41687x + 0,0009$  a hodnota spolehlivosti byla  $R^2 = 0,9987$ . Dále jsou na obrázku vidět horní (HMIS) a dolní (DMIS) meze intervalů spolehlivosti vedle samotných bodů kalibrace proložených lineární křivkou a hodnoty detekčních limitů vypočtených dle Grahama -  $X_D^a$  a  $X_D^b$  byla na obrázku označeny křížky a dle Millera -  $X_m$  byl na obrázku označen oranžovým kulatým bodem.



**Obrázek 29:** Kalibrační křivka komplexu zirkonia a chromazurlu S, kde koncentrace zirkonia byla  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , pH všech roztoků bylo upraveno na hodnotu 1 a časový interval měření byl 5 minut.

**Tabulka 6:** Molární absorpční koeficienty a detekční limity vypočtené z kalibrační křivky na obrázku číslo 29.

$X_D^a$	$1,58 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,14 \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_D^b$	$4,60 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,42 \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_{3\sigma}$	$2,55 \cdot 10^{-7} \text{ mol.dm}^{-3}$	$2,33 \cdot 10^{-2} \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_m$	$1,66 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,15 \text{ mg.dm}^{-3}$
$\varepsilon [\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$42096 \pm 2095$	
$\varepsilon_{\sigma} [\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$41687 \pm 374$	
$PG_1$	1,26	
$F_{f1, f2, 0,99}$	6,54	

### 4.3 Reakce zirkonia (IV) s xylenolovou oranží [42, 43, 44]

#### 4.3.1 Časová a teplotní stabilita komplexu

Byl proměřen roztok o koncentraci zirkonia  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a pH roztoku bylo upraveno na hodnotu 1. Poměr zirkonia a xylenolové oranže byl 1 : 5, tzn.  $c_{\text{Zr}}$  se rovnala  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a  $c_{\text{xylenolové oranže}}$  byla  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Měřený čas byl třicet minut po pětiminutových časových intervalech. U teplotní stability byly roztoky zahřívány v sušárně nejprve na teplotu  $40^\circ\text{C}$  poté na  $60^\circ\text{C}$ . Absorbance roztoků byla měřena v desetiminutových časových intervalech po dobu třiceti minut.

Absorpční křivka komplexu pozvolna rostla s rostoucím časem. Po uplynutí doby 20 minut se již absorbance komplexu výrazněji neměnila. Hodnota maximální vlnové délky byla pro všechny měřené časové intervaly konstantní a byla nalezena v 550 nm.

Pro další měření byl zvolen časový interval od přípravy vzorku po jeho proměření 20 minut.

Tabulka 7: Absorbance měřeného komplexu při  $\lambda_{\text{max}}$  550 nm v závislosti na čase.

čas [min]	0	5	10	15	20	25	30
A	0,463	0,468	0,478	0,485	0,491	0,493	0,494

Z tabulky číslo 8 je patrné, že maximální absorbance zahříváných roztoků a roztoků měřených při laboratorní teplotě se nemění. Hodnota maximální vlnové délky pro všechny měřené roztoky je stejná, tedy nezáleží, jestli by vzorek zahříván nebo měřen při laboratorní teplotě, a to 550 nm.

Tabulka 8: Srovnání absorbcí roztoku zahřátého na  $60^\circ\text{C}$  a při laboratorní teplotě.

čas [min]	0	10	20	30
A	0,468	0,467	0,477	0,47

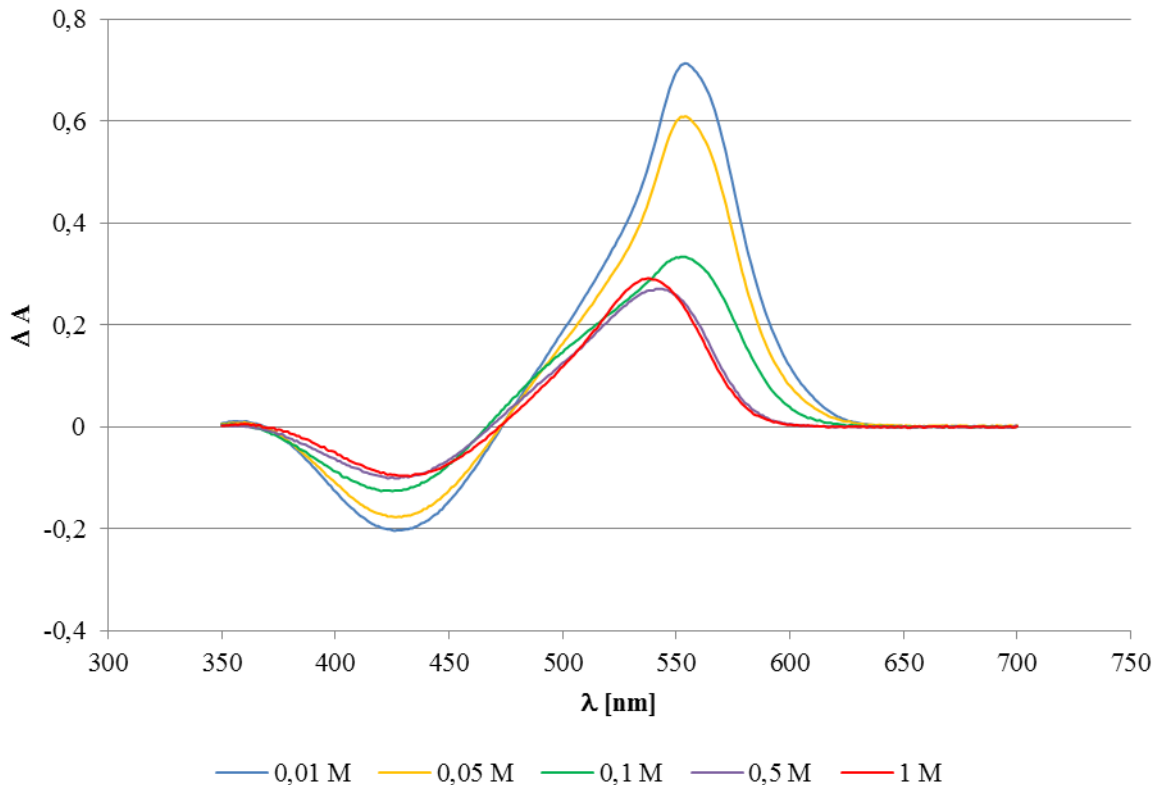
#### 4.3.2 Závislost absorbance komplexu na aciditě

Všechny roztoky použité pro měření acidity byly míchány s použitím kyseliny chlorovodíkové. Byla proměřena acidita od 1 M do 0,1 M po kroku 0,1; dále byly proměřeny vzorky s aciditou 0,01 a 0,05 M. V měřených roztocích byla koncentrace zirkonia  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , poměr kovu a činidla 1 : 5, tedy  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a časové prodleva od namíchání roztoku po jeho změření byla 20 minut.

Všechny absorpční křivky od nejkonzentrovanejších roztoků kyseliny chlorovodíkové do koncentrace 0,1 M HCl měly analogický tvar, pouze jejich maximální absorbance se lišila a jejich hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  se posouvala mírně k vyšším vlnovým délkám, což lze vidět na následujícím obrázku číslo 30. Tato závislost platí pouze do koncentrace kyseliny 0,01 M, pro nižší koncentrace již neplatí, jelikož absorbance roztoků o nižší aciditě je nižší než při použití kyseliny 0,01 M. U nejslabších měřených kyselin se hodnota maximální vlnové délky ustálila na 550 nm.

Optimální koncentrace kyseliny chlorovodíkové byla nalezena 0,01 M, protože její absorpční křivka byla nejvyšší a její hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  byla v 550 nm.

### Závislost absorpce komplexu na aciditě



**Obrázek 30:** Závislost absorpce komplexu zirkonia a xylenolové oranže na aciditě, kde koncentrace zirkonia byla  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , xylenolové oranže  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a časový interval měření byl 5 minut.

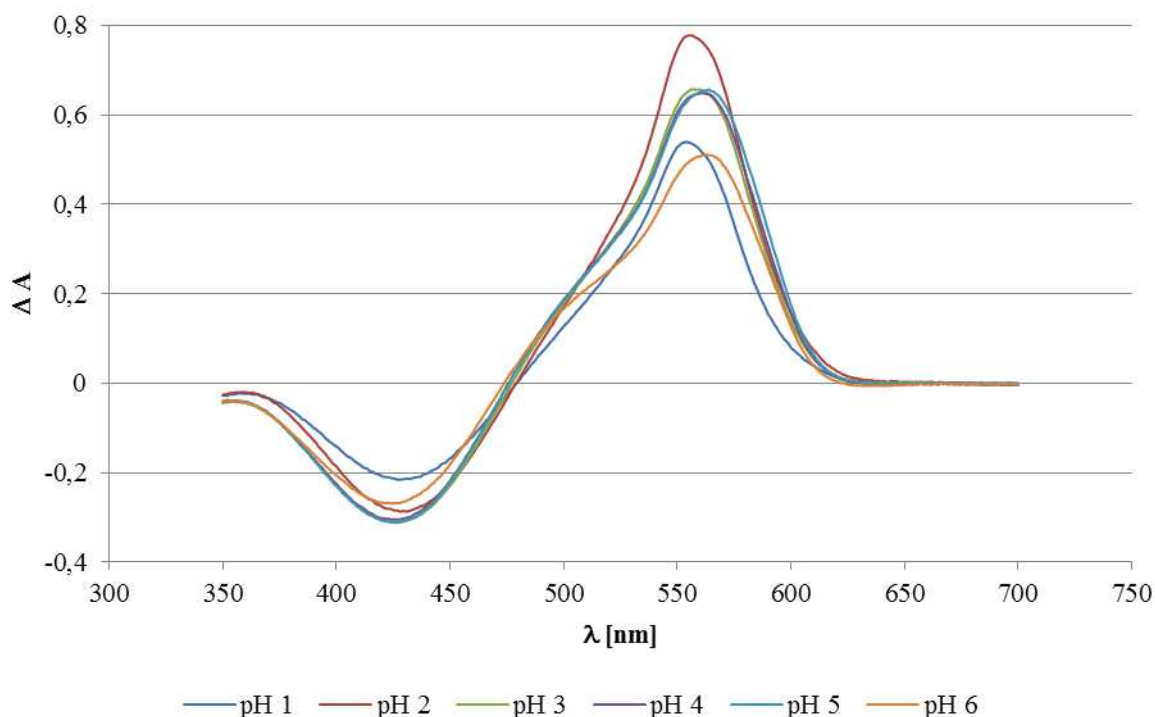
#### 4.3.3 Závislost absorpce roztoků na pH

Byly proměřeny roztoky při pH od 1 do 10 po kroku 1. Všechny pH byly nastaveny různě koncentrovanými roztoky kyseliny chlorovodíkové a hydroxidu sodného. V měřených roztocích byla koncentrace zirkonia  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , poměr kovu a činidla 1 : 5, tedy  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a časové prodleva měření byla 20 minut.

Na obrázku níže lze vidět srovnání absorpčních křivek roztoků při rozdílných pH. Jednoznačně nejvyšší absorpenci měl roztok o pH 2, pak následuje sestup hodnoty absorpce až k pH 10. Absorpční křivky pro pH 1 a 2 měly analogický tvar, pouze se lišily svou velikostí. Nejvyšší absorpenci bylo dosaženo při pH 2, kde byla hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  rovna 550 nm. Při pH 3 až 5 se absorpční křivky posunuly k nižším absorpencím a jejich  $\lambda_{\text{max}}$  se taktéž posunulo, tentokrát ale k vyšším hodnotám vlnových délek (560 nm). Další sledované pH 6 mělo stejný tvar absorpční křivky, stejné  $\lambda_{\text{max}}$ , ale křivka pro pH 6 dosahovala nižších absorpencí. U pH od 6 do 9 lze vidět stejný tvar absorpčních křivek a stejnou hodnotu  $\lambda_{\text{max}} - 560 \text{ nm}$ . Tyto křivky se lišily od absorpčních křivek roztoků měřených v kyselé oblasti pH spektra pouze svou maximální absorpencí, které bylo výrazně nižší. Křivky pro pH 8 a 9 byly totožné ve své maximální absorpenci i v hodnotě maximální vlnové délky. U posledního měřeného pH – 10 se křivka posunula k nižším absorpencím, ale její hodnota  $\lambda_{\text{max}}$  byla 570 nm.

Optimální pH pro stanovení reakce xylenolové oranže se zirkoniem bylo určeno pH 2, při němž byla naměřena nejvyšší absorpence z měřených roztoků, a  $\lambda_{\text{max}}$  této křivky bylo 550 nm. Tento výsledek je stejný jako v předchozím měření acidit.

### Závislost absorpance komplexu na pH



**Obrázek 31:** Závislost absorpance komplexu zirkonia xylenolové oranže na pH, kde koncentrace zirkonia byla  $1.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , xylenolové oranže  $5.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$  a časový interval měření byl 20 minut.

#### 4.3.4 Závislost absorpance roztoku na přebytku činidla

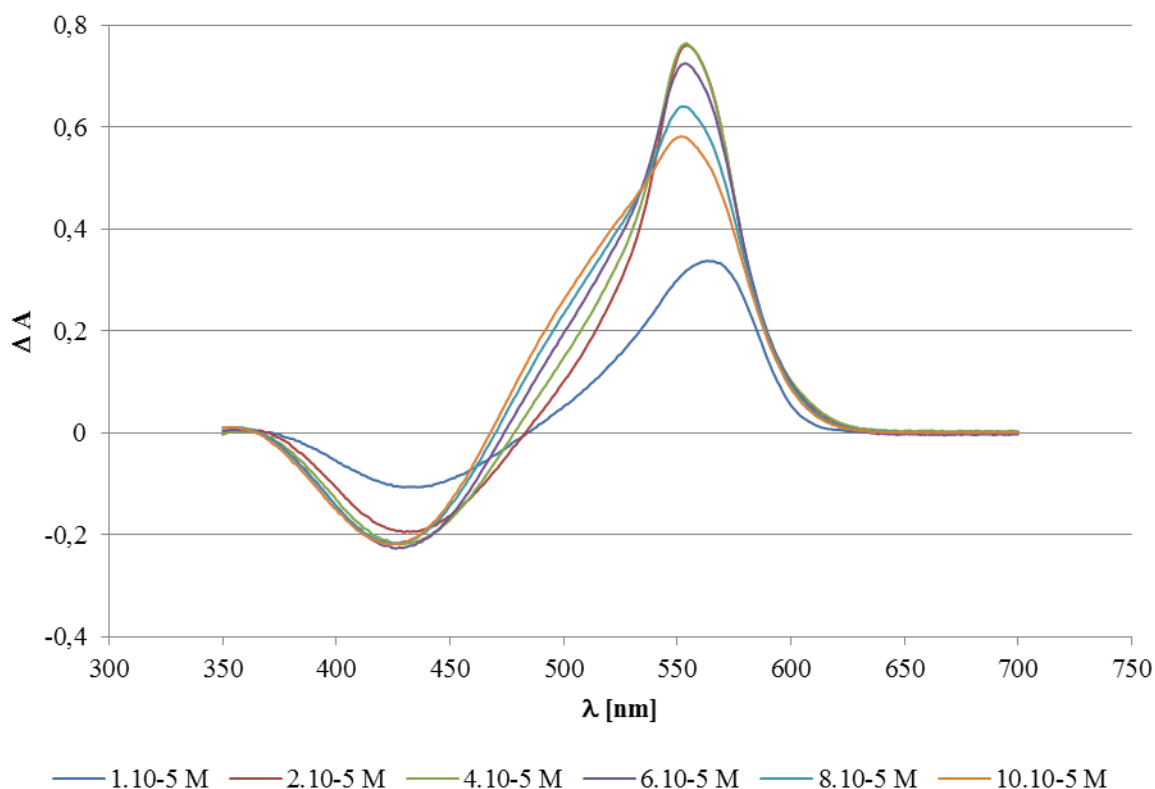
Byly proměřeny roztoky o koncentraci zirkonia  $1.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , o časovém intervalu 20 minut a pH roztoků bylo upraveno na hodnotu 2. Poměr zirkonia a xylenolové oranže byl měřen do hodnoty 1 : 10, tedy do poměru  $1.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3} : 1.10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ .

Na obrázku číslo 32 lze vidět, že se vzrůstající koncentrací xylenolové oranže, rostla maximální absorpance roztoku, ale pouze do koncentrace  $4.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , což je poměr kovu a činidla 1 : 2. U vyšších koncentrací xylenolové oranže docházelo naopak ke snížení absorpance reakce zirkonia s činidlem xylenolovou oranží. Kromě nejnižší měřené koncentrace činidla  $1.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$  byla u všech roztoků stejná hodnota maximální vlnové délky, a to 550 nm.

Optimální přbytek činidla byl nalezen pro poměr zirkonia a xylenolové oranže 1 : 2, tzn.  $1.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3} : 2.10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Tento roztok měl hodnotu maximální vlnové délky v 550 nm.



### Závislost absorbance komplexu na koncentraci xylenolové oranže



**Obrázek 32:** Závislost absorbance komplexu zirkonia a xylenolové oranže na koncentraci činidla, kde použitá koncentrace zirkonia byla  $1 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH bylo nastaveno na hodnotu 2 a časový interval měření byl 20 minut.

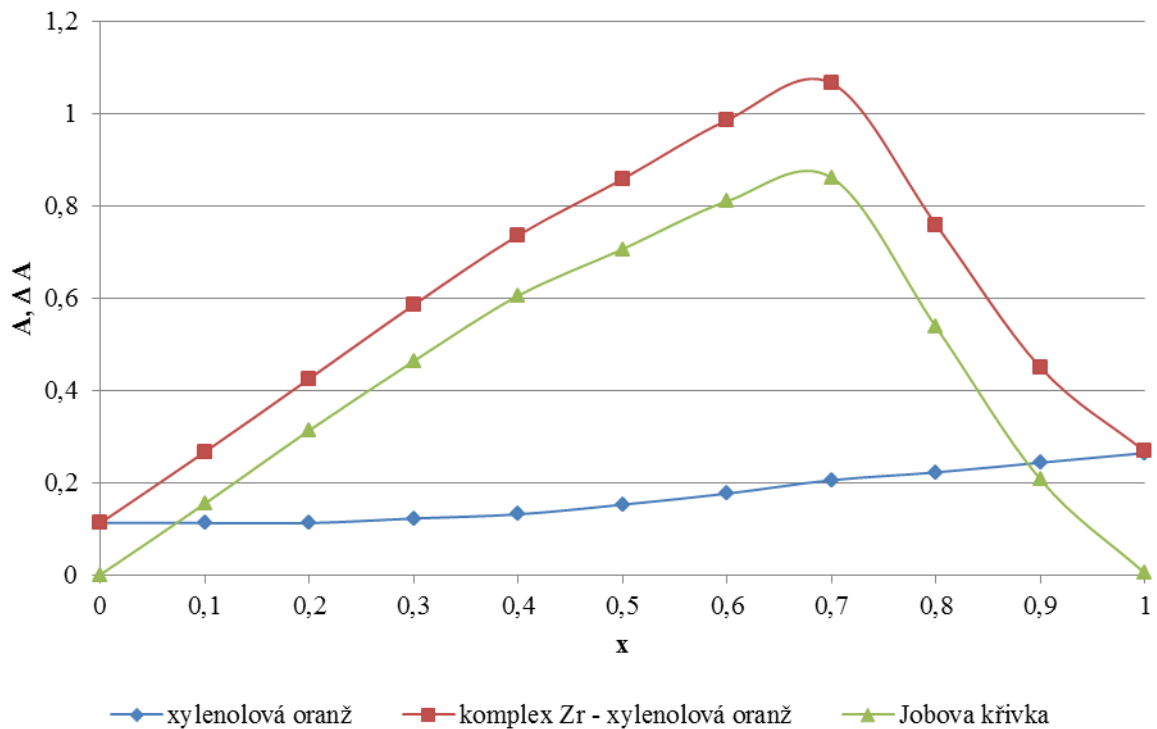
#### 4.3.5 Metoda kontinuálních variací

Při zjištění molárního poměru složek v reakci zirkonia a činidla xylenolové oranže byla použita metoda kontinuálních variací. Principem je míchání ekvimolárních roztoků v tomto případě zirkonia a xylenolové oranže, tak aby celková koncentrace zůstala konstantní ( $c_0 = c_{\text{Zr}} + c_{\text{xylenolová oranž}}$ ). Podle rovnic číslo 32 – 36 byla vypočítána hodnota poměru  $n$ .

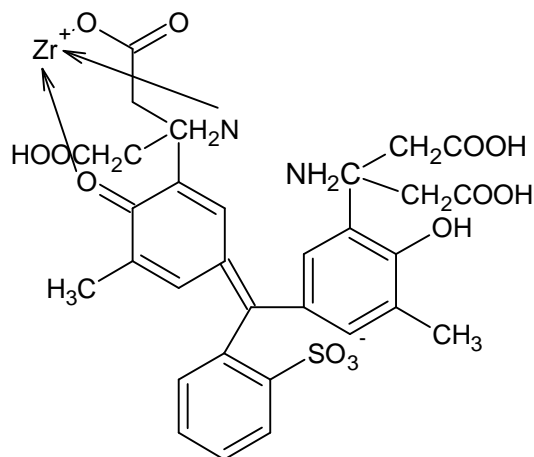
Byly proměřeny vzorky o časovém intervalu 20 minut a pH roztoku bylo upraveno kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 2. Koncentrace zásobních roztoků zirkonia a xylenolové oranže byla  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Vlnová délka, při které by graf vytvořen, byla 550 nm.

Na obrázku číslo 33 lze vidět, že u Jobovy křivky je maximum při  $x = 0,7$ . Hodnota  $n$  byla vypočítána dle následující rovnice:  $n = \frac{x_{\text{max}}}{1 - x_{\text{max}}} = \frac{0,7}{1 - 0,7} = 2,33$ . Toto číslo charakterizuje nejbližší stechiometrii komplexu zirkonia a xylenolové oranže 1 : 2. Předpokládaná struktura komplexu byla uvedena na obrázku číslo 34.

### Metoda kontinuálních variací



**Obrázek 33:** Metoda kontinuálních variací pro komplex zirkonia xylenolové oranže, kde v bodě 0 byla maximální koncentrace zirkonia a nulová koncentrace xylenolové oranže a v bodě 1 byla maximální koncentrace xylenolové oranže a nulová koncentrace zirkonia. Přičemž xylenolová oranž a komplex Zr – xylenolová oranž mají na ose y A a Jobova křivka  $\Delta A$ . Koncentrace zásobních roztoků zirkonia a xylenolové oranže byla  $1 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH všech roztoků bylo upraveno na hodnotu 2 a časový interval měření byl 20 minut.

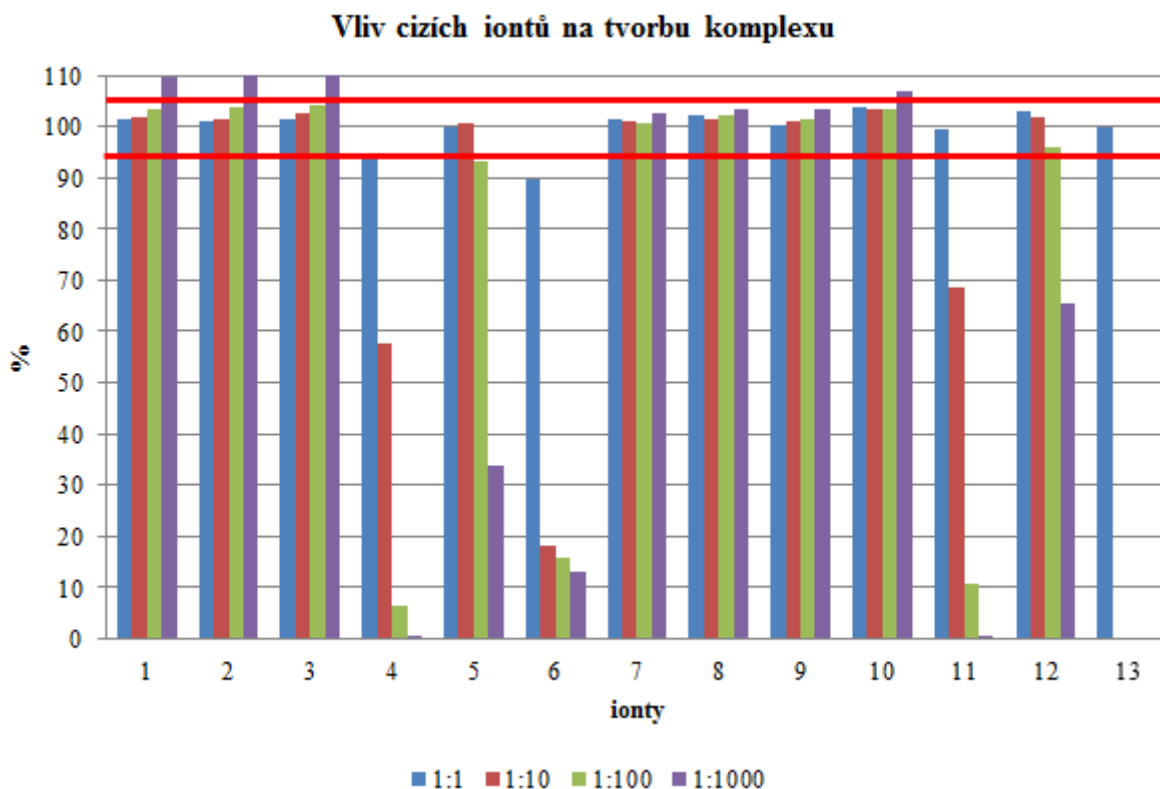


**Obrázek 34:** Předpokládaná struktura komplexu zirkonia a xylenolové oranže.

### 4.3.6 Vliv cizích iontů na tvorbu komplexu

V měřených roztocích byla koncentrace zirkonia  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , poměr kovu a činidla 1 : 2, tedy  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} : 3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a časové prodleva měření byla 20 minut. pH všech roztoků bylo upraveno na hodnotu 2. Použité ionty byly v základních roztocích v koncentraci  $1 \text{ g} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pro menší objemy byly tyto roztoky ředěny desetkrát nebo stokrát dle potřeby. Byly vždy proměřeny přebytky iontů od 1:1, 1:10, 1:100 do 1:1000, tedy nejnižší koncentrace rušících iontů byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  a nejvyšší koncentrace  $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ .

Na obrázku číslo 35 lze vidět, že se zvyšující se koncentrací jednotlivých iontů rostla i míra rušícího vlivu na stanovovaný komplex. Jako ionty, které rušily stanovovaný komplex zirkonia a xylenolové oranže v nejvyšších přidávaných koncentracích ( $1,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ), byly vyhodnoceny –  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  a  $\text{NO}_3^-$ . Ionty, které byly vyhodnoceny dle obrázku níže, jako nejvíce rušící byly  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ,  $\text{F}^-$  a  $\text{Fe}^{3+}$ , v nejvyšších koncentracích pak  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ . Všechny ostatní ionty byly v rozmezí  $\pm 5\%$  od stanovovaného komplexu, tudíž jejich přídavek ke stanovovanému komplexu nerušil samotné stanovení reakce zirkonia a xylenolové oranže.



**Obrázek 35:** Rušení stanovení komplexu zirkonia a xylenolové oranži vybranými ionty, kde koncentrace zirkonia byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , xylenolové oranže  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH bylo nastaveno na hodnotu 2 a časový interval byl 20 minut.

**Tabulka 9:** Tabulka pořadí iontů na obrázku číslo 35.

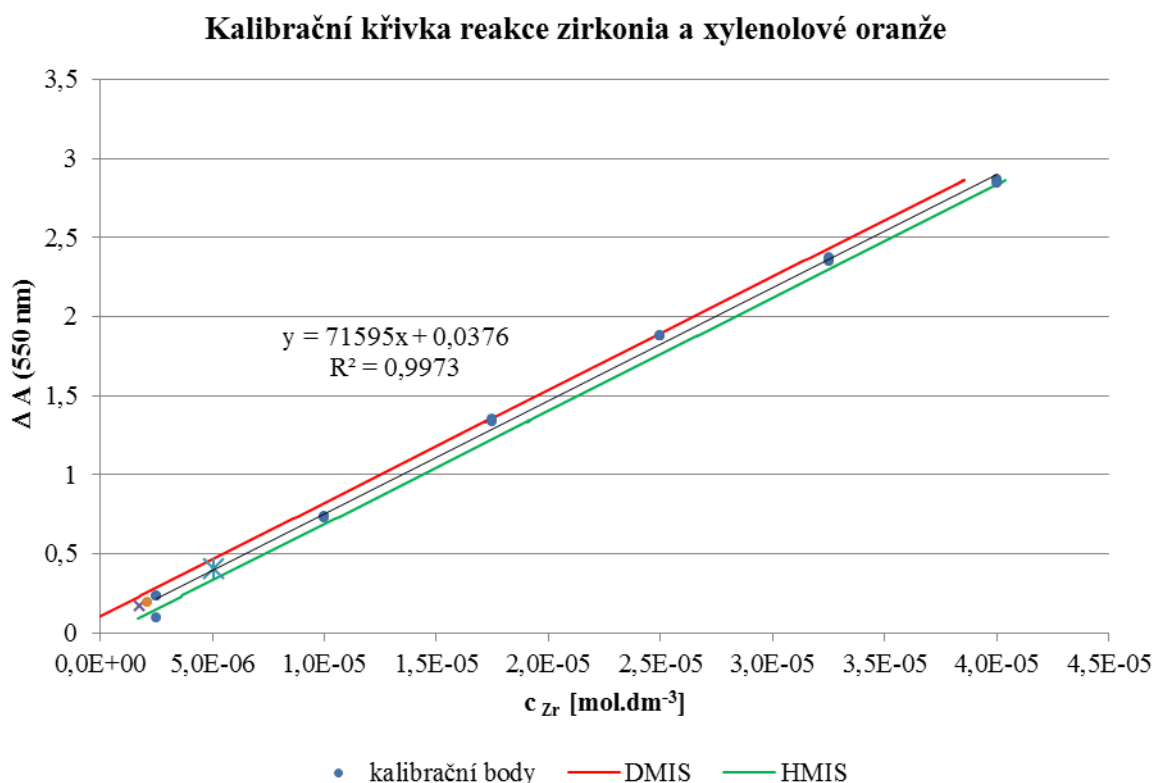
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\text{Al}^{3+}$	$\text{Ca}^{2+}$	$\text{Cl}^-$	$\text{F}^-$	$\text{Fe}^{2+}$	$\text{Fe}^{3+}$	$\text{K}^+$	$\text{Mg}^{2+}$	$\text{Na}^+$	$\text{NO}_3^-$	$\text{H}_2\text{PO}_4^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	komplex Zr

### 4.3.7 Kalibrační křivka

Poměr kovu a činidla byl použit 1 : 2, tedy  $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$  :  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Časová prodleva od přípravy vzorku do jeho měření byla 20 minut a pH roztoku bylo upraveno na hodnotu 2. Kalibrační funkce byla měřena pro šest koncentračních hladin, a to  $2,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1 \cdot 10^{-5}$ ,  $1,75 \cdot 10^{-5}$ ,  $2,5 \cdot 10^{-5}$ ,  $3,25 \cdot 10^{-5}$  a  $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ . První a poslední bod kalibrace byly proměřeny desetkrát a všechny vnitřní body pak třikrát. Desetkrát bylo proměřeno i činidlo v dané koncentraci.

Kalibrační křivka byla zpracována dle normy číslo 8466-1, podle níž byla data podrobena testu homogenity rozptylu, testu linearity a dále byly vyhodnoceny pásy spolehlivosti. Pro výpočet detekčních limitů byly zvoleny různé metody – dle Grahama –  $X_D^a$  a  $X_D^b$ , Millera –  $X_m$  a IUPAC –  $X_{3\sigma}$ , jelikož výše zmíněná norma tyto výpočty neobsahuje.

Na následujícím obrázku číslo 36 je kalibrační křivka s rovnicí regrese a hodnou spolehlivosti R. Rovnice regrese byla  $y = 71595x + 0,0376$  a hodnota spolehlivosti byla  $R^2 = 0,9973$ . Na obrázku byla zahrnuta horní (HMIS) a dolní (DMIS) meze intervalů spolehlivosti vedle samotných bodů kalibrace proložených lineární křivkou a hodnoty detekčních limitů vypočtených dle Grahama –  $X_D^a$  a  $X_D^b$  byly na obrázku označeny křížky a dle Millera –  $X_m$  byl na obrázku označen oranžovým kulatým bodem.



**Obrázek 36:** Kalibrační křivka pro reakci zirkonia a xylenové oranže, kde koncentrace xylenolové oranže byla  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , pH bylo nastaveno na hodnotu 2 a časový interval měření byl 20 minut.

**Tabulka 10:** Molární absorpční koeficienty a detekční limity vypočtené z kalibrační křivky na obrázku číslo 36.

$X_D^a$	$1,76 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,16 \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_D^b$	$5,08 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,46 \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_{3\sigma}$	$7,70 \cdot 10^{-8} \text{ mol.dm}^{-3}$	$7,03 \cdot 10^{-3} \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_m$	$2,12 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,19 \text{ mg.dm}^{-3}$
$\varepsilon [\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$75961 \pm 10557$	
$\varepsilon_\sigma [\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$71594 \pm 933$	
$PG_1$	0,02	
$F_{f1, f2, 0,99}$	6,54	

#### 4.4 Stanovení fluoridů pomocí komplexu zirkonia s eriochromcyaninem R [45, 46]

Podmínky měření byly stejné jako v předchozím měření optimálních podmínek pro reakci zirkonia a eriochromcyaninu R.

##### 4.4.1 Časová a teplotní stabilita komplexu zirkonia a eriochromcyaninu R s fluoridy

Poměr zirkonia a eriochromcyaninu R byl použit 1 : 10, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$  :  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ . pH všech roztoků bylo upraveno na hodnotu 2 pomocí roztoku kyseliny chlorovodíkové. Poměr zirkonia a fluoridu byl zvolen 1 : 1, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$  :  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Byly měřeny roztoky o 2 pořadí přidávaných složek: **1.** Eriochromcyanin R + fluorid + zirkonium a **2.** Zirkonium + fluorid + po uplynutí doby stání byl přidán roztok eriochromcyaninu R. U obou pořadí byl proměřen časový vliv do třiceti minut (po 10 minutách). Časová stabilita pro všechny tyto roztoky byla měřena do uplynutí doby 30 minut. U zahřívání roztoků v sušárně na teplotu  $40^\circ\text{C}$  byly proměřeny u obou sekvencí doby zahřívání do 30 minut (po 10 minutách).

Absorbance roztoků byla u obou pořadí přidávaných složek a u všech dob stání konstantní, tedy nezávisela na čase. Pořadí číslo 2 se ukázalo jako výhodnější (výraznější vliv fluoridů na vzniklý komplex). Pro pořadí číslo 1 bylo zjištěno, že absorbance roztoků klesala s rostoucím časem stání roztoků do doby 20 minut, potom byla absorbance roztoků již konstantní.

Roztok s nejnižší absorbancí při laboratorní teplotě byl roztok o době stání 30 minut a přípravě: zirkonium + fluorid – stání 30 minut + přidání eriochromcyaninu R – měření po 5 minutách.

**Tabulka 11:** Absorbance roztoků s fluoridy v závislosti na čase.

čas [min]	1. pořadí	2. pořadí			
	20	0	10	20	30
A	0,643	0,643	0,639	0,639	0,638

Absorbance roztoků byla u obou pořadí a u všech časů stání konstantní. U obou pořadí lze vidět, že se vzrůstající dobou zahřívání klesala i absorbance roztoků. Obě pořadí přidávaných složek byly srovnatelné, i když u druhého pořadí byly výsledné absorbance nižší (měřeno při hodnotě  $\lambda_{\max}$  540 nm).

Roztok s nejnižší absorbancí byl roztok o době zahřívání 30 minut a přípravě: eriochromcyanin R + fluorid + zirkonium – zahřívání 30 minut při 40°C – měření po 5 minutách. Ale jelikož při nižších dobách zahřívání se absorbance při 540 nm zvyšovala jen nepatrně (v řádech tisícín nm), pro další měření byla vybrána doba zahřívání roztoků 10 minut.

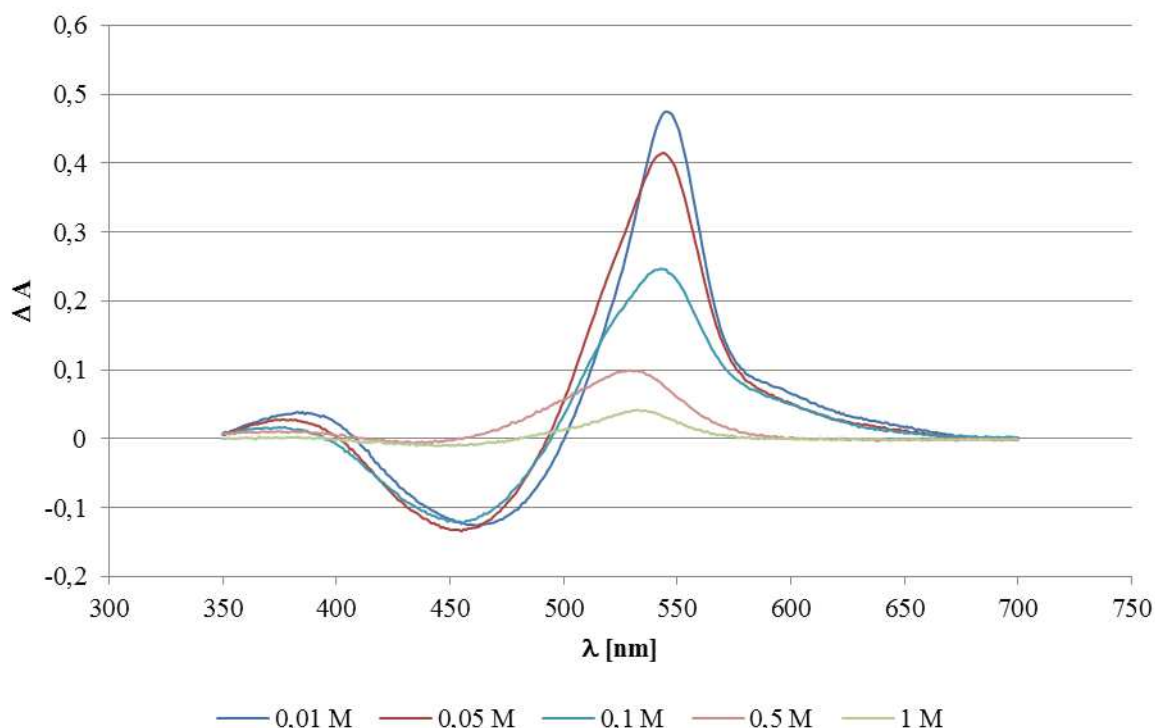
#### 4.4.2 Závislost absorbance roztoku s fluoridy na aciditě

Poměr zirkonia a eriochromcyaninu R byl použit 1 : 10, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  :  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Poměr zirkonia a fluoridu byl zvolen 1 : 1, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  :  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Pořadí přidávaných složek bylo následující: eriochromcyanin R + fluorid + zirkonium – zahřívání po dobu 10 minut při 40°C a měření po 5 minutách. Byly proměřeny acidity od 1 M do 0,01 M kyseliny chlorovodíkové.

Křivky od nejkonzentrovější 1 M kyseliny až do koncentrace 0,2 M kyseliny chlorovodíkové měly jiný tvar absorpčních křivek než při použití zředěnějších roztoků této kyseliny. Hodnota maximální vlnové délky se posunovala k vyšším hodnotám od 1 M HCl – 530 nm do 0,1 M HCl, kde tato hodnota byla zjištěna v 540 nm. Při použití méně koncentrovaných roztoků kyseliny se hodnota maximální vlnové délky již nezměnila, zůstala konstantní. Absorpční křivky u nejzředěnějších použitých kyselin rostou do koncentrace 0,1 M, při použití ještě zředěnějších roztoků kyseliny chlorovodíkové se již absorbance snižuje.

Optimální acidita roztoku zirkonia a eriochromcyaninu R s přidavkem fluoridů byla zjištěna 0,1 M HCl.

### Závislost absorbance komplexu s přidavkem fluoridů na aciditě



**Obrázek 37:** Závislost absorbance komplexu zirkonia a eriochromcyaninu R s fluoridem na aciditě, kde koncentrace zirkonia a fluoridu byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , eriochromcyaninu R  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , časový interval měření byl 5 minut a pořadí přidávaných složek bylo ECC R + fluorid + Zr.

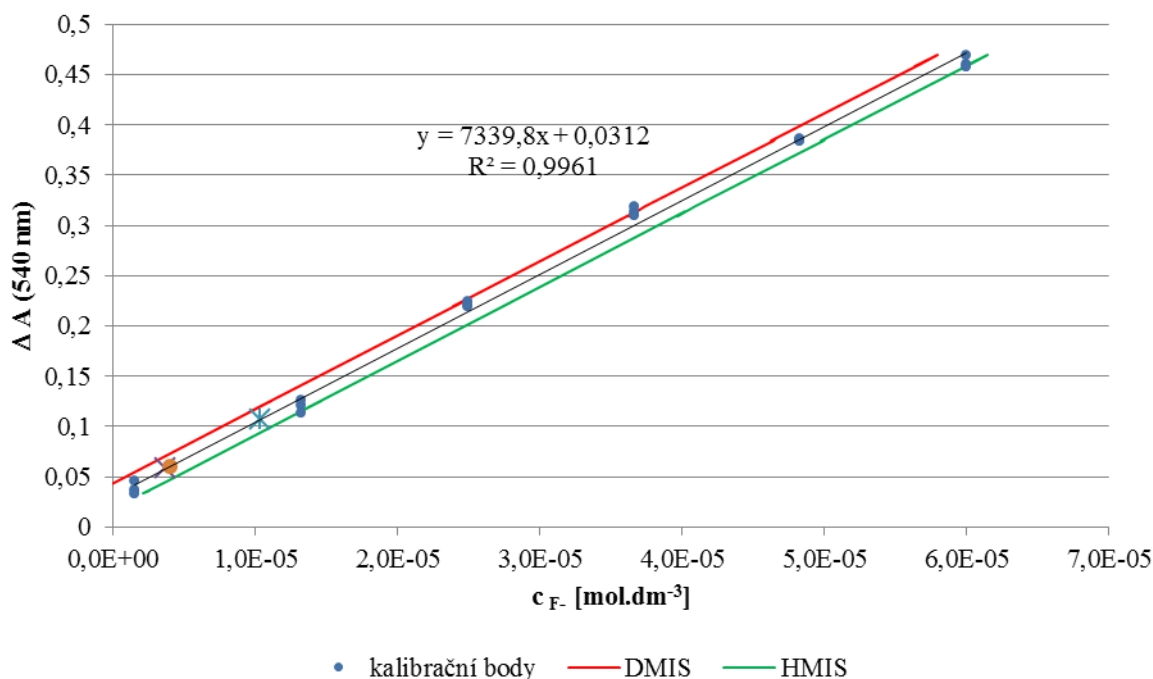
#### 4.4.3 Kalibrační křivka fluoridu v přítomnosti komplexu zirkonia a eriochromcyaninu R

Poměr zirkonia a eriochromcyaninu R byl 1 : 10, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  :  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . pH roztoku bylo upraveno kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 1. Pořadí přidávaných složek bylo následující: eriochromcyanin R + fluorid + zirkonium – zahřívání po dobu 10 minut při  $40^\circ\text{C}$  v sušárně a měření bylo provedeno po 5 minutách chladnutí roztoků. Kalibrační funkce byla měřena pro šest koncentračních hladin přidávaných fluoridů, a to  $1,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,32 \cdot 10^{-5}$ ,  $2,49 \cdot 10^{-5}$ ,  $3,66 \cdot 10^{-5}$ ,  $4,83 \cdot 10^{-5}$  a  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . První a poslední bod kalibrace byly proměřeny desetkrát a všechny vnitřní body pak třikrát. Desetkrát byl proměřen i komplex v dané koncentraci.

Kalibrační křivka byla zpracována dle normy číslo 8466-1, podle níž byla data podrobena testu homogenity rozptylu, testu linearity a dále byly vyhodnoceny pásy spolehlivosti. Pro výpočet detekčních limitů byly zvoleny různé metody – dle Grahama –  $X_D^a$  a  $X_D^b$ , Millera –  $X_m$  a IUPAC –  $X_{3\sigma}$ .

Na obrázku níže, číslo 38, lze vidět kalibrační křivku s rovnicí regrese a hodnou spolehlivosti R. Rovnice regrese byla rovna pro odečtené hodnoty  $y = 7376,9x + 0,1085$  a hodnota spolehlivosti byla  $R^2 = 0,9967$ . Dále jsou na obrázku vidět horní (HMIS) a dolní (DMIS) meze intervalů spolehlivosti vedle samotných bodů kalibrace proložených lineární křivkou a hodnoty detekčních limitů vypočtených dle Grahama –  $X_D^a$  a  $X_D^b$  byly na obrázku označeny křížky a dle Millera –  $X_m$  byl na obrázku označen oranžovým kulatým bodem.

### Kalibrační křivka pro fluorid v přítomnosti komplexu zirkonia a eriochromcyaninu R



**Obrázek 38:** Kalibrační křivka roztoku zirkonia a eriochromcyaninu R s přidavkem fluoridů, kde koncentrace zirkonia byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , eriochromcyaninu R  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ , pH bylo upraveno na hodnotu 1, časový interval měření byl 5 minut.

**Tabulka 12:** Molární absorpční koeficienty a detekční limity pro fluorid vypočtené z kalibrační křivky na obrázku číslo 38.

$X_D^a$	$3,67 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$6,97 \cdot 10^{-2} \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_D^b$	$1,03 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,20 \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_{3\sigma}$	$5,59 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,11 \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_m$	$3,97 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$7,54 \cdot 10^{-2} \text{ mg.dm}^{-3}$
$\varepsilon$ [mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> .dm <sup>-3</sup> ]	$11330 \pm 6460$	
$\varepsilon_\sigma$ [mol <sup>-1</sup> .cm <sup>-1</sup> .dm <sup>-3</sup> ]	$7340 \pm 114$	
$PG_1$	0,01	
$F_{f1, f2, 0,99}$	6,54	



## 4.5 Stanovení fluoridů pomocí komplexu zirkonia s chromazurolu S [4]

Podmínky měření byly stejné jako v předchozím měření optimálních podmínek pro reakci zirkonia a chromazurolu S.

### 4.5.1 Časová a teplotní stabilita komplexu s přidavkem fluoridů

Poměr zirkonia a chromazurolu S byl použit 1 : 4, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  :  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . pH roztoku bylo upraveno kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 1. Poměr zirkonia a fluoridu byl zvolen 1 : 1, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  :  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Byly měřeny roztoky o 2 pořadí přidávaných komponent: **1.** Chromazurol S + fluorid + zirkonium a **2.** Zirkonium + fluorid + po uplynutí doby stání byl přidán roztok chromazurolu S. U obou pořadí byl proměřen časový vliv roztoků do doby 30 minut (po 10 minutách). Časová stabilita pro všechny tyto roztoky byla měřena do uplynutí doby 30 minut. Dále byly u první sekvence proměřeny doby zahřívání roztoků do doby 30 minut (po 10 minutách). Časová stabilita pro všechny tyto vzorky byla opět měřena do doby 30 minut.

Absorbance roztoků u obou pořadí a všech dobách stání se příliš neměnila se vzrůstajícím časem, tedy absorbance zkoumaných roztoků nezávisela na čase. Pořadí přidávaných složek číslo 1 se ukázalo jako výhodnější, větší vliv fluoridů na přítomný komplex zirkonia a chromazurolu S. Výraznější vliv fluoridů na reakci zirkonia a chromazurolu S byl prokázán po zahřátí vzorku na teplotu  $40^\circ\text{C}$ .

Roztok s nejnižší dosaženou absorbancí byl roztok o pořadí přidávaných složek číslo 1, tedy chromazurol S + fluorid + zirkonium a době zahřívání 10 minut v sušárně při teplotě  $40^\circ\text{C}$ .

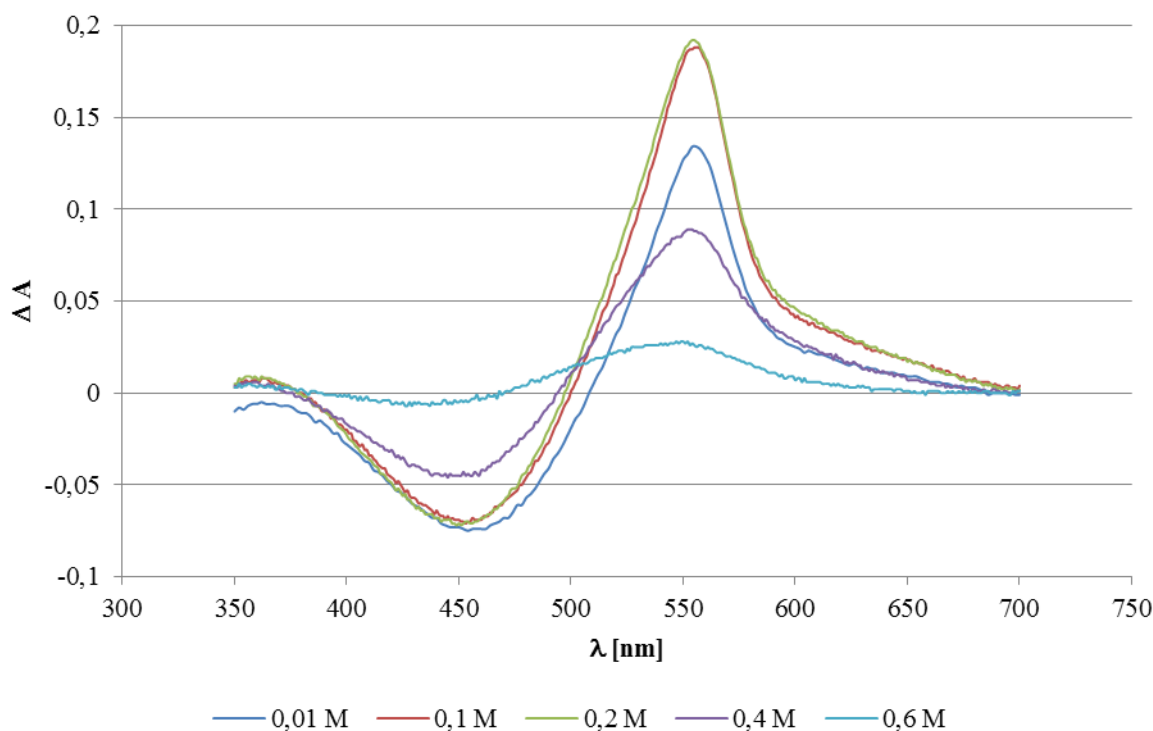
### 4.5.2 Závislost absorbance roztoků s přítomností fluoridů na aciditě

Poměr zirkonia a chromazurolu S byl 1 : 4, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  :  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Poměr zirkonia a fluoridu byl zvolen 1 : 1, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  :  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Pořadí přidávaných složek bylo zvoleno podle předchozího měření, tedy pořadí číslo 1 – chromazurol S + fluorid + zirkonium. Všechny měřené roztoky byly zahřívány v sušárně při teplotě  $40^\circ\text{C}$  po dobu 10 minut a následně měřeny po uplynutí 5 minut stání. Byly proměřeny acidity od 0,6 M do 0,01 M HCl.

Při použití nejkonzentrovanejších roztoků kyseliny chlorovodíkové se hodnota maxima vlnové délky posouvala k nižším hodnotám  $\lambda$ , až do hodnoty 460 nm, což je maximální vlnová délka samotného činidla – chromazurolu S. Na obrázku číslo 39, který je zobrazen níže, lze vidět pozvolný pokles absorbance komplexu s přidavkem fluoridu se vzrůstající koncentrací kyseliny chlorovodíkové. Od koncentrace 0,5 M HCl do nejsilnějších použitých acidit neměl přídavek fluoridu na přítomný komplex vliv. Od koncentrace 0,05 M do koncentrace 0,6 M maximální absorbance komplexu s přidavkem fluoridu klesala se vzrůstající koncentrací kyseliny chlorovodíkové.

Optimální koncentrace kyseliny chlorovodíkové byla nalezena 0,1 M, kde byla absorbance roztoku s přidavkem fluoridu viditelně nižší než u reakce zirkonia a chromazurolu S.

### Závislost absorbance komplexu s fluoridem na aciditě



**Obrázek 39:** Závislost absorbance komplexu s určitým množstvím fluoridu na aciditě, kde použitá koncentrace zirkonia a fluoridů byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , chromazurolu S  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , časový interval měření byl 5 minut a pořadí přidávaných složek bylo chromazurol S + fluorid + Zr.

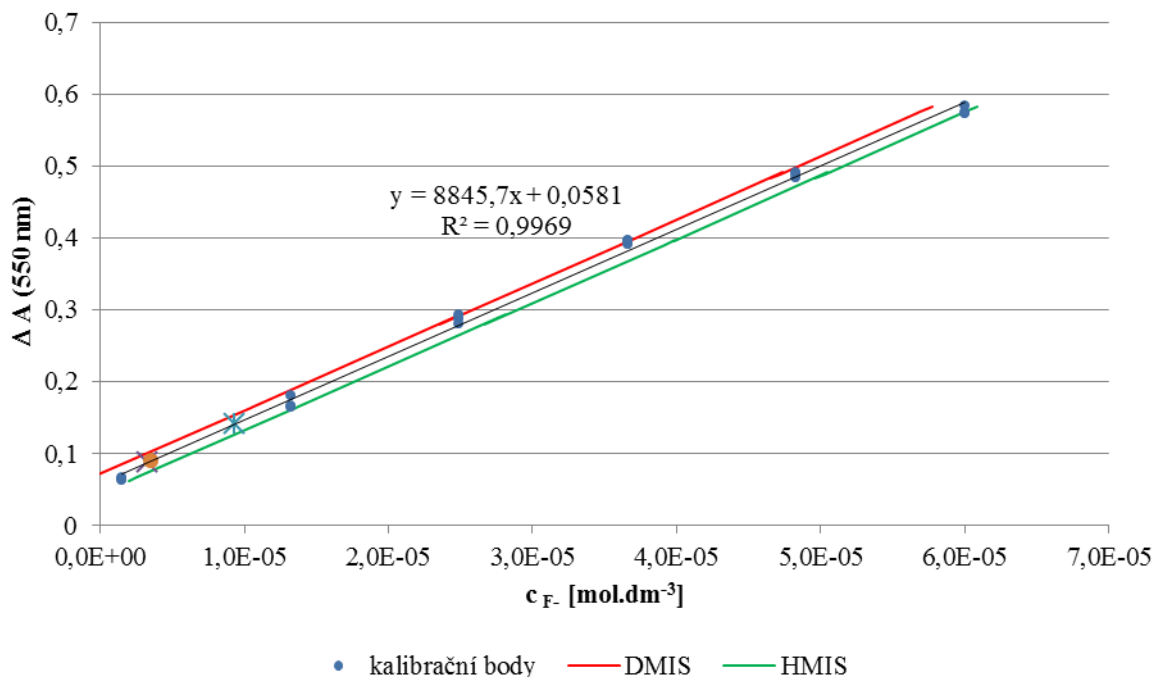
#### 4.5.3 Kalibrační křivka pro fluoridy v přítomnosti komplexu zirkonia a chromazurolu S

Poměr zirkonia a chromazurolu S byl 1 : 4, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  :  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . pH roztoků bylo upraveno kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 1. Pořadí přidávaných složek bylo následující: chromazurol S + fluorid + zirkonium - zahřívání po dobu 10 minut při  $40^\circ\text{C}$  v sušárně a měření bylo provedeno po 5 minutách chladnutí roztoku. Kalibrační funkce byla měřena pro šest koncentračních hladin přidávaných fluoridů, a to  $1,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,32 \cdot 10^{-5}$ ,  $2,49 \cdot 10^{-5}$ ,  $3,66 \cdot 10^{-5}$ ,  $4,83 \cdot 10^{-5}$  a  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . První a poslední bod kalibrace byly proměřeny desetkrát a všechny vnitřní body pak třikrát. Desetkrát byl proměřen i komplex v dané koncentraci.

Kalibrační křivka byla zpracována dle normy číslo 8466-1, podle níž byla data podrobena testu homogenity rozptylu, testu linearity a dále byly vyhodnoceny pásy spolehlivosti. Pro výpočet detekčních limitů byly zvoleny různé metody – dle Grahama -  $X_D^\alpha$  a  $X_D^\beta$ , Millera -  $X_m$  a IUPAC -  $X_{3\sigma}$ .

Na obrázku číslo 40, lze vidět kalibrační křivku s rovnicí regrese a hodnou spolehlivosti R. Rovnice regrese byla rovna pro odečtené hodnoty  $y = 8845,7x + 0,0581$  a hodnota spolehlivosti byla  $R^2 = 0,9969$ . Dále jsou na obrázku vidět horní (HMIS) a dolní (DMIS) meze intervalů spolehlivosti vedle samotných bodů kalibrace proložených lineární křivkou a hodnoty detekčních limitů vypočtených dle Grahama -  $X_D^\alpha$  a  $X_D^\beta$  byly na obrázku označeny křížky a dle Millera -  $X_m$  byl na obrázku označen oranžovým kulatým bodem.

### Kalibrační křivka pro fluorid v přítomnosti komplexi zirkonia a chromazurolu S



**Obrázek 40:** Kalibrační křivka fluoridů v přítomnosti rekcce zirkonia a chromazurolu S, kde koncentrace zirkonia byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , chromazurolu S  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , pH bylo upraveno na hodnotu 1 a časový interval měření byl 5 minut.

**Tabulka 13:** Molární absorpční koeficienty a detekční limity pro fluorid vypočtené z kalibrační křivky na obrázku číslo 40.

$X_D^a$	$3,29 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$6,25 \cdot 10^{-2} \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_D^b$	$9,32 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,18 \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_{3\sigma}$	$2,74 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$5,21 \cdot 10^{-2} \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_m$	$3,52 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$6,68 \cdot 10^{-2} \text{ mg.dm}^{-3}$
$\varepsilon [\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$16321 \pm 11997$	
$\varepsilon_\sigma [\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$8846 \pm 122$	
$PG_1$	0,13	
$F_{f1, f2, 0,99}$	6,54	

## 4.6 Stanovení fluoridů pomocí komplexu zirkonia s xylenolovou oranží [46, 47, 48, 49, 50]

Podmínky měření byly stejné jako v předchozím měření optimálních podmínek pro reakci zirkonia a xylenolové oranže.

### 4.6.1 Časová a teplotní stabilita komplexu s přidavkem fluoridů

Poměr zirkonia a xylenolové oranže byl 1 : 2, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$  :  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ . pH roztoků bylo upraveno kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 2. Poměr zirkonia a fluoridu byl zvolen stejný jako při použití jiných činidel (viz výše) 1 : 1, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$  :  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Byly měřeny roztoky o 2 pořadí přidávaných složek: **1.** Xylenolová oranž + fluorid + zirkonium a **2.** Zirkonium + fluorid + po uplynutí doby stání byl přidán roztok xylenolové oranže. U obou pořadí byl proměřen časový vliv vzorku do doby 30 minut (po 10 minutách). Časová stabilita pro všechny vzorky byla měřena do uplynutí doby 30 minut. Dále byly u první sekvence proměřeny doby zahřívání vzorku při 40°C v sušárně do 30 minut (po 10 minutách). Časová stabilita pro všechny tyto vzorky byla měřena do uplynutí doby 30 minut.

Absorbance měřených roztoků u obou pořadí a u všech časů stání rostla se vzrůstajícím časem, tedy závisela na čase. Pořadí číslo 1 se ukázalo jako výhodnější (větší vliv přidávaného fluoridu na přítomný komplex zirkonia a xylenolové oranže). Výraznější vliv fluoridů na reakci zirkonia a xylenolové oranže byl prokázán po zahřátí vzorku v sušárně na teplotu 40°C.

Roztok s nejnižší absorbancí byl roztok o pořadí přidávaných komponent číslo 1, tedy xylenolová oranž + fluorid + zirkonium a době zahřívání 30 minut při 40°C.

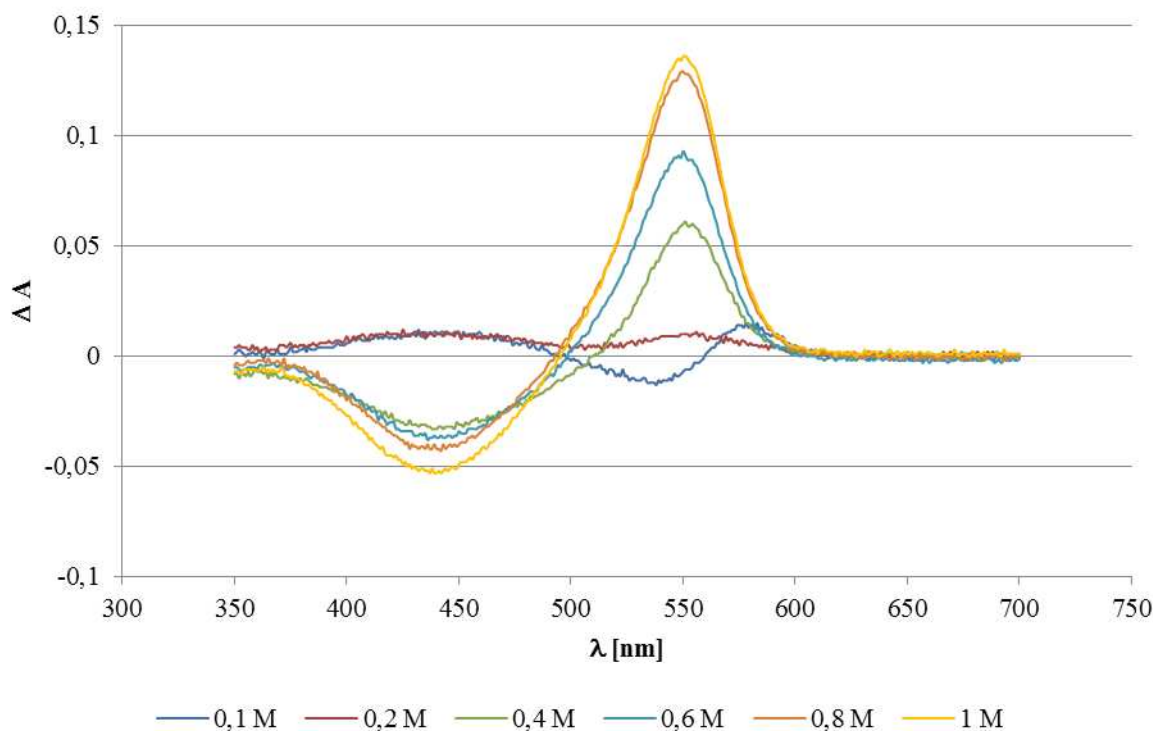
### 4.6.2 Závislost roztoku s přítomností fluoridů na aciditě

Poměr zirkonia a xylenolové oranže byl použit 1 : 2, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$  :  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Poměr zirkonia a fluoridu byl zvolen 1 : 1, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$  :  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Pořadí přidávaných komponent bylo xylenolová oranž + fluorid + zirkonium, roztoky byly následně zahřívány v sušárně při teplotě 40°C po dobu 30 minut a měřeny po 5 minutách stání. Byly proměřeny acidity od 1 M do 0,01 M HCl.

Při použití nejkonzentrovějších roztoků kyseliny chlorovodíkové se maximum vlnové délky posouvalo k nižším hodnotám  $\lambda$  (530 nm). Od nejzředěnějších použitých kyselin do koncentrace kyseliny chlorovodíkové 0,3 M neměl přídavek fluoridu na přítomný komplex vliv, absorbance samotného komplexu a reakce zirkonia a xylenolové oranže s přidavkem fluoridu se nelišila. Od koncentrace 0,3 M do koncentrace 0,6 M se absorbance samotného komplexu příliš nelišila, u roztoků s fluoridem byl již viditelný vliv přídavku na komplex, šlo o viditelné snížení absorbance roztoků. Od koncentrace 0,7 M se již absorbance samotného komplexu měnila – klesala vzhledem k předchozím měřeným roztokům.

Jako optimální byla vyhodnocena kyselina chlorovodíková o koncentraci 0,4 M, kde byla absorbance komplexu zirkonia a xylenolové oranže s přidavkem fluoridu viditelně nižší než u samotného komplexu.

### Závislost absorbance komplexu s fluoridem na aciditě



**Obrázek 41:** Závislost absorbance komplexu s určitým množstvím fluoridu na aciditě, kde koncentrace zirkonia a fluoridů byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , xylenolové oranže  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , časový interval měření byl 5 minut a pořadí přidávaných složek bylo xylenolová oranž + fluorid + Zr.

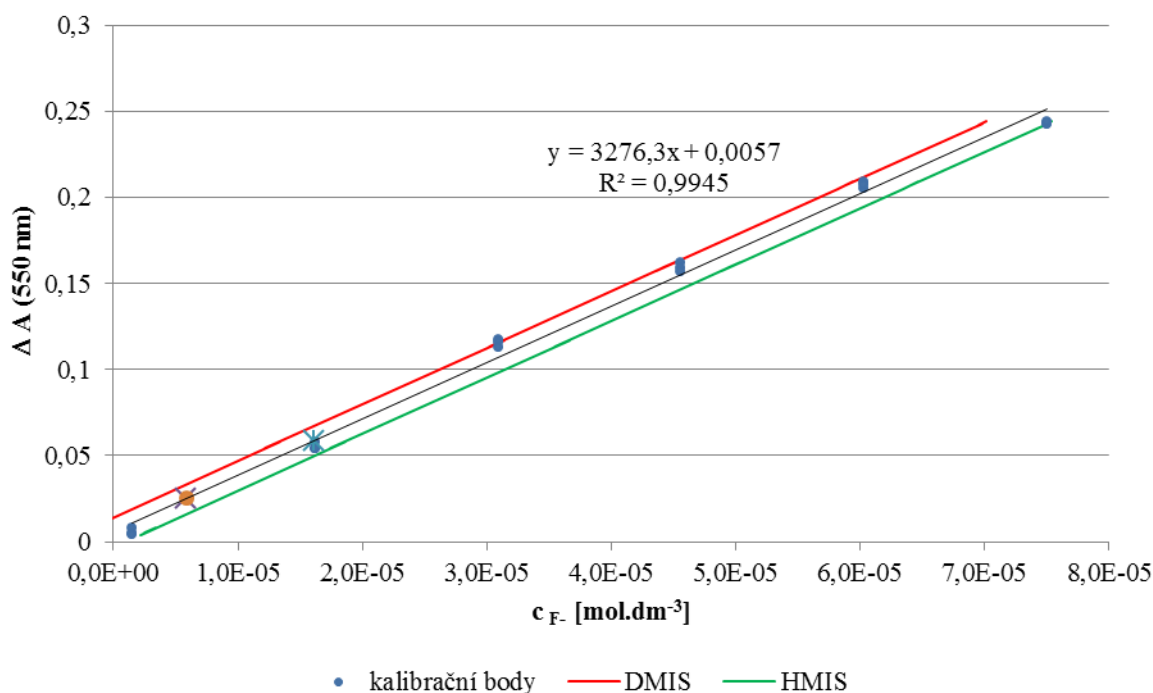
#### 4.6.3 Kalibrační křivka fluoridů v přítomnosti komplexu zirkonia a xylenolové oranže

Poměr zirkonia a xylenolové oranže byl 1 : 2, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  :  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Acidita měřených roztoků byla upravena kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 0,4 M. Pořadí přidávaných složek bylo následující: xylenolová oranž + fluorid + zirkonium – zahřívání roztoků po dobu 30 minut při  $40^\circ\text{C}$  v sušárně a měření bylo provedeno po 5 minutách chladnutí roztoků. Kalibrační funkce byla měřena pro šest koncentračních hladin přidávaných fluoridů, a to  $1,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,62 \cdot 10^{-5}$ ,  $3,09 \cdot 10^{-5}$ ,  $4,56 \cdot 10^{-5}$ ,  $6,03 \cdot 10^{-5}$  a  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . První a poslední bod kalibrace byly proměřeny desetkrát a všechny vnitřní body pak třikrát. Desetkrát byl proměřen i komplex v dané koncentraci.

Kalibrační křivka byla zpracována dle normy číslo 8466-1, podle níž byla data podrobena testu homogenity rozptylu, testu linearity a dále byly vyhodnoceny pásy spolehlivosti. Pro výpočet detekčních limitů byly zvoleny různé metody – dle Grahama –  $X_D^a$  a  $X_D^b$ , Millera –  $X_m$  a IUPAC –  $X_{3\sigma}$ .

Na obrázku níže, číslo 42, lze vidět kalibrační křivku s rovnicí regrese a hodnou spolehlivosti R. Rovnice regrese byla rovna pro odečtené hodnoty  $y = 3276,3x + 0,0057$  a hodnota spolehlivosti byla  $R^2 = 0,9945$ . Dále jsou na obrázku vidět horní (HMIS) a dolní (DMIS) meze intervalů spolehlivosti vedle samotných bodů kalibrace proložených lineární křivkou a hodnoty detekčních limitů vypočtených dle Grahama –  $X_D^a$  a  $X_D^b$  byly na obrázku označeny křížky a dle Millera –  $X_m$  byl na obrázku označen oranžovým kulatým bodem. Na obrázku lze vidět též výraznější rozptýl bodů než u předchozích kalibračních křivek dalších použitých činidel, jelikož při použití tohoto činidla se dosahuje mnohem nižších absorbancí.

**Kalibrační křivka pro fluorid v přítomnosti komplexu zirkonia a xylenolové oranže**



**Obrázek 42:** Kalibrační křivka fluoridů v přítomnosti komplexu zirkonia a xylenolové oranže, kde koncentrace zirkonia byla  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , xylenolové oranže  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , acidita byla 0,4 M HCl a časový interval měření byl 5 minut.

**Tabulka 14:** Molární absorpční koeficienty a detekční limity pro fluorid vypočtené z kalibrační křivky na obrázku číslo 42.

$X_D^a$	$5,84 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,11 \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_D^b$	$1,61 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,31 \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_{3\sigma}$	$3,07 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$5,82 \cdot 10^{-2} \text{ mg.dm}^{-3}$
$X_m$	$5,97 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$	$0,11 \text{ mg.dm}^{-3}$
$\varepsilon [\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$3529 \pm 203$	
$\varepsilon_\sigma [\text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{dm}^{-3}]$	$3276 \pm 61$	
$PG_1$	2,81	
$F_{f1, f2, 0,99}$	6,54	

## 4.7 Reálné vzorky vod

Stanovení fluoridů v pitné, minerální a povrchové vodě bylo provedeno metodou standardního přídávku. Po odběru byl každý vzorek přefiltrován přes 0,45 μm filtr. Vzorky byly uchovávány od přefiltrování do vlastního stanovení v chladničce.

Reálné vzorky vod byly zkoumány s použitím činidla xylenolové oranže a chromazurolu S, ale jelikož při použití xylenolové oranže byl prokázán větší kalibrační rozsah fluoridů a také mnohem menší vliv interferenčních prvků, které jsou v reálných vzorcích vždy zastoupeny, byla pro další měření vybrána pouze xylenolová oranž.

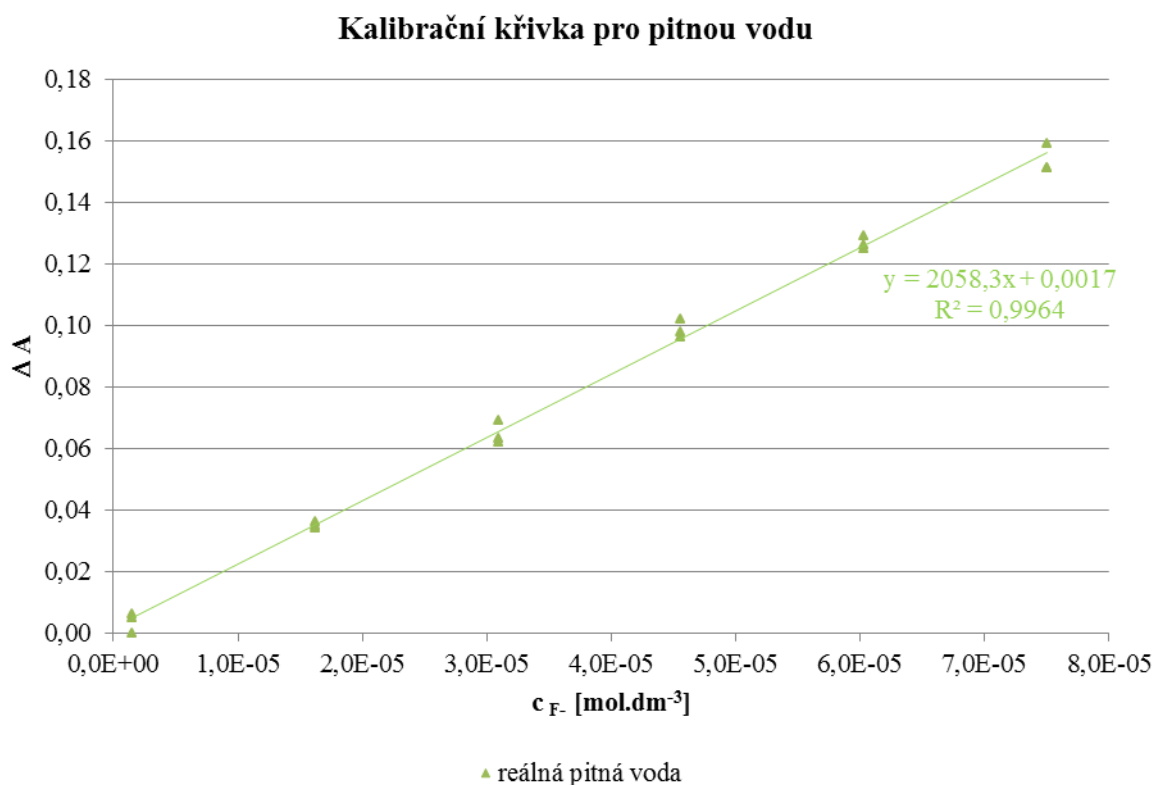
Vzorky reálných vod byly okyseleny na pH 0,4 kyselinou chlorovodíkovou. Všechny vzorky byly proměřovány ve 25 ml odměrných baňkách. Poměr zirkonia a xylenolové oranže byl 1 : 2, tedy  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3} : 3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Pořadí přidávaných komponent bylo následující: xylenolová oranž + fluorid + zirkonium + okyselená reálná voda. Roztoky byly zahřívány po dobu 30 minut při 40°C v sušárně a měření bylo provedeno po 5 minutách chladnutí roztoků. Kalibrační funkce byly měřeny pro šest koncentračních hladin přidávaných fluoridů, a to  $1,5 \cdot 10^{-6}$ ,  $1,62 \cdot 10^{-5}$ ,  $3,09 \cdot 10^{-5}$ ,  $4,56 \cdot 10^{-5}$ ,  $6,03 \cdot 10^{-5}$  a  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Všechny body kalibrační křivky byly proměřeny třikrát. Třikrát byl proměřen i komplex s přídávky fluoridů v dané koncentraci.

### 4.7.1 Pitná voda

Jako první byla voda pitná, odebraná v Brně, 20. 3. 2011 viz strana 32. Ke vzorku vody byly postupně přidávány různé koncentrace fluoridů, viz výše. Výsledek tohoto měření je zobrazen na obrázku číslo 43, který je umístěn pod textem. K interpretaci daného obrázku byly použity dvě metody. První byla prosté prodloužení kalibrační křivky až do bodu, kdy se protne s osou x a odečtení získané hodnoty, přičemž tato metoda byla používána pouze jako orientační. Druhá varianta byla pomocí rovnice regrese získané z kalibrační přímky, kdy byly vypočítány skutečné koncentrace fluoridů ve vzorku se standardním přídávkem. Od této koncentrace byla následně odečtena koncentrace standardního přídávku, viz rovnice číslo 37. Z těchto hodnot byla vypočítána průměrná koncentrace a následně směrodatná odchylka.

$$c_x = \frac{q - \Delta A_1}{k} - c_i \quad (37)$$

$\Delta A_1$  je absorpance roztoku s přídávkem standardu, k a q jsou parametry rovnice regrese z kalibrační křivky a  $c_i$  je koncentrace používaných roztoků fluoridů. Následně byla vypočítána hodnota  $c_x$ , což je neznámá koncentrace fluoridů pro všechny koncentrační hladiny přidávaných fluoridů. Každá koncentrační hladina byla měřena třikrát.



**Obrázek 43:** Kalibrační křivka pro pitnou vodu s přidavky standardu.

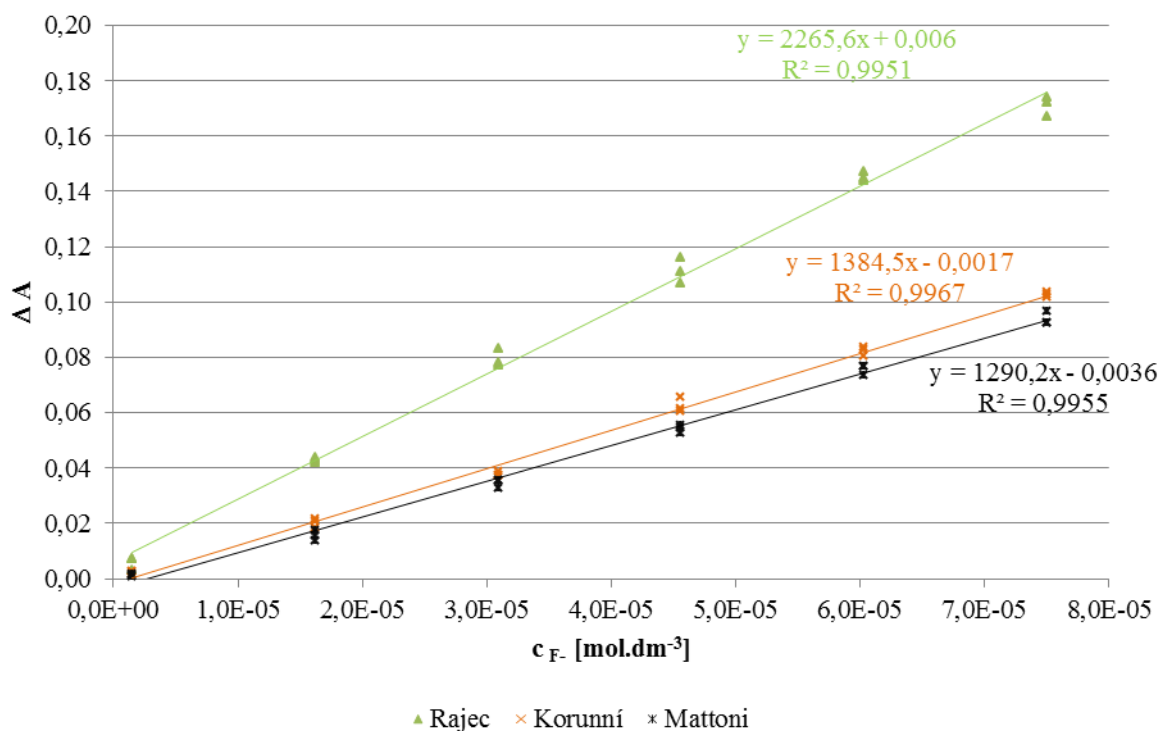
Jako výsledná hodnota byl vzat průměr všech hodnot a směrodatná odchylka byla vypočtena ze všech měření. Nalezená koncentrace fluoridů v pitné vodě byla  $1,05 \cdot 10^{-7} \pm 8,37 \cdot 10^{-7} \text{ mol.dm}^{-3}$  nebo  $1,99 \cdot 10^{-3} \pm 0,02 \text{ mg.dm}^{-3}$ .

#### 4.7.2 Minerální voda

Stejný postup přípravy roztoků a následného výpočtu neznámé koncentrace fluoridů byl aplikován na stanovení fluoridů ve vzorcích minerální a povrchové balené vody. Na následujícím obrázku číslo 44 lze vidět srovnání reálných minerálních vod, srovnání jejich diferenčních kalibračních křivek. Výsledné koncentrace fluoridů v těchto reálných vodách jsou shrnuty v tabulce číslo 15, umístěné pod obrázkem číslo 44.



### Kalibrační křivky pro minerální vody



Obrázek 44: Srovnání kalibračních křivek pro minerální vodu s přidavky standardu.

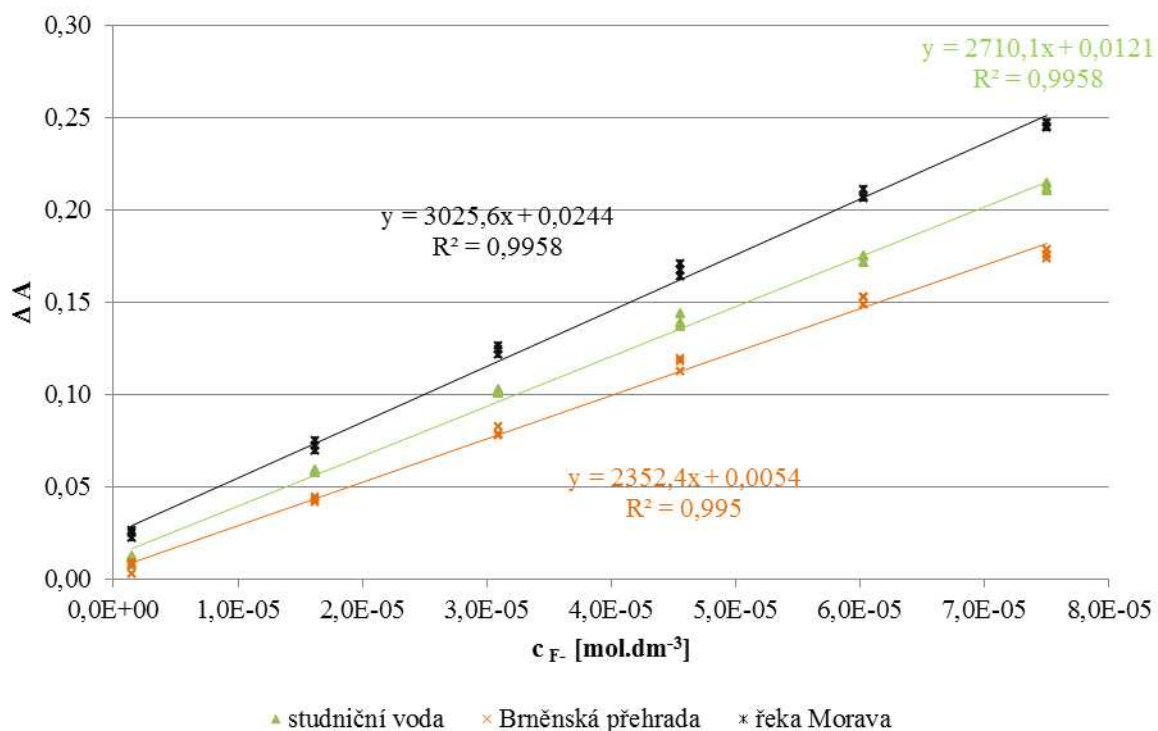
Tabulka 15: Neznámé koncentrace fluoridů vypočítané z kalibračních křivek.

Voda	k	q	c [mol.dm <sup>-3</sup> ]	c [mg.dm <sup>-3</sup> ]
Rajec	2265,6301	0,0060	$4,30 \cdot 10^{-7} \pm 1,82 \cdot 10^{-6}$	$8,17 \cdot 10^{-3} \pm 0,03$
Korunní	1384,5157	-0,0017	$4,09 \cdot 10^{-4} \pm 4,81 \cdot 10^{-5}$	$7,77 \pm 0,91$
Mattoni	1301,5873	-0,0042	$7,85 \cdot 10^{-7} \pm 1,50 \cdot 10^{-6}$	$1,49 \cdot 10^{-2} \pm 0,03$

#### 4.7.3 Povrchová voda

Stejný postup přípravy roztoků a následného výpočtu neznámé koncentrace fluoridů byl aplikován na stanovení fluoridů ve vzorcích povrchových vod. Na následujícím obrázku číslo 45 lze vidět srovnání reálných povrchových vod, srovnání jejich diferenčních kalibračních křivek. Výsledné koncentrace fluoridů v těchto reálných vodách jsou shrnuty v tabulce číslo 16, umístěné pod obrázkem číslo 45.

### Kalibrační křivky pro povrchové vody



Obrázek 45: Srovnání kalibračních křivek pro povrchové vody a přidavky standardu.

Tabulka 16: Neznámé koncentrace fluoridů vypočítané z kalibračních křivek.

voda	k	q	c [mol.dm <sup>-3</sup> ]	c [mg.dm <sup>-3</sup> ]
studniční voda	2710,0745	0,0121	$8,51 \cdot 10^{-7} \pm 2,29 \cdot 10^{-6}$	$1,61 \cdot 10^{-2} \pm 4,35 \cdot 10^{-2}$
Brněnská přehrada	2352,4457	0,0054	$2,17 \cdot 10^{-4} \pm 5,02 \cdot 10^{-5}$	$4,12 \pm 0,95$
řeka Morava	3025,5912	0,0244	$1,45 \cdot 10^{-4} \pm 5,02 \cdot 10^{-5}$	$2,75 \pm 0,95$

## 5. ZÁVĚR

Cílem této práce byla optimalizace a zhodnocení metody nepřímého spektrofotometrického stanovení fluoridů na bázi komplexů zirkonia a tří vybraných organických činidel (eriochromcyanin R, chromazurol S a xylenolová oranž). Při optimalizaci byly zhodnocovány tyto parametry: čas, teplota, acidita, pH, koncentrace činidla a vliv koncentrace fluoridů.

Nejdříve byly zkoumány reakce samotného zirkonia s příslušnými organickými činidly. Pro reakci komplexu zirkonia a eriochromcyaninu R byly nalezeny tyto optimální podmínky – koncentrace použitého roztoku eriochromcyaninu R byla  $3 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH všech měřených roztoků bylo upraveno kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 2 a roztoky byly měřeny po uplynutí 5 minut od jejich přípravy. Kalibrační rozsah zirkonia stanovovaného použitím této metody byl od koncentrace  $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Dalším testovaným organickým činidlem byl chromazurol S. Pro reakci tohoto činidla se zirkoniem byly nalezeny následující optimální podmínky – koncentrace činidla byla  $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , acidita roztoků byla nastavena opět kyselinou chlorovodíkovou na hodnotu 0,1 M a měření roztoků bylo opět prováděno po uplynutí času 5 minut od samotné přípravy. Kalibrační rozsah zirkonia u chromazurolu S byl od koncentrace  $7,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $5 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Posledním zkoumaným komplexem byla reakce zirkonia a xylenolové oranže. U této reakce byly nalezeny následující optimální podmínky reakce – použitá koncentrace činidla byla  $8 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ , pH všech roztoků byla upraveno na hodnotu 2 a všechny roztoky byly měřeny po uplynutí doby 20 minut od jejich přípravy. Kalibrační rozsah zirkonia pro toto měření byl od koncentrace  $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  do  $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ . Viditelný rozdíl v použitých organických činidlech je v přebytku použitého činidla, kde nejmenší přebytek byl použit u xylenolové oranže a nejvyšší u eriochromcyaninu R. pH všech měřených roztoků se pohybovalo od 1 do 2 a nejvyšší čas potřebný k vytvoření komplexu se zirkoniem byl potřeba u xylenolové oranže. Dále se činidla liší v kalibračním rozsahu, kde bylo zjištěno největší koncentrační rozmezí pro xylenolovou oranž ( $2,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  –  $4 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ) a nejmenší pro eriochromcyanin R ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$  –  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ ). Nejvyšší citlivosti optimalizovaných metod bylo dosaženo při použití xylenolové oranže, citlivosti dalších dvou používaných činidel jsou srovnatelné.

Pro stanovení fluoridů pomocí komplexu zirkonia a eriochromcyaninu R byly zjištěny následující optimální parametry - použitá koncentrace činidla byla  $1,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.dm}^{-3}$ , zirkonia pak  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$  a acidita měřených roztoků byla upravena na hodnotu 0,1  $\text{mol.dm}^{-3}$ . Optimální pořadí přidávaných látek bylo činidlo, zirkonium a naposled fluorid. Takto připravené roztoky byly zahřívány při teplotě  $40^\circ\text{C}$  po dobu 10 minut a měřeny po uplynutí dalších 5 minut při laboratorní teplotě. Kalibrační rozsah fluoridů při použití této metody byl  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$  až  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Pro stanovení fluoridů pomocí komplexu zirkonia a chromazurolu S byly optimální následující podmínky - koncentrace použitého činidla byla  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , koncentrace zirkonia  $1,5 \cdot 10^{-5}$ , pH všech měřených roztoků bylo upraveno na hodnotu 1, pořadí přidávaných komponent bylo činidlo, zirkonium a naposled fluorid. Takto připravené roztoky byly zahřívány při teplotě  $40^\circ\text{C}$  po dobu 10 minut a měřeny po uplynutí dalších 5 minut při laboratorní teplotě. Kalibrační rozsah fluoridů při použití reakce zirkonia a chromazurolu S byl  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$  až  $6 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Posledním zkoumaným komplexem byl komplex zirkonia a xylenolové oranže. Koncentrace činidla byla  $3 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , zirkonia pak  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ , používaná acidita roztoků byla  $0,4 \text{ mol.dm}^{-3}$  a pořadí přidávaných složek bylo činidlo, zirkonium a naposled fluorid. Takto připravené roztoky byly zahřívány při teplotě  $40^\circ\text{C}$  po dobu 30 minut a měřeny po uplynutí dalších 5 minut při laboratorní teplotě. Kalibrační rozsah fluoridů při použití reakce zirkonia a xylenolové oranže byl  $1,5 \cdot 10^{-6} \text{ mol.dm}^{-3}$  až  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ mol.dm}^{-3}$ . Nalezené optimální podmínky pro stanovení fluoridů jsou srovnatelná pro první dvě použitá činidla, tedy eriochromcyanin R a chromazurol S, liší se pouze v použitém přebytku činidla. Při použití xylenolové oranže se výrazně posunula acidita měřených roztoků do kyselých oblastí, zvýšila se doba zahřívání roztoků, ale zvýšil se také kalibrační rozsah stanovovaných fluoridů. Citlivost ze získaných kalibračních křivek optimalizovaných metod pro zjištění fluoridů pomocí komplexu zirkonia a příslušného činidla byla nejvyšší pro chromazurol S a nejnižší pro xylenolovou oranž.

Byl také studován vliv cizích iontů, které se vyskytují ve vodách a mohly by způsobovat značné interference. Ionty, které nejvíce ovlivnily reakci zirkonia s použitými organickými činidly, byly  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{F}^-$  a  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ . Ionty  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{SO}_4^{2-}$  projevují interferenci až od koncentrací, které se v přírodních vodách běžně nevyskytují, kdežto pro  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  a  $\text{Fe}^{3+}$  dochází k ovlivnění i v koncentracích, které se v přírodních vodách vyskytují běžně.

Citlivost metod získané určením molárního absorpčního koeficientu byly vypočteny ze směrnice kalibrační křivky a metodou výpočtu pro každý bod a jejich následným porovnáním. Nejvyšší citlivost měl sice komplex zirkonia s použitím chromazurolu S, ale pro jeho velkou interferenci (velké snížení citlivosti dané metody při použití pro reálné vzorky) nebyl tento komplex dále používán. Komplex zirkonia, který byl nejméně rušen výše vyjmenovanými ionty, byl s použitím xylenolové oranže. Byl také naměřen nejvyšší koncentrační kalibrační rozsah fluoridů, které byly v této práci testovány.

Stechiometrie modelových komplexů byla určena metodou kontinuálních variací. Bylo zjištěno, že komplex zirkonia s eriochromcyaninem R má poměr složek v komplexu 1:2, komplex s chromazurolelem S 1:1 a xylenolovou oranží 1:2.

Metoda stanovení fluoridů byla aplikována na reálné vzorky vod. Byly vybrány tři druhy vod, voda pitná (podzemního původu, Březov, odebraná z Brněnské vodovodní sítě), voda minerální (Korunní neperlivá, Mattoni neperlivá a balená pramenitá voda neperlivá Rajec) a voda povrchová (odebraná z řeky Moravy, Brněnské přehrady – pod hrází a voda studniční z Brněnské městské části Bystrc). Na všechny tyto druhy vod byla aplikována metoda standardních přídávků.

Neznámé koncentrace fluoridů byly vypočítány pomocí rovnice regrese získané z kalibrační přímky pro daný typ reálné vody. Pro vodu pitnou byla směrodatná odchylka měření větší než naměřená koncentrace fluoridů. To lze vysvětlit velmi malým množstvím přítomných fluoridů ve vzorku v řádech  $10^{-7}$  mol.dm<sup>-3</sup>. U povrchové vody by problém se stanovením fluoridů ve vodě studniční, který lze vysvětlit stejně jako v případě vody pitné – koncentrace fluoridů v této vodě je pod detekčním limitem metody. V Brněnské přehradě byla naměřena koncentrace fluoridů  $4,11 \pm 0,95$  mg.dm<sup>-3</sup> a v řece Moravě  $2,75 \pm 0,95$  mg.dm<sup>-3</sup>. Jediná minerální voda, u které nebyla směrodatná odchylka koncentrace fluoridů vyšší než samotné stanovení, byla minerální voda Korunní s obsahem  $7,77 \pm 0,91$  mg.dm<sup>-3</sup>. U dalších dvou měřených vod se projevuje větší rušící vliv obsažených iontů.

## 6. LITERATURA

1. GREENWOOD, N. N.; EARNSHAW, A. *Chemie prvků: Svazek II*. Vydání první. Praha: Informatorium, 1993. 1635 s. ISBN 80-85427-38-9.
2. CAMARGO, Julio A. Fluoride toxicity to aquatic organisms: a review. *Chemosphere*. 2003, 50, s. 251-264.
3. PITTER, Pavel. *Hydrochemie*. Vydání 3. - přepracované. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 1999. 568 s. ISBN 80-7080-340-1.
4. EINAGA, Hisahiko; IWASAKI, Iwaji. Spectrophotometric study of the reaction of zirconium with chrome azurol S and fluoride. *Talanta*. 1981, 28, s. 889-900.
5. MOHAPATRA, M., et al. Review of fluoride removal from drinking water. *Journal of Environmental Management*. 2009, 30, s. 1-11.
6. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. 2008 [cit. 2011-03-28]. Metody měření. Dostupné z WWW: <<http://www.irz.cz/repository/latky/fluoridy.pdf>>.
7. JURAJ, Tölgyessy, et al. *Chémia, biológia a toxikológia vody a ovzdušia*. Vydání první. Bratislava: Slovenská akadémia vied, 1984. 532 s.
8. TICHÝ, Miloš. *Toxikologie pro chemiky: Toxikologie obecná, speciální, analytická a legislativa*. Vydání druhé. Praha: Karolinum, 2003. 119 s. ISBN 80-246-0566-X.
9. PROUSEK, Jozef. *Rizikové vlastnosti látok*. první vydání. Bratislava: Slovenská technická univerzita v Bratislavě, 2001. 247 s. ISBN 80-227-1497-6.
10. HARRISON, Paul T. C. Fluoride in water: A UK perspective. *Journal of Fluorine Chemistry*. 2005, 126, s. 1448-1456.
11. MAZEL, Lubomír; POKORNÝ, Miloš. *Vodárny a čistírny*. Druhé přepracované. Brno: Nakladatelství Vysokého učení technického v Brně, 1992. 149 s. ISBN 80-214-0473-6.
12. MALÝ, Josef. *Chemie a technologie vody*. Vydání první. Brno: Nakladatelství Vysokého učení technického v Brně, 1993. 140 s. ISBN 80-214-0507-4.
13. STRNADOVÁ, Nina; JANDA, Václav. *Technologie vody I*. druhé přepracované. Praha: Vydavatelství Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, 1999. 226 s. ISBN 80-7080-348-7.
14. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. 2007 [cit. 2011-03-28]. Metody měření. Dostupné z WWW: <[http://www.irz.cz/dokumenty/irz/metody\\_mereni/voda/fluoridy.pdf](http://www.irz.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/voda/fluoridy.pdf)>.
15. *Technické normy* [online]. 2008 [cit. 2011-03-28]. Jakost vod. Stanovení fluoridů. Část 1: Elektrochemická metoda pro pitné a málo znečištěné vody. Dostupné z WWW: <<http://www.technickenormy.cz/csn-iso-10359-1-jakost-vod-stanoveni-fluoridu-cast-1-elektrochemicka-metoda-pro-pitne-a-malo-znecistene-vody/>>.

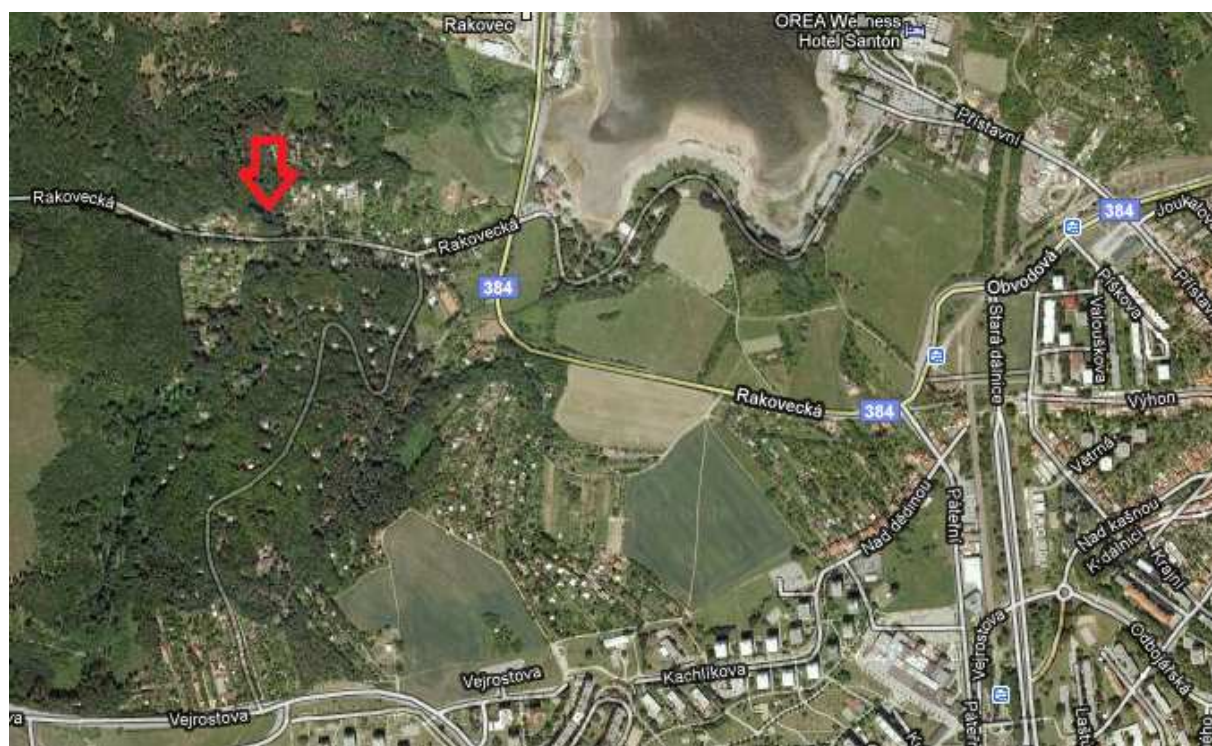
16. ŠIŠKANOVÁ, T. V.; BRONCOVÁ, G. *Ústav analytické chemie VŠCHT Praha* [online]. 2010, 2. 4. 2010 [cit. 2011-03-28]. Laboratoř analytické chemie I. Dostupné z WWW: <[http://www.vscht.cz/anl/lach1/2\\_Pot-F.pdf](http://www.vscht.cz/anl/lach1/2_Pot-F.pdf)>.
17. *Technické normy* [online]. 2008 [cit. 2011-03-28]. Jakost vod. Stanovení fluoridů. Část 2: Stanovení anorganicky vázaných celkových fluoridů po rozkladu a destilaci. Dostupné z WWW: <<http://www.technickenormy.cz/csn-iso-10359-2-jakost-vod-stanoveni-fluoridu-cast-2-stanoveni-anorganicky-vazanych-celkovych-fluoridu-po-rozkladu-a-destilaci/>>.
18. *Integrovaný registr znečišťování* [online]. 2008 [cit. 2011-03-28]. Metody měření. Dostupné z WWW: < [http://www.irz.cz/dokumenty/irz/metody\\_mereni/puda/Fluoridy.pdf](http://www.irz.cz/dokumenty/irz/metody_mereni/puda/Fluoridy.pdf)>.
19. HOLZBECHER, Závaš, et al. *Organická činidla v anorganické analýze*. Vydání první. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1975. 680 s.
20. MALÁT, Jaroslav. *Absorpční anorganická fotometrie*. Vydání první. Praha: Academia, 1973. 894 s. cnb000457121.
21. HERNÁNDEZ Méndez, J.; MORENO Cordero, B.; GUTIERREZ Dávila, L. Spectrophotometric determination of Zirconium with Alizarin red S in the presence of polyvinylpyrrolidone. *Analytica Chimica Acta*. 1985, 175, s. 345-348. ISSN 0003-2670/85.
22. DALAWAT, D. S.; CHAUHAN, R. S.; GOSWAMI , A. K. Review of spectrophotometric methods for determination of zirconium. *Reviews in analytical chemistry*. 2005, 24, 2, s. 75-102. ISSN 0793-0135.
23. CHAMPION , P. M.; CROWTHER, P.; KEMP, D. M. Complex formation of zirconium and hafnium with xylenol orange. *Analytica chimica acta*. 1966, 36, 4, s. 413-&. ISSN 0003-2670.
24. KLYGIN, A. E.; KOLYADA , N. S. The complexometric method for determining zirconium with a xylenol orange indicator. *Industrial laboratory*. 1961, 27, 1, s. 21-22 . ISSN 0019-8447.
25. ESPE, Werner. *Zirkon: Jeho výroba, vlastnosti a použití ve vakuové technice*. Praha: Technicko - vědecké vydavatelství, 1952. 68 s.
26. SOMMER, L. *Analytical absorption spectrophotometry in the visible and ultraviolet: The principles*. Budapest: Akadémia Kiadó, 1989. 310 s. ISBN 963054752X.
27. SOMMER, Lumír, et al. *Teorie a praxe vybraných optických analytických metod*. Vydání první. Praha: Státní pedagogické nakladatelství, 1978. 286 s.
28. HAVEL, J.; VAŇOKVÁ - KOTLANOVÁ, A. Spectrophotometric determination of uranium (VI) with Eriochromcyanine R in the presence of cationogenic surfactants. *Scripta*. 1990, No. 7, Vol. 20, s. 323-340.

29. LENARCZYK, L.; MARCZENKO, Z. Spectrophotometric determination of fluoride using ternary complex of zirconium with eriochroma cyanine R and cetylparidiums ions. *Microchemical journal*. 1986, 34, s. 115-120.
30. KRAJČA, Jaromil, et al. *Vzorkování přírodních vod*. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1983. 212 s. 04-416-83.
31. IUPAC, *Guidelines for data acquisition and data quality evaluation in environmental chemistry*, Analytical Chemistry, **52**, 2242.
32. Gary L. Long, J. D. Winefordner: *The limit of detection is the lowest concentration level than can be determined to be statistically different from an analytical blank significant problems have been encountered in expressing these values because of the various approaches to term statistically different*, Analytical Chemistry, 1983, **55**, 713A
33. Graham: *Data Analysis for The Chemical Sciences*. VCH PUBL. INC, Nex York, 1993
34. ČSN ISO 8466: Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik, Český normalizační institut 1993, Ev. č. # 01 75 7031
35. HARRIS, Daniel C. *Quantitative chemical analysis*. vydání čtvrté. New York: W. H. Freeman and Company, 1995. 837 s. 0-7167-2508-8.
36. MILLER, James N., MILLER, Jane C.: *Statistics and Chemometrics for Analytical Chemistry*, Pearson Education Limited, 2005, 107 – 124.
37. SOMMER, Lumír, HNILIČKOVÁ, Marie: Sur la méthode des variations continues et son application aux aomplexes. Bulletin de la Société chimique de France, 1959, **36**, No – 6.
38. SOMMER, L., KUBÁŇ, V. K, HAVEL, J.: *Spectrophotometric studies of the complexation in solution*, Universita J. E. Purkyně v Brně, 1970.
39. SÝKORA, V.; PTÁKOVÁ, H. *Analytika vody*. Praha: VŠCHT, 2003. Metoda přidavků standardu, s. 55-59. Dostupné z WWW: <<http://www.vscht.cz/tvp/abstracts/1-12%20Metoda%20pridavku%20standardu.pdf>>. ISBN 80-7080-520-X.
40. VOLKA, Karel, et al. *Analytická chemie II*. první vydání. Praha: Vydavatelství Vysoké školy chemicko-technologické v Praze, 1995. 236 s. ISBN 80-7080-227-8.
41. SARMA, P. L. Spectrophotometric determination of fluoride by Zirconium - Eriochrome Cyanine R. *Analytical chemistry*. 1964, No. 8, Vol. 36, s. 1684-1685.
42. CHEMG, K. L. Determination of Zirconium and Hafnium with Xylenol orange and Methylthymol blue. *Analytica Chimica Acta*. 1962, 28, s. 41-53.
43. CABELLO-TOMAS, Maria Luisa; WEST, T. S. Kineto-chromic spectrophotometry - I : Determination of fluoride by catalysis of the Zirconium-Xylenol orange reaction. *Talanta*. 1969, 16, s. 781-788.

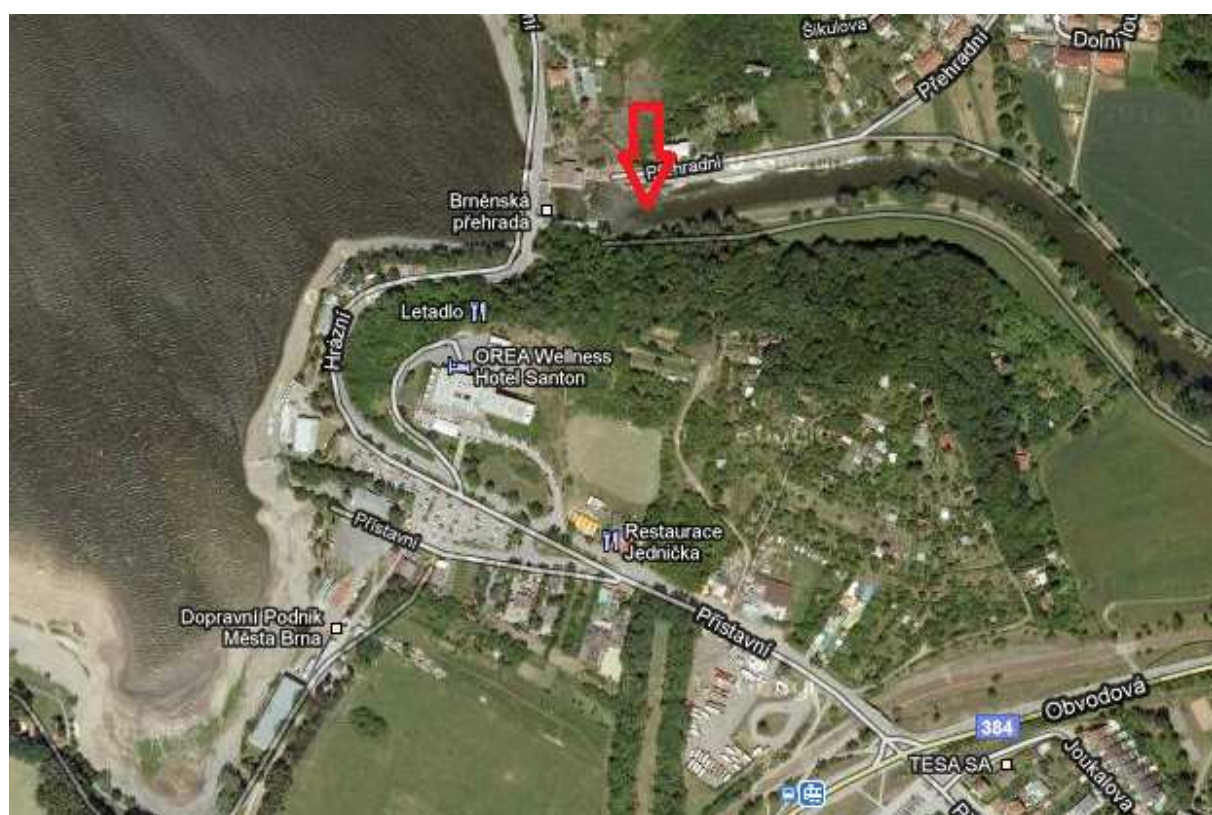


44. CHENG, K. L. Analytical applications of xylenol orange - II : Spectrophotometric study in the Zirconium - Xylenol orange complex. *Talanta*. 1959, 2, s. 226-269.
45. THATCHER, L. L., Modified zirconium – eriochrome cyanine – R determination of fluoride. *Analytical chemistry*. 1957, 29, 11, s. 1709-1712. ISSN 0003-2700.
46. MEGREGIAN , S. Rapid spectrophotometric determination of fluoride with zirconium – eriochrome cyanine R lake. *Analytical chemistry*. 1954, 26, 7, s. 1161-1166 . ISSN 0003-2700.
47. SAKURAGAWA , A., et al. Spectrophotometric determination of a minute amount of fluoride – ion by catalysis of the zirconium xylenol orange reaction. *Bunseki kagaku*. 1982, 31, 5, s. 224-229 . ISSN 0525-1931.
48. SATO, H.; YOKOYAMA, Y.; MOMOKI, K. Chelate formation of zirconium with xylenol orange and semi-xylenol orange. *Analytica chimica acta*. 1978, 99, 1, s. 167-175. ISSN 0003-2670.
49. MACEJUNA, A. G. Spectrophotometric determination of fluoride using zirconium – xylenol orange. *Journal american water works association*. 1969, 61, 6, s. 311-&. ISSN 311-&.
50. ZOLGHARNEIN, Javad, et al. Spectrophotometric Determination of Trace Amounts of Fluoride Using an Al-Xylenol Orange Complex as a Colored Reagent. *ANALYTICAL SCIENCES*. 2009, 10, 25, s. 249-253. ISSN 0910-6340.

## 7. PŘÍLOHY



Obrázek 46: Místo odběru studniční vody, městská část Brno Bystrc.



Obrázek 47: Místo odběru povrchové vody, Brněnská přehrada.