

Univerzita Palackého v Olomouci

Přírodovědecká fakulta
Katedra analytické chemie



MONITORING ODPADNÍCH VOD Z GALVANICKÉ VÝROBY

DIPLOMOVÁ PRÁCE

Autor:	Bc. Michaela Baleková
Studijní program:	B 1407 Chemie
Studijní obor:	Chemie životního prostředí
Forma studia:	Prezenční
Vedoucí práce:	RNDr. Pavlína Baizová, Ph.D.

Olomouc 2016

Prohlašuji, že jsem tuto bakalářskou práci vypracovala samostatně pod vedením RNDr. Pavlíny Baizové, Ph.D. za použití literatury uvedené v závěru práce.

V Olomouci dne 22. 4. 2016

.....

Michaela Baleková

Poděkování

Chtěla bych poděkovat své vedoucí práce, paní RNDr. Pavlíně Baizové, Ph.D. za odborné vedení, její velikou trpělivost a cenné rady, které mi poskytla při vypracování této diplomové práce. Dále bych chtěla poděkovat firmě Wanzl spol. s r. o. za spolupráci a za poskytnutí vzorků, paní Ing. Aleně Vomáčkové za odběr vzorků, poskytnutí materiálů a rad ohledně galvanovny. Poděkování také patří paní RNDr. Janě Skopalové, Ph.D. a Mgr. Danielu Rimanovi za cenné rady ohledně elektrochemie.

1 OBSAH

Bibliografická identifikace.....	7
Bibliographical identification.....	8
2 Úvod.....	9
3 Teoretická část.....	10
3.1 Kovy, jejich vlastnosti a elektrolyty.....	10
3.1.1 Definice a vlastnosti elektrolytů.....	11
3.1.2 Elektrolýza.....	12
3.1.3 Řada napětí kovů.....	13
3.1.4 Galvanický článek.....	15
3.1.5 Koroze.....	17
Koroze kovů.....	18
Druhy koroze kovů.....	18
Rezavění železa.....	19
3.2 Galvanické pokovování.....	20
3.2.1 Volba povrchové úpravy.....	21
Účel použití upraveného povrchu.....	21
Vliv okolního prostředí.....	22
Typy povlaků a vliv základního kovu.....	22
Korozní chování vybraných průmyslových povlaků.....	22
3.2.2 Předběžné úpravy kovového povrchu.....	23
Mechanické úpravy.....	23
Odmašťování.....	24
Moření.....	25
3.2.3 Elektrotechnické pokovování.....	26
Princip galvanického pokovování.....	26
Teorie galvanického pokovování.....	27
Galvanické zinkování.....	29
3.2.4 Galvanická linka ve firmě Wanzl.....	30

3.3	Odpadní vody z galvanické výroby.....	31
3.3.1	Rozpuštěné anorganické soli	32
3.3.2	Těžké kovy.....	32
	Zinek	32
	Chrom	33
3.3.3	Princip neutralizační stanice	34
3.4	Metody pro stanovení těžkých kovů ve vodách.....	35
3.4.1	Atomová absorpční spektrometrie (AAS)	36
3.4.2	Voltametrie	37
3.4.3	Galvanostatická rozpouštěcí chronopotenciometrie	38
4	Experimetální část.....	41
4.1	Chemikálie	42
4.2	Přístrojové vybavení.....	43
4.3	Měření zinku voltametricky	44
4.3.1	Roztoky	44
4.3.2	Parametry voltametrie	45
4.3.3	Postup měření	45
4.4	Měření chromu voltametricky.....	45
4.4.1	Roztoky	46
4.4.2	Parametry voltametrie	46
4.4.3	Postup měření	46
4.5	Spektrofotometrické stanovení chromu	47
4.5.1	Roztoky	47
4.5.2	Postup měření	47
4.6	Měření zinku na přístroji Eca Flow.....	49
4.6.1	Roztoky	50
4.6.2	Postup měření	50
4.6.3	Parametry metody	50
4.7	Měření chromu na přístroji Eca Flow	52
4.7.1	Měření Cr ^{III}	53

Roztoky	53
Postup měření	53
Parametry metody	54
4.7.2 Měření Cr ^{VI}	54
Roztoky	54
Postup měření	55
Parametry metody	56
4.8 Výsledky a diskuse.....	57
4.8.1 Měření zinku voltametriky	57
4.8.2 Měření chromu voltametriky	61
4.8.3 Spektrofotometrické stanovení chromu	62
4.8.4 Měření zinku na přístroji Eca Flow	64
4.8.5 Měření chromu na přístroji Eca Flow	67
5 Závěr	73
6 Summary	74
Použitá literatura.....	75

BIBLIOGRAFICKÁ IDENTIFIKACE

Jméno a příjmení autora:	Bc. Michaela Baleková
Název práce:	Monitoring odpadních vod z galvanické výroby
Typ práce:	Diplomová
Pracoviště:	Katedra analytické chemie
Vedoucí práce:	RNDr. Pavlína Baizová, Ph.D.
Rok obhajoby práce:	2016
Abstrakt:	Urychlování procesu galvanického zinkování vede k větším ztrátám kovů používajících se v těchto procesech. Cílem této práce je vhodnou metodou sledovat koncentraci zinku a chromu vnesených do oplachových lázní po galvanickém zinkování a následné modré pasivaci chromem.
Klíčová slova:	kovy, koroze, elektrolýza, galvanický článek, galvanické zinkování, odpadní vody, těžké kovy, stanovení těžkých kovů ve vodách, voltametrie, galvanostatická rozpouštěcí chronopotenciometrie
Počet stran:	77
Jazyk:	Čeština

BIBLIOGRAPHICAL IDENTIFICATION

Author's first name and surname:	Bc. Michaela Baleková
Title:	Monitoring of the waste water from zinc plating
Department:	Department of Analytical Chemistry
Type of thesis:	Diploma
Supervisor:	RNDr. Pavlína Baizová, Ph.D.
Year of presentation:	2016
Abstract:	Fastening of galvanic zinc plating process leads to great losses of metals used in this process. The purpose of this work is to monitor concentration of zinc and chromium in rinsing baths after zinc plating and consecutive blue passivation containing chromium using a suitable method.
Key words:	metals, corrosion, electrolysis, galvanic cell, galvanic zinc plating, waste water, heavy metals, determination of heavy metals in waste water, voltametry, galvanostatic stripping chronopotentiometry
Number of pages:	77
Language:	Czech

2 ÚVOD

Lidé znají a používají kovy už tisíce let. S rostoucím využitím kovů přestaly stačit jejich přírodní zdroje a začaly se vyrábět z rud. Nicméně čisté kovy mají velké množství energie, proto ji uvolňují, aby se dostaly do energeticky nižšího stavu. Dochází tak k reakci s různými prvky, vzniku sloučenin s těmito prvky a tím ke korozi kovů.

Je tedy důležité kovy před korozi chránit, aby se prodloužila jejich životnost a použitelnost. Dnes už existuje mnoho způsobů, jak toho docílit. Tato práce je hlavně zaměřená na galvanické pokovování a procesy, které mu předcházejí. Pro pochopení galvanického pokovování je nutné rozumět pochodům, které při něm probíhají, a také porozumět průběhu a příčinám koroze, což je důležité pro správnou volbu ochrany kovového povrchu.

V procesu galvanického pokovování se používá mnoho různých chemikálií a přísad. Vznikají tak odpadní vody s velmi pestrá škálou látek. Většina těchto látek jsou škodlivé pro životní prostředí, proto by měly být náležitě zlikvidovány. Voda z galvanovny prochází neutralizační stanicí, kde je vyčištěna tak, aby mohla být vypuštěna do kanalizace. V průběhu neutralizace je oddělen kal, který je zlikvidován firmou zabývající se likvidací nebezpečných odpadů. Ve vypouštěné vodě je třeba pravidelně sledovat mnoho parametrů, mezi nimi hlavně obsah těžkých kovů použitých v galvanovně. Pro stanovení těžkých kovů ve vodách bylo vyvinuto mnoho metod, mezi které např. patří atomová spektrometrie nebo elektrochemické metody.

Cílem této práce je použitím jedné metody sledovat koncentraci zinku a chromu v oplachových lázních galvanovny firmy Wanzl spol. s. r. o. Vzhledem k neustálé snaze urychlit výrobu a zvětšit množství pokovovaného zboží se galvanická linka urychluje, čímž dochází k tomu, že zboží nestihne dostatečně odkapat, a tak dochází k poměrně velkým ztrátám používaných kovů.

3 TEORETICKÁ ČÁST

3.1 KOVY, JEJICH VLASTNOSTI A ELEKTROLYTY

Lidé používají kovy už tisíce let. Mezi první kovy, které byly nalezeny v ryzím stavu v přírodě, patří kovy ušlechtilé (zlato, stříbro, měď) nebo neušlechtilé (železo, cín, olovo). Vzhledem k tomu, že je v přírodě těžké najít čistý kov, přírodní zdroje nebyly dostačující, tudíž bylo nutné začít vyrábět kovy z rud. Při procesu výroby je nutné dodat mnoho energie (tepelné i elektrické), proto je vzniklý kov bohatý na energii. Takový kov přirozeně přechází do stabilnějšího, méně uspořádaného stavu s menší energií [1]. Uvolněná energie se nazývá slučovací teplo, které se pro různé kovy a sloučeniny liší.

Kovy tak mohou reagovat s celou škálou prvků a tím vytvářet mnoho různých sloučenin. Mezi tyto reakce, které patří k chemickým vlastnostem kovů, se řadí oxidace, působení ostatních plynných sloučenin, reakce kovů s pevnými látkami nebo tekutými neelektrolyty.

K oxidaci dochází u kovů s vysokým slučovacím teplem. Vznikající oxid pak na povrchu kovu může vytvářet buď souvislou vrstvu, nebo začne odpadat v podobě šupin. V prvním případě se vrstva oxidu stává nepropustnou a kov je jí chráněn. Naproti tomu ve druhém případě šupiny odpadávají a kov se rozpadá. Rychlost tvorby vrstvy oxidu závisí na teplotě (s rostoucí teplotou je rychlejší) a probíhá podle paraboly.

Mezi další plyny reagujícími s kovy patří páry halogenů a síry. Na kovovém povrchu vzniká vrstva sloučeniny s příslušným prvkem, přičemž pravidla jsou podobná jako u oxidace. Kov je také schopen vyjmout prvek ze sloučeniny, pokud je jeho afinita k danému prvku větší.

Reakce kovů s jinými pevnými látkami probíhají velmi obtížně. Při běžné teplotě dochází k reakcím např. s jodem nebo sírou. Zvýšením teploty se zvyšuje počet pevných látek. Reakce pevných látek umožňuje tzv. difuze. Sloučeniny se tvoří nejdříve na povrchu a postupují hlouběji, dokud nedojde k rovnováze.

Tekuté neelektrolyty jsou látky, které nepodléhají elektrolytické disociaci. Jejich reakce s kovy probíhají na podobném principu jako v předchozích případech. Důležitou roli zde hraje rozpustnost kovu v reagující kapalině. Jako příklad lze uvést reakci pevného a tekutého kovu, kdy vzniká jejich sloučenina nebo slitina opět za pomoci difuze. Nicméně, nejdůležitější vlastností pro technické použití kovů jsou jejich reakce s elektrolyty [2][3].

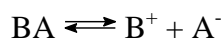
3.1.1 DEFINICE A VLASTNOSTI ELEKTROLYTŮ

Elektrolyty jsou roztoky nebo taveniny solí, kyselin a zásad, které mají schopnost vést elektrický proud. Tato schopnost se nazývá elektrická vodivost a může být zprostředkována dvěma způsoby – přenosem proudu elektrony (vodiče první třídy, kovy) nebo ionty (vodiče druhé třídy, elektrolyty).

Na rozdíl od kovů se elektrolyty vedením proudu rozkládají, disociují na ionty, což jsou částice nesoucí elektrický náboj. Kladně nabitě ionty nazýváme kationty a záporně nabitě jsou anionty. Roztok elektrolytu získáme jeho rozpuštěním ve vhodném rozpouštědle. Elektrolyty dělíme na dvě skupiny, mezi které patří silné a slabé elektrolyty.

Silné elektrolyty jsou v roztoku přítomny pouze ve formě iontů. Jako příklad lze uvést krystaly chloridu sodného ve vodě. Vzniklé ionty Na^+ a Cl^- přestanou tvořit krystalovou mřížku tím, že se od sebe vzdálí a pohybují se téměř nezávisle na sobě každý se svým hydratačním obalem. Síla krystalové mřížky byla tedy překonána silou hydratační.

Slabé elektrolyty nejsou v roztoku přítomny jen ve formě iontů, ale také ve formě molekul. Molekuly jsou hydratovány méně než ionty a hydratační síly je nedokážou úplně rozdělit na kationty a anionty. Koncentrace iontů ve slabém elektrolytu je tedy menší než v elektrolytu silném. V důsledku neúplné disociace vzniká v roztoku rovnováha mezi molekulami a ionty, kterou můžeme zapsat jako:



Pro disociační rovnováhu platí, že podíl součinů koncentrací reaktantů a reakčních produktů je při dané teplotě a tlaku konstantní (zákon Guldbergův-Waageovův).

Na základě tohoto tvrzení pro disociační konstantu platí vztah:

$$K' = \frac{[\text{B}^+] \cdot [\text{A}^-]}{[\text{BA}]}$$

V hranatých závorkách jsou uvedeny koncentrace jednotlivých reaktantů a produktů, nicméně správnější a přesnější by bylo zde uvést aktivity namísto koncentrací. Konstanta K' se proto nazývá zdánlivá disociační konstanta, jelikož předpokládá ideální chování roztoků a lze ji uvažovat pouze ve zředěných roztocích, ve kterých není rozdíl mezi aktivitou a koncentrací tak velký.

Reálný roztok není tak aktivní, jak odpovídá jeho koncentraci, proto je nutné použít aktivitu místo koncentrace. S rostoucí koncentrací roztoku elektrolytu, kdy se zmenšuje vzdálenost mezi ionty, roste i rozdíl mezi aktivitou a koncentrací. Naopak při nekonečném zředění se tyto dvě veličiny přestávají lišit.

Mezi aktivitou a a koncentrací c se pro zjednodušení výpočtu zavádí aktivitní koeficient γ , potom můžeme psát, že:

$$a = c \cdot \gamma$$

Z uvedeného vztahu vyplývá, že pokud se aktivitní koeficient rovná jedné, pak jsou aktivita i koncentrace shodné. Tato situace nastává při výše zmíněném nekonečném zředění [2][4].

Voda je sama o sobě málo vodivá, protože je hlavně ve své nedisociované formě. Koncentrace iontů H^+ a OH^- je tedy v elektrolytu velmi malá a jejich součin činí 10^{-14} . Pokud se do vody přidá kyselina, která silně disociuje (např. $HCl \rightleftharpoons H^+ + Cl^-$), dojde ke zvýšení koncentrace vodíkového iontu na 10^{-7} až 10^{-1} .

V případě, že do vody přidáme zásadu (např. $NaOH \rightleftharpoons Na^+ + OH^-$), začnou převažovat hydroxylové ionty a jejich koncentrace se bude pohybovat v rozmezí 10^{-7} až 10^{-14} . Pro určení kyselosti a zásaditosti tak vzniká stupnice pH [2]. pH se definuje jako záporný dekadický logaritmus aktivity vodíkových iontů

$$pH = -\log a^{H^+}$$

Analogicky se pro velmi malé koncentrace může místo aktivity použít koncentrace [5].

3.1.2 ELEKTROLÝZA

Proces, kdy elektrický proud procházející látkou způsobí chemickou přeměnu, se nazývá elektrolýza. Chemická přeměna je taková, ve které látka ztratí nebo přijme elektron, resp. dojde k její oxidaci nebo redukci. Tento proces se provádí v elektrolytické cele, což je aparatura, která se skládá z kladně a záporně nabitých elektrod. Elektrody jsou od sebe odděleny a ponořeny v roztoku s kationty a anionty. Látka, co má být přeměněna, může vytvořit elektrodu, představovat roztok nebo se v roztoku rozpouštět [6].

K redukční neboli katodické reakci dochází tehdy, když se kladný náboj přesouvá z roztoku do elektrody nebo záporný náboj naopak z elektrody do roztoku. Takto vzniklý proud se označuje jako katodický. U oxidační neboli anodické reakce nastává opačná situace. Záporný náboj putuje z roztoku do elektrody nebo kladný náboj z elektrody do roztoku. Tento proud se nazývá anodický.

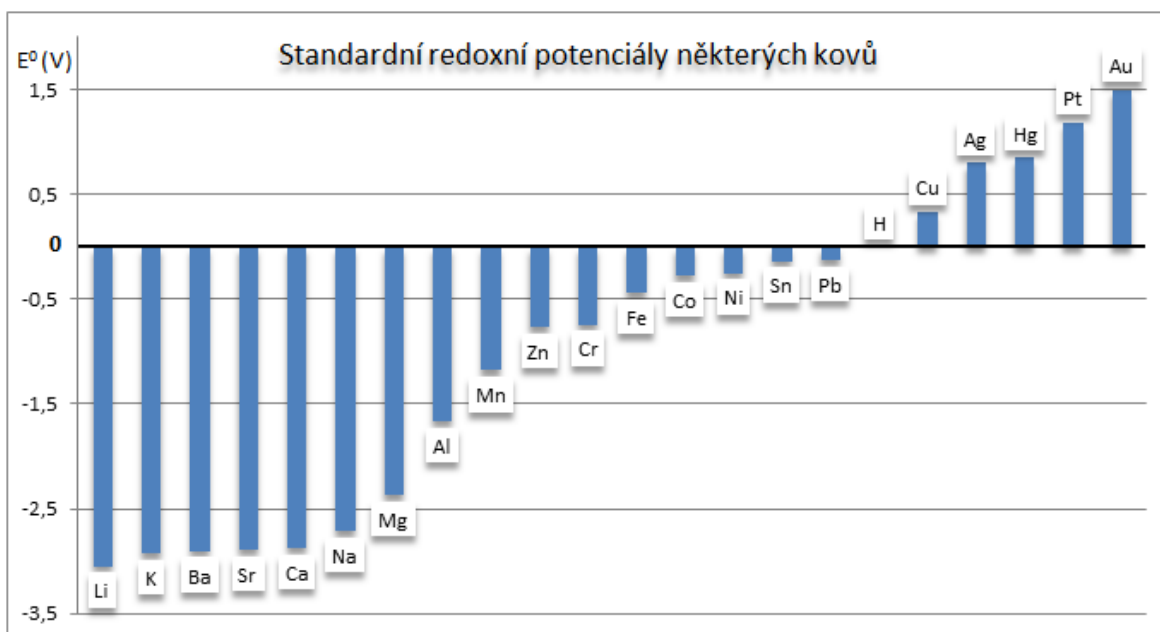
Na základě uvedených dějů můžeme definovat pojmy katoda a anoda. Na katodě probíhají katodické reakce, tedy z katody přecházejí elektrony do roztoku nebo se na katodě vylučují kationty z roztoku. Oproti tomu na anodě probíhají anodické reakce, což znamená, že elektrony jdou z roztoku do elektrody nebo se z elektrody uvolňují

do roztoku kationty. Katodu nebo anodu nepoznáme podle jejich potenciálu, ale podle děje, který na nich probíhá. Jako příklad lze uvést baterii. Když ji vybíjíme, tak kladná elektroda představuje katodu a záporná anodu. Při nabíjení se jejich role vymění [4].

3.1.3 ŘADA NAPĚTÍ KOVŮ

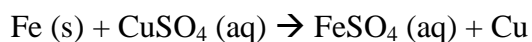
Kov, který se ponoří do roztoku jeho soli, začne do roztoku uvolňovat jeho kationty. Dojde k narušení rovnováhy a vznikne přebytek záporné elektřiny. Následkem toho bude, že se kov nabije záporně. Každý kov má jinak velkou schopnost přecházet do roztoku a tento přechod je vždy jiné povahy. Napětí vzniklé mezi elektřinou nabitým kovem a roztokem se nazývá elektrochemický potenciál. Potenciál kovu ponořeného v roztoku jeho soli se srovnává s potenciálem vodíku vůči vodě resp. se standardní vodíkovou elektrodou (platinová elektroda nasycená vodíkem v kyselém roztoku). Potenciál standardní vodíkové elektrody je definován jako nulový, protože nelze změřit absolutní potenciál kovu v roztoku jeho soli.

Kovy, které se v elektrolytu rozpouští, uvolňují kationty a nabíjí se záporně. Vůči vodíkové elektrodě mají proto záporný potenciál a jsou elektronegativní neboli neušlechtilé. Druhý typ kovů se naopak nabíjí kladně a mají oproti vodíku kladný potenciál. Těmto kovům se říká elektropozitivní neboli ušlechtilé. Podle potenciálu se kovy chovají i samy proti sobě jako ušlechtilý a neušlechtilý. Tyto vztahy se znázorňují tzv. řadou napětí kovů [2].

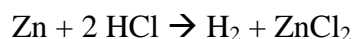


Obrázek 1: Řada napětí kovů a jejich standardní redoxní potenciály [7].

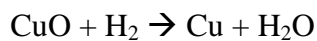
Z uvedené řady kovů vyplývá několik skutečností. Redukční schopnosti kovů klesají v řadě zleva doprava. Kov stojící nalevo působí jako redukční činidlo na ionty kovů stojící od daného kovu napravo. Kov, který leží více vlevo, má schopnost vytěsnit kovy napravo z roztoku jejich iontů, např.:



Kovy ležící vlevo od vodíku vytěsňují vodík z kyselin, např.:



U kovů napravo od vodíku dochází k redukcí oxidu ušlechtilého kovu vodíkem na kov elementární.



Zleva doprava klesá reaktivita kovů s vodou a kyselinami [7].

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
Li	K	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Co	Ni	Sn	Pb	H	Cu	Ag	Hg	Pt	Au

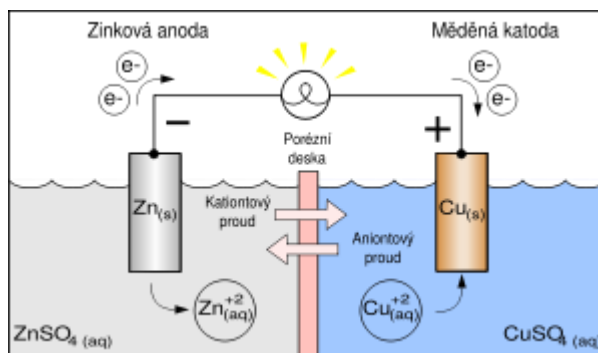
17																						
1																						
6	7												8									
2	5					11	9	12	13	14	18	10										
	4										19				15							
	3										21	22	20		16							

Obrázek 2: Pozice prvků řady napětí kovů v tabulce periodické soustavy prvků [7]. Červeně vyznačené jsou kovy s největšími redukčními účinky, modře označené jsou ušlechtilé kovy.

3.1.4 GALVANICKÝ ČLÁNEK

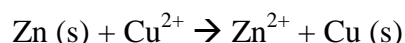
Jak bylo uvedeno dříve, není fyzikálně možné změřit potenciál kovu, který je ponořený v roztoku své soli. Nicméně lze změřit rozdíl potenciálů mezi dvěma elektrodami ponořenými ve stejném roztoku nebo lépe jsou ponořeny každá v jiném roztoku. Ve druhém případě, každý pár elektroda-roztok představuje oxidačně redukční poloviční článek. Potenciál, který měříme, je součet potenciálů obou polovin článku. V posledním případě je článek tvořen dvěma stejnými elektrodami, ale každá je ponořená v jiném elektrolytu. Obě elektrody ale musí mít vždy rozdílný potenciál.

Popsané uspořádání se nazývá galvanický článek. Typický článek se může skládat ze dvou různých kovů, např. zinku a mědi. Každá z těchto elektrod je ponořena do roztoku odpovídající soli. Roztoky jsou od sebe odděleny porézní bariérou, která jim zabraňuje, aby se rychle promíchaly. Přes bariéru mohou difundovat pouze ionty [8].



Obrázek 3: Galvanický článek se zinkovou a měděnou elektrodou [9].

Pokud zinkovou a měděnou elektrodu propojíme kovovým vodičem, přebytek elektronů, které vzniknou při uvolnění Zn^{2+} iontů do roztoku v levé části cely, začnou proudit vnějším okruhem do pravé části cely. Dojde k reakci elektronů s Cu^{2+} ionty a na povrchu měděné elektrody se vyloučí elementární měď. Při popsané reakci je zinek oxidován mědí.



Oxidační a redukční kroky (dílčí reakce) se odehrávají v oddělených prostorech.

Levá elektroda (oxidace): $Zn(s) \rightarrow Zn^{2+} + 2e^{-}$

Pravá elektroda (redukce): $Cu^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu(s)$

Reakce může začít nebo přestat probíhat tím, že propojíme nebo odpojíme elektrody. Pokud do obvodu vložíme proměnný odpor, můžeme dokonce ovládat rychlost reakce jednoduchým otočením knoflíku. Připojením baterie nebo jiného zdroje proudu k elektrodám umožníme opačný průběh reakce. Připojíme-li do vnějšího obvodu ampérmetr, jsme schopni změřit množství elektrického náboje prošlého elektrodami a tím počet molů reaktantů, které se přemění na produkty podle reakce.

Aby článek fungoval, musí mít vnější elektrický obvod mezi elektrodami a oba roztoky elektrolytů musí být v kontaktu. Pokud by byly elektrolyty oddělené, pak by kladný náboj ve formě zinečnatých iontů odstranil veškeré měďnaté ionty na pravé straně a elektrolyt na straně zinku by byl kladně nabitý. Zatímco v elektrolytu na straně mědi by se hromadil záporný náboj. Vzniklé porušení elektro neutrality by vyžadovalo hodně práce pro vznik dalších zinečnatých iontů v pozitivně nabitým elektrolytu nebo pro tok elektronů do pravé části článku, kde je jich třeba pro redukci měďnatých iontů. V takovém článku nedojde k žádné výrazné chemické přeměně, protože reakce se tímto efektivně zastaví.

Pro udržení reakce v článku musí být náboj nesený elektrony přes vnější obvod doprovázen kompenzačním transportem iontů mezi elektrolyty. Tzn., že je třeba poskytnout iontům přímou cestu z jednoho elektrolytu do druhého a to nejen pro Zn^{2+} a Cu^{2+} , ale také pro protiionty (např. dusičnanové NO_3^-).

Jako řešení se jako bariéra v jednodušších člancích používá porézní membrána. Pro přesnější měření je lepší solný můstek. Střední část solného můstku bývá naplněna koncentrovaným roztokem chloridu draselného. Na obou koncích můstku jsou umístěny porézní bariéry [8].

Další řešení by mohlo být ponoření obou elektrod do jednoho elektrolytu, zředěné kyseliny sírové. Elektrolyty by nebyly odděleny a reakce by mohla probíhat. V elektrolytu by byly v rovnováze přítomny ionty H^+ a SO_4^{2-} . Přibývající zinečnaté ionty tuto rovnováhu naruší a z roztoku se uvolní vodík, který svůj kladný náboj předá mědi. Okruh je tak uzavřen.

Elektromotorická síla článku by však byla velmi malá a po krátkém čase by došlo k jejímu poklesu. Může za to vodík, který vniká do měděné elektrody a ta se pomalu přeměňuje na vodíkovou. Rozdíl v potenciálech mezi elektrodami se zmenší a dokonce se může i obrátit. Tento jev se nazývá polarizace.

Existují dva druhy polarizace – chemická a koncentrační. Výše zmíněný případ je chemickou polarizací, kterou jde zrušit za pomoci depolarizátorů, což jsou přísady slučující se s vodíkem (okysličovadla). Ke koncentrační polarizaci dochází hromaděním rozkladných produktů v okolí elektrody. Zabránit jí lze pohybem elektrolytu [2].

3.1.5 KOROZE

Koroze je destruktivní proces kovu způsobený chemickou nebo elektrochemickou reakcí s jeho okolím. Fyzikální příčina degradace materiálu již není druh koroze, ale je popisována jako rozrušování (eroze) nebo opotřebení. V některých případech však může chemický proces doprovázet fyzikální příčinu (např. korozní eroze). V definici koroze nejsou zahrnuty nekovy, které také podléhají zkáze. Plasty mohou bobtnat nebo prasknout, dřevo popraská nebo se rozloží a žula podléhá erozi. Koroze nekovů však není předmětem této práce.

Korozi železa a železných slitin se říká „rezavění“, vznikají tak korozní produkty složené převážně z hydratovaných oxidů železitých. Neželezné kovy také podléhají korozi, ale netvoří rez [3].

Koroze kovů

Pokud se kovová destička ponořená do kyseliny rozpouští stejnoměrně, její povrch zůstává hladký. Takový příklad může být příkladem rozpouštění, ale probíhají při něm i děje elektrochemické. Destička se ale může rozpouštět i nerovnoměrně, jen na některých místech, čímž se vytvoří důlky a ona se tak začne rozpadat. Tento případ je příkladem koroze, která je nepravidelná a tím dochází k nežádoucímu rozrušení kovu. Důvodem koroze je nerovnoměrné složení kovu, kdy vznikají rozdíly v potenciálech, což má vliv na nepravidelné rozpouštění kovu a fungování galvanického článku.

Pomocí teorie vzniku galvanického článku lze vysvětlit případy koroze. Ke vzniku galvanického článku na nějakém kovovém předmětu stačí, aby se na jeho povrchu nacházela místa s rozdílnými potenciály. Takto vzniklý článek se nazývá místní článek, protože se nachází jen na určitém místě na povrchu kovu. Důvodem je odlišné složení kovu.

Vliv na vznik článku má také přítomnost kyslíku. Kde se v elektrolytu nachází kyslík, tam se tvoří ušlechtilější kov. Část elektrolytu obsahující kyslík má tedy jiné složení, a proto zde může vzniknout článek.

Dalším faktorem ovlivňujícím vznik článku je přepětí. Je třeba mít vyšší napětí pro uvolnění vodíku při ponoření kovu do kyseliny, než je napětí odpovídající potenciálu. Tento jev může nastat u velmi čistých kovů. U kovů znečištěných jiným kovem se přepětí odstraní a vodík se může začít uvolňovat. Záleží zde na tom, jaký kov je nečistotou a jaké má přepětí k vodíku. Některé kovy (např. rtuť) dokonce způsobí, že se kov v kyselině vůbec nerozpouští.

Další jev, který je potřeba brát v úvahu, je pasivita. Pasivní kov se nechová podle očekávání, protože se neúčastní reakcí, kterých by se dle jeho chemických vlastností účastnit měl. Pasivita může být způsobena činidlem (železo se nerozpouští v kyselině chromové) nebo chemickým zásahem. Na pasivním kovu se vytvoří vrstvička oxidu nebo hydroxidu [2].

Druhy koroze kovů

Existuje mnoho druhů poruch způsobených korozi tak, že na kovy působí okolní prostředí. Korozi lze rozdělit podle rozsahu poškození nebo dle mechanismu jejího vzniku. V prvním případě se jedná o již zmíněnou rovnoměrnou (celkovou) korozi a nerovnoměrnou (místní) korozi. Plošná koroze probíhá na celém povrchu téměř

rovnoměrně a dochází k ní, když je kov pasivní. Pokud je aktivní, uplatňují se mikročlánky, kdy jsou anodická a katodická místa na povrchu rovnoměrně rozmístěna a průběžně se jejich umístění mění tak, že se to projeví rovnoměrnými úbytky kovu. Místní koroze je intenzivní jen na některých místech, na těch ostatních místech je přijatelná.

Podle mechanismu vzniku pak rozlišujeme korozi:

- působením makročlánků
- štěrbinovou
- bodovou
- mezikrystalovou
- selektivní
- vlivem prostředí nebo vlivem vodíku
- erozní

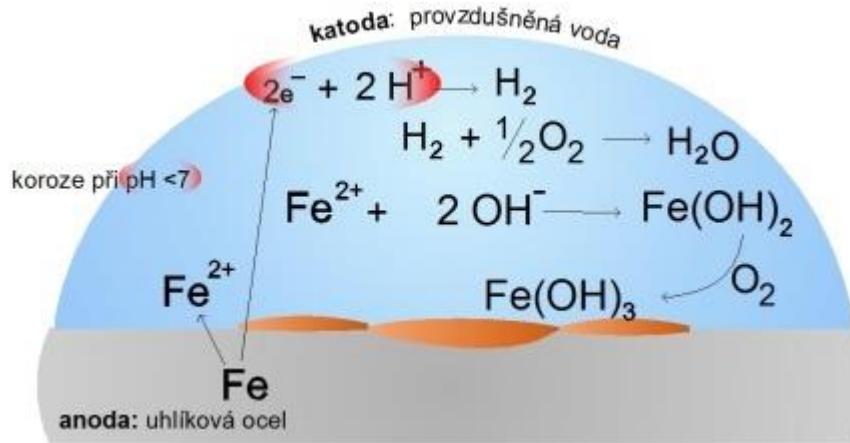
Nerovnoměrná koroze je hlavně způsobena poruchou pasivity kovového povrchu a hlavní poškozovací mechanismus, který se zde uplatňuje, je anodické rozpouštění [10].

Rezavění železa

Vzhledem k velkému využívání železa a oceli, není překvapivé, že už bylo napsáno mnoho o faktorech, které ovlivňují jejich životnost pro víceúčelové použití. Z praktického hlediska existuje jediný faktor ovlivňující životnost železa – oxidace. Pod ni jsou zahrnuty všechny chemické procesy, které způsobují rezavění. Železo vždycky prochází do stavu roztoku, ale není žádný důkaz toho, že železo přechází do roztoku s výjimkou iontové formy. Musí se tedy vzít v úvahu vliv podmínek na rozdíl potenciálů mezi železem a jeho okolím. Celý proces je procesem elektrochemickým a míra koroze je funkcí elektromotorické síly a odporu obvodu. Železo v kontaktu s vodným roztokem má sklony k rozpouštění, ionizaci nebo oxidaci [11][12].

Z pohledu elektrochemie není kovový povrch úplně stejnoměrný, protože může obsahovat nečistoty. Na povrchu tak vzniká místní články s místy o různém potenciálu. Dojde-li ke kontaktu železa s vodou, anodická místa začnou do vody uvolňovat železnaté ionty a na místech katodických vodíkové ionty předávají svůj náboj, přičemž vznikne vodík. Vznikne převaha hydroxylových iontů, které putují k anodě. Tam reagují s železnatými ionty za vzniku hydroxidu železnatého. Kyslík přítomný ve vodě se sloučí s vodíkem na vodu a katoda se depolarizuje. Rez neboli hydroxid železitý (nerozpustný) vznikne reakcí kyslíku a hydroxidem a začne se usazovat v okolí anody, kde vyžírání železo.

Odstraněním přebytku hydroxylových iontů je obnovena rovnováha a děj pokračuje. Vznikne zde nový článek, kdy anodou je vzniklá rez. Vzhledem k tomu, že rez je propustná pro vodu, pokračuje rezavění i pod ní [2].



Obrázek 4: Znárodnění průběhu rezavění uhlíkové oceli ve vodě [13].

3.2 GALVANICKÉ POKOVOVÁNÍ

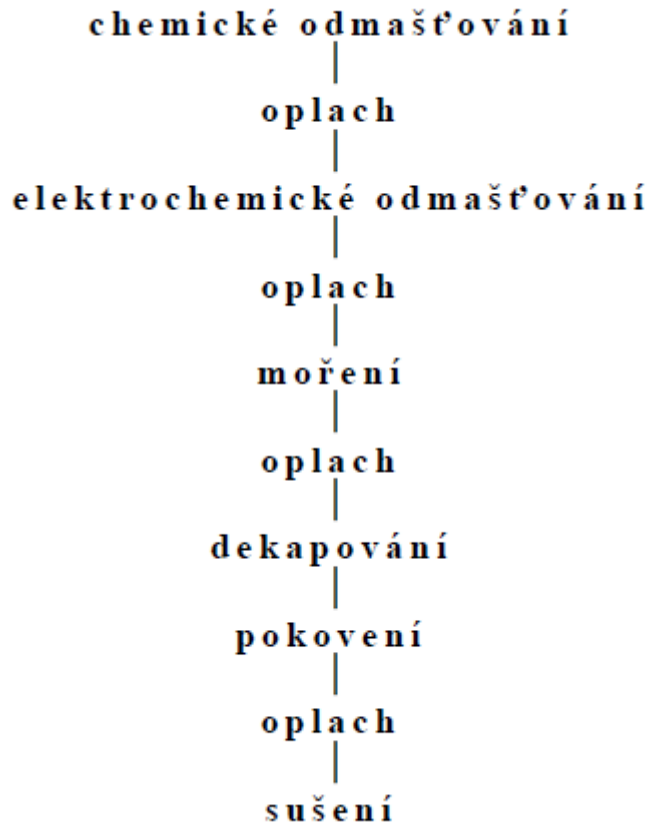
Stále zvyšující využívání kovů a výrobků z nich užívaných v mnoha odvětvích vznikají požadavky na prodloužení jejich životnosti. Využíváním takových produktů dochází k jejich styku s okolním prostředím a tím ke korozi a opotřebení materiálu. Proto se přistupuje k povrchovým úpravám kovů, které zvýší jakost, životnost, provozní spolehlivost a využitelnost zařízení.

Znalost mechanismů, jakými probíhá poškození kovového povrchu, umožňuje poškození zabránit nebo alespoň omezit. Protože mohou být kovové výrobky vystaveny nejrůznějším podmínkám, je třeba na jejich základě volit nejvhodnější způsob ochrany a zároveň přihlížet k ekonomické efektivnosti a ekologickému působení.

V podstatě jsou dva způsoby, jak dosáhnout potřebné ochrany. První spočívá ve snížení termodynamické nestability mezi prostředím a předmětem např. volba termodynamicky stabilnějšího materiálu nebo volba méně degradujícího prostředí. Druhý způsob je ovlivnění rychlosti reakce, kdy se použije materiál s pomalejší reakcí nebo se upraví prostředí pomocí přídatných látek, které kov pasivují a zpomalí korozi a opotřebení.

Máme čtyři hlavní způsoby dosažení potřebného stupně ochrany: upravením prostředí, zvolením materiálu a povrchové úpravy, konstrukčního materiálu a technologie výroby a elektrochemickou ochranou [14].

Tato práce je hlavně zaměřená na elektrochemickou ochranu, konkrétně galvanické pokovování. Před samotným pokovováním je nutné učinit mnoho rozhodnutí a předchází mu mnoho kroků.



Obrázek 5: Základní schéma postupu při galvanickém pokovování [14].

3.2.1 VOLBA POVRCHOVÉ ÚPRAVY

Účel použití upraveného povrchu

Účel použití upraveného povrchu je nejdůležitějším faktorem při výběru galvanického povlaku. Zároveň se přihlíží k jeho ceně a postupu nanášení, požadované životnosti a k předpokládaným vlivům, kterým by mohl být kov vystaven. Existuje mnoho důvodů pro galvanické pokovování, z nichž nejdůležitější je ochrana před korozí. Galvanické povlaky lze rozdělit do tří skupin podle druhu použití:

- povlaky sloužící jen pro ochranu před korozí
- povlaky, které plní i jinou funkci kromě antikorozní ochrany (např. chromový a niklový povlak na telefonním relé, kde chrom vytváří magnetickou spáru pro kontrolu činnosti, nebo cínový povlak, který zlepšuje vzhled povrchu)

- povlaky se speciálními vlastnostmi, kde není důležitý vzhled ani ochrana před korozi (např. železné, niklové nebo chromové povlaky používající se pro vyšší odolnost proti opotřebení a usnadnění mazání u spalovacích motorů)

Vliv okolního prostředí

Zde se uvažují dva základní typy okolní atmosféry, ve které se může kov nacházet – vnitřní a vnější prostředí. Vnitřní prostředí je suché a kryté místo před deštěm a vlhkostí, proto v takovém prostředí neprobíhá téměř žádná koroze.

Naproti tomu prostředí vnější působí korozivněji a vyznačuje se velkým obsahem vlhkosti a nečistot. Vlhkost a částice nečistot tvoří elektrolyt, který následně urychluje korozi.

Typy povlaků a vliv základního kovu

Povlaky se dělí podle antikoročních vlastností na dvě skupiny. Ve vztahu k základnímu kovu jsou povlaky elektronegativní (anodické) nebo elektropozitivní (katodické). K elektronegativním patří zinek a kadmium, k elektropozitivním patří všechny ostatní.

Anodické povlaky jsou méně ušlechtilé než kov, na který se nanáší. Chrání kov proti korozi v přítomnosti elektrolytu při jakékoli pórovitosti povlaku. Při reakci hraje velkou roli množství a vodivost elektrolytu. Dokonce v přítomnosti silného elektrolytu jsou schopny kov ochránit i při velké pórovitosti.

Katodické povlaky jsou naproti tomu ušlechtilejší než kov. Pokud jsou pórovité, mohou přispívat ke korozi kovu. I zde musí být přítomný elektrolyt, který je tvořen deštěm, mlhou nebo vzdušnou vlhkostí. Ochranná funkce těchto typů povlaků je tedy závislá na jejich celistvosti a na prostředí, ve které se vyskytují. Katodické povlaky nejčastěji postihuje zákeřná důlková koroze, proto musejí být nanášeny o dostatečné tloušťce.

Korozní chování vybraných průmyslových povlaků

Zinkový povlak

Zinkové povlaky se používají k ochraně železa a oceli. Pěkný lesklý vzhled se zajišťuje chromátováním a lakováním. Koroze zinkového povlaku probíhá většinou lineárně s časem a její rychlost je závislá na prostředí a tloušťce ochranné vrstvy. Koroze může být v průmyslových oblastech urychlena přítomností sloučenin síry v ovzduší tvořící

s vodou kyselinu sírovou. Zinkovým povlakům nejvíce škodí uzavřené a vlhké prostředí. Většinou bývají doplněné o chromový povlak, kdy je zajištěna větší ochrana.

Chromové povlaky

Chromové povlaky mají dobré ochranné vlastnosti, jsou-li naneseny o vhodné tloušťce. Pokud jde pouze o dekorativní povlak, který je nanesen velmi tence, neposkytuje povlak téměř žádnou ochranu. Zde jde pouze o udržení lesklého a čistého povrchu. S rostoucí tloušťkou povlaku však ochrana stoupá. Dostatečná tloušťka (25 μm) zajišťuje ochranu před okolní atmosférou a odolnost proti oděru.

Při výběru galvanické povrchové úpravy by se mělo dále přihlížet k ekonomickému hledisku a ke korozním vlastnostem a ochranné hodnotě povlaku [4].

3.2.2 PŘEDBĚŽNÉ ÚPRAVY KOVOVÉHO POVRCHU

Čistý povrch kovu je základem pro jeho úspěšnou povrchovou úpravu. Kovový povrch se musí zbavit nečistot, špíny, mastnoty, starých laků a všech sloučenin a kovem, které vznikly působením jeho okolí. Dále je důležité, aby byl kov zbaven veškerých nerovností povrchu, které by umožnily korozi. Opracovaný povrch nemá pouze estetický význam, ale zajišťuje správnou funkci částí, které jsou hodně namáhány.

Předběžné úpravy povrchu se dělí na mechanickou úpravu (např. obrábění kovů, leštění, hlazení), na odmašťování a odstraňování nečistot a na chemickou či elektrochemickou úpravu pro odstranění nečistot (např. moření nebo leptání) [2].

Mechanické úpravy

Mezi mechanické úpravy můžeme zařadit otryskávání, které z kovového povrchu odstraňuje okuje, rez a mechanické nečistoty a to i na špatně přístupných místech. Nevýhodou je, že po otryskávání je kov drsný, proto tento způsob není vhodný pro další chemické nebo elektrochemické úpravy.

Dále zde patří broušení nebo leštění. Broušením se postupně ubírá materiál a s ním dojde k odstranění nerovností a vad materiálu. Tato metoda je vhodná pro galvanické pokovování. Rozdíl mezi broušením a leštěním je, že při leštění dochází k menšímu úbytku materiálu a plastické deformaci povrchu.

Podobnou úpravou jako broušení je kartáčování. Kartáčování má za úkol zjemnit, sjednotit broušený povrch a odstranit z něj vrstvu oxidu vzniklé při broušení [15].

Další mechanickou úpravou povrchu je omílání. Omíláním se ubírá a vyhlazuje materiál pomocí vzájemného působení omílaných výrobků a omílacích prostředků (např. kapalina s chemickým prostředkem). Tato úprava se hlavně používá pro drobné součástky. Hrozí zde nerovnoměrný úbytek nebo poškození členitých součástek.

K odstranění rzi se dá použít metoda opalování plamenem. Po povrchu kovu přejíždí speciální hořák. Díky odlišné roztažnosti základního kovu a korozního produktu dochází k uvolnění rzi a jejímu od fouknutí tlakem plynu. Ze zbytku rzi uniknou vysušením těkavé sloučeniny, které její tvorbu zrychlují [14].

Odmašťování

Důležitým aspektem při galvanickém procesu je, aby z povrchu kovu byly odstraněny všechny druhy nečistot, ať už jsou vázány fyzikální adsorpcí (tuky, mastnota) nebo adhezními silami (prach, anorganické látky, kovové třísky). Při výrobě kovových produktů se vždy používají různá mazadla, která lze rozdělit na minerální (oleje) a vegetabilní (pryskyřice, tuky). Nicméně ve všech případech jsou to směsi obou druhů, a tak odmašťovací prostředky musí být schopny odstranit veškerou mastnotu. K odstranění tuků se využívá jejich fyzikálních a chemických vlastností. Odmašťovací prostředky musí tedy nejprve uvolnit nečistoty z povrchu, převést je do roztoku nebo emulze a zamezit jejich opětovnému vyloučení na povrchu.

Způsoby odmašťování je možné rozdělit na odmašťování organickými rozpouštědly (např. petrolej, benzin, tetrachlormethan, trichlorethylen), odmašťování ve vodných alkalických roztocích (např. žíravé louhy, alkalické křemičitany, vápno) a odmašťování alkalickými roztoky při působení elektrického proudu.

Podle způsobu aplikace odmašťování můžeme dále rozdělit na odmašťování ponorem, postřikem, v parách, elektrolytické, ultrazvukem, mechanické a tepelné [2][14].

Odmašťování, kdy se používá elektrického proudu, se nazývá elektrolytické odmašťování. Průchod stejnosměrného proudu lázní způsobuje disociaci látek v roztoku. Na elektrodách se vyvíjí plyny, které ruší adhezní síly, a tak zbavují kov nečistot. Podle způsobu zapojení se odmašťování dělí na katodické nebo anodické.

Katodické odmašťování má větší účinek, protože při něm vzniká větší množství vodíku. Vodík ale může difundovat do kovu a vyloučené kovové nečistoty se mohou usazovat na odmašťovaném kovu.

U anodického odmašťování dochází k vyvíjení kyslíku a k naleptání povrchu, které ulehčí přilnutí kovového povlaku. Kyslík má ale menší mechanický účinek než vodík a může zoxidovat mastnotu, která se pak velmi špatně odstraňuje [14].

Moření

Mořením se z povrchu kovu chemickou nebo elektrochemickou cestou odstraňují oxidy nebo jiné sloučeniny. Již při něm nedochází ke změně jakosti povrchu, ale všechny povrchové vady zde vyjdou najevo. Moření má velký význam pro další zpracování kovu.

Moření se nejčastěji provádí pomocí kyselin, kyselých solí nebo případně alkalických roztoků. Používá se stejná alkalická činidla jako u odmašťování. V případě kyselin se používá kyselina sírová, chlorovodíková, dusičná, fosforečná, fluorovodíková a octová nebo kyselý hydrogensíran sodný.

Rozpustí-li se kov v kyselině, vznikne sůl kovu a vodík. Pokud se rozpouští oxid, vznikne sůl a voda, ne vodík. Při rozpouštění kovu s vrstvou oxidu může dojít ke vzniku galvanického článku. Chemické moření probíhá tak, že kyselina pronikne ke kovu, vznikne vodík, kterým se zredukuje oxid železnato-železitý pouze na lépe rozpustný oxid železnatý. Výsledkem je, že se rozpouští vrstva oxidu a zároveň kov a vzniklý vodík pomáhá očistit povrch.

Děj elektrochemického moření vypadá následovně: železo představuje anodu a do roztoku přecházejí železnaté kationty, které z kyseliny uvolňují ekvivalentní množství iontů vodíkových. Oxid železnato-železitý je katodou, kde vodíkové ionty předají svůj náboj a s kyslíkem z oxidu se přeměňují na vodu. Takto je oxid zredukován a začne na něj působit kyselina.

Aby nedocházelo ke zbytečnému rozpouštění kovu, přidávají se do mořících lázní organické látky (např. sulfonované deriváty dehtu, deriváty thiomocoviny, vysokomolekulární organické povrchově aktivní látky). Zmenší se ztráty kovu a kyseliny, sníží se vývoj vodíku a omezí nebezpečí z přemoření. Dalo by říci, že přísady jsou negativními katalyzátory rozpouštění kovu a přitom nebrání rozpouštění vrstvy oxidu.

K přemoření může docházet, když moření probíhá nestejně. Stává se u okují, které nejsou úplně stejnorodé. Část kovu může být už vymořena, ale někde zbyde okuj. Přemořit lze i kov, který v kyselině zůstane příliš dlouho. Kov se pak rozpouští a do něj difunduje vodík. Vzniklá slitina vodíku a železa je nestálá a křehká a způsobuje trhání nebo lámání kovu při dalším zpracování [2].

Dalším druhem moření je odrezování. Odrezováním se z povrchu kovu odstraňují pouze korozní produkty. Rez se odstraňuje kyselinami, kdy se nejvíce používají roztoky kyseliny fosforečné. Odrezovače kromě kyseliny fosforečné obsahují ještě inhibitory koroze, smáčedla a odmašťovadla.

Zvláštním druhem moření je dekapování. Pomocí dekapování se odstraní tenká vrstva oxidu, která může vzniknout působením kyslíku u anodického odmašťování. Dekapováním se aktivuje povrch kovu před samotným galvanickým pokovováním.

Intenzivnějšího moření lze dosáhnout použitím elektrolytického moření a stejně jako u odmašťování se rozděluje na katodické a anodické. Používá se stejnosměrný nebo střídavý proud a jako elektrolyty se používají kyseliny, hydroxidy a roztoky solí a tavenin.

U katodického moření v kyselině je kov katodou a olověné nebo grafitové desky anodou. Princip popsaného moření spočívá v rozrušení a rozpuštění oxidů a oxidů za pomoci vodíku. Vodík zredukuje vyšší oxidační stavy železa na nižší a odtrhne z povrchu rez. Nevýhodou je větší možnost difuze vodíku do kovu než při chemickém moření.

U anodického moření jsou katoda a anoda obráceně. Princip je podobný jako u katodického moření. Na anodě se vyvíjí kyslík [14].

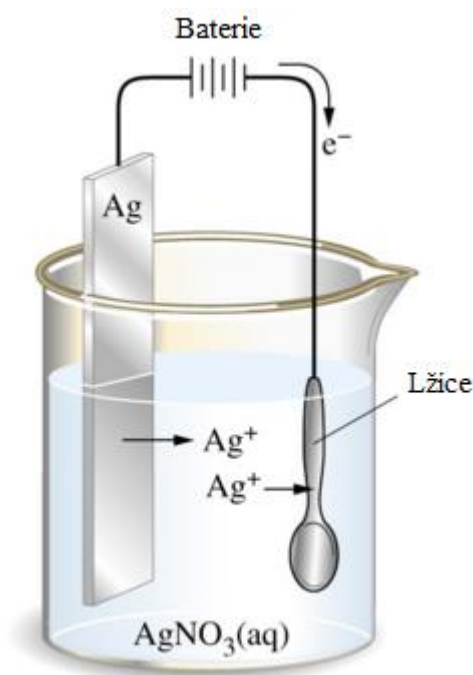
3.2.3 ELEKTROTECHNICKÉ POKOVOVÁNÍ

Do této skupiny procesů se řadí všechny procesy, kdy ionty kovů tvoří na povrchu pokovovaného předmětu kovový povlak. Pokovování z vodných roztoků nebo ze solných tavenin za přívodu vnějšího proudu se nazývá elektrolytické pokovování. Pokud jde o pokovování ve vodném roztoku za přívodu stejnosměrného proudu, jedná se o galvanické pokovování. Oborem, který se zabývá galvanickým pokovováním, je galvanotechnika [2].

Princip galvanického pokovování

Procesu galvanického pokovování se říká elektrodepozice a je to děj analogický k opačnému ději v galvanickém článku. Předmět, který má být pokovován, představuje katodu a anoda je kov, kterým se předmět pokovuje. Obě části jsou ponořeny do roztoku obsahujícího jednu nebo více kovových solí a dalších iontů pro zajištění elektrického proudu a připojeny je zdroji stejnosměrného proudu, baterii nebo nejčastěji k usměrňovači. Anoda je připojena ke kladnému pólu, zatímco katoda k negativnímu. Při zapnutí zdroje

napětí dojde k oxidaci kovu tvořícího anodu z oxidačního stavu nula na kation s pozitivním nábojem. Vzniklé kationty se sloučí s anionty v roztoku. Příklad: V kyselém roztoku se z měděné anody měď oxiduje na Cu^{2+} ztrátou dvou elektronů. Měďnaté ionty v roztoku se sloučí s aniontem SO_4^{2-} a vznikne síran měďnatý. Na katodě se měď zredukuje na kovovou měď získáním dvou elektronů. Výsledkem je efektivní přenos mědi z anodového zdroje na kovový povrch, který tvoří katodu [16].



Obrázek 6: Pokovování stříbrem. Anoda je stříbrná deska a katoda železná lžice [16].

Většina pokovovacích lázní obsahuje kromě kyanidů deponovaných kovů ještě kyanidy dalších kovů (např. kyanid draselný). Volné kyanidy usnadňují anodickou korozi, pomáhají udržovat stálou hladinu iontů kovu a přispívají k vodivosti. Ke zvýšení vodivosti se navíc mohou přidávat uhličitany nebo fosforečnany [16].

Teorie galvanického pokovování

Galvanické pokovování je založeno na elektrolýze. Při elektrolýze vstupují ionty do roztoku a pohybují se mezi elektrodami pomocí vnějšího elektrického proudu. Aby se zajistilo vyloučení kovu z roztoku, musí dostat určité množství elektřiny s určitým napětím. Při elektrolýze tedy záleží na množství proudu a jeho napětí.

Elektrolýza na rozdíl od galvanického článku, kde je třeba rozpouštění kovu z anody, může probíhat mezi nerozpustnými elektrodami. U galvanického článku elektrický proud vzniká, u elektrolýzy se spotřebovává. Při vzniku iontů se uvolní energie, ale aby se ionty přeměnily zpátky na kov, musí se jim energie dodat. Množství potřebné energie nezávisí na druhu a povaze kovu, ale na elektrickém náboji iontu a množství nábojů iontu závisí na mocenství kovu. Na tuto zákonitost přišel Faraday, který řekl, že k vyloučení jednoho gramekvivalentu kovu je třeba 96 490 Coulombů (C) [2]. Chemický gramekvivalent se definuje jako hmotnost jednoho molu látky dělená jejím mocenstvím [17]. Jako příklad lze uvést, že k vyloučení 63,57 g mědi z měďné soli je zapotřebí stejně elektrické energie jako k vyloučení 31,78 g mědi z měďnaté soli.

Množství elektřiny 1 C prošlé vodičem za 1 sekundu se nazývá Ampér (A). Aby se vyloučil jeden gramekvivalent kovu za hodinu, je k tomu zapotřebí $96\,490 : 3600 = 26,8$ Ampérhodin (Ah) [2].

Kov	Atom. váha	Hustota (g/cm ³)	Druh lázně	Mocenství	Elektrochem. ekvivalent	Proud. výtěžek
Nikl	58,69	8,80	kyselá	2	1,095	95 %
Měď	63,57	8,91	kyselá	2	1,186	100 %
Měď	63,57	8,91	cyankalická	1	2,372	75 %
Zinek	65,38	6,97	cyankalická	2	1,219	70 %
Zinek	65,38	6,97	kyselá	2	1,219	100 %
Chrom	52,01	6,50	kys. chrom.	6	0,323	10 %
Kadmium	112,41	8,64	cyankalická	2	2,096	95 %
Stříbro	107,88	10,49	cyankalická	1	4,025	99 %
Zlato	197,20	19,50	cyankalická	1	7,357	65 %
Zlato	197,20	19,50	ferrokyanidová	3	2,452	99 %

Tabulka 1: Elektrochemické ekvivalenty některých kovů v g/Ah [2].

V praxi je důležité vědět, jak dlouho se má pokovovat na určitou tloušťku (v mm), což se dá vypočítat podle vzorce:

$$t = \frac{P \cdot \rho \cdot 1000 \cdot h}{Ae \cdot I \cdot r}, \text{ kde:}$$

P je plocha předmětu v dm²,

ρ je hustota kovu (z tabulky),
 h je tloušťka požadované nanesené vrstvy,
 Ae je elektrochemický ekvivalent,
 I je intenzita užitého proudu v A,
 r je proudový výtěžek v % (z tabulky).

Při vložení dvou elektrod do roztoku elektrolytu proběhne dříve popsáný elektrochemický děj a vznikne tak článek o určitém napětí. Pokud se na elektrody v lázni vloží jen malé napětí, nebude to stačit k vyloučení kovu. Aby nastal elektrolytický rozklad, musí se napětí zvýšit na určitou výši. Tak se překoná napětí článku působící opačně a začne probíhat elektrolytický rozklad. Nejnižšímu napětí, které je třeba vložit, se říká rozkladné napětí. V praxi se však vkládá větší napětí, krycí, jinak by byl rozklad velmi pomalý. Napětí na přívodech lázně je svorkové napětí [2].

Galvanické zinkování

Zinek je velmi reaktivní kov. Pro galvanotechniku z toho plyne několik charakteristických vlastností. V řadě napětí kovů má zinek vůči železu výhodné postavení, ale jeho odolnost vůči korozi je malá, protože už v atmosférické vlhkosti vznikají jeho korozní produkty. Tyto produkty ale zpomalují další korozi. Další nevýhodou zinku je malá tvrdost.

Zinek se používá na pokovení železa a oceli, vůči kterým se chová jako anoda. Zinek v přítomnosti železa přechází do roztoku a vytvoří na něm ochrannou vrstvu. Schopnost zinku pokrýt se vrstvou oxidu nebo uhličitanu zinečnatého zpomalí nebo zastaví další korozi. Ochrana zinkem se používá hlavně tam, kde se předpokládá vystavení výrobků vlivům atmosféry nebo vody. Životnost zinkového povlaku se dá zvýšit chromátováním nebo fosfátováním.

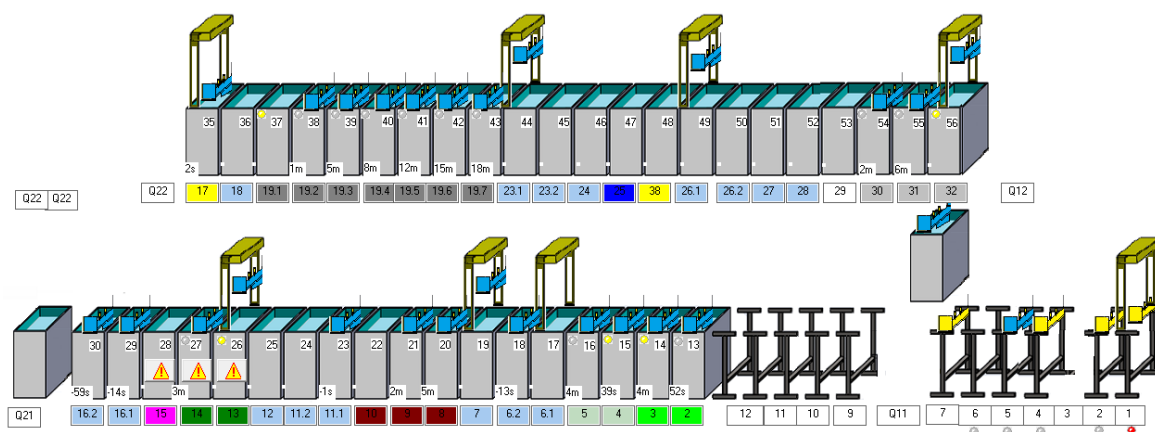
V praxi existuje několik druhů používaných elektrolytů pro vylučování zinku:

- kyanidové lázně – zinek ve formě zinečnatanu a komplexního kyanidu, velmi dobrá hloubková účinnost, malý proudový účinek, použití vhodných přísad umožní vyloučení lesklého povlaku, nevýhodou je jedovatost kyanidů
- bezkyanidové alkalické lázně – zinek ve formě zinečnatanu, jako komplexotvorné látky slouží organické přísady, vhodné pro hromadné procesy, vyloučené povlaky jsou matné, použití přísad pro vznik lesku

- slabě kyselá lázně – nejmodernější, vysoká rychlost vylučování, tažnost povlaku, dobrá hloubková účinnost, vhodné pro hromadné i závěsové pokovování, díky 100% účinnosti možnost pokovovat i šedé, temperované litiny a pružiny bez vzniku vodíkové křehkosti, síranochloridové nebo jen chloridové elektrolyty

Jako přísady pro vznik lesku se pro kyanidové a bezkyanidové lázně používají koloidní látky (želatina). Pro slabě kyselá lázně se používají organické látky (alifatické uhlovodíky), rozpouštědla a smáčedla. Pro pasivaci se používá chromátování zinkových povlaků, čímž se zvýší jejich odolnost proti korozi [4][15].

3.2.4 GALVANICKÁ LINKA VE FIRMĚ WANZL



Obrázek 7: Schematické znázornění galvanické linky ve firmě Wanzl spol. s. r. o.

Firma Wanzl používá na ochranu vyrobeného zboží galvanické zinkování. Pro vylepšení vlastností kovového povrchu je zde zařazena lázeň s modrou pasivací, jejímž základem je chrom v mocenství tři.

Navěšené zboží jde nejprve do chemického odmaštění (lázně č. 2 a 3). V lázních je obsažen hydroxid sodný o koncentraci 25 g/l. Následuje chemické předodmaštění (lázně č. 4 a 5) s hydroxidem sodným o koncentraci 25 g/l. Lázně 6.1, 6.2 a 7 jsou oplachové. Dále se zboží moří v lázních 8, 9 a 10, které obsahují 31% kyselinu chlorovodíkovou o koncentraci 580 ml/l, a po moření jsou tři oplachy (lázně 11.1, 11.2 a 12). Následně jsou zařazeny tři lázně s elektrolytickým odmaštěním, které obsahují hydroxid sodný o koncentraci 90 g/l, přičemž první dvě (č. 13 a 14) jsou s katodickým odmaštěním a třetí (č. 15) s anodickým, po nich jsou dva oplachy (č. 16.1 a 16.2). Tímto je ukončeno čištění kovového povrchu a zboží jde dále na dekap (č. 17), oplach (č. 18) a konečně

do zinkovacích lázní (č. 19.1, 19.2, 19.3, 19.4, 19.5, 19.6 a 19.7), které obsahují 35 g/l zinku, 180 g/l chloridových aniontů pro zajištění vodivosti a jako pufr je zde kyselina boritá o koncentraci 25 g/l a pH 5,0 – 5,2. Po zinkovacích lázních jsou zařazeny opět tři oplachy (č. 23.1, 23.2 a 24), z nichž č. 24 je kyselý oplach. Následuje modrá pasivace (č. 25), kam se přidává komerční činidlo s názvem Slotopas Z 21 a jeho koncentrace v lázni je 35 ml/l a hlavní složku tvoří hexahydrát chloridu chromitého. Lázeň č. 38 je žlutá pasivace, která se nepoužívá. Po pasivaci jsou dva oplachy (26.1 a 26.2) a horký oplach (č. 27). Poslední úpravou je utěsnění (č. 28). Pak následuje okap (č. 29) a nakonec sušení (č. 30, 31 a 32).

3.3 ODPADNÍ VODY Z GALVANICKÉ VÝRODY

Odpadní voda z galvanoven je směsí nejrůznějších chemických látek. Galvanovny jsou proto vybaveny neutralizační stanicí, která odstraní z vody chemikálie tak, že ji lze pak vypustit jako odpadní vodu do kanalizace. Neutralizační stanice mohou být buď odstavné pro menší množství vod, nebo průtočné pro větší objemy [18].

Odpadní vody prochází fyzikálně-chemickou úpravou v reaktorech neutralizační stanice. Neutralizují se rozpuštěné chemikálie a převedou se na nerozpustné. Lepší účinnost se dosahuje mícháním nebo čeráním čištěné vody a v navazujících nádržích se nerozpustné chemikálie nechají sedimentovat. Za výstupem ze stanice je zařazena ionexová dočišťovací stanice [19].

Mezi sledované parametry a prvky v odpadních vodách z neutralizačních stanic a v kalech patří rozpuštěné anorganické soli (RAS), rozpuštěný organický uhlík (dissolved organic carbon, DOC), fluoridy, arzen, baryum, kadmium, chrom, měď, rtuť, nikl, olovo, antimon, selen, zinek, molybden, rozpuštěné látky (RL), nerozpuštěné látky (NL), pH, nepolární extrahovatelné látky (NEL), chemická a biochemická spotřeba kyslíku (CHSK a BSK), suma polycyklických aromatických uhlovodíků (PAU). Mezi PAU se konkrétně řadí naftalen, fenantren, antracen, fluoranten, pyren, benzo(a)antracen, chrysen, benzo(b)fluoranten, benzo(k)fluoranten, benzo(a)pyren, benzo(g,h,i)perylene a indenol(1,2,3-cd)pyren.

3.3.1 ROZPUŠTĚNÉ ANORGANICKÉ SOLI

U RAS je těžké docílit limitu pro vypuštění do odpadních vod, protože běžnou chemickou úpravou lze jejich množství ovlivnit jen velmi málo a navíc neutralizačním procesem se jejich koncentrace ve vyčištěné vodě zvyšuje, proto mohou být problémem.

RAS jsou sloučeniny s iontovou vazbou, proto v roztoku disociují na kationty a anionty. Kationty dobře rozpustných solí představují hlavně alkalické kovy a kovy alkalických zemin. Jsou tvořeny i mnoha dalšími kovy, mezi které např. patří chrom, zinek, měď a kobalt, ale ty jde převést na nerozpustné látky srážením nebo jinou chemickou úpravou, takže jejich vliv na koncentraci RAS je zanedbatelný.

Co se týče aniontů, RAS vytváří chloridy, sírany, dusičnany a fosforečnany. Jmenované jsou nejvíce přítomny v látkách, které se používají pro galvanické pokovování. Nejvíce kritické jsou Na^+ a Cl^- , protože jejich soli jsou velmi dobře rozpustné [20].

3.3.2 TĚŽKÉ KOVY

Kovům, které mají objemovou hmotnost větší jak 5000 kg/m^3 nebo se sráží sulfidem sodným, se říká těžké kovy. Někdy se jim nesprávně říká toxické kovy, ale toxické kovy nemusí být nutně těžké (např. beryllium).

Ve vodách se vyskytují v rozpuštěné i nerozpuštěné formě. V rozpuštěné formě převládají hlavně komplexy s anorganickými (CO_3^{2-} , HCO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-}) nebo organickými ligandy (humínové látky, aminokyseliny), u vod z galvanoven ještě navíc vyskytují kyanokomplexy a amminokomplexy.

Zinek

Zinek se ve vodách v rozpuštěné formě vyskytuje jako Zn^{2+} , hydroxokomplexy, sulfatokomplex a ve vodách z galvanoven jako kyanokomplexy a amminokomplexy, které mohou obsahovat až 4 ligandy v molekule. Komplexy může zinek také tvořit s organickými látkami.

Zinečnatý kation má malé komplexační vlastnosti oproti mědi kvůli nízké hydrolytické konstantě. Ve vodách se zinek může vyskytovat více jako kation než ostatní formy. Platí to hlavně pro vody v neutrálním nebo kyselém pH s malým obsahem minerálů a organických látek. V galvanických vodách naopak nad kationtem převládají kyanokomplexy a amminokomplexy.

Pro lidi, zvířata a rostliny je zinek esenciální stopový prvek. Má pozitivní biologické a biochemické funkce a tvoří součást některých enzymů. Nejsou známá žádná onemocnění ve spojitosti s pitím vody s obsahem zinku, proto jeho koncentrace v pitných vodách není limitována. Zinek je ale velmi toxický pro vodní organismy a jeho imisní hodnota pro povrchové vody je 0,16 mg/l. Velmi citlivé na zinek jsou lososové ryby, pro které je letální koncentrace zinku 0,1 mg/l. Pro kaprovité ryby je tato koncentrace přibližně desetkrát vyšší. Jak moc bude kov toxický, záleží na složení vody. Přípustná koncentrace pro vody vypuštěné z pokovovacích procesů je 2 mg/l [21].

Chrom

Chrom se vyskytuje ve dvou oxidačních stavech Cr^{III} a Cr^{VI} , může být vázán i organicky, přičemž nejstabilnější je ve formě Cr^{III} . Jeho výskyt v rozpuštěné formě je hlavně jako chromitý kation a hydroxokomplexy. Kation převažuje v silně kyselém pH a v okolí neutrálního pH ho vyvažují hydroxokomplexy. Chromitý kation má velkou komplexační schopnost, snadno hydrolyzuje a jeho rozpustnost ve vodě je hlavně daná rozpustností hydratovaného oxidu.

Cr^{VI} se vyskytuje ve formách chromanu nebo dichromanu. Sloučeniny chromu v oxidačním stupni šest jsou ve vodě většinou dobře rozpustné, proto je chrom třeba zredukovat do stupně tři. Redukce se provádí železnatými solemi nebo siřičitanem sodným.

Ve vodách může docházet k oxidaci nebo redukci chromu. K oxidaci Cr^{III} může docházet i díky rozpuštěnému kyslíku ve vodě, ale reakce probíhá velmi pomalu. Rychlejší oxidace kyslíkem probíhá v přítomnosti manganu ve vyšších oxidačních stavech. V bezkyslíkatém prostředí probíhá redukce Cr^{VI} pomocí sloučenin Fe^{II} , sulfidů, huminových látek a organických látek s thioskupinou.

Chrom je esenciálním mikroprvkem, reguluje hladinu glukosy v krvi a podílí se také na syntéze nukleových kyselin. Ve vyšší koncentraci je však toxický a to hlavně jako Cr^{VI} pro živočichy, rostliny i bakterie. Má karcinogenní a genotoxické účinky, proto by se měly odlišovat koncentrace celkového chromu a Cr^{VI} . V pitné vodě jeho celková koncentrace nesmí být větší než 0,05 mg/l, pro kojenecké vody dokonce ještě dvakrát méně. Imisní limit pro celkový chrom v povrchových vodách je 0,035 mg/l [21].

3.3.3 PRINCIP NEUTRALIZAČNÍ STANICE

Jak již vyplývá z názvu, v první řadě neutralizační stanice slouží k neutralizaci vody. Poté se dávkuje různé chemikálie, vznikne kal a ten se dále odvodňuje. Neutralizační stanice se skládá z těchto částí:

- akumulární nádrž
- čerpadla vstupních vod
- čerpadla na dávkování chemikálií (hydroxid vápenatý, hydroxid sodný, kyseliny, koagulant, flokulant)
- síla na práškové vápno a příprava vápenného mléka
- neutralizační reaktor s pH analyzátorem
- flokulační reaktor
- separátor kalu (čiřič, sedimentační nádrž, lamelový usazovák)
- kalová koncovka (čerpadla kalu, kalová nádrž, kalolis, odstředivka)

Odpadní voda nejdříve natéká do akumulární nádrže. Ta současně vyrovnává přítok. Plnicím čerpadlem dále voda teče do neutralizačního reaktoru, kde se dávkuje chemikálie podle měřeného pH. Koloidní částice se destabilizují a dojde k jejich vysrážení. Ve flokulačním reaktoru z těchto částic vzniknou rozměrné a dobře separovatelné vločky, které se oddělí ve fluidní vrstvě čiřiče nebo sedimentují v usazovací nádrži. Kal jde do kalové nádrže, na odvodnění a nakonec na kalovou koncovku. Odsazenou vodu lze dočistit na pískovém filtru, na kterém se zachytí zbytky vloček a čistá voda odteče odběrným potrubím [22].



Obrázek 8: Ukázka neutralizační stanice [23].

Pro splnění legislativy s koncentrací těžkých kovů ve vypouštěných vodách se neutralizační stanice doplňují o ionexové kolony se speciálními iontoměníči. Tak dojde ke spolehlivému odseparování těžkých kovů [23].

3.4 METODY PRO STANOVENÍ TĚŽKÝCH KOVŮ VE VODÁCH

Důležitější než samotná analýza kovů ve vodě je odběr vzorku a jeho doprava do laboratoře. Nesprávným odběrem vzorku nebo jeho špatným skladováním dojde ke vzniku chyb, které už většinou nelze napravit. Voda s těžkými kovy by se měla odebírat do vzorkovnic z borosilikátového skla nebo z plastu. Po odběru by měl být vzorek co nejdříve analyzován, nejlépe bezprostředně po odběru, protože s časem může docházet k degradaci vzorku a ztrátě analytů. Tyto změny je možné zpomalit a minimalizovat snížením teploty skladování vzorku a jeho vhodnou konzervací. Způsob konzervace závisí na druhu analytu a na metodě použité k analýze. Konzervace vzorku s těžkými se provádí přidávkem kyseliny podle metody použité ke stanovení.

Dalším krokem před analýzou vzorku je jeho úprava, která závisí na vlastnostech vzorku a na účelu, kterému má úprava sloužit. Ve vzorku vody se suspendovanými látkami lze analyt stanovit v celém vzorku nebo jen v suspenzi, případně jen v roztoku. Podle toho se vzorek zhomogenizuje, zfiltruje nebo odstředí. Dalším důvodem pro úpravu vzorku je odstranění látek, které by mohly rušit stanovení. Pro odstranění nerozpuštěných látek se použije filtrace, odstředění, sedimentace nebo separace na měničích iontů. Pokud je třeba, provede se separace analytu ze vzorku destilací nebo extrakcemi podle typu analytu, čímž zároveň dojde i k zakoncentrování vzorku. Po zvolení kalibrační metody se přejde k samotné analýze [24].

Ke stanovení těžkých kovů ve vodách existuje mnoho metod. Rozdíly mezi metodami jsou v mezi detekce, náročnosti na provedení a přístrojovém vybavení. Nejčastěji se používají metody atomové spektrometrie (absorpční, emisní, příp. fluorescenční) a voltametrické metody (polarografie se rtuťovou kapkovou elektrodou nebo diferenční pulzní metoda). Mezi další metody se řadí plynová chromatografie (pro organometalické sloučeniny), UV-VIS spektrometrie, neutronová aktivační analýza [25], ICP-MS a ICP-OES [26].

3.4.1 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE (AAS)

AAS je technika pro měření množství chemickým prvků přítomných ve vzorcích životního prostředí. Měří se množství absorbovaného světla stanoveným prvkem. Atomy absorbují ultrafialové nebo viditelné světlo, což způsobí jejich přechod na vyšší energetické hladiny. Metody atomové absorpce měří množství energie ve formě fotonů, které jsou absorbovány vzorkem. Detektor měří světlo transmitované vzorkem a porovnává ho s vlnovými délkami, které původně prošly vzorkem. Procesor integruje změny v absorbovaných vlnových délkách, které se ve výstupu objeví jako píky absorbované energie při různých vlnových délkách. Energie potřebná k uvolnění elektronu z atomu se nazývá ionizační energie a je charakteristická pro každý prvek. Když se elektron přemístí z jedné energetické hladiny na druhou, je vyzářen foton o určité energie. Atomy prvků emitují charakteristické spektrální čáry. Každý atom absorbuje energii při jiných vlnových délkách, díky unikátní konfiguraci elektronů ve valenční vrstvě. Takto je umožněna kvalitativní analýza vzorku. Výpočet koncentrace je založen na Lambert-Beerově zákoně, kde absorbance je přímo úměrná koncentraci.

Chemické metody jsou založené na interakcích hmoty (chemických reakcích). Dlouhou dobu byly tyto metody empirické a ve většině případů zahrnovaly velké experimentální schopnosti. AAS je v analytické chemii používána hlavně pro stanovení koncentrace určitého kovového prvku ve vzorku a je možné ji použít k určení koncentrace více než 62 různých kovů v roztoku [27].

Ke stanovení stopových množství těžkých kovů ve vodách se používá AAS s grafitovou kyvetou podle normy ČSN EN ISO 15586. Vzorek se konzervuje kyselinou nebo se provede jeho rozklad. Malý objem vzorku se nastříkuje do grafitové kyvety, která je elektricky vyhřívána. Teplota se postupně zvyšuje a vzorek se vysuší, pyrolyzuje a atomizuje. Volné atomy absorbují záření. Zdroj záření emituje záření charakteristické pro stanovený prvek nebo prvky. Tím, že paprsek prochází atomovým oblakem v grafitové kyvetě, je záření selektivně absorbováno atomy zvoleného prvku. Pokles intenzity záření se změří detektorem při určité vlnové délce. Kalibrace se provádí metodou kalibrační přímky nebo metodou standardních přídavek.

Vzhledem k potřebám snižovat detekční limity a analyzovat velké množství vzorků se přechází od atomové absorpce k metodám optické emise s indukčně vázaným plasmatem (ICP-OES) nebo hmotnostní spektrometrii s indukčně vázaným plasmatem (ICP-MS) [27].

3.4.2 VOLTAMETRIE

Voltametrie patří mezi dynamické elektrochemické metody pro studium oxidačně redukčních (redox) reakcí prostřednictvím vztahů mezi proudem a napětím. Odezva proudu (signál) se získá aplikací napětí ve vhodném elektrochemickém článku. Speciální forma voltametrie se nazývá polarografie, kde se redox reakce studují pomocí rtuťové kapkové elektrody. Polarografie byla první dynamická elektrochemická metoda, kterou vynalezl Jaroslav Heyrovský v roce 1922. Za tento objev mu byla udělena Nobelova cena za chemii [28].

V elektrochemických metodách se používají minimálně dvě elektrody: pracovní, na níž probíhá elektrochemická změna ve složení roztoku, a referenční elektroda, jejíž potenciál by měl zůstat konstantní v průběhu experimentu. Pokud je třeba eliminovat odpor mezi elektrodami, používá se ještě třetí pomocná elektroda. Analyzovaný roztok se nachází v elektrochemické cele, do které se ponoří elektrody. Referenční elektroda je většinou oddělená od analyzovaného roztoku rozhraním kapalina/kapalina nebo elektrochemicky inaktivním porézním materiálem.

Protože vzdušný kyslík se elektrochemicky redukuje, jeho proudy a vzniklé hydroxidové ionty by rušily analýzu. Kyslík rozpuštěný v roztoku je proto třeba odstranit z roztoku probubláním dusíkem nebo argonem. Proud inertního plynu sníží parciální tlak nad roztokem v cele, a zároveň dojde ke snížení koncentrace kyslíku v analyzovaném roztoku.

Do analyzovaného roztoku se většinou přidává elektrolyt. Přidaný elektrolyt má několik funkcí, mezi které se řadí zvýšení vodivosti v roztoku (snížení odporu), eliminace transportu nabitých elektroaktivních částic migrací v elektrickém poli, udržení stálého pH nebo zavedení vhodných komplexotvorných ligandů. Elektrolyty mohou představovat pufrы, silné kyseliny nebo silné báze.

Nejčastěji používané elektroanalytické metody je možné rozdělit do dvou hlavních skupin. Do první skupiny patří metoda, kde je povrch elektrody kontinuálně obnovován. Příkladem takového typu elektrody je kapající rtuťová elektroda. Rtuť z elektrody pravidelně odkapává z ústí skleněné kapiláry napojené na zásobník rtuti. Životnost rtuťové kapky je mezi 2 – 5 sekundami. Metody používající elektrody s obnovovaným povrchem se nazývají polarografické metody. Vyznačují se způsobem, jakým je napětí vkládáno na rtuťovou kapkovou elektrodu (a referenční) v cele, a kdy a jak se měří proud.

Podle toho se polarografické metody dělí na direct current (stejnoseměrný proud), alternating current (střídavý proud), diferenčně pulzní a square-wave polarografii.

Do druhé skupiny patří metody, kde povrch elektrody není obnovován. Příkladem elektrody, která se zde používá je visící rtuťová kapková elektroda a další rtuťové elektrody mající konstantní povrch, dále pak uhlíkové nebo zlaté elektrody. Všechny metody, které používají tento typ elektrod a zaznamenávají křivky proudu v závislosti na napětí, se nazývají voltametrické metody [29]. Patří sem cyklická, pulzní (normální, diferenční a square-wave) a rozpouštěcí (katodická, anodická nebo adsorpční) voltametrie [30].

Pro stanovení stopových množství těžkých kovů ve vodách je velmi výhodné použít diferenčně pulzní anodickou rozpouštěcí voltametrii. Díky této metodě lze zároveň analyzovat nízké koncentrace (ppm až ppb) těžkých kovů (Pb, Cu, Cd a Zn). Metoda je rychlá, levná, selektivní, vhodná pro kvalitativní i kvantitativní analýzu, má nízké detekční limity, pracuje i v přítomnosti vysokých koncentrací solí, umožňuje speciaci kovů, rozlišení volných iontů kovů a iontů v komplexech a lze její pomocí analyzovat také ionty nekovů a organické látky [31].

3.4.3 GALVANOSTATICKÁ ROZPOUŠTĚCÍ CHRONOPOTENCIOMETRIE

Galvanostatická rozpouštěcí chronopotenciometrie patří mezi elektrochemické metody a slouží ke hlavně ke stanovení stopových koncentrací látek, které je možno vyloučit na pracovní elektrodě a následně rozpustit konstantním proudem. Ze změny potenciálu se určí, jak dlouho trvá rozpuštění látky – chronopotenciometrický přechodový čas, což je doba trvání elektrochemické změny látky na povrchu elektrody nebo v difúzní vrstvě. Čas je úměrný koncentraci analytu ve vzorku [32].

Použití elektrochemických metod je obvykle limitováno na potenciometrická stanovení, jako jsou přímá potenciometrie nebo potenciometrické titrace. Voltametrické metody vykazují uspokojivou selektivitu, nízké náklady na přístrojové vybavení a jednoduchost instrumentace. Příprava vzorku a pracovní postupy jsou však náročné, elektroda se často zanáší a vliv matrice vzorku podstatně omezuje analýzu odpadních vod voltametrickými metodami.

Chronopotenciometrické metody, zvláště v galvanostatickém módu, se jeví jako rozumná alternativa k těm voltametrickým. Jejich senzitivita se vyrovná nebo dokonce předčí voltametrické pulzní metody. Nevýhodou chronopotenciometrie je nelineární

(kvadratická) závislost koncentrace v závislosti na aktuálním analytickém signálu (chronopotenciometrický přechodový čas) v souladu se Sandovou rovnicí. Tohle platí pouze pro podmínky, pro které byla rovnice odvozena: homogenní koncentrace analytu v celém objemu na začátku experimentu, plochá elektroda usnadňuje pouze lineární difuzi, nekonečná tloušťka roztoku a žádný pohyb roztoku vzhledem k elektrodě.

Pokud je tloušťka roztoku omezená na hodnotu difúzní vrstvy a proudová hustota se blíží nule, koncentrace analytu v roztoku klesá prakticky stejně v celém objemu a není zde žádný rozdíl mezi koncentrací analytu na povrchu elektrody a jeho koncentrací v objemu. Potenciál elektrody odpovídá složení v celém objemu. V takovém případě je hodnota přechodové doby přímo úměrná koncentraci v celém objemu.

Linearity v chronopotenciometrii lze také dosáhnout depozičně rozpouštěcím postupem, který je principiálně stejný jako u rozpouštěcí voltametrie. Analyt je nejdříve deponován na povrch elektrody a potom rozpuštěn za konstantního proudu, přitom se měří potenciál pracovní elektrody. Chronopotenciometrický přechodový čas je lineární funkcí množství nadeponovaného analytu v souladu s Faradayovými zákony elektrolýzy. Touto cestou lze stanovit velmi nízké koncentrace analytů, které mohou být reverzibilně deponovány na povrch elektrody.

Zavedením tohoto principu měření do průtočného systému, získáme jednoduchý, univerzální a plně automatický analytický systém. Srdcem celého systému je průtoková cela, která by měla splňovat přísné požadavky: dlouhá životnost, bezúdržbová pracovní elektroda, robustní konstrukce a jednoduchá údržba. Porézní elektrody v průtokových systémech nabízejí jedinečné vlastnosti, díky kterým jsou vhodné pro rutinní analýzy. Díky poréznímu charakteru a velké ploše elektrody lze dosáhnout elektrochemických návratností až 100 %. Výhodou průtokového systému je snadná výměna elektrolytu po elektredepozici, což umožňuje rozpouštění depozitu do vhodného elektrolytu, a tak se minimalizuje nepříznivý vliv matrice vzorku.

Porézní elektrody usnadňují speciální druh elektrochemických měření, konkrétně tenkovrstvou elektrochemii a coulometrii. Zde je průměrná tloušťka roztoku pod tloušťkou difúzní vrstvy (většinou pod 100 μm). Experimentálně toho lze dosáhnout vytvořením tenké vrstvy roztoku na ploché elektrodě nebo použitím porézních elektrod s průměrnou velikostí pórů, která odpovídá tloušťce difúzní vrstvy.

Vlastnosti cel s tenkou vrstvou a porézní pracovní elektrodou umožňují coulometrické titrace uvnitř elektrody. Samotná elektroda může sloužit jako coulometrická titrační nádoba. Všechny coulometrické titrace uvnitř elektrody jsou titracemi oxidačně

redukčními, a proto mohou být použity pro látky, které mohou být přímo oxidovány nebo redukovány na elektrodě. V některých případech může být analyt stanoven chemickou reakcí s elektrochemicky vzniklou látkou jako v klasických coulometrických titracích. Jedinou podmínkou je dostatečný potenciálový posun elektrody v přítomnosti nebo absenci analytu. Z tohoto důvodu nejde metoda použít pro látky, které s elektrochemicky vzniklým činidlem reagují moc pomalu.

Pro nižší koncentrace analytu je možné analyt zakoncentrovat na povrchu pracovní elektrody a poté „ztitrovat“ konstantním proudem. Taková metoda je známá jako rozpouštěcí chronopotenciometrie nebo potenciometrická rozpouštěcí analýza konstantním proudem. Metoda je vhodná pro všechny látky, které mohou být deponovány na povrchu elektrody a následně rozpuštěny. Stanovují se tak elektrochemicky aktivní ionty kovů (těžké kovy) a některé anionty, které tvoří rozpustné sraženiny se stříbrnou nebo rtuťovou elektrodou.

Rozpouštěcí chronopotenciometrii s porézní elektrodou lze použít:

- na ionty kovů deponované jako elementy a potom rozpuštěné jako rozpustné ionty (Zn, Cd, Pb, Hg, Ni)
- na ionty kovů, které se deponují jako rozpustné oxidy kovů (Mn, Pb, Tl)
- na anionty, které se deponují jako málo rozpustné sraženiny (chloridy, sírany)

Na porézních elektrodách zatím nebyla demonstrována adsorpční rozpouštěcí voltametrie, protože naadsorbovaná látka má tendenci zůstat na velkém povrchu elektrody a jsou problémy s čištěním a regenerací elektrody [33].

4 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

Cílem této práce je sledovat koncentraci zinku v prvním a druhém oplachu po galvanickém zinkování a koncentraci chromu v prvním oplachu po modré pasivaci v závislosti na ploše zboží prošlého lázněmi. Vzorky byly odebírány ve firmě Wanzl spol. s. r. o. K experimentům byly použity tři metody.

První metodou použitou pro analýzu zinku je katodická rozpouštěcí voltametrie. Jako pracovní elektroda byla použita rtuťová kapková elektroda. Tato metoda byla vyzkoušena i na analýzu chromu.

Druhou metodou je spektrofotometrická metoda s 1,5-difenyلكarbazidem, který tvoří s šestimocným chromem barevný komplex. Metodu však nebylo možné použít pro analýzu zinku, proto se nakonec analýzy prováděly třetím způsobem.

Jako třetí a poslední metoda, kterou bylo možno použít pro oba kovy, se použila galvanostatická rozpouštěcí chronopotenciometrie. Měření bylo realizováno na přístroji Eca Flow. Pro každý kov bylo nutno použít jinou pracovní elektrodu, jiný elektrolyt a jiné podmínky měření.

4.1 CHEMIKÁLIE

Název	Výrobce	Molární hmotnost (g/mol)
Kyselina dusičná, p.a.	Penta	63,01
Síran zinečnatý heptahydrát, p.a.	Lachema	287,54
Kyselina chlorovodíková, p.a.	Penta	36,46
Síran sodný, p.a.	Lachema	142,04
Kyselina octová, p.a.	Penta	60,05
Octan sodný trihydrát, p.a.	Penta	136,08
Dusičnan chromitý nonahydrát, p.a.	Lachema	400,18
Chelaton III, p.a.	Lachner	372,24
Hydroxid sodný, p.a.	Penta	40,00
Peroxid vodíku, p.a.	Lachner	34,02
Dusičnan sodný, p.a.	Penta	69,01
1,5-difenyلكarbazid, p.a.	Penta	242,28
Fosforečnan draselný trihydrát, p.a.	Lachema	266,29
Kyselina fosforečná, p.a.	Penta	98,00
Síran hlinitý oktadekahydrát, p.a.	Penta	666,41
Siřičitan sodný, p.a.	Penta	126,04
Hydrogenfosforečnan sodný dihydrát, p.a.	Penta	178,00
Aceton, p.a.	Penta	58,08
Chlornan sodný, p.a.	Penta	74,44
Manganistan draselný, p.a.	Lachema	158,04
Kyselina sírová, p.a.	Penta	98,08
Chroman draselný, p.a.	Lachema	194,19
Peroxodisíran amonný, p.a.	Penta	228,18
Chlorid sodný, p.a.	Penta	58,44
Dichroman draselný, p.a.	Penta	298,18

Tabulka 2: Přehled použitých chemikálií.

4.2 PŘÍSTROJOVÉ VYBAVENÍ

Na úpravu pH se používal pH-metr inoLab (WTW, Weilheim, Německo) s kombinovanou skleněnou elektrodou.

Pro voltametrická stanovení se používal Eko Tribo Polarograf (Polaro-Sensors, Praha) v tříelektrodovém zapojení s pracovní visící rtuťovou kapkovou elektrodou, referenční argentchloridovou elektrodou a pomocnou platinovou elektrodou (Obr. 9). Přístroj se ovládá přes program Polar.



Obrázek 9: Eko Tribo Polarograf použitý pro voltametrická měření.

Pro spektrofotometrické stanovení se použil UV/Vis spektrofotometr Perkin Elmer Lambda 25 řízený přes PC programem UV WinLab.

Metodou galvanostatické rozpouštěcí chronopotenciometrie se měřilo na přístroji EcaFlow 150 GLP od společnosti Istran, Slovenko (Obr. 10). Přístroj byl řízený počítačem přes program EcaFlow verze 2.3. V přístroji je možné zvolit pracovní elektrodu, jako referenční elektroda je v cele umístěna argentchloridová a pomocná platinová elektroda.



Obrázek 10: Přístroj EcaFlow od společnosti Istran.

4.3 MĚŘENÍ ZINKU VOLTAMETRICKY

Měření zinku voltametrickou metodou probíhalo v měrné cele v tříelektrodevém zapojení se rtuťovou kapkovou elektrodou jako pracovní. Dále zde byly referenční a pomocná elektroda. Výhoda voltametrie spočívá v tom, že pro každé další měření je vždy nový povrch pracovní elektrody, což umožňuje přesná a reprodukovatelná měření.

4.3.1 ROZTOKY

Standardní roztok zinku byl připraven ze síranu zinečnatého, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, o koncentraci zinku 1 g/l. Jako základní elektrolyt byla použita kyselina dusičná o koncentraci 0,1 mol/l. Pro ředění vzorků se používala 0,03 mol/l kyselina dusičná.

4.3.2 PARAMETRY VOLTAMETRIE

Měření zinku probíhalo za následujících podmínek (Tab. 3).

počáteční potenciál	-150 mV
konečný potenciál	-1150 mV
rychlost	20 ms
doba bublání	600 s
počet měření	3
potenciál akumulace	0 mV
doba akumulace	0 s
klidová doba	1 s
výška pulzu	-50 mV
šířka pulzu	80 ms

Tabulka 3: Přehled parametrů voltametrie použitých při měření zinku.

4.3.3 POSTUP MĚŘENÍ

Do polarografické nádoby se napipetovalo 17 ml destilované vody a 2 ml 0,1 mol/l kyseliny dusičné. Roztok se nechal v nádobce probublat dusíkem po dobu pěti minut, aby se z roztoku odstranil kyslík. Roztok se změřil jako pozadí. Po změření pozadí se přidal 1 ml vzorku, roztok se opět nechal probublat dusíkem a změřil se. Pokud bylo potřeba vzorek naředit, zředil se 0,03 mol/l kyselinou dusičnou.

Jako kalibrační metoda byla použita metoda standardních přídavek. Vždy byly provedeny tři přídavky základního roztoku zinku po 10 μ l. Po každém přídávku se roztok nechal ještě krátce probublat dusíkem. Měření pozadí, vzorku i přídavek se vždy opakovalo 3x.

4.4 MĚŘENÍ CHROMU VOLTAMETRICKY

Měření chromu voltametricky probíhalo jako u zinku v měrné cele se třemi elektrodami, přičemž použité elektrody byly stejné. Při pokusu o zoptimalizování této metody pro měření chromu bylo vyzkoušeno více způsobů a chrom se měřil jak v oxidačním stupni tři, tak i ve stupni šest.

4.4.1 ROZTOKY

Zásobní roztok chromu byl připraven z dusičnanu chromitého, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, o koncentraci chromu 1 g/l. Jako roztok základního elektrolytu byla připravena kyselina dusičná o koncentraci 0,1 mol/l a pro ředění vzorku o koncentraci 0,03 mol/l.

Pro měření Cr^{VI} byl základní elektrolyt připraven z 3,92 g chelatonu III, 3,28 g octanu sodného, 42,6 g dusičnanu sodného a 2 ml 30% hydroxidu sodného. Dále se použil 30% peroxid vodíku a 1 mol/l hydroxid sodný.

4.4.2 PARAMETRY VOLTAMETRIE

Pro měření Cr^{III} byly použity stejné parametry jako u zinku (Tab. 3). Pro měření Cr^{VI} byly použity parametry v Tab. 4.

potenciál píku	-1200 mV
počáteční potenciál	-1000 mV
konečný potenciál	-1400 mV
rychlost	20 ms
doba bublání	600 – 900 s
počet měření	3
potenciál akumulace	-1000 mV

Tabulka 4: Přehled parametrů voltametrie použitých při měření Cr^{VI} .

4.4.3 POSTUP MĚŘENÍ

Měření Cr^{III} probíhalo stejným způsobem jako u zinku. Bylo provedeno měření standardního roztoku chromu a následně byl postup aplikován na zkušebně odebraný vzorek.

Jako další postup se zvolilo provedení oxidace chromu do oxidačního stupně šest, použití maskovacího činidla, kyseliny ethylendiaminotetraoctové (EDTA, chelatonu III) a použití parametrů metody pro stanovení šestimocného chromu (Tab. 4). K oxidaci chromu se vzalo 5 ml roztoku trojmocného chromu, přidalo se 10 ml vody, zalkalizovalo 1 mol/l hydroxidem sodným na pH 10 a přidalo se 50 ml 30% peroxidu vodíku. Roztok se povařil a přebytečný peroxid se nechal odpařit, aby nerušil stanovení. Po vychlazení se roztok

okyselil na pH 2 – 3. Do polarografické nádoby se napipetoval 1 ml základního elektrolytu a 13 ml vody, roztok se nechal probublat dusíkem a změřil se. Poté se přidal 1 ml upraveného vzorku a opět se provedlo měření.

4.5 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ CHROMU

Pro spektrofotometrické stanovení Cr^{VI} se využívá 1,5-difenyلكarbazid, který tvoří s chromem červenofialový komplex, jehož absorbance je v rozmezí vlnových délek od 540 nm až do 550 nm. Stanovení bylo provedeno podle normy ČSN ISO 11083.

4.5.1 ROZTOKY

Roztok hydroxidu sodného, NaOH, byl připraven rozpuštěním 5 g hydroxidu sodného ve vodě do objemu 25 ml. Roztok kyseliny fosforečné, H_3PO_4 , (roztok A) byl připraven napipetováním 2,5 ml kyseliny do vody, do objemu 25 ml. Roztok kyseliny fosforečné (roztok B) byl připraven napipetováním 35 ml kyseliny do vody, do objemu 50 ml. Fosforečnanový tlumivý roztok byl připraven z 10 g fosforečnanu draselného, $\text{K}_3\text{PO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, a 0,7 ml kyseliny fosforečné ve vodě do objemu 25 ml. Jeho pH bylo $9,0 \pm 0,2$. V případě potřeby se upravilo roztokem kyseliny fosforečné nebo roztokem hydroxidu sodného.

Roztok síranu hlinitého, $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18 \text{H}_2\text{O}$, byl připraven rozpuštěním 6,175 g ve vodě do objemu 25 ml. Roztok siřičitanu sodného, Na_2SO_3 , byl připraven rozpuštěním 2,95 g ve vodě do objemu 25 ml. Roztok 1,5-difenyلكarbazidu byl připraven rozpuštěním 0,5 g v acetonu $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ do objemu 50 ml. Roztok chlornanu sodného NaClO byl připraven napipetováním 1,75 ml do vody, do objemu 25 ml.

Zásobní roztok dichromanu draselného, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, byl připraven rozpuštěním 1,4145 g ve vodě do objemu 500 ml. Ze zásobního roztoku se dále připravil standardní roztok napipetováním 5 ml zásobního roztoku do objemu 1 l.

Standardní roztok Cr^{III} byl připraven z dusičnanu chromitého, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, o koncentraci chromu 1 mg/l.

4.5.2 POSTUP MĚŘENÍ

Z odebraného vzorku se do kádinek odměřilo 3x 100 ml. Pro oxidaci chromu se vzorek v každé kádince okyselil kyselinou chlorovodíkovou na pH 1 a vždy se přidalo

několik zrněk manganistanu draselného. Takto nachystané vzorky se daly na vařič a nechaly povařit, dokud se jejich objem nezmenšil minimálně na polovinu a přitom se přidával manganistan, aby byl roztok neustále fialový (Obr. 11). Poté se vzorky nechaly zchladnout a přefiltrovaly se. Převedly se do 100ml odměrných baněk a jejich objem se doplnil vodou po rysku.



Obrázek 11: Ukázka vzorku po přidání manganistanu draselného.

Vzorky se opět přelily do kádinek, ke každému se přidal 1 ml tlumivého roztoku a pomocí pH metru se pH upravilo na hodnotu mezi 7,5 – 8,0 hydroxidem sodným nebo roztokem A kyseliny fosforečné. Poté se přidal 100 μ l roztoku síranu hlinitého a hodnota pH se stejným způsobem upravila tentokrát na hodnotu mezi 7,0 – 7,2. Následně se přidal 100 μ l roztoku siřičitanu. Roztok siřičitanu se přidával, dokud nebyl prokázán přebytek siřičitanů. Zkouška na siřičitany se prováděla manganistanem draselným. Pokud došlo k odfarvení manganistanu, byl prokázán přebytek siřičitanů. Vznikající sraženina se nechala usazovat přibližně 2 hodiny. Vrchní vrstva se zfiltrovala membránovým filtrem a dále se pracovalo s filtráty.

Z každého filtrátu se do 100ml odměrné baňky odebralo 50 ml. Přidal se 1 ml roztoku chlornanu sodného. Po 1 minutě se ověřil přebytek chloru jodoškrobovým papírkem. Při negativním průkazu se přidával chlornan, dokud nebyl důkaz pozitivní. Dále se přidaly 2 ml roztoku B kyseliny fosforečné a 10 g chloridu sodného. Vzorky se nechaly

probublávat vzduchem v digestoři po dobu 40 minut. Nakonec se přidaly 2 ml roztoku difenylkarbazidu a objem se doplnil vodou po rysku.

Pro kalibraci se využila metoda kalibrační přímky a připravily kalibrační roztoky (Obr. 12). Do 100ml odměrných baněk se odpipetovalo 0, 5, 10, 20, 30, 40 a 50 ml standardního roztoku chromu, přidaly se 2 ml roztoku B kyseliny fosforečné a 2 ml 1,5-difenylkarbazidu. Objem se doplnil vodou po rysku. Po 5 – 15 minutách se změřila absorbance kalibračních roztoků i vzorků při 540 nm. Vzorky bylo potřeba 10x naředit.



Obrázek 12: Řada kalibračních roztoků chromu po reakci s 1,5-difenylkarbazidem.

Pro ověření správnosti se provedlo měření standardního roztoku Cr^{III} , se kterým se postupovalo stejně jako se vzorkem.

4.6 MĚŘENÍ ZINKU NA PŘÍSTROJI ECA FLOW

Měření zinku na přístroji EcaFlow se zkusilo provést podle aplikačního listu č. 27 uvedeném v manuálu Eca Flow na simultánní stanovení Zn, Cd, Pb a Cu ve vodách. Metoda je vhodná pro všechny druhy vod. Protékající kov se elektrochemicky vyloučí na povrchu porézní pracovní elektrody a následně je při konstantním proudu opačné polarity vyloučen z elektrody. Poté se vyloučený kov při konstantním proudu rozpustí a zaznamená se signál – rozpouštěcí chronopotenciogram.

4.6.1 ROZTOKY

Standardní roztok zinku byl připraven ze síranu zinečnatého, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$, o koncentraci zinku 200 mg/l v 0,1 mol/l roztoku kyseliny chlorovodíkové. Roztok základního elektrolytu byl připraven do 1l odměrné baňky ze síranu sodného, Na_2SO_4 , o koncentraci 0,1 mol/l, kyseliny octové, CH_3COOH , o koncentraci 0,01 mol/l a octanu sodného, CH_3COONa , o koncentraci 0,01 mol/l. Roztok octanu sodného byl připraven o koncentraci 2 mol/l. Roztoky kyseliny chlorovodíkové byly připraveny o koncentracích 1 mol/l a 0,1 mol/l.

4.6.2 POSTUP MĚŘENÍ

Vzorky se odebíraly o objemu 250 ml. Každý odebraný vzorek byl konzervován 0,5 ml koncentrované kyseliny chlorovodíkové. Pro měření se vzorek v případě potřeby naředil 0,1 mol/l roztokem kyseliny chlorovodíkové.

Měření probíhalo galvanostatickým nahromaděním a anodickým rozpouštěním. Jako pracovní elektroda byla použita elektroda E56 LMF a před začátkem měření se vždy provedla její preparace. Elektroda se aktivovala potenciálem -3000mV při zapnutém čerpadle po dobu 9 s. Po vypnutí čerpadla se 10 minut čekalo na pokles proudu na -0,5 – 1 mA při potenciálu -2000 mV. Nakonec se cela 1 min promývala roztokem základního elektrolytu při potenciálu -3000mV. Pro kalibraci se použila metoda standardních přídavek, kdy se provedly 3 přídávky. Měření každého vzorku i každého přídávku bylo provedeno 3x.

Nasávací hadičky se ponořily do roztoku základního elektrolytu, standardního roztoku zinku a analyzované roztoku zinku a odstartovalo se měření. Přístroj změřil pozadí, vzorek a vzorek se standardními přídávky. Rozpouštěcí píky se zintegrovaly a přístroj automaticky vypočítal výsledky.

4.6.3 PARAMETRY METODY

Pro měření zinku byl přístroj nastaven na následující podmínky. Tyto podmínky byly později upraveny tak, aby byla metoda přesnější.

Proud nahromadění	-4000 μA
Počáteční potenciál	-1800 mV
Koncový potenciál	300 mV
Rozpouštěcí proud	200 μA
Doba ustálení	10 s
Maximální doba měření	30 s
Regenerační potenciál	100 mV
Doba regenerace	10 s
Objem vzorku	1 ml
Objem na promytí	3 ml
Objem na měření pozadí	4 ml
Průtok	2 – 3 ml/min
Čerpadlo při rozpouštění	vypnuté
Stand by potenciál	0 mV
Objem standardního přídatku	0,5 ml

Tabulka 5: Přehled parametrů přístroje Eca Flow při měření zinku.

Proud nahromadění	-4000 μA
Počáteční potenciál	-1800 mV
Koncový potenciál	-500 mV
Rozpouštěcí proud	200 μA
Doba ustálení	10 s
Maximální doba měření	30 s
Regenerační potenciál	100 mV
Doba regenerace	10 s
Objem vzorku	0,5 ml
Objem na promytí	3 ml
Objem na měření pozadí	1 ml
Průtok	8 – 9 ml/min
Čerpadlo při rozpouštění	vypnuté
Stand by potenciál	0 mV
Objem standardního přídatku	0,1 ml

Tabulka 6: Přehled upravených parametrů přístroje Eca Flow při měření zinku.

Upravené parametry (Tab. 6) se dále použily pro měření koncentrace zinku v prvním a druhém oplachu po zinkovacích lázních. Sledovala se závislost koncentrace zinku na ploše prošlého zboží od výměny oplachů (25. 2. 2016) po jejich další výměnu (9. 3. 2016). Celkem bylo u obou oplachů odebráno 18 vzorků po 250 ml. Každý vzorek byl konzervován 0,5 ml koncentrované HCl a podle potřeby naředěn 0,1 mol/l HCl (u prvního oplachu naředěn 25x, u druhého 5x). Každý vzorek i standardní přídatky byly změřeny 3x.

4.7 MĚŘENÍ CHROMU NA PŘÍSTROJI ECA FLOW

Princip metody měření chromu galvanostatickou rozpouštěcí chronopotenciometrií je stejný jako u zinku. Tímto způsobem se stanovoval Cr^{III} a Cr^{VI} .

4.7.1 MĚŘENÍ Cr^{III}

Stanovení Cr^{III} bylo realizováno podle [34] na přístroji EcaFlow. Metoda je založená na elektrochemické oxidaci Cr^{III} na Cr^{VI} na zlaté pracovní elektrodě.

Roztoky

Základní elektrolyt byl připraven z hydrogenfosforečnanu sodného, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, o koncentraci 0,1 mol/l a kyseliny chlorovodíkové o koncentraci 0,04 mol/l. Standardní roztok chromu byl připraven z dusičnanu chromitého $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$ o koncentraci chromu 1 g/l.

Postup měření

Pro měření chromu v oxidačním stavu tři byla použita zlatá elektroda E-CA(Au) a měření se provedlo podle postupu a parametrů (Tab. 7) uvedených v článku. Pro ověření funkčnosti byl proměřen standardní roztok chromu, který se zředil na koncentraci 100 mg/l a odebraný vzorek.

Parametry metody

Pro měření Cr^{III} se použily následující parametry.

Potenciál v době plnění cely	200 mV
Potenciál ustálení I	200 mV
Doba ustálení I	60 s
Potenciál ustálení II	350 mV
Doba ustálení II	5 s
Koncový potenciál	700 mV
Potenciál regenerace	1700 mV
Stand by potenciál	200 mV
Oxidační proud	0,5 μ A
Objem vzorku	5 ml
Objem blanku	5 ml
Objem na propláchnutí	0 ml
Segmentování toku	ano
Průtoková rychlost	6 ml/min

Tabulka 7: Shrnutí parametrů použitých při měření Cr^{III} [34].

4.7.2 MĚŘENÍ CR^{VI}

Další metoda měření chromu na přístroji EcaFlow byla provedena podle aplikačního listu č. 34 uvedeném v manuálu Eca Flow pro stanovení chromu VI a celkového chromu ve vodách. Princip metody je stejný jako u zinku.

Roztoky

Roztok kyseliny chlorovodíkové byl připraven o koncentraci 1 mol/l. Roztok chelatonu III byl připraven o koncentraci 0,01 mol/l. Roztok základního elektrolytu byl připraven z 200 ml 1 mol/l HCl a 100 ml 0,01 mol/l chelatonu III a doplněn vodou na objem 1 l. Dále byl připraven roztok 0,1 mol/l kyseliny sírové a 0,001 mol/l HCl. Standardní roztok chromu byl připraven o koncentraci 200 μ g/l z chromanu draselného

K_2CrO_4 . Roztok peroxodisíranu amonného $(NH_4)_2S_2O_8$ byl připraven o koncentraci 0,1 % (m/V).

Postup měření

Vzorky se odebíraly o objemu 500 ml a každý vzorek byl konzervován 1 ml kyseliny chlorovodíkové.

Nejprve se odebraný vzorek s Cr^{III} pouze 5x naředil základním elektrolytem a zkusil se v tomto oxidačním stavu změřit bez jakýchkoli dalších úprav. Pro další stanovení se vzorky již oxidovaly, aby byl chrom v oxidačním stavu šest. Z každého vzorku se vždy odebralo 3x po 100 ml. Jeden vzorek se tedy oxidoval 3x. Oxidace se dělala dvěma způsoby.

Jako první se vyzkoušela oxidace podle aplikačního listu č. 34 s roztokem peroxodisíranu amonného. Ke 100 ml vzorku se přidal 1 ml roztoku kyseliny sírové a chlorovodíkové a 10 ml roztoku peroxodisíranu amonného. Roztok se uvedl do varu a jeho objem se nechal odpařit na polovinu. Po ochlazení se přidal 20 ml roztoku kyseliny chlorovodíkové a 10 ml roztoku chelatonu III a objem se doplnil vodou na 100 ml.

Pro druhý způsob oxidace se použil manganistan draselný a postup při oxidaci vzorku byl stejný jako u spektrofotometrické metody.

Měření bylo realizováno na pracovní elektrodě E53 C. Nejprve se provedla její preparace 30 s při potenciálu 600 mV a zapnutém čerpadle a následně 30 s při 500 mV a zapnutém čerpadle. Parametry přístroje byly nastaveny podle Tab. 7. Udělaly se tři zkušební měření standardního roztoku o koncentraci 5 mg/l. Jako kalibrační metoda byla použita metoda kalibrační přímky o třech standardních roztocích s koncentracemi 5, 10 a 20 mg/l. Přístroj před každým standardem a každým novým vzorkem vždy nejprve změřil pozadí. Měření standardu i vzorků proběhlo vždy 3x.

Parametry metody

Při měření Cr^{VI} byl přístroj nastaven na následující parametry. Některé parametry byly upraveny pro lepší přesnost měření.

Proud nahromadění	0 μA
Počáteční potenciál	700 mV
Koncový potenciál	300 mV
Rozpouštěcí proud	-50 μA
Doba ustálení	5 s
Maximální doba měření	60 s
Regenerační potenciál	500 mV
Doba regenerace	5 s
Objem vzorku	3 ml
Objem na promytí	0 ml
Objem na měření pozadí	3 ml
Průtok	2 – 6 ml
Čerpadlo při rozpouštění	vypnuté
Stand by potenciál	500 mV

Tabulka 8: Shrnutí parametrů použitých při měření Cr^{VI} .

Proud nahromadění	0 μA
Počáteční potenciál	700 mV
Koncový potenciál	200 mV
Rozpouštěcí proud	-50 μA
Doba ustálení	5 s
Maximální doba měření	60 s
Regenerační potenciál	500 mV
Doba regenerace	5 s
Objem vzorku	1 ml
Objem na promytí	0 ml
Objem na měření pozadí	3 ml
Průtok	7,5 – 9,5 ml/min
Čerpadlo při rozpouštění	vypnuté
Stand by potenciál	500 mV

Tabulka 9: Shrnutí upravených parametrů použitých při měření Cr^{VI} .

Vzorky chromu se odebíraly v období od výměny oplachu po modré pasivaci (17. 3. 2016) až po jeho další výměnu (31. 3. 2016). Celkem bylo odebráno 8 vzorků, které se oxidovaly manganistanem draselným podle výše popsaného postupu a následně analyzovaly podle výše uvedených upravených parametrů (Tab. 9).

4.8 VÝSLEDKY A DISKUSE

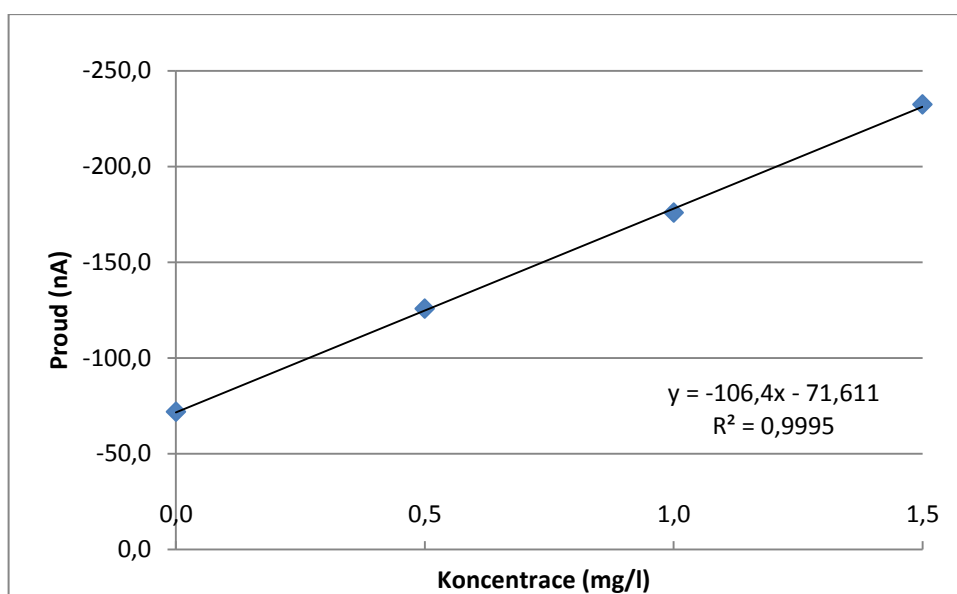
4.8.1 MĚŘENÍ ZINKU VOLTAMETRICKY

Vzhledem k tomu, že voltametrické metody jsou velmi přesné, byla tato metoda vybrána pro měření zinku. Metoda se vyzkoušela na vzorku odebraném 5. 3. 2015 z prvního zinkového oplachu se třemi přídávky standardního roztoku zinku připraveném rozpuštěním zinku v kyselině dusičné. Vzorek se 100x naředil. Udělaly se 3 standardní přídávky z nezředěného standardního roztoku síranu zinečnatého po 10 μl . Výsledky jsou uvedené v Tab. 10.

Koncentrace přídatku (mg/l)	Proud (nA)	Proud (nA)	Proud (nA)	Průměr (nA)
0,0	-74,4	-70,8	-70,2	-71,8
0,5	-128,1	-124,8	-123,9	-125,6
1,0	-178,6	-175,1	-173,9	-175,9
1,5	-236,1	-231,0	-230,0	-232,4

Tabulka 10: Výsledky měření vzorku z 5. 3. 2015.

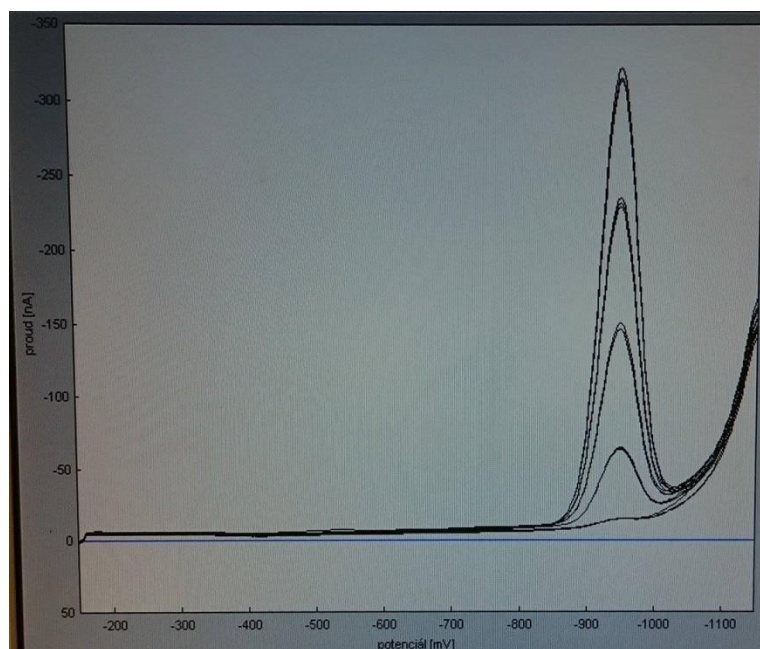
Z výsledků byla sestrojena kalibrační přímka (Obr. 13), na jejímž základě byla vypočítána koncentrace zinku ve vzorku.



Obrázek 13: Kalibrační závislost koncentrace standardních přídatků zinku ve vzorku z 5. 3. 2015 v závislosti na proudu.

Po započítání všech ředění je koncentrace zinku ve vzorku $1,342 \pm 0,034$ g/l.

Na Obr. 14 je ukázán záznam voltametrické měření zinku.



Obrázek 14: Záznam voltametrického měření zinku.

Po výměně oplachů po galvanické zinkování (1. 10. 2015) se udělaly odběry z prvního oplachu 5., 6. a 13. 10. 2015 a z druhého oplachu se udělal odběr 13. 10. 2015 a vzorky se analyzovaly.

Výsledky měření jsou shrnuty v Tab. 11, 12, 13 a 14.

Koncentrace přídavku (mg/l)	Proud (nA)	Proud (nA)	Proud (nA)	Průměr (nA)
0,0	-44,2	-43,7	-42,8	-43,6
0,5	-126,4	-124,0	-123,6	-124,7
1,0	-213,4	-209,7	-209,2	-210,8
1,5	-301,9	-296,0	-294,5	-297,5

Tabulka 11: Výsledky měření vzorku z 5. 10. 2015.

Koncentrace přidavku (mg/l)	Proud (nA)	Proud (nA)	Proud (nA)	Průměr (nA)
0,0	-60,0	-58,9	-58,6	-59,2
0,5	-150,0	-147,4	-147,3	-148,2
1,0	-238,4	-232,7	-232,4	-234,5
1,5	-327,7	-321,1	-320,6	-323,1

Tabulka 12: Výsledky měření vzorku z 6. 10. 2015.

Koncentrace přidavku (mg/l)	Proud (nA)	Proud (nA)	Proud (nA)	Průměr (nA)
0,0	-58,0	-58,8	-65,3	-60,7
0,5	-137,4	-131,6	-133,7	-134,2
1,0	-211,7	-204,7	-204,6	-207,0
1,5	-291,4	-286,8	-239,9	-272,7

Tabulka 13: Výsledky měření vzorku z 13. 10. 2015 (1. oplach).

Koncentrace přidavku (mg/l)	Proud (nA)	Proud (nA)	Proud (nA)	Průměr (nA)
0,0	-16,1	-14,8	-15,4	-15,4
0,5	-98,3	-93,0	-93,4	-94,9
1,0	-182,9	-173,6	-173,4	-176,6
1,5	-266,4	-259,4	-257,8	-261,2

Tabulka 14: Výsledky měření vzorku z 13. 10. 2015 (2. oplach).

Z uvedených výsledků se vypočítala koncentrace zinku ve vzorcích. Koncentrace zinku uvádí Tab. 15.

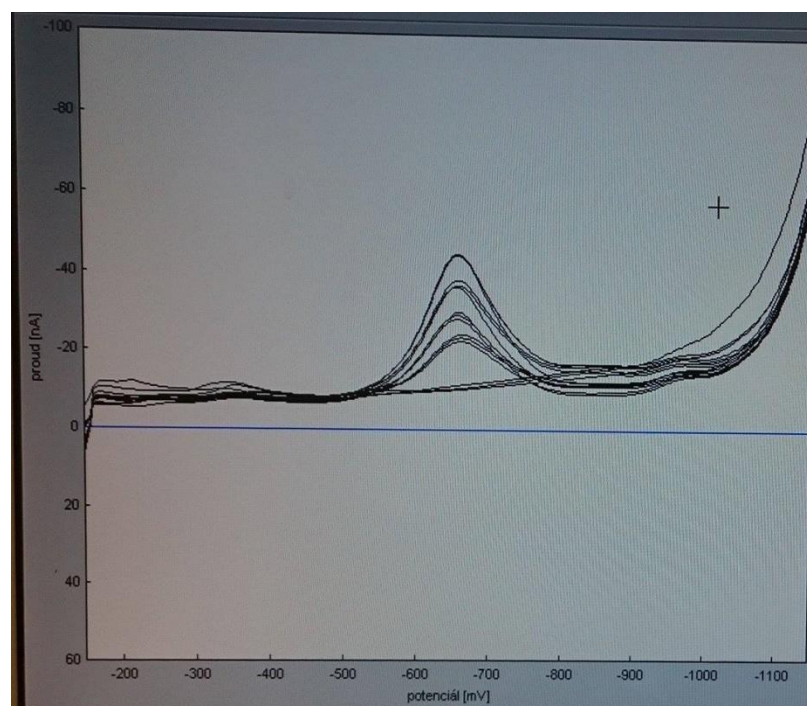
Datum	Koncentrace zinku (g/l)
5. 10. 2015	0,495 ± 0,003
6. 10. 2015	0,678 ± 0,002
13. 10. 2015 (1. oplach)	0,904 ± 0,261
13. 10. 2015 (2. oplach)	0,017 ± 0,001

Tabulka 15: Koncentrace zinku ve vzorcích.

Měření zinku voltametricky se ukázalo jako přesné, přítomnost organických a jiných látek používaných při galvanickém zinkování měření nerušila, a proto se metoda zkusila aplikovat na měření koncentrace chromu.

4.8.2 MĚŘENÍ CHROMU VOLTAMETRICKY

U měření chromu se nejprve změřil 100x zředěný standardní roztok Cr^{III} . Záznam měření ukazuje Obr. 15.

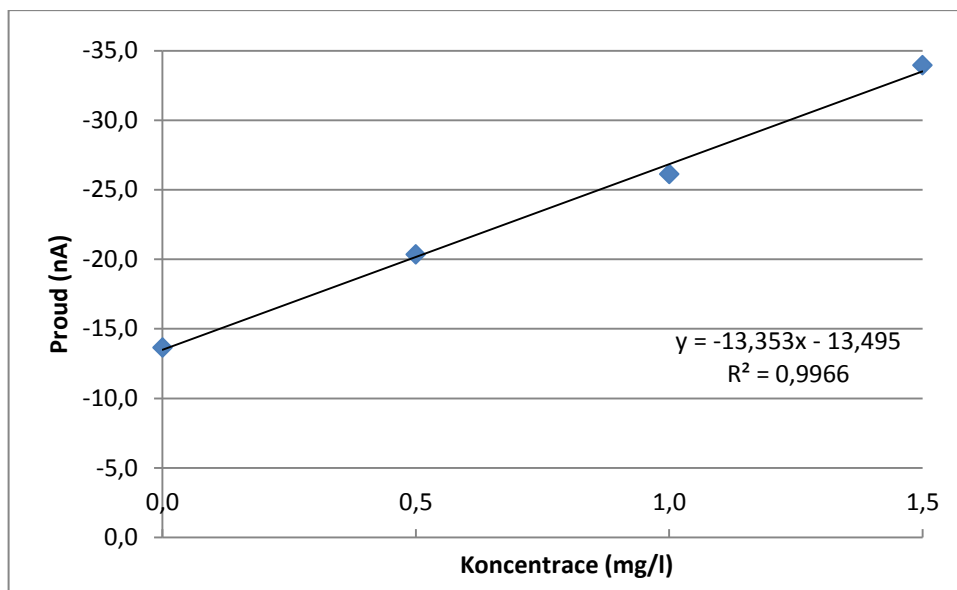


Obrázek 15. Záznam voltametrického měření Cr^{III} .

Výsledky tohoto měření udává Tab. 16 a kalibrační přímka (Obr. 16).

Koncentrace přídávku (mg/l)	Proud (nA)	Proud (nA)	Proud (nA)	Průměr (nA)
0,0	-13,5	-13,6	-13,7	-13,6
0,5	-19,1	-19,9	-22,0	-20,3
1,0	-26,5	-25,8	-26,0	-26,1
1,5	-35,1	-33,6	-33,2	-34,0

Tabulka 16: Výsledky měření standardního roztoku Cr^{III} .



Obrázek 16: Kalibrační přímka závislost koncentrace chromu v závislosti na proudu.

Vzhledem k tomu, že metoda byla funkční, tak byla aplikována na vzorek vody z oplachu po modré pasivaci odebraný 19. 3. 2015. Po změření základního elektrolytu (2 ml 0,1 mol/l HNO₃ a 17 ml H₂O) se přidal 1 ml nezředěného vzorku, který nebyl nijak upraven. Na záznamu se objevil pouze signál zinku, signál chromu nebyl zaznamenán, což může znamenat, že měření je rušeno zinkem.

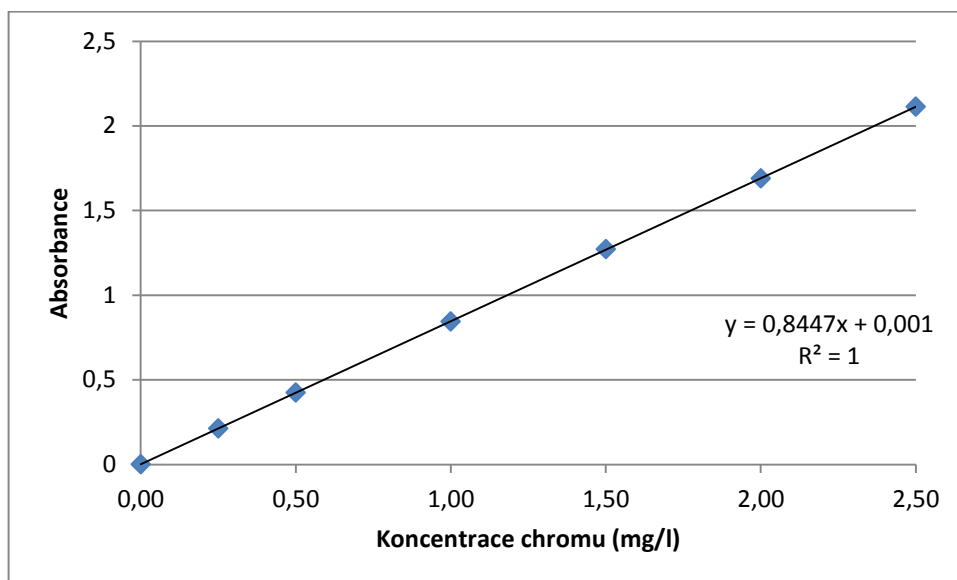
Jako další postup se zvolila oxidace chromu pomocí peroxidu vodíku a použití chelatonu III jako maskovacího činidla pro zinek podle výše popsaného postupu. Tentokrát se ale na záznamu neobjevil žádný pík chromu, proto se rozhodlo, že se tato metoda na měření chromu nebude dále používat.

4.8.3 SPEKTROFOTOMETRICKÉ STANOVENÍ CHROMU

Pro orientační zjištění koncentrace chromu ve vzorcích, tak se pro zkušebně odebraný vzorek z 11. 11. 2015 použila normovaná metoda s 1,5-difenylnkarbazidem. Tab. 17 ukazuje naměřené absorbance kalibračních roztoků a 1 vzorku oxidovaného 3x a na Obr. 17 je znázorněna kalibrační přímka, ze které se následně vypočítaly koncentrace chromu ve vzorcích.

Koncentrace chromu (mg/l)	Absorbance
0,00	0,0006
0,25	0,2126
0,50	0,4233
1,00	0,8441
1,50	1,2712
2,00	1,6888
2,50	2,1127
vzorek	0,7833
vzorek	0,6837
vzorek	0,4819

Tabulka 17: Naměřené absorbance kalibračních roztoků a vzorku.



Obrázek 17: Kalibrační přímka závislosti absorbance na koncentraci chromu ukazuje přesnou lineární závislost.

Vzhledem k odlišným výsledkům stanovení jednoho vzorku, se tato metoda aplikovala na standardní roztok Cr^{III} , který byl připraven o koncentraci 1 mg/l. Výsledky jsou uvedeny v Tab. 18.

Koncentrace chromu (mg/l)	Absorbance
0,00	0,0001
0,25	0,2076
0,50	0,4256
1,00	0,8159
1,50	1,2554
2,00	1,5805
2,50	1,9375
vzorek	1,9481
vzorek	0,5217
vzorek	1,4677

Tabulka 18: Výsledky absorbancí kalibračních roztoků a standardního roztoku chromu.

Výsledky naměřených koncentrací chromu ve vzorku odebraného 11. 11. 2015 a standardního roztoku shrnuje Tab. 19.

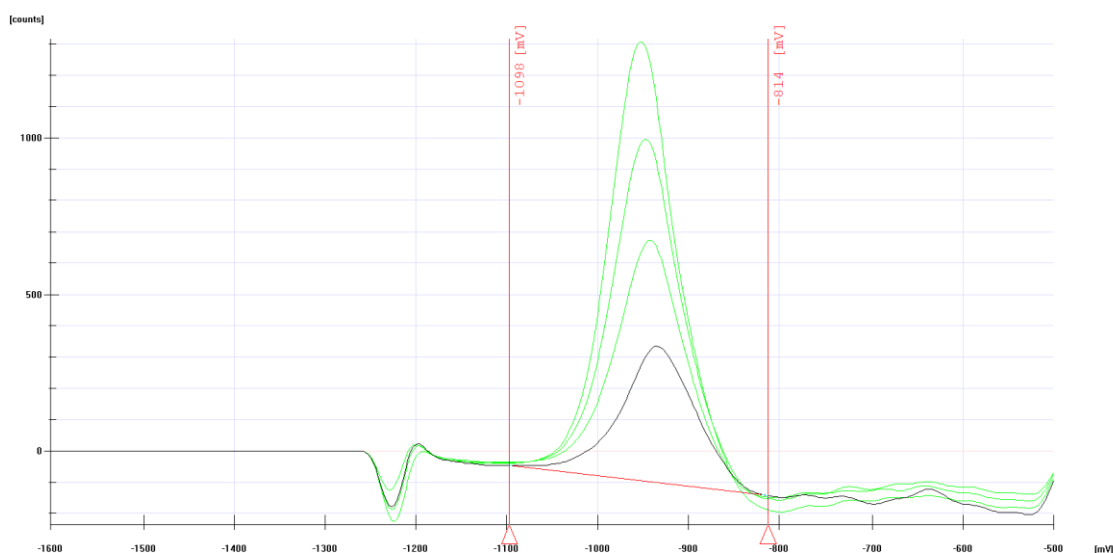
	c Cr (mg/l)	c Cr (mg/l)	c Cr (mg/l)	Průměr c Cr (mg/l)
Vzorek	18,52	16,16	11,38	15,35 ± 3,64
Standard	2,47	0,64	1,85	1,65 ± 0,93

Tabulka 19: Shrnutí koncentrací chromu ve vzorku a standardu.

K odlišnosti výsledků mohlo dojít v oxidačním kroku, ale informace stačily k získání orientační představy o koncentraci chromu ve vzorcích.

4.8.4 MĚŘENÍ ZINKU NA PŘÍSTROJI ECA FLOW

Stanovení koncentrace zinku galvanostatickou rozpouštěcí chronopotenciometrií se po provedení úprav některých parametrů metody ukázalo jako vhodné pro sledování koncentrací zinku v prvním i druhém oplachu. Záznam měření je zobrazen na Obr. 18.



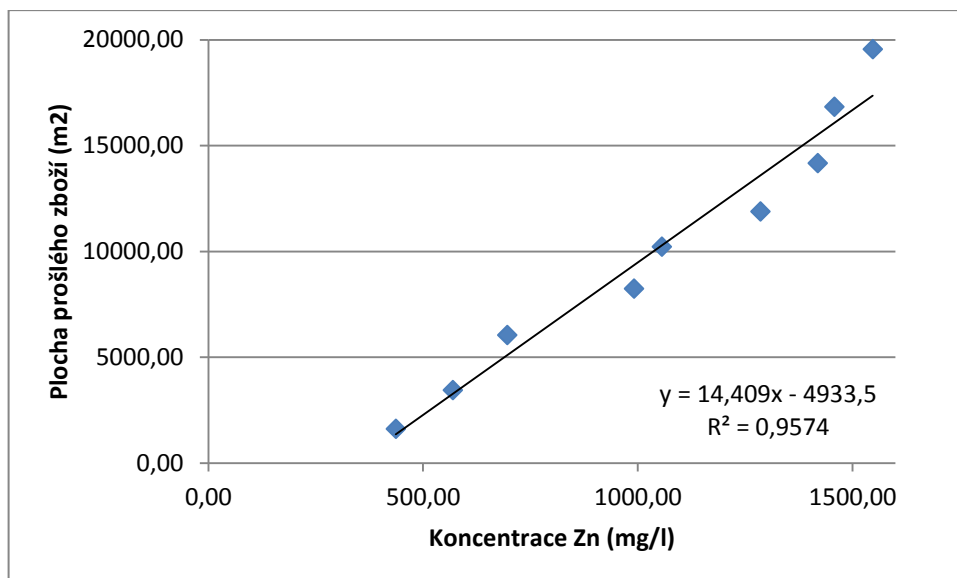
Obrázek 18: Záznam měření zinku na přístroji Eca Flow. Černá křivka je záznam vzorku, zelené křivky pak ukazují záznamy standardních přídavek.

Výsledky sledování koncentrace zinku v prvním oplachu jsou shrnuty v Tab. 20. Hodnoty koncentrace se sledovaly v závislosti na ploše zboží prošlého lázněmi.

	c Zn (mg/l)	c Zn (mg/l)	c Zn (mg/l)	Průměr c Zn (mg/l)	Plocha prošlého zboží (m ²)
1. den	425,75	449,25	434,50	436,50 ± 11,88	1596,85
2. den	543,00	568,00	598,00	569,67 ± 27,54	3429,98
3. den	627,50	780,50	680,50	696,17 ± 77,69	6033,40
4. den	921,75	1006,25	1046,50	991,50 ± 63,67	8225,50
5. den	1050,50	1058,50	1058,75	1055,92 ± 4,69	10211,94
6. den	1294,50	1275,00	1286,75	1285,42 ± 9,82	11874,10
7. den	1406,50	1406,75	1444,75	1419,33 ± 22,01	14153,86
8. den	1461,00	1464,50	1448,75	1458,08 ± 8,27	16830,46
9. den	1504,75	1568,50	1568,25	1547,17 ± 36,73	19545,61

Tabulka 20: Koncentrace zinku v prvním oplachu a plocha prošlého zboží.

Při vynesení průměrných hodnot koncentrace v závislosti na ploše zboží, dostaneme následující graf (Obr. 19).



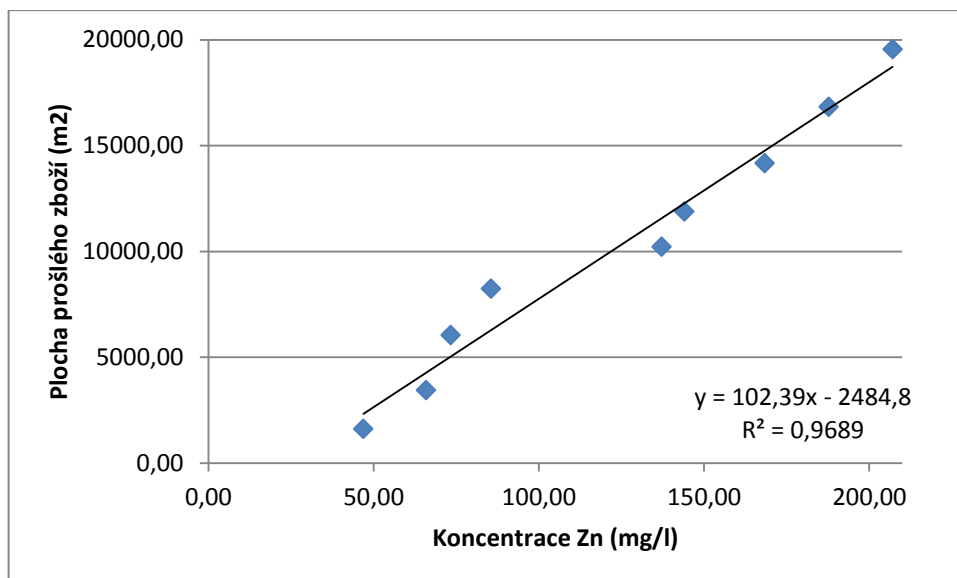
Obrázek 19: Závislost koncentrace na ploše prošlého zboží.

Výsledky koncentrací zinku v druhém oplachu shrnuje Tab. 21.

	c Zn (mg/l)	c Zn (mg/l)	c Zn (mg/l)	Průměr c Zn (mg/l)	Plocha prošlého zboží (m ²)
1. den	46,45	46,55	47,65	46,88 ± 0,67	1596,85
2. den	58,90	63,30	75,40	65,87 ± 8,54	3429,98
3. den	68,30	75,80	76,00	73,37 ± 4,39	6033,40
4. den	85,10	87,95	83,45	85,50 ± 2,28	8225,50
5. den	135,05	138,45	137,85	137,12 ± 1,81	10211,94
6. den	142,20	131,25	158,76	144,07 ± 13,85	11874,10
7. den	167,45	165,80	171,70	168,32 ± 3,04	14153,86
8. den	188,95	189,45	184,80	187,73 ± 2,55	16830,46
9. den	211,70	208,30	201,30	207,10 ± 5,30	19545,61

Tabulka 21: Naměřené koncentrace zinku v druhém oplachu a plocha zboží prošlého lázněmi.

Vynesení závislosti průměrných koncentrací zinku na ploše prošlého zboží udává Obr. 20.

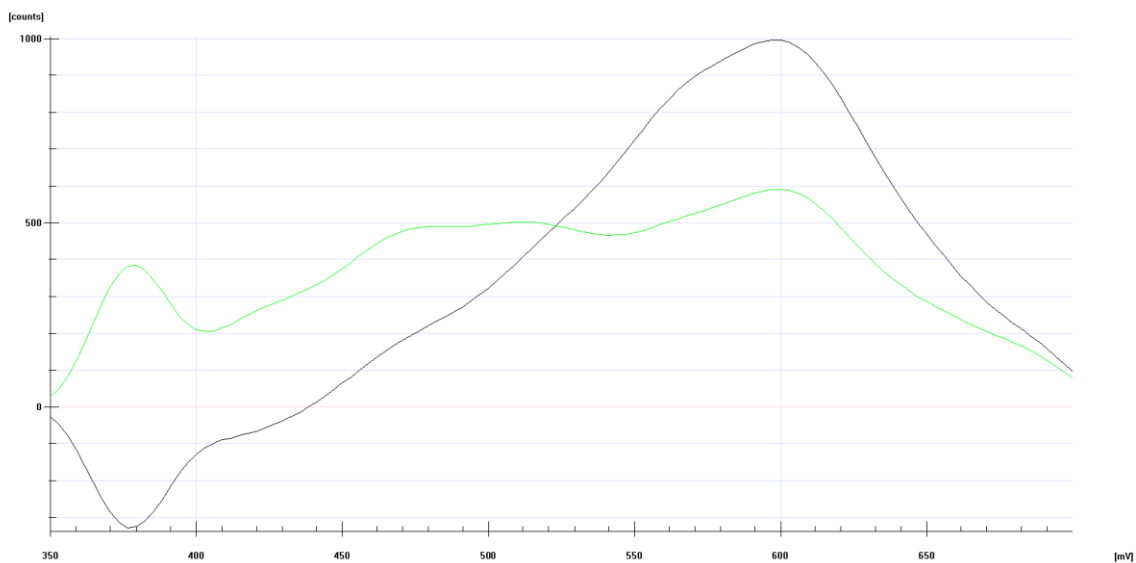


Obrázek 20: Závislost koncentrace zinku ve druhém oplachu na ploše prošího zboží.

Výsledky metody s upravenými parametry (Tab. 6) byly přesnější a reprodukovatelnější. V obou oplacích lze pozorovat téměř lineární závislost rostoucí koncentrace zinku s rostoucí plochou prošího zboží.

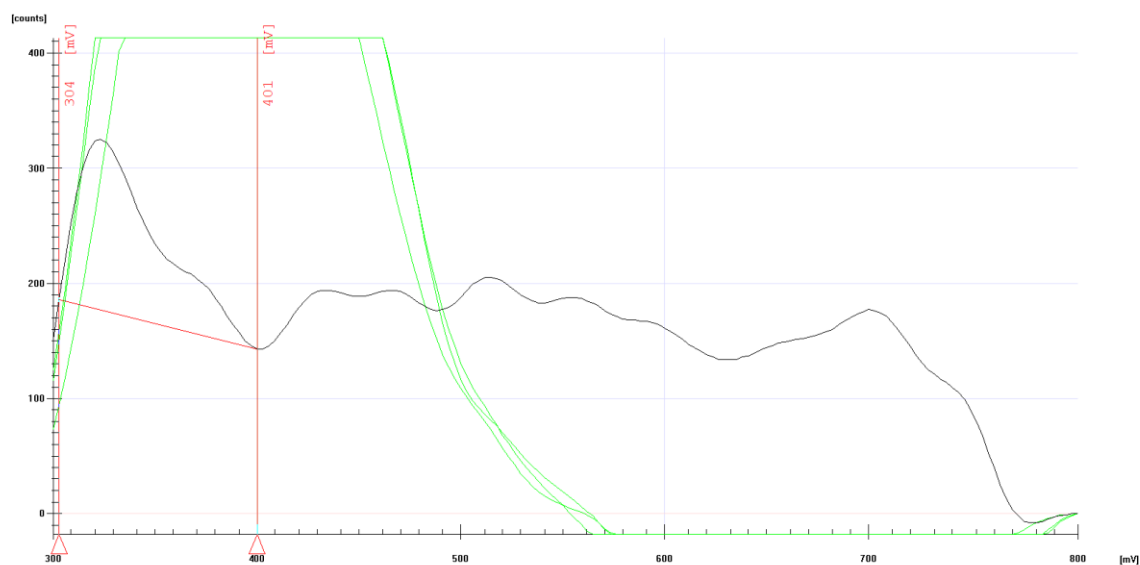
4.8.5 MĚŘENÍ CHROMU NA PŘÍSTROJI ECA FLOW

Metoda pro měření Cr^{III} na zlaté elektrodě neposkytovala kvantifikovatelné výsledky (Obr. 21). Důvodem toho mohl být nedostatek parametrů uvedených v článku, proto bylo třeba vyzkoušet jinou metodu.



Obrázek 21: Rozpouštěcí chronopotenciogram Cr^{III} . Zelená křivka představuje standardní roztok Cr^{III} a černá vzorek.

Metodou pro měření Cr^{VI} byl nejprve proměřen vzorek bez oxidace nebo jiných úprav. Vzorek byl pouze 5x naředěn. Toto měření je zobrazeno na Obr. 22.



Obrázek 22: Černá křivka představuje měření nijak upraveného vzorku Cr^{III} . Červeně vyznačená část je pravděpodobně pik Cr^{VI} .

Z Obr. 20 je patrné, že měření vzorku bez úpravy není možné, protože se na záznamu neobjevil žádný pík Cr^{III} . Objevil se náznak píku Cr^{VI} , který by však ve vzorku neměl být přítomen. Bylo tedy potřeba chrom zoxidovat.

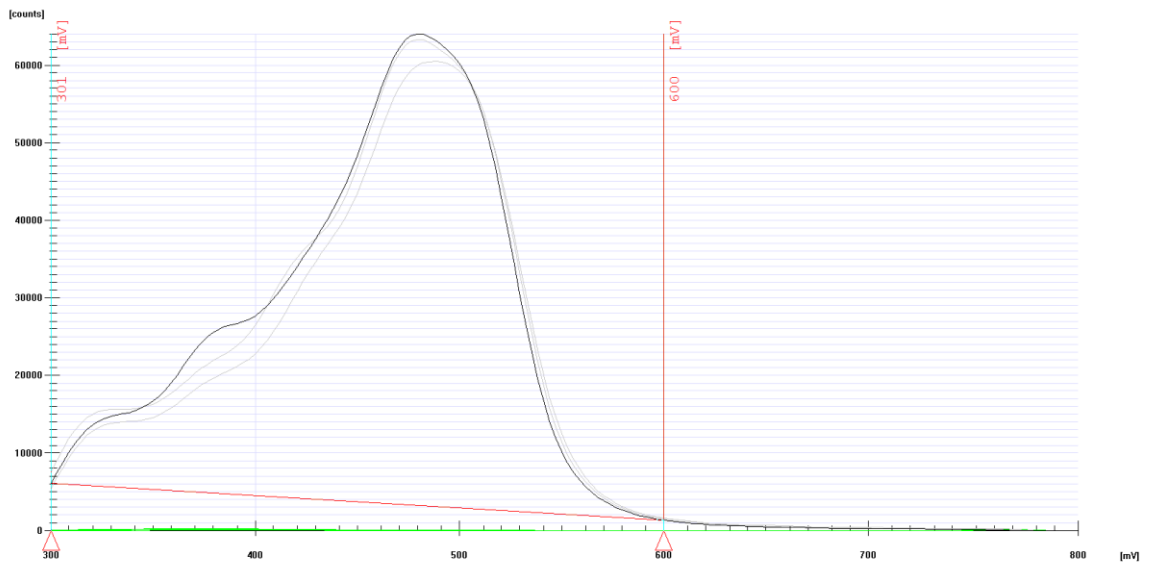
Vzorek vody s chromem se oxidoval podle návodu v aplikačním listu č. 34 z manuálu Eca Flow. Takto připravený vzorek se změřil a výsledek ukazuje Obr. 23.



Obrázek 23: Ukázka oxidace chromu podle návodu v aplikačním listu č. 34 z manuálu Eca Flow.

Porovnáme-li Obr. 22 s chromem bez oxidace a Obr. 23 s oxidací chromu, zjistíme, že křivky jsou si velmi podobné, což znamená, že oxidace nebyla dostatečně účinná, proto se udělala ještě oxidace manganistanem draselným podle dříve zmíněného postupu a zoxidovaný vzorek se změřil.

Jako funkční se metoda ukázala až po oxidaci chromu manganistanem draselným (Obr. 24). Tato úprava vzorku se následně použila pro sledování koncentrace chromu v oplachu po modré pasivaci.



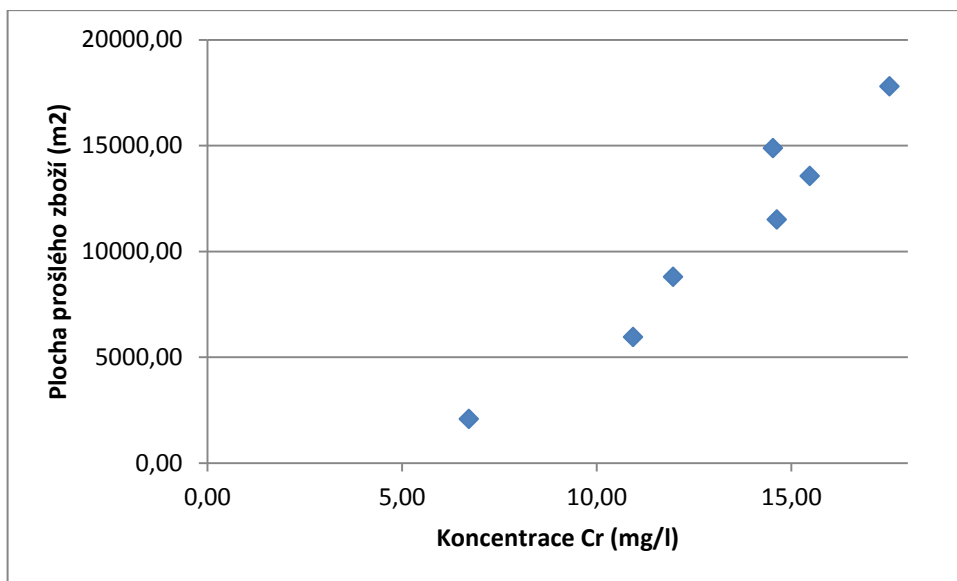
Obrázek 24: Černá křivka představuje Cr^{VI} měřený po oxidaci manganistanem draselným.

V Tab. 22 jsou uvedeny výsledky měření koncentrace chromu v oplachu po modré pasivaci.

	c Cr (mg/l)	c Cr (mg/l)	c Cr (mg/l)	Průměr c Cr (mg/l)	Plocha prošlého zboží (m ²)
1. den (I)	6,16	6,31	6,40	6,72 ± 0,39	2077,75
1. den (II)	6,81	6,80	6,84		
1. den (III)	7,21	6,65	7,30		
2. den (I)	10,69	9,83	9,37	10,94 ± 0,86	5947,90
2. den (II)	11,86	10,99	11,75		
2. den (III)	11,73	11,14	11,07		
3. den (I)	12,10	12,06	11,72	11,96 ± 0,13	8790,10
3. den (II)	11,84	11,99	11,85		
3. den (III)	12,10	12,01	11,98		
4. den (I)	14,75	14,88	14,31	14,63 ± 0,51	11499,35
4. den (II)	15,39	14,29	14,57		
4. den (III)	15,34	13,84	14,30		
5. den (I)	15,34	16,38	16,63	15,48 ± 0,67	13550,85
5. den (II)	14,52	15,15	15,26		
5. den (III)	14,86	15,53	15,64		
6. den (I)	14,21	15,07	15,32	14,53 ± 0,63	14873,85
6. den (II)	14,35	14,84	15,05		
6. den (III)	13,25	14,16	14,51		
7. den (I)	16,37	17,25	17,29	17,52 ± 0,85	17791,75
7. den (II)	18,10	18,64	18,80		
7. den (III)	17,50	17,22	16,54		
8. den (I)	13,05	13,76	13,96	13,51 ± 0,38	21046,15
8. den (II)	13,15	13,65	13,95		
8. den (III)	12,97	13,36	13,73		

Tabulka 22: Výsledky měření koncentrací chromu v odebraných vzorcích a plocha prošlého zboží zinkovacími lázněmi.

Na Obr. 25 je ukázaná závislost koncentrace chromu v oplachu na ploše prošlého zboží. Důvodem kolísající koncentrace může být neustálý přítok čisté vody do oplachu a odtok špinavé.



Obrázek 25: Závislost koncentrace chromu na ploše prošílého zboží.

5 ZÁVĚR

Cílem této práce bylo sledovat koncentraci zinku a chromu v oplachových lázních v procesu galvanického zinkování (první a druhý oplach po zinkování) a následné modré pasivace chromem (první oplach po modré pasivaci). Důvodem tohoto sledování je urychlující se proces pokovování a tím pádem rostoucí ztráty kovů, protože zboží procházející lázněmi nestihne dostatečně okapat.

Pro stanovení zinku se nejprve použila voltmetrie s rtuťovou kapkovou elektrodou. Metoda byla velmi přesná, ale její použití pro stanovení chromu nebylo možné z důvodu vysokých koncentrací zinku, který toto stanovení rušil. Chrom nebylo možné voltmetricky stanovit ani po použití maskovacího činidla, Chelatonu III, ani po oxidaci z Cr^{III} na Cr^{VI} .

Pro orientační určení koncentrací chromu byla použita normovaná spektrofotometrická metoda. Chrom se oxidoval do oxidačního stavu šest a po reakci s 1,5-difenyلكarbazidem vznikl červenofialový komplex, který se spektrofotometricky stanovil při vlnové délce 540 nm. Nicméně pro jeden vzorek, který se změřil 3x, byla naměřena vždy jiná koncentrace chromu.

Z uvedených důvodů se nakonec pro stanovení zinku i chromu použila galvanostatická rozpouštěcí chronopotenciometrie. Po upravení parametrů bylo možné celkem přesně stanovit koncentrace obou kovů a sledovat tak jejich koncentrace v závislosti na ploše zboží prošlého lázněmi. Chrom se před samotným stanovením nejprve oxidoval na Cr^{VI} . Oxidace se dělala dvěma způsoby – s peroxidisíranem amonným a manganistanem draselným, z nichž vhodnější byla oxidace manganistanem draselným, která se následně použila pro všechna stanovení.

Z naměřených výsledků se zjistilo, že ztráty kovů jsou poměrně vysoké. Např. koncentrace zinku, jehož optimální koncentrace v galvanické lázni se pohybuje kolem 35 g/l, byla po prvním dni v prvním oplachu téměř 0,5 g/l. Tak vysoké ztráty nejsou ekologické z hlediska většího množství odpadu, který se musí likvidovat, a většího množství kovů, které se musí nakoupit. Nebylo by špatné uvažovat o tom, zda zpomalit výrobu nebo najít vhodný způsob, jak by se daly kovy z odpadu zase získat pro další použití.

6 SUMMARY

The purpose of this work was to monitor the concentration of zinc and chromium in rinsing baths in process of galvanic zinc plating (first and second rinsing bath) and consecutive blue passivation containing chromium (first rinsing bath after blue passivation). A reason of this monitoring is fastening the process of galvanic plating, which causes increasing losses of the metals, because goods going through the baths don't drip off sufficiently.

For determination of zinc was first used voltammetry with hanging mercury dropping electrode. This method was quite accurate, but its usage for the determination of chromium wasn't possible because of high concentration of zinc, which interfered the determination. Determination of chromium wasn't possible even after usage of masking reagent, Chelaton III, and after oxidation from Cr^{III} to Cr^{VI} .

For orientational determination of chromium concentration spectrophotometric method was used according to norm. Chromium was first oxidized into Cr^{VI} and then it reacted with 1,5-diphenylcarbazide to form red-violet complex, that was determined at wavelength of 540 nm. However, for one sample, that was measured three times, different values were obtained.

Finally, out of given reasons, the method used for the determination of zinc and chromium was galvanostatic stripping chronopotentiometry. Some parameters of the methods were changed and then it was possible to monitor concentrations of metals in dependence of goods' surface went through the baths. It was necessary to oxidize chromium into Cr^{VI} before its determination. The oxidation was made in two ways – using ammonium persulfate and potassium permanganate. The second option showed itself to work better, so it was used for all determinations.

From obtained results it was found out, that the losses of the metals are quite high. For example, concentration of zinc in the first rinsing bath was about 0,5 g/l after only one day. Optimal concentration of zinc in the galvanic bath is about 35 g/l. Such great losses aren't ecological because more waste is produced and more metals must be bought. It would be good to slow down the process or to find a way to retrieve metals from the waste to use it again.

POUŽITÁ LITERATURA

- [1] P. Novák, M. Kouřil, J. Bystrianský, D. Voltěch, and P. Novák ml., “Koroze a degradace kovových materiálů.” [Online]. Available: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/1_0.pdf. [Accessed: 25-Feb-2016].
- [2] J. Korecký, *Povrchové zušlechťování kovů*. Praha: Josef Hokr, 1947.
- [3] R. W. Revie and H. H. Uhlic, *Corrosion and Corrosion Control: An introduction to corrosion science and engineering*, 4th ed. Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, Inc., 2008.
- [4] V. Ruml and M. Soukup, *Galvanické pokovování*. Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 1981.
- [5] K. Convington, R. G. Bates, and R. a. Durst, “International union of pure and applied chemistry. Definition of ph scales , standard reference values , measurement of ph and related terminology,” *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 3, pp. 531–542, 1985.
- [6] “Electrolysis,” *Encyclopædia Britannica Online*. [Online]. Available: <http://www.britannica.com/science/electrolysis>. [Accessed: 14-Mar-2016].
- [7] “Elektrochemická řada napětí kovů.” [Online]. Available: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2283>. [Accessed: 15-Mar-2016].
- [8] S. Lower, “Galvanic cells and electrodes,” 2011. [Online]. Available: <http://www.chem1.com/acad/webtext/elchem/ec2.html>. [Accessed: 18-Mar-2016].
- [9] “Galvanický článek.” [Online]. Available: https://cs.wikipedia.org/wiki/Galvanick%C3%BD_%C4%8DI%C3%A1nek. [Accessed: 18-Mar-2016].
- [10] P. Novák, “Druhy koroze kovů.” [Online]. Available: http://old.vscht.cz/met/stranky/vyuka/predmety/koroze_materialu_pro_restauratory/kadm/pdf/1_2.pdf. [Accessed: 28-Feb-2016].
- [11] P. Dillmann, F. Mazaudier, and S. Hœrlé, “Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. I. Rust characterisation of ancient ferrous artefacts exposed to indoor atmospheric corrosion,” *Corros. Sci.*, vol. 46, no. 6, pp. 1401–1429, 2004.
- [12] S. Hœrlé, F. Mazaudier, P. Dillmann, and G. Santarini, *Advances in understanding atmospheric corrosion of iron. II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles*, vol. 46, no. 6. 2004.

- [13] “Koroze kovů.” [Online]. Available: <https://eluc.kr-olomoucky.cz/verejne/lekce/2286>. [Accessed: 23-Mar-2016].
- [14] V. Kraus, “Povrchy a jejich úpravy.” [Online]. Available: <http://tzs.kmm.zcu.cz/POUcelk.pdf>. [Accessed: 24-Mar-2016].
- [15] F. Porazil, V. Ruml, M. Soukup, and Z. Vostatek, *Galvanotechnické tabulky*. Praha: Ústav technologických a ekonomických služeb, 1974.
- [16] “Electroplating.” [Online]. Available: <http://www.newworldencyclopedia.org/entry/Electroplating>. [Accessed: 26-Mar-2016].
- [17] “Elektrický proud v elektrolytech.” [Online]. Available: http://kf.elf.stuba.sk/~ballo/STU_online/Fyzika_II/9_kapitola/_9.6.htm. [Accessed: 26-Mar-2016].
- [18] “Neutralizační stanice.” [Online]. Available: <http://www.ekomor.cz/stranka.aspx?ID=7>. [Accessed: 29-Mar-2016].
- [19] “Neutralizační stanice dále využívá odpadní kyseliny a louhy.” [Online]. Available: <http://odpady-online.cz/neutralizacni-stanice-dale-vyuziva-odpadni-kyseliny-a-louhy/>. [Accessed: 29-Mar-2016].
- [20] L. Vodehnal, “Problematika RAS v odpadních vodách z povrchových úprav.” [Online]. Available: <http://www.aitec.cz/userfiles/file/CLANEK4-ras.pdf>. [Accessed: 30-Mar-2016].
- [21] P. Pitter, *Hydrochemie*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2009.
- [22] “Neutralizační stanice.” [Online]. Available: http://www.intrel.cz/neutralizacni_stanice.php. [Accessed: 31-Mar-2016].
- [23] “Neutralizační stanice.” [Online]. Available: <http://www.chemi.cz/vyrobniprogram/neutralizacni-stanice/>. [Accessed: 31-Mar-2016].
- [24] M. Horáková, V. Janda, J. Koller, L. Kollerová, J. Palatý, J. Koubíková, D. Pokorná, H. Kujalová, P. Schejbal, Š. Smrčková, N. Strnadová, and V. Sýkova, *Analytika vody*. Praha: Vydavatelství VŠCHT, 2007.
- [25] “Stanovení kovů ve vzorcích vod a sedimentů,” 2004. [Online]. Available: http://hydrobiologie.upol.cz/uploads/files/05_metody_stanoveni_obsahu_kovu.pdf. [Accessed: 01-Apr-2016].
- [26] V. H. Reddy, P. M. N. Prasad, a V. R. Reddy, and Y. V. R. Reddy, “Determination of heavy metals in surface and groundwater in and around Tirupati , Chittoor (Di), Andhra Pradesh , India,” vol. 4, no. 6, pp. 2442–2448, 2012.

- [27] R. García and a P. Báez, “Atomic Absorption Spectrometry (AAS),” *At. Absorpt. Spectrosc.*, pp. 1–12, 2012.
- [28] A. Hussam, “Chapter 18b Voltammetry: Dynamic electrochemical techniques,” *Compr. Anal. Chem.*, vol. 47, no. 06, pp. 661–689, 2006.
- [29] P. Zuman, “Principles of applications of polarography and voltammetry in the analysis of drugs,” *Fabad J. Pharm. Sci.*, vol. 31, no. 2, pp. 97–115, 2006.
- [30] S. Mendoza, E. Bustos, J. Manríquez, and L. A. Godínez, “Voltammetric Techniques,” *Agric. Food Electroanal.*, pp. 21–48, 2015.
- [31] J. Raj, A. Raina, and T. D. Dogra, “Direct Determination of Zinc , Cadmium , Lead , Copper Metal in Tap Water of Delhi (India) by Anodic Stripping Voltammetry Technique,” vol. 09009, pp. 3–6, 2013.
- [32] Istran, *Manuál Eca Flow*. Bratislava: Istran spol. s. r. o.
- [33] E. Beinrohr, “Flow-Through Chronopotentiometry in Waste Water Analysis,” in *Waste Water - Evaluation and Management*, InTech, 2011, pp. 71 – 92.
- [34] E. Beinrohr, F. Čácho, and P. Beinrohr, “Stanovenie Cr (III) a Celkového Chrómu vo Vodách Metódou Vnútroelektrodovej Coulometrickej Titrácie,” no. Iii, pp. 30–32, 2011.