

# Obsah

Seznam důležitých symbolů a zkratek . . . . .	9
Úvod . . . . .	11
<b>Kapitola 1. Stopová analýza a elektrochemické rozpouštěcí metody . . . . .</b>	<b>12</b>
1.1 Problémy a metody stopové analýzy . . . . .	12
1.2 Elektrochemický přístup ke stopové analýze . . . . .	13
1.3 Princip elektrochemických rozpouštěcích metod . . . . .	14
1.4 Reakce využívané pro elektrolytické nahromadění . . . . .	16
1.5 Typy pracovních elektrod . . . . .	19
1.6 Metody sledování rozpouštěcí fáze . . . . .	20
1.7 Selektivita stanovení . . . . .	22
1.8 Úloha předběžných separací při elektrochemických rozpouštěcích stanoveních . . . . .	23
1.9 Aplikace metody v současné době a výhled do budoucna . . . . .	23
<i>Literatura</i> . . . . .	24
<b>Kapitola 2. Vylučování stop látek na elektrodách a vlastnosti vyloučených látek . . . . .</b>	<b>26</b>
2.1 Elektrochemický proces . . . . .	26
2.1.1 Elektrochemický proces kontrolovaný rychlostí reakce přenosu náboje . . . . .	28
2.1.2 Elektrochemický proces kontrolovaný rychlostí látkového transportu . . . . .	29
2.1.3 Elektrochemický proces kontrolovaný kinetikou chemické reakce . . . . .	33
2.1.4 Elektrochemický proces, na jehož řízení se podílí tvorba látky vylučované na elektrodě . . . . .	34
2.2 Účinnost předběžného nahromadění . . . . .	39
2.2.1 Hmotnostní bilance předběžného nahromadění . . . . .	39
2.2.2 Rozdělení koncentrace vyloučené látky ve rtuťových elektrodách . . . . .	45
2.3 Vlastnosti amalgamů . . . . .	52
2.3.1 Vznik a fyzikálně chemické vlastnosti amalgamů . . . . .	52
2.3.2 Elektrochemické vlastnosti amalgamů . . . . .	56
2.4 Vznik a vlastnosti filmů na rtuťových a tuhých elektrodách . . . . .	59
2.4.1 Vlastnosti tuhých elektrod . . . . .	60
2.4.2 Vznik kovových filmů a povlaků nerozpustných sloučenin na povrchu elektrod . . . . .	62
2.4.2.1 Vznik nerozpustných filmů na elektrodách při rozpouštění kovové elektrody nebo při oxidaci či redukcí iontů proměnné valence . . . . .	62
2.4.2.2 Vznik kovových povlaků na inertních elektrodách . . . . .	64

2.5	Předběžné nahromadění konstantním proudem . . . . .	74
	<i>Literatura</i> . . . . .	74
<b>Kapitola 3.</b>	<b>Rozpouštěcí proces a metody jeho sledování . . . . .</b>	<b>78</b>
3.1	Polarografie a voltametrie s lineární změnou potenciálu . . . . .	79
3.1.1	Rozpouštění kovů ze stacionárních rtuťových kapkových a filmových elektrod . . . . .	86
3.1.1.1	Závislost $I_p$ na podmínkách předběžného nahromadění . . . . .	93
3.1.2	Rozpouštění filmů z povrchu elektrod . . . . .	95
3.1.2.1	Rozpouštění kovového povlaku z povrchu rovinné inertní elektrody v nemíchaném roztoku . . . . .	95
3.1.2.2	Rozpouštění filmů málo rozpustných kovových sloučenin z povrchu inertních elektrod . . . . .	98
3.1.2.3	Rozpouštění filmů málo rozpustných sloučenin vznikajících reakcí s ionty elektrodového materiálu . . . . .	99
3.1.2.4	Rozpouštění kovových filmů z povrchu elektrod za podmínek konvektivní difúze . . . . .	99
3.1.3	Derivační a diferenciální zapojení při rozpouštěcí polarografii a voltametii s lineárním posunem potenciálu . . . . .	103
3.2	Chronopotenciometrické a chronoamperometrické metody; coulometrické stanovení množství látky . . . . .	104
3.3	Metody se střídavým napětím superponovaným na lineární se měnící stejnosměrné napětí . . . . .	114
3.3.1	Využití technik se střídavým signálem v elektrochemické rozpouštěcí analýze . . . . .	116
3.4	Jiné metody sledování rozpouštěcího procesu . . . . .	119
	<i>Literatura</i> . . . . .	121
<b>Kapitola 4.</b>	<b>Aparatura a metodika . . . . .</b>	<b>125</b>
4.1	Aparatura . . . . .	125
4.1.1	Indikační elektrody . . . . .	125
4.1.1.1	Rtuťové stacionární elektrody . . . . .	125
4.1.1.2	Rtuťové filmové elektrody . . . . .	134
4.1.1.3	Tuhé elektrody . . . . .	136
4.1.2	Referenční a pomocné elektrody . . . . .	145
4.1.3	Elektrolytické nádoby . . . . .	146
4.1.4	Měřicí přístroje pro rozpouštěcí stanovení . . . . .	150
4.1.4.1	Polarografie a voltametrie s lineární změnou potenciálu . . . . .	154
4.1.4.2	Polarografie a voltametrie se střídavou složkou napětí . . . . .	156
4.1.4.3	Galvanostatické metody . . . . .	156
4.1.4.4	Derivační techniky . . . . .	157
4.1.4.5	Automatizace . . . . .	157
4.2	Předběžné operace při rozpouštěcích stanoveních . . . . .	160
4.2.1	Vliv nečistot a čištění chemikálií, charakter velmi zředěných roztoků . . . . .	160
4.2.2	Příprava vzorku a předběžná separace . . . . .	163
4.3	Pracovní postup při rozpouštěcí analýze . . . . .	164
4.3.1	Volba typu elektrody . . . . .	164
4.3.2	Volba složení základního elektrolytu . . . . .	165
4.3.3	Volba potenciálu předběžného nahromadění . . . . .	167
4.3.4	Volba doby předběžného nahromadění . . . . .	167
4.3.5	Volba metody sledování rozpouštěcího procesu . . . . .	168

4.3.6	Vyhodnocení rozpouštěcích křivek . . . . .	170
	<i>Literatura</i> . . . . .	172
<i>Kapitola 5. Praktické aplikace . . . . . 176</i>		
5.1	Úvod . . . . .	176
	<i>Literatura</i> . . . . .	177
5.2	Stanovení prvků a jejich sloučenin . . . . .	177
5.2.1	Stanovení alkalických kovů a $\text{NH}_4^+$ . . . . .	177
	<i>Literatura</i> . . . . .	178
5.2.2	Stanovení kovů alkalických zemin . . . . .	178
	<i>Literatura</i> . . . . .	180
5.2.3	III. hlavní podskupina . . . . .	180
5.2.3.1	Stanovení hliníku . . . . .	180
	<i>Literatura</i> . . . . .	181
5.2.3.2	Stanovení gallia . . . . .	181
	<i>Literatura</i> . . . . .	183
5.2.3.3	Stanovení india . . . . .	183
	<i>Literatura</i> . . . . .	185
5.2.3.4	Stanovení thallia . . . . .	185
	<i>Literatura</i> . . . . .	188
5.2.4	IV. hlavní podskupina . . . . .	190
5.2.4.1	Stanovení uhlikatých sloučenin . . . . .	190
	<i>Literatura</i> . . . . .	190
5.2.4.2	Stanovení germania . . . . .	192
	<i>Literatura</i> . . . . .	192
5.2.4.3	Stanovení cinu . . . . .	192
	<i>Literatura</i> . . . . .	193
5.2.5	V. hlavní podskupina . . . . .	194
5.2.5.1	Stanovení arsenu . . . . .	194
	<i>Literatura</i> . . . . .	194
5.2.5.2	Stanovení antimonu . . . . .	194
	<i>Literatura</i> . . . . .	196
5.2.5.3	Stanovení bismutu . . . . .	197
	<i>Literatura</i> . . . . .	198
5.2.6	VI. hlavní podskupina . . . . .	198
5.2.6.1	Stanovení kyslíku . . . . .	198
	<i>Literatura</i> . . . . .	198
5.2.6.2	Stanovení sirných sloučenin . . . . .	198
	<i>Literatura</i> . . . . .	199
5.2.6.3	Stanovení selenu a telluru . . . . .	199
	<i>Literatura</i> . . . . .	200
5.2.7	VII. hlavní podskupina. Stanovení halogenů . . . . .	201
	<i>Literatura</i> . . . . .	204
5.2.8	I. a II. vedlejší podskupina a olovo. Stanovení mědi, kadmia, zinku a olova . . . . .	205
	<i>Literatura</i> . . . . .	216
5.2.9	I. a II. vedlejší podskupina. Stanovení stříbra, zlata a rtuti . . . . .	218
5.2.9.1	Stříbro . . . . .	218
	<i>Literatura</i> . . . . .	222
5.2.9.2	Zlato . . . . .	223
	<i>Literatura</i> . . . . .	225
5.2.9.3	Rtuf . . . . .	225
	<i>Literatura</i> . . . . .	227

5.2.10	Stanovení vzácných zemin . . . . .	227
	<i>Literatura</i> . . . . .	229
5.2.11	IV. vedlejší podskupina. Stanovení titanu, zirkonia, hafnia a thoria	229
	<i>Literatura</i> . . . . .	230
5.2.12	V. vedlejší podskupina . . . . .	230
5.2.13	Stanovení chromu, molybdenu, wolframu, vanadu a uranu . . . . .	230
	<i>Literatura</i> . . . . .	233
5.2.14	Stanovení rhenia a technecia . . . . .	233
	<i>Literatura</i> . . . . .	234
5.2.15	VIII. vedlejší podskupina a mangan. Stanovení železa, kobaltu, niklu a manganu . . . . .	234
5.2.15.1	Železo . . . . .	234
	<i>Literatura</i> . . . . .	238
5.2.15.2	Kobalt . . . . .	238
	<i>Literatura</i> . . . . .	240
5.2.15.3	Nikl . . . . .	240
	<i>Literatura</i> . . . . .	241
5.2.15.4	Mangan . . . . .	241
	<i>Literatura</i> . . . . .	243
5.2.16	VIII. vedlejší podskupina. Stanovení vzácných kovů . . . . .	243
	<i>Literatura</i> . . . . .	244
5.3	Příklady rozborů . . . . .	244
5.3.1	Stanovení olova v geologických vzorcích . . . . .	244
5.3.2	Stanovení kadmia, india a zinku jako nečistot v olovu . . . . .	245
5.3.3	Stanovení olova v tepelně odolných slitinách . . . . .	245
5.3.4	Stanovení mikromnožství thallia v čistém indiu . . . . .	246
5.3.5	Stanovení stop mědi, olova, kadmia a zinku v kovovém indiu a jeho solích . . . . .	247
5.3.6	Stanovení selenu v polovodičových materiálech . . . . .	247
5.3.7	Stanovení olova, mědi, kadmia a zinku ve slitině obsahující hliník . . . . .	248
5.3.8	Stanovení stříbra v rudách a produktech po jejich úpravě . . . . .	249
5.3.9	Stanovení zinku v silikátech . . . . .	251
5.3.10	Stanovení olova, mědi a kadmia jako nečistot ve vzduchu . . . . .	251
5.3.11	Stanovení olova v krvi . . . . .	252
	<i>Literatura</i> . . . . .	252
5.4	Použití elektrochemických rozpuštěcích metod pro fyzikálně chemic- ké studium . . . . .	253
	<i>Literatura</i> . . . . .	253
	Rejstřík . . . . .	254