

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO
PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

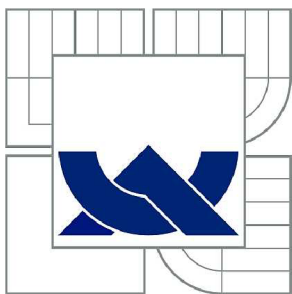
PALLADIUM V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE
AUTHOR

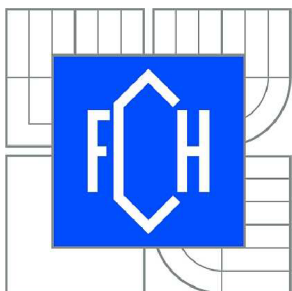
JANA HAJDOVÁ

BRNO 2012



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF
ENVIRONMENTAL PROTECTION

PALLADIUM V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

PALLADIUM IN THE ENVIRONMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

JANA HAJDOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Mgr. RENATA KOMENDOVÁ, Ph.D.

BRNO 2012



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

Zadání bakalářské práce

Číslo bakalářské práce: **FCH-BAK0625/2011** Akademický rok: **2011/2012**
Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí
Student(ka): **Jana Hajdová**
Studijní program: Chemie a chemické technologie (B2801)
Studijní obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí (2805R002)
Vedoucí práce **Mgr. Renata Komendová, Ph.D.**
Konzultanti:

Název bakalářské práce:

Palladium v životním prostředí

Zadání bakalářské práce:

Přehledná literární rešerše týkající se vlastností palladia a jeho sloučenin, použití, cest vstupu a metod jeho stanovení v jednotlivých složkách životního prostředí.

Termín odevzdání bakalářské práce: 4.5.2012

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

Jana Hajdová
Student(ka)

Mgr. Renata Komendová, Ph.D.
Vedoucí práce

doc. Ing. Josef Čáslavský, CSc.
Ředitel ústavu

V Brně, dne 31.1.2012

prof. Ing. Jaromír Havlica, DrSc.
Děkan fakulty

ABSTRAKT

Tato práce se podrobněji zabývá palladiem v životním prostředí. Jeho využití je zejména v automobilovém průmyslu jako složka katalyzátorů motorových vozidel, ale také se uplatňuje v zubním lékařství, šperkařství a elektrotechnice. Uvolňováním tohoto kovu z automobilových katalyzátorů se dostává do všech složek životního prostředí (půda, silniční prach, voda, rostliny), kde se akumuluje. Může se stát součástí potravního řetězce a způsobit tak zdravotní rizika lidské populaci. Tato práce se také zabývá způsoby vzorkování, zakoncentrování a metody, kterými lze palladium stanovit ve vzorcích životního prostředí (spektrofotometrické metody, AAS, ICP-AES a ICP-MS).

ABSTRACT

This work is focused on palladium in the environment. Its use is especially in the automobile industry as catalytic converters of motor vehicles, but also is applied in dental, jewelry making and electrical appliances. The release of this metal from automobile catalysts is getting into all environmental compartments (soil, road dust, water, plants), where goes to its accumulation. It can be a part of the food chain and cause health risks to humans. The work also focuses on methods of sampling, preconcentration and methods, which can determined palladium in environmental samples (spectrophotometric methods, AAS, ICP-AES and ICP-MS).

KLÍČOVÁ SLOVA

Palladium, životní prostředí, automobilové katalyzátory, metody stanovení, spektrofotometrické metody, AAS, ICP-MS.

KEYWORDS

Palladium, environment, automotive catalysts, methods of determination, spectrophotometric methods, AAS, ICP-MS.

HAJDOVÁ, J. *Palladium v životním prostředí*. Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2012. 37 s. Vedoucí bakalářské práce Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci vypracovala samostatně a že všechna použité literární zdroje jsem správně a úplně odcitovala. Bakalářská práce je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího bakalářské práce a děkana FCH VUT.

.....
Podpis

PODĚKOVÁNÍ

Na tomto místě bych ráda poděkovala vedoucí bakalářské práce Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za odborné rady, konzultace a cenné připomínky poskytnuté při zpracování daného tématu.

OBSAH

1. Úvod.....	7
2. Teoretická část.....	8
2.1. Palladium a jeho sloučeniny v životním prostředí.....	8
2.1.1. Historický vývoj.....	8
2.1.2. Základní charakteristika.....	8
2.1.3. Sloučeniny palladia.....	9
2.1.3.1. Systém Pd/H ₂	9
2.1.3.2. Oxidy, chlořidky, halogenidy, jednoduché soli palladia.....	9
2.1.3.3. Komplexní sloučeniny.....	10
2.2. Použití palladia.....	10
2.2.1. Klinické využití.....	11
2.2.2. Elektronika.....	12
2.2.3. Šperkařství.....	12
2.2.4. Katalyzátor chemických procesů.....	13
2.2.5. Průmyslová výroba kyseliny dusičné.....	13
2.2.6. Palivové články.....	14
2.2.7. Automobilové katalyzátory.....	14
2.3. Palladium v životním prostředí.....	16
2.3.1. Emise palladia z automobilových katalyzátorů a průmyslu.....	16
2.3.1.1. Palladium v půdě a silničním prachu.....	17
2.3.1.2. Palladium v rostlinách.....	18
2.3.1.3. Palladium v atmosférickém aerosolu.....	18
2.3.1.4. Palladium ve vodním ekosystému.....	18
2.3.2. Bioakumulace.....	19
2.4. Zdravotní rizika.....	20
2.5. Stanovení palladia ve vzorcích životního prostředí.....	20
2.5.1. Vzorkování.....	21
2.5.2. Zakoncentrování a separace palladia.....	22
2.5.2.1. Extrakce kapalina–kapalina (LLE).....	22
2.5.2.2. Extrakce pevnou fází (SPE).....	22
2.5.2.3. Iontová výměna pomocí iontoměničů.....	22
2.5.3. Spektrofotometrie, gravimetrie a titrační analýza.....	22
2.5.3.1. Oximy.....	23
2.5.3.2. Nitroso-deriváty.....	23
2.5.3.3. Stanovení thiokyanatanem.....	24
2.5.3.4. Stanovení dithizonem.....	24
2.5.4. Atomová absorpční spektrometrie.....	24
2.5.4.1. Stanovení palladia ET-AAS pomocí zakoncentrování DMG na silikagel..	25
2.5.4.2. Stanovení palladia ET-AAS pomocí sorbentu dithizon.....	25
2.5.5. Atomová emisní spektrometrie.....	26
2.5.5.1. Stanovení palladia z výfukových plynů vozidel pomocí ICP-AES.....	27
2.5.6. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem.....	28
2.5.6.1. Stanovení palladia v polétavém prachu pomocí metody ICP-MS.....	29
3. Závěr.....	31

4.	Seznam použité literatury	32
5.	Seznam použitých zkratek.....	36
6.	Příloha	37

1. ÚVOD

Palladium je kov patřící do skupiny lehkých platinových kovů. Jeho výskyt v životním prostředí je ovlivněn především průmyslovým (elektronika, výroba kyseliny dusičné, šperkařství, automobilový průmysl) a klinickým využitím. Největší podíl na uvolňování palladia do životního prostředí mají katalyzátory motorových vozidel.

Funkcí platinových kovů v katalyzátoru je eliminace toxických výfukových plynů, vznikajících spalováním pohonných hmot, jako je oxid uhelnatý (CO), uhlovodíky (C_mH_n) a oxidy dusíku (NO_x) na složky netoxické, což jsou oxid uhličitý (CO_2), voda (H_2O) a plynný dusík (N_2). Vlivem vysoké teploty a mechanickým opotřebením dochází k uvolňování platinových kovů, které jsou emitovány společně s výfukovými plyny do okolí. S rostoucím počtem vozidel vybavených katalyzátory, jež se pohybují po silnicích, roste také obsah platinových kovů (Pt, Pd, Rh) ve složkách životního prostředí (půda, silniční prach, rostliny, voda, sedimenty, atmosférický aerosol).

Tato bakalářská práce obsahuje přehled studií zaměřených na stanovení palladia v různých složkách životního prostředí. A také uvádí nejpoužívanější instrumentální metody využívané ke stanovení stopového množství palladia, mezi které patří především plamenová atomová absorpční spektrometrie (F-AAS), elektrotermická atomová absorpční spektrometrie (ET-AAS), atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), a spektrofotometrické metody.

2. TEORETICKÁ ČÁST

2.1. Palladium a jeho sloučeniny v životním prostředí

2.1.1. Historický vývoj

Prvním známým platinovým kovem byla platina (1748). Na počátku 19. století byla v oblasti Uralu objevena rozsáhlá ložiska platinových rud. Při této příležitosti následoval objev dalších platinových kovů, které byly objeveny v krátkém časovém rozmezí let 1803 – 1804 [1].

Palladium objevil roku 1803 William Hyde Wollaston při studiu platiny. Při svých pokusech rozpouštěl platinovou rudu v lučavce královské (směs koncentrované kyseliny dusičné a chlorovodíkové v poměru 1:3). Přebytečné množství kyseliny odpařil a do vzorku přidal roztok kyanidu rtuťnatého. Vznikla amorfní nažloutlá sraženina, špatně rozpustná v kyselině chlorovodíkové, ale snadno rozpustná v amoniaku [2].

Nový prvek byl pojmenován podle o dva roky dříve objevené planety Pallas [3].

Palladium se vyskytuje vždy společně s ostatními platinovými kovy a nachází se ryzí, rozptýleno v aluviálních rýžovištích, nebo vázáno v podobě arsenidů a sulfidů v rudách obsahujících vedle Ni ještě také Cu a Fe. Až do dvacátých let dvacátého století pocházely veškeré platinové kovy z Jižní Ameriky. Po objevu ložisek na Urale se z Ruska stal největší producent platinových kovů na celé další století. Další naleziště současné doby jsou v Kanadě, Jižní Africe a Rusku, kde se platinové kovy nacházejí v rudách společně s mědí a niklem, volně i v podobě arsenidů a sulfidů [3]. Palladium lze získat také z anodového kalu, který odpadává při elektrolytické rafinaci mědi a jiných kovů [1].

2.1.2. Základní charakteristika

Do skupiny platinových kovů řadíme celkem šest prvků – ruthenium, rhodium, palladium, osmium, iridium a platina. V souvislosti s jejich protonovým číslem se dále dělí na lehké (Ru, Rh, Pd) a těžké platinové kovy (Os, Ir, Pt). V periodické soustavě prvků je najdeme v páté a šesté periodě osmé, deváté a desáté skupiny [4].

Palladium má elektronovou konfiguraci: $[Kr] 4d^{10} 5s^0 5p^0$. Palladium je chemicky nejméně stálý prvek v porovnání s ostatními platinovými kovy [5]. Je to kov stříbřitě lesklý, svým vzhledem se podobá stříbru a částečně platině. Je to kujný a tažný kov, který je těžce tavitelný, ale v žáru měkne a dá se dobře kovat a svářet. Ze všech platinových kovů má palladium nejmenší hustotu a také nejnižší teplotu tání [3].

Tab. 1: Fyzikální vlastnosti palladia [5].

atomové číslo	46	v Mohsově stupnici	4,8
relativní atomová hmotnost	106,4	atomový poloměr	0,137 nm
teplota tání	1552 °C	iontový poloměr M^{2+}	0,080 nm
teplota varu	3140 °C	M^{4+}	0,065 nm
hustota při 0 °C	11,97 g·cm ⁻³	kovalentní poloměr	0,1283 nm
měrná tep. vodivost při 25 °C	0,71 kJ·m ⁻¹ ·s ⁻¹ ·K ⁻¹	elektronegativita	2,2
měrná el. vodivost při 0 °C	9,2 MS·m ⁻¹	registrační číslo CAS	7440 – 05

2.1.3. Sloučeniny palladia

Ve sloučeninách palladium dosahuje oxidačního stavu IV, ovšem daleko častěji dosahuje oxidačního stavu II. Většina sloučenin palladia je tvořena komplexy. Palladium tvoří také organokovové sloučeniny [3].

2.1.3.1. Systém Pd/H₂

Při ochlazování z červeného žáru absorbuje palladium vodík v množství odpovídajícím až 900násobek jeho vlastního objemu. Pohlcováním vodíku se snižuje elektrická vodivost palladia [5]. Přitom je palladium stále kujné (v tom je jeho jedinečnost). Zahříváním Pd se absorbovaný vodík opět uvolňuje, takže je možné jej vážit. Vodík je na povrchu palladia vázán chemisorpcí, zvýšíme-li tlak vstupuje do mřížky kovu, vznikají dvě fáze pojmenované jako α a β . Fáze α vytváří malé rozšíření mřížky, zatímco fáze β absorpcí zvětší objem mřížky až o 10 %. Přes tyto skutečnosti zůstává přesná povaha interakce kov – vodík stále neobjasněna [3]. V budoucnosti by se difúze vodíku přes kompaktní palladium mohlo využívat na oddělení vodíku ze směsí s jinými plyny (vodíkový filtr) [5].

2.1.3.2. Oxidy, chlakogenidy, halogenidy, jednoduché soli palladia

Palladium se přímo slučuje s kyslíkem. Černý oxid palladnatý PdO se získává zahříváním práškového palladia v proudu kyslíku. Je nerozpustný v kyselinách (včetně lučavky královské) a při teplotě nad 900 °C se rozkládá zpět na kov a kyslík [1].

Palladium tvoří dva typy sulfidů. Hnědý sulfid palladnatý PdS, který se vylučuje v podobě sraženiny reakcí sirovodíku s vodným roztokem obsahujícím Pd^{II}, a šedý sulfid palladičitý PdS₂, který se nejnádhěji připravuje zahříváním PdS s nadbytkem síry.

Palladium v oxidačním stavu IV tvoří pouze fluorid palladičitý PdF₄. V oxidačním stavu II tvoří palladium sloučeniny se všemi halogenovými prvky [3].
Přehled těchto sloučenin je shrnut do tabulky.

Tab. 2: Halogenidy palladia [3].

α -PdCl ₂	tmavě červený
PdF ₂	světle fialový
PdBr ₂	červeno-černý
PdI ₂	černý

Fluorid palladnatý PdF₂ je snadno hydrolyzovatelný, je jednou z paramagnetických sloučenin, připravuje se varem Pd^{II}[Pd^{VI}F₆] s SeF₄ pod zpětným chladičem. Chlorid palladnatý PdCl₂ se vyskytuje ve dvou izomerních formách, mnohem obvyklejší je α -forma s řetězovou strukturou. Oba izomery se vyrábějí přímou syntézou prvků [3].

Mezi jednoduché sloučeniny palladia patří temně červenohnědý dihydrát chloridu palladnatého PdCl₂ · 2H₂O, dihydrát síranu palladnatého PdSO₄ · 2H₂O a dusičnan palladnatý Pd(NO₃)₂. Všechny tyto tři soli jsou silně hygroscopické a krystalizují ve žlutohnědých hranolech, získávají se rozpuštěním hydratovaného PdO v příslušné kyselině [1].

2.1.3.3. Komplexní sloučeniny

Pro sloučeniny Pd^{II} je typické čtvercově rovinné uspořádání ligandů, známé jsou jen ojedinělé případy trizonálně-bipyramidového a oktaedrického uspořádání. Palladičité komplexy Pd^{IV} mají především oktaedrickou strukturu [5].

Jako čtyřmocné nemá palladium schopnost tvořit komplexní kationty, avšak ochotně tvoří komplexní aniony [1]. Nejznámější skupinou palladičitých komplexů s anionem jsou sloučeniny typu [PdX₆]²⁻, kde X = F, Br, Cl. Všechny tyto komplexy se vyznačují tím, že se v nich Pd^{IV} snadno redukuje na Pd^{II}. Nejméně stálý je anion [PdF₆]²⁻, který se ve vodném prostředí okamžitě hydrolyticky rozkládá na PdO · xH₂O. Chloro- a bromokomplexy se hydrolyticky rozkládají na [PdX₄]²⁻ a X₂.

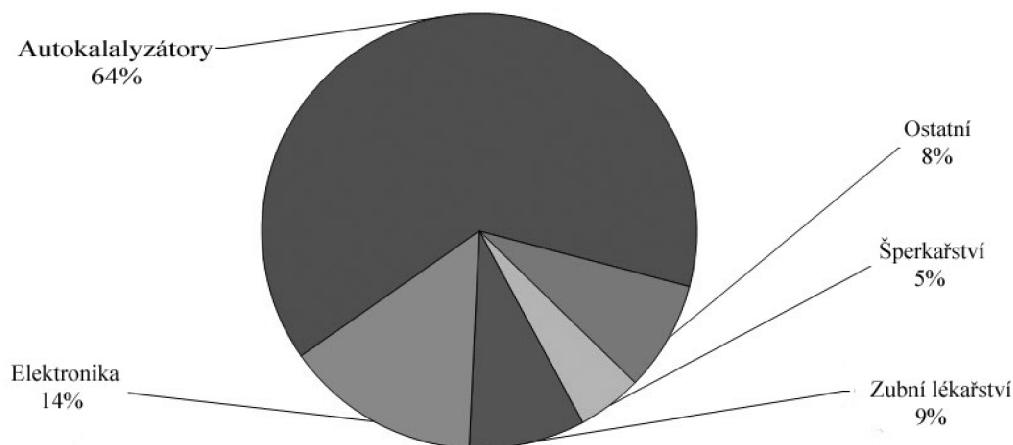
Při tvorbě palladnatých komplexů dává palladium přednost ligandům s těžkými donorovými atomy. Komplexy typu [PdX₄]²⁻, kdy X = Cl, Br, I, CN, SCN, lze připravit bez obtíží krystalizací z vodného roztoku jako soli amonné i soli s kationty alkalických kovů. U komplexu [PdCl₄]²⁻ podléhají ligandy Cl⁻ snadno substituci, proto tento komplex mnohdy slouží jako výchozí látka k přípravě dalších Pd^{II} komplexů. Mezi nejdéle známé a nejrozšířenější komplexy Pd^{II} patří především komplexy odvozené od amoniaku a aminů, které lze obecně zapsat vzorcem [PdL₄]²⁺ a [PdL₂X₂]. Palladnaté komplexy jsou tvořeny také s celou řadou S-donorových ligandů včetně siřičitanů, thiosíranů a organických sloučenin síry, ale také s fosfany a arsany. Nulový dipólový moment, který vykazují všechny palladnaté komplexy určuje *trans* konfiguraci [3].

2.2. Použití palladia

Hlavním zdrojem palladia jsou sulfidické rudy obsahující společně nikl a měď, jež se nacházejí v Jižní Africe, Kanadě a na Urale. Průměrné množství palladia v zemské kůře je odhadováno na 0,015 mg·kg⁻¹ [6].

Palladium je kov, jehož poptávka se za posledních deset let mnohonásobně zvýšila. Palladium má silné katalytické účinky speciálně pro hydrogenační a oxidační reakce [7]. Je využíváno v zubním lékařství, chemickém průmyslu, elektrotechnice, šperkařství, ale největší nárůst spotřeby je znám v automobilovém průmyslu, kde je palladium jednou z hlavních složek katalyzátorů silničních vozidel [8]. Například v roce 2004 bylo na světovém trhu prodáno 187 tun palladia, z toho na automobilové katalyzátory bylo použito 58 %, v zubním lékařství 13 %, ve šperkařství 14 % a pro elektrotechniku 14 % [9]. Pro porovnání uvádím grafické znázornění využití palladia na výše zmíněné aplikace za rok 2011.

Grafické znázornění využití palladia z celkové produkce 61,9 mil. trojských uncí za rok 2011 (1trojská unce = 0,031 103 kg)

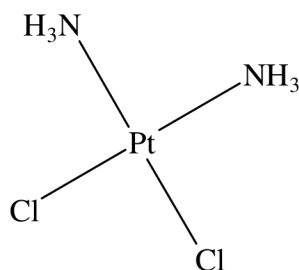


Obr. 1: Grafické znázornění poptávky a využití palladia [10].

Z předešlých dat za rok 2004 v porovnání s grafickými hodnotami z roku 2011 je patrné, že využití palladia v automobilovém průmyslu stále roste na rozdíl od ostatních odvětví, kde se množství použitého palladia liší o maximálně dvě desítky tun. V roce 2004 bylo pro šperkařství a zubní lékařství využito přibližně o 15,4 tun a 5 tun více než v roce 2011. Naopak v roce 2011 bylo pro automobilový průmysl a elektroniku použito přibližně o 28,9 tun a 3,8 tun více než v roce 2004.

2.2.1. Klinické využití

Komplexy platiny jsou vhodné k léčbě nádorových onemocnění. Tzv. cystostatika byla objevena v roce 1962. Od té doby začaly být k léčbě různých druhů rakoviny používány léky na bázi platiny, které zabraňují dělení živých buněk. Jako první byla v roce 1977 použita Cisplatina (*cis* – diamminodichloroplatnatý komplex) působící na rakovinu vaječníků.



Obr. 2: Cisplatina.

Od roku 1986 byl schválen lék podobný cisplatině zvaný Karboplatina. Dalším nedávno objeveným lékem na bázi platiny je tzv. Satraplatina, která byla vyvinuta pro léčbu rakoviny prostaty. Satraplatina je také první lék proti rakovině, který může být podáván orálně

ve formě tablet [11]. Lék Satraplatina je ve fázi klinického testování v zahraničí, v České republice zatím není dostupný k léčbě.

S rostoucím počtem lidí trpících touto chorobou roste zájem o objev dalších a více účinných léků. Mezi první komplexy a ligandy klinických studií proti nádorovému onemocnění byly jako analogické k Cisplatině použity komplexy palladia, protože palladium je chemicky velmi podobné platině. Jeho komplexy mají stejné čtvercově planární uspořádání a jen velmi zřídka uspořádání trigonální bipyramidy [12].

Jedna ze studií je prováděna pomocí izotopu ^{103}Pd o velikosti zrnka rýže. Radioaktivní izotop palladia se zdá být úspěšným lékem pro některé druhy nádorových onemocnění (rakoviny prostaty a rakoviny prsu). Nový postup léčby, tzv. brachyterapie, spočívá v zavedení malých zrněk ^{103}Pd injekčně dutými jehlami přímo do centra nádoru. Tento izotop uvolňuje velmi nízké dávky záření v průběhu dvou měsíců. Postup je prováděn ambulantně s lokálním znecitlivěním. Pacient může po několika hodinách od zákroku odejít domů. Zrnko poskytuje vysoké dávky záření v centru nádoru, což vede k menšímu poškození okolních zdravých buněk. Po vyzáření se zrnko stává neaktivní [13].

Uplatnění platinových kovů je také v zubním lékařství. Platina a v mnohem větší míře palladium jsou hlavní platinové kovy používané v zubních náhradách. Palladium začalo být používáno od roku 1982 ve východní Evropě, kdy vzrostla cena zlata. Platinové kovy jsou obvykle smíchány se zlatem nebo stříbrem, stejně jako s mědí a zinkem v různém poměru. Slitiny poté slouží k tvorbě korunek a můstků. Nejčastější použití je v korunkách, kde slitiny tvoří jádro, ke kterému je připojen porcelánový zub. Výhodou platinových kovů v zubním lékařství je poskytnutí síly, pevnosti a trvanlivosti. V Japonsku podpořila vláda dentální slitiny s obsahem Pd ve výši 20 %, tato slitina je v Japonsku používána při 90 % všech zubních ošetření, a proto se Japonsko řadí na první místo ve světovém využití palladia v zubním lékařství [14, 15].

2.2.2. Elektronika

Součástky, obsahující palladium, se používají prakticky ve všech typech elektronických zařízení. Společně se stříbrem je palladium funkční složkou práškových past. Tyto pasty se používají v aktivních složkách, jako jsou diody, tranzistory, integrované obvody. Také se využívají pro pasivní elektronické složky, například velmi malé keramické kondenzátory. Palladium má dobré elektrické vlastnosti a nekoroduje, proto se používá pro pokovování konektorů a rámečků, nanáší se sítotiskem nebo napařováním a napařováním [7, 16].

2.2.3. Šperkařství

O palladium ve šperkařství začíná být velký zájem, především díky daleko nižší ceně ve srovnání se zlatem či platinou. Palladium je vynikající materiál pro galvanické pokovování šperků, ražbu mincí a z celkového úhlu pohledu pro investici. Slitina palladia se zlatem a niklem je na trhu uvedena pod názvem bílé zlato. Šperky z bílého zlata jsou pevnější, bělejší a zářivější než čisté zlato. Hmotnost palladia je v porovnání s ušlechtilými kovy (Pt, Au) téměř poloviční. A proto například složité náhrdelníky, náramky a brože jsou schopny pojmout větší drahé kameny bez výrazné změny celkové hmotnosti. Legováno stříbrem či zlatem nachází své uplatnění nejen v pokovování šperků, ale také v luxusních švýcarských hodinkách (značky Le Locle a Ulysse Nardin). Slitiny s obsahem palladia se používají u ložisek, pružin a ozubených koleček v hodinkách i v astronomických zrcadlech [7, 13].

2.2.4. Katalyzátor chemických procesů

Palladium má silné katalytické účinky pro hydrogenační, dehydrogenační a oxidační reakce. Průmyslový katalyzátor tvořený palladiem se používá ve formě jemně rozptýleného prášku, drátů, či jemných drátků tvořící pleťivo. V praxi se často používá kombinace dvou a více platinových kovů. Pomocnou složkou může být aktivní uhlí, oxid hlinitý nebo hliníkové silikáty.

V průmyslu zpracovávajícím ropu se palladium uplatňuje při výrobě kvalitního benzínu. Chlorid palladnatý a kyselina tetrachloropalladnatá jsou významné homogenní katalyzátory používané při oxidaci ethylenu na acetaldehyd [7].

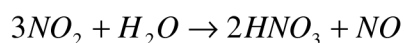
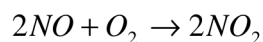
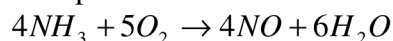
Tab. 3: Chemické reakce katalyzované palladiem [7].

základní kov	přídavný kov	reakce
Pt, Pd, Ir	Au	oxidační dehydrogenace alkanů, n-butenu na butadien, methanolu na formaldehyd, dyhydrogenace alkylcyklohexanů, izomerizace a dehydrogenace alkylcyklohexanů nebo alkylcyklopentanů
Pd (práškový forma)	Sn, Zn, Pb	selektivní hydrogenace alkynů na alkany
Pd	Ni, Rh, Ag	dehydrogenace alkanů

2.2.5. Průmyslová výroba kyseliny dusičné

Kyselina dusičná se řadí mezi silné kyseliny a má oxidační a korozivní účinky. Obvykle se připravuje 65 %, ale lze ji připravit i 100 % jako „dýmavou“ kyselinu dusičnou, která se používá především pro výrobu výbušnin.

Výroba kyseliny probíhá ve třech etapách:



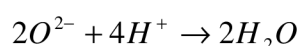
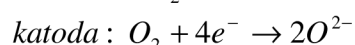
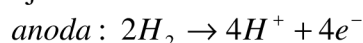
Prvním krokem je spalování amoniaku vzduchem při teplotě 800 až 950 °C na platinovém katalyzátoru s 10 % přísadou rhodia [17]. Katalyzátor je vyroben formou gázy z jemných drátků. Při přenosu plynu přes gázu dochází ke ztrátě platiny a rhodia. Proto se používají keramické filtry či sekundární síta ve směru toku plynu. Síta jsou slitiny Pd–Au nebo Pd–Ni, které snižují ztráty platiny a rhodia. Jedná se o ztráty 300 mg platiny na tunu vyrobené HNO₃ [18]. Platinové kovy uvolněné z výrobního procesu mohou být rozpuštěné nebo vytvářet s kyselinou koloidní roztok a tím se dostávat do životního prostředí, protože 65 % kyselina dusičná se používá při výrobě dusíkatých hnojiv [19].

Druhým krokem výroby kyseliny dusičné je oxidace oxidu dusnatého vzduchem a třetím krokem je ochlazení plynu na 50 °C, protože při této teplotě dochází k adsorpci plynu ve vodě [17].

2.2.6. Palivové články

Palivové články jsou elektrochemická zařízení, která převádí energii chemické reakce přímo na elektřinu s teplem jako vedlejším produktem. Elektrochemické zařízení tohoto typu se skládá ze dvou elektrod tvořené kovem, který je potažen katalyzátorem (platina nebo palladium). Mezi elektrodami se nachází elektrolyt. Palivo a okysličovadlo jsou přiváděny zvenčí, což zajišťuje nepřetržitý provoz, dokud není přerušena dodávka. Palivo (vodík) je přiváděno k anodě, kde je oxidováno. Uvolněné elektrony cestují přes vnější obvod a vytváří tak potřebnou energii. Ke katodě je přiváděno oxidační činidlo (kyslík nebo vzduch), které je redukováno. Produktem tohoto děje je voda.

Tento proces lze znázornit následujícími rovnicemi.



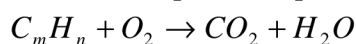
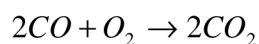
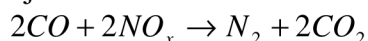
Jak je již známo palladium ve formě hydridů je schopno absorbovat vodík v množství odpovídající až 900násobku svého objemu. V budoucnosti by mělo být palladium v palivovém článku využito, zatím ovšem není známo v jaké míře, neboť s hrozbou vyčerpání fosilních paliv je do výzkumu této technologie investováno a tato technologie se stále vyvíjí [13].

2.2.7. Automobilové katalyzátory

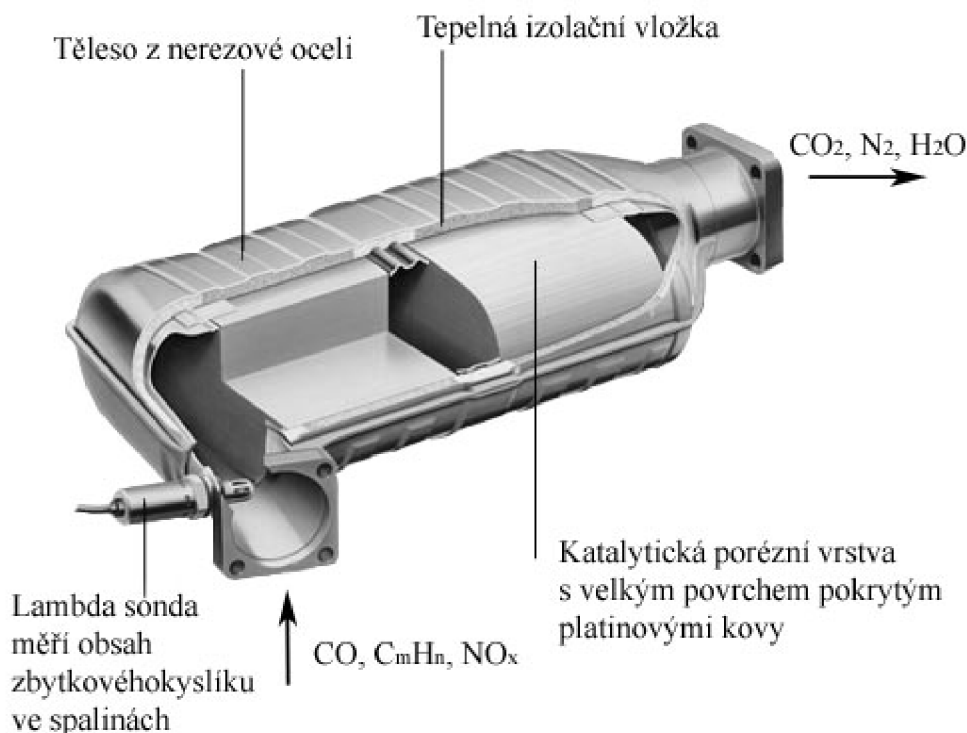
Jedno z nejvýznamnějších využití palladia je v automobilových katalyzátorech. První automobily s katalyzátory se na silnicích objevily v roce 1975 v USA a Japonsku. V Evropě, včetně České republiky, se katalyzátory staly povinnou součástí automobilů od roku 1993, v souvislosti s přijetím norem EURO.

Automobilový katalyzátor je montován do výfukového potrubí automobilu za účelem snížení emisí škodlivých plynných látek, kterými jsou oxid uhelnatý (CO), uhlovodíky (C_mH_n) a oxidy dusíku (NO_x). Oxidačně-redukčními reakcemi dochází k přeměně na oxid uhličitý (CO_2), vodní páru (H_2O) a plynný dusík (N_2) [6].

Oxidačně-redukční reakce probíhající v automobilovém katalyzátoru lze zapsat rovnicemi:



Samostatnému katalytickému médiu tvořenému platinovými kovy (Pt, Pd, Rh), předcházely různé kombinace těchto kovů v různých poměrech. V těchto změnách dominovala především měnící se cena těchto látek. V automobilových katalyzátorech se nejčastěji využívá spojení redukční části (Pt–Rh) a oxidační části (Pt–Pd) nebo směsi všech tří složek. Nejprve probíhá reakce štěpící NO_x na plynný dusík a kyslík za přítomnosti katalyzátoru Pt a Rh. Poté Pt a Pd katalyzují reakci CO a uhlovodíků s kyslíkem za vzniku oxidu uhličitého a vody.



Obr. 3: *Struktura automobilového katalyzátoru [20].*

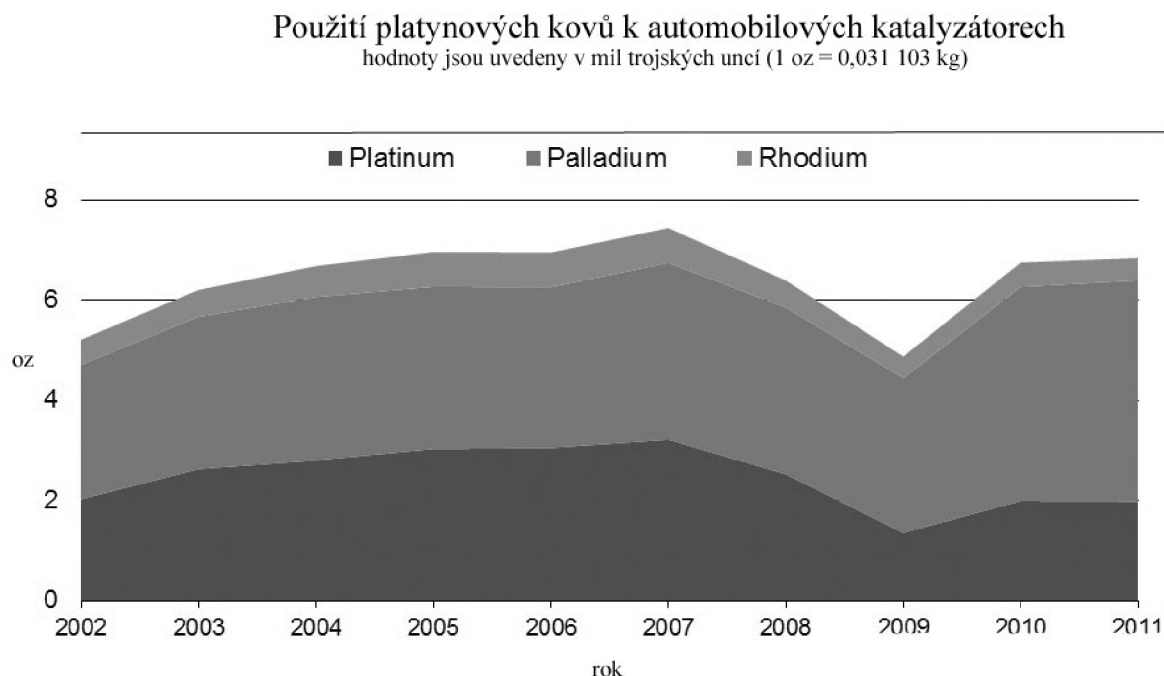
V praxi se katalyzátory dělí na dvoucestné a třícestné, podle počtu škodlivin (CO , NO_x , C_mH_n), které jsou schopny likvidovat. Dvoucestný oxidační katalyzátor eliminuje emise oxidu uhelnatého a uhlovodíků za dostatečného množství kyslíku ve spalinách. Třícestný katalyzátor redukuje kromě dvou předešlých škodlivin také oxidy dusíku.

Oxidační katalyzátor je používán u vozidel s dieselovým motorem. U vznětových motorů se nepoužívá řízené čištění výfukových plynů, protože se pracuje s přebytkem vzduchu a nelze provádět regulaci podílu palivo – vzduch. Vzniklé NO_x se redukuje už během spalování paliva v motoru za pomoci recirkulace (ochlazené výfukové plyny se přivádí zpět do motoru, kde se účastní spalovacího procesu a obsah NO_x je snížen).

Správná funkce třícestného katalyzátoru, který je používán u vozidel s benzínovým motorem, je závislá na poměru vzduchu a paliva vstupujícího do motoru. V dnešní době jsou motory s dávkováním paliva vybaveny tzv. lambda sondou, což je počítačově řízená jednotka, která nastavuje poměr palivo – vzduch, aby práce motoru probíhala za optimálních podmínek. Uvádí se, že v současné době lze katalyzátorem odstranit až 97 % uhlovodíků, 96 % oxidu uhelnatého a 90 % oxidů dusíku [21].

Příslušná směs platinových kovů, platina nejčastěji v podobě ($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), palladium (PdCl_2) a rhodium ve formě (RhCl_3), je vázána na nosiči. Nosič je tvořen jemnou strukturou podobnou včelím plástvím, která má keramické či kovové jádro s vysoce porézní vrstvou tvořenou přibližně 90 % γ – Al_2O_3 (alumina) a směsí oxidů kovů především Ce, Zr, La, Ni, Fe, Ti, Y, W a kovů alkalických zemin. Chemické reakce začínají probíhat při překročení teploty 300 °C, přičemž optimální teplota chodu je 600–700 °C [6, 24]. Je-li katalyzátor vystaven trvale vysokým teplotám, přechází porézní alumina na neporézní α formu a elementární platinové kovy na jejich oxidy, tím dochází k nenávratné ztrátě aktivního povrchu.

Hrozícím rizikem jsou tzv. katalytické jedy, které způsobují chemickou deaktivaci povrchu. Těmito jedy jsou fosfor a zinek, jež jsou součástí aditiv do motorových olejů, ale také síra, která je součástí pohonných hmot. Omezena je také životnost katalyzátoru, která je závislá na provozních podmínkách [6].



Obr. 4: *Použití platinových kovů v automobilových katalyzátorech [10].*

2.3. Palladium v životním prostředí

Platinové kovy se vyskytují v zemské kůře jen ve stopových koncentracích. Přírodní koloběh platinových kovů na zemském povrchu a v atmosféře je velmi omezen. Narůstajícími emisemi antropogenního původu je koloběh těchto kovů narušen [22].

Nebezpečnost vyššího výskytu PTK (platinových kovů) závisí nejen na koncentraci v životním prostředí, ale také na formě kovu a její biologické dostupnosti, která velmi úzce souvisí s rozpustností a mobilitou.

Množství platinových kovů uvolněných z automobilových katalyzátorů se pohybuje řádově v $\text{ng}\cdot\text{km}^{-1}$, v ovzduší $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, v silničním prachu, půdě, vegetaci a v tělech živočichů v $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [6].

2.3.1. Emise palladia z automobilových katalyzátorů a průmyslu

Za hlavní zdroj znečišťování životního prostředí je považována automobilová doprava. S rostoucím rozvojem automobilového průmyslu a neustálým nárůstem aut pohybujících se po silnicích roste také množství znečišťujících látek uvolněných především z katalyzátorů motorových vozidel do životního prostředí [23]. Během provozu automobilu je povrch katalyzátoru chemicky (rychlým střídáním oxidačně-redukčních reakcí) i fyzikálně (vysokou teplotou, mechanickou abrazí) namáhán. Uvolňování platinových kovů závisí na mnoha

faktorech, jako jsou jízdni podmínky (rychlost jízdy a teplota výfukových plynů), typ motoru, typ a stáří katalyzátoru. Dle typu motoru byl zpozorován trend, čím výkonnější motor, tím vyšší emise. V závislosti na stáří katalyzátoru, s rostoucím počtem najetých kilometrů klesá množství emisí platinových kovů. Toto tvrzení potvrzuje experimentální měření, které proběhlo roku 2008 ve Venezuele, popsáno v kapitole 2.5.5.1. Platinové kovy jsou uvolňovány z povrchu katalyzátoru spolu s výfukovými plyny ve formě rozptýlených nanočástic, které jsou adsorbovány na částice oxidu hlinitého. Poté se částice ukládají na povrch silnic, ulpívají na prachových částicích, váží se do půdy a na rostliny v okolí dopravních tahů.

Stanovit množství PTK uvolněných z automobilových katalyzátorů lze dvěma způsoby. Prvním strategickým postupem je stanovení množství kovů ve výfukových plynech, druhou variantou je stanovení koncentrací kovů ve složkách životního prostředí (půda, vzduch, voda, sedimenty, silniční prach) a tyto hodnoty porovnat s daty dopravní statistiky [6, 15, 23].

Výskyt platinových kovů nelze soustředit jen do oblastí silničního provozu a jeho nejbližšího okolí, ale v souvislosti s dálkovým transportem vzdušnými proudy dochází ke globálnímu znečištění [22]. Tento jev byl prokázán po naměření zvýšené koncentrace ve vzorcích sněhu v Grónsku a Alpách, konkrétně v ledu a sněhu nejvyšší hory Mont Blanc. Zatímco v posledních deseti letech v těchto místech vzrostlo množství palladia a rhodia, zvýšené množství platiny nebylo prokázáno. Nález platinových kovů v tak odlehlých a neobydlených oblastech (ve vysokých nadmořských výškách), se stávají ukazatelem znečištění troposféry severní polokoule [24]. Množství emisí platinových kovů i nadále poroste, neboť povinným příslušenstvím automobilů jsou a budou katalyzátory [6].

Ačkoliv některé automobilové katalyzátory, elektronické součástky stejně jako zubní slitiny jsou ve velké míře recyklovány, lze předpokládat, že některé produkty obsahující palladium jsou ukládány na skládkách jako odpad. Také zde může docházet k uvolňování a kontaminaci životního prostředí [7].

2.3.1.1. Palladium v půdě a silničním prachu

Množství platinových kovů nacházejících se v silničním prachu, půdě i rostlinách je ovlivněno nejen hustotou silničního provozu dané lokality, vzdáleností od silnice, turbulencí způsobenou projíždějícími vozidly a převládajícím směrem i silou větru, ale také překážkami jako jsou vyšší rostliny a morfologické změny místního terénu. Složení částí životního prostředí podél frekventovaného dopravního tahu je přímo ovlivněno emisemi silničního provozu. Mnoho studií je zapojeno do monitorování dálničních úseků s vysokou hustotou provozu. Vzorkována je půda v různých vzdálenostech a hloubkách, jednotlivé části těl rostlin a prach smetený z povrchu silnic, svodidel či veřejného osvětlení [15, 24].

V Německu byly v roce 1998 analyzovány vzorky půd odebrané z míst s frekvencí provozu 100 000 – 120 000 automobilů za den (analyzována byla svrchní vrstva půdy do 0,2 cm pod povrchem). Obsah platinových kovů zde kolísal od několika set $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ až po hodnoty přirozené pro zdejší prostředí ($\leq 1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$). Množství platiny, rhodia a palladia ve vzorcích silničního prachu a půdy se pohybovalo v $1\ 000 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (Pt), $110 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (Rh) a $100 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (Pd). Vzorky prachu odebraného z tunelu Mittlerer Ring (Mnichov) ukázaly vzestup koncentrace palladia z $21,8 \pm 3,5 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (1994) na $100,5 \pm 15,1 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ (1997 – 1998). Tento nárůst je mnohonásobně vyšší v porovnání s nárůstem samotné hustoty dopravy za toto časové období [24].

V srpnu roku 1997 byly podél frekventované dálnice A8 města Stuttgart v Německu odebrány vzorky trávy (po této trase projede 96 000 automobilů denně). Oblast, ze které byly vzorky travního porostu odebírány, byla ve vzdálenosti 0,2, 0,5 a 1 m od dálnice. Nůžkami z polytetrafluorethylenu (PTFE) byla ustříhnuta nadzemní část travnatého porostu, která byla vložena do polyethylenové (PET) sběrné nádoby. Dle prvkové analýzy byly suché vzorky tvořeny z 80 % obj. uhlíkem a ze 2,75 % obj. silikáty. Detekční limit pro stanovení palladia v trávě je 0,3 $\mu\text{g Pd}$ na kg trávy. Výsledky měření jsou uvedeny v následující tabulce [15].

Tab. 4: Výsledky měření obsahu palladia v trávě podél dálnice v Německu [15].

Vzdálenost od dálnice (m)	0,2	0,5	1
Koncentrace palladia ($\mu\text{g}\cdot\text{kg}^{-1}$)	$1,31 \pm 0,23$	$0,70 \pm 0,16$	$< 0,3$

Ve vzdálenosti jednoho metru byla koncentrace palladia nižší než detekční limit metody. Výsledky prokazují trend, že s rostoucí vzdáleností od místa způsobujícího kontaminaci klesá obsah kovu ve zkoumaných vzorcích trávy. Ostatní kovy uvolňované z katalyzátorů aut, jako je hliník a zirkon prokazují stejný trend [15].

2.3.1.2. Palladium v rostlinách

Ze studie provedené v roce 2000 vyplývá, že kůra stromů je efektivní substrát pro sběr znečišťujících látek z ovzduší. Kůry stromů byly označeny za pasivní biomonitory atmosférických polutantů. V této studii byly analyzovány vzorky kůry z javoru, buku, topolu a kaštanu. Vzorky každého stromu byly odebrány ze tří míst. Z potencionálně nekontaminovaného venkova, kde se analyzované množství platinových kovů pohybovalo v setinách $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$, ze stromů v městské aglomeraci a průmyslové oblasti, bylo analyzované množství již řádově v jednotkách $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$. Výsledky potvrdily, že koncentrace PTK klesá s rostoucí vzdáleností od zdroje znečištění [15, 24].

2.3.1.3. Palladium v atmosférickém aerosolu

Stanovení platinových kovů v atmosférickém aerosolu a jeho částicích je důležité zejména ve vztahu k lidskému zdraví, protože částice těchto kovů mohou mít rozměry i menší než 10 μm a mohou tak proniknout dýchacími cestami do těla jedince. Atmosférický aerosol je tvořen ze 43 % anorganickými ionty (amonnými, chloridovými, uhličitánovými, dusičnanovými, síranovými), z 19 % je tvořen organickými sloučeninami, 19 % je voda, 15 % saze a 4 % tvoří sloučeniny obsahující kov [25].

V letech 2006 a 2007 v rámci pravidelných odběrů z životního prostředí bylo provedeno měření po dobu 24 hodin i v Brně. Obsah palladia v ovzduší (2007) PM_{10} (odebraný objem vzduchu cca 5 m^3 za 24 hodin) byl 32,4 $\text{pg}\cdot\text{m}^{-3}$, v půdě (2006) dosahovaly naměřené hodnoty 2,55 $\text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [6].

2.3.1.4. Palladium ve vodním ekosystému

Několik studií bylo zaměřeno na části vodního ekosystému jako je dešťová, pitná, podzemní a mořská voda, ale také říční i mořské sedimenty a kal z čistíren odpadních vod. Palladium se do vodního ekosystému může dostat spláškami z komunikací, z průmyslových oblastí, ale také z klinických výzkumných ústavů [24].

V roce 1976 bylo provedeno měření obsahu palladia v řekách a rybnících vyskytujících se v okolí Sudbury i Ontaria, kde probíhá těžba a následné zpracovatelské procesy. Ve všech vzorcích byl obsah palladia pod detekčním limitem $15 \text{ ng}\cdot\text{dm}^{-3}$ [7].

Studie provedená v Německu roku 1994, byla zaměřena na koncentraci platinových kovů v kalu městské čistírny odpadních vod za suchého a deštivého období. Během suchého období se na znečištění podílel pouze průmysl (galvanický odpad ze šperkařství, zubní slitiny, elektrochemický odpad). Daleko větší znečištění bylo naměřeno po deštivém období, kdy byla koncentrace mnohonásobně vyšší a to vzhledem ke kanalizačnímu systému měst, který přivádí na čistírnu také veškeré splašky z městských komunikací.

Převážně u palladia a platiny byla zpozorována výrazná sedimentační aktivita. Což se shoduje s výsledky měření sladkovodní řeky Rýn (Německo, 1989), kde byla koncentrace ($0,4 \pm 0,1 \text{ ng}\cdot\text{dm}^{-3}$) výrazně nižší než v půdě a dešťové vodě dané lokality.

Ačkoliv je koncentrace palladia z antropogenních zdrojů ve vodním ekosystému daleko nižší než v jiných matricích životního prostředí, dopad této znečišťující látky má velký význam pro vodní život díky bioakumulaci [24].

Bioakumulace palladia ve vodním ekosystému byla zkoumána na vodním hyacintu (*Eichhornia crassipers*). V laboratoři byly vytvořeny podmínky pro růst a následně byl přidán rozpustný palladnatý komplex o koncentraci $2,5 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$. O dva týdny později byly rostlinky sklizeny, usušeny, zpopelněny a byla provedena analýza. Koncentrace palladia v rostlinném materiálu byla naměřena v kořenech $20 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a ve stoncích a listech $1 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$.

Studie provedená v roce 1986 prokázala, že silné deště střídající se s dlouhým obdobím sucha (typické pro Jižní Kalifornii) spláchnou všechen silniční prach z cest a střech budov obsahující velké množství platiny i palladia do moří a oceánů [24]. V mořské vodě Tichého oceánu byl naměřen v roce 1987 obsah palladia v hloubce 0 – 10 m $22 \text{ pg}\cdot\text{dm}^{-3}$ a v hloubce 3 000 m $60 \text{ pg}\cdot\text{dm}^{-3}$. Předpokládá se, že v mořské vodě se palladium vyskytuje dvojmocné ve formě komplexu [7].

2.3.2. Bioakumulace

Je známo, že platinové kovy jsou emitovány v podobě oxidů. Existují důkazy, že alespoň část je rozpustná a může podlehnout chemickým reakcím s jinými látkami, přítomnými v životním prostředí. Rozpustnost PTK v životním prostředí po uvolnění z automobilových katalyzátorů se udává u platiny okolo 10 %, u palladia a rhodia až 50 %. Riziko je tvořeno především výskytem platinových kovů v půdě, kde může docházet k jejich přeměně prostřednictvím mobilních komplexů a různých organických látek, či rozkladu působením dešťové vody o nízkém pH [23].

Například siderofory, to jsou látky běžně se vyskytující v půdě produkované rostlinami a mikroorganismy za účelem zvýšení dostupnosti železa, vytvářejí s platinou i palladiem komplexy a zvyšují tak jejich mobilitu. Dalšími látkami tvořící s Pd komplexy jsou EDTA a huminové látky, tyto látky podporují jejich rozpustnost v tucích [6].

Palladium se ze všech platinových kovů považuje za nejvíce rozpustné a mobilní a má největší potenciál vstřebávat se do organismů. Pro porovnání biodostupnosti byl zaveden koeficient (TC, tj. z anglického názvu „transfer coefficient“), který udává poměr mezi koncentrací prvku obsaženého v rostlině a v půdě, ze které rostlina vyrůstá. Pomocí tohoto koeficientu byla vytvořena řada $Pd > Pt \geq Rh$. Z řady vyplývá, že palladium je nejvíce dostupný prvek ze skupiny platinových kovů.

Největší akumulace palladia byla u rostlin vyzorována v kořenovém systému, u živočichů v tělních tekutinách, a u ptáků také v peří. Akumulace závisí na druhu rostlin či živočichů a časovém intervalu kontaktu se zdrojem emisí. Nadměrné bioakumulační procesy mohou způsobit zdravotní rizika [24].

Pro zkoumání biodostupnosti PTK v lidském organismu byly použity uměle připravené plicní tekutiny, na kterých byla zjišťována koncentrace PTK po inhalaci rozpuštěných forem jako byl silniční prach, rozemletý katalyzátor a hydroxidy platinových kovů. Biologicky nejdostupnější byly PTK ze vzorku obsahující silniční prach. Další studie zabývající se biodostupností platinových kovů byla zaměřena na rozpustnost PTK v trávicím traktu. Měření bylo provedeno se vzorkem požití půdy, který procházel uměle vytvořeným žaludkem s kyselým prostředím až do téměř neutrálního prostředí tenkého střeva. Jako v předchozí studii bylo potvrzeno, že nejvyšší procento (až 68 %) biodostupnosti platinových kovů je ze silničního prachu. S ohledem na přítomnost chloridů v tělních tekutinách, mohou vznikat komplexy, které vykazují toxické a alergenní účinky jak u člověka, tak i u dalších žijících organismů [6].

Palladium jako kov není biologicky rozložitelné. Mnozí vědci se domnívají, že má předpoklady k tvorbě methylových reakcí. Zatím však nebyl nalezen důkaz o stabilní formě methyl derivátu palladia [7].

2.4. Zdravotní rizika

Palladium je kov rozmanitého využití, které se odráží v neustále se vyvíjejícím způsobu života. Člověk se s palladiem může dostat do kontaktu přes korunku zubu, šperk, inhalací emisí z automobilové dopravy nebo v regionech, kde probíhá těžba platinových kovů.

Platinové kovy jsou uvolňovány převážně v kovové formě, ovšem za určitých podmínek jsou dobře rozpustné a to je činí biodostupnějšími a mobilnějšími pro vstup do životního prostředí a následně také do těl živých organismů.

Ze vzorků výfukových plynů motorových vozidel v dobrém technickém stavu odebraných za kontrolovaných laboratorních podmínek bylo zjištěno, že emitované částice z katalyzátorů jsou ze 70 % větší než 10,2 μm a 6 % tvoří částice menší než 0,3 μm . Tyto částice mohou být vdechnuty a mohou lehce proniknout hluboko do plic jedince [6].

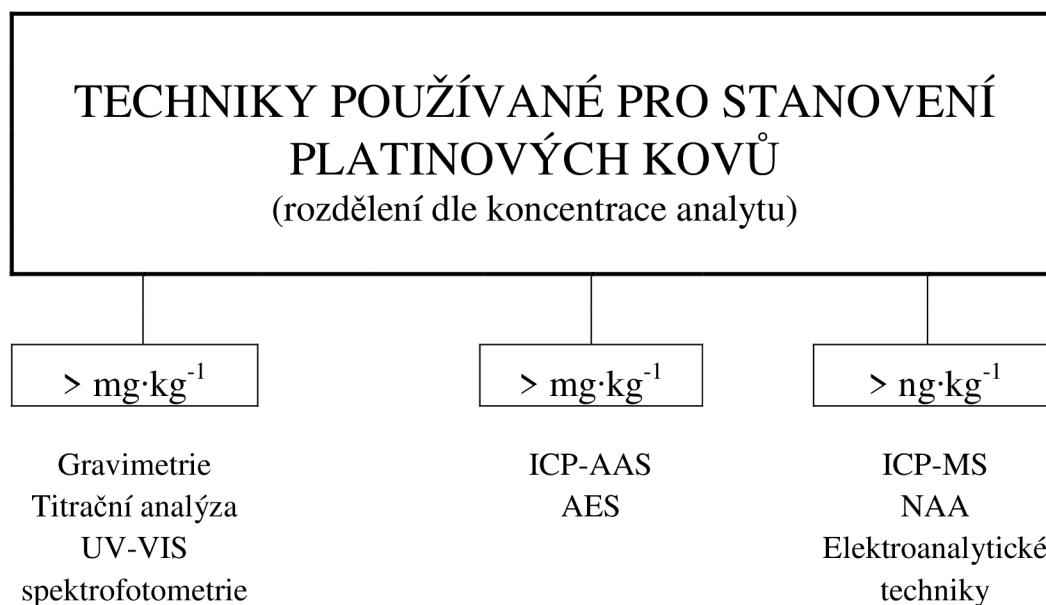
Palladium a jeho sloučeniny mohou způsobovat zdravotní problémy od alergické reakce, astmatu, nevolnosti, padání vlasů až po jiná autoimunitní onemocnění. Některé soli palladia způsobují vážné kožní a oční podráždění. Epidemiologická studie WHO z roku 2002 prokázala, že ionty palladia patří k nejčastějším senzibilizátorům mezi kovy (druhý v pořadí za niklem)! Pozoruhodné je, že až u 90 % lidí trpících alergií na nikl se projevuje přecitlivělost také na palladium (tzv. křížená citlivost) [6, 8, 15].

U halogenovaných sloučenin palladia (PdCl_2), ve studii karcinogenity pitné vody na krysách, byl zpozorován zvýšený výskyt nádorového onemocnění. Nicméně při prověřování byly výsledky z metodických nedostatků zpochybněny [24].

2.5. Stanovení palladia ve vzorcích životního prostředí

Při výběru analytické metody záleží na kladených požadavcích, jak na citlivost, přesnost, množství a složení materiálu, který chceme analyzovat, na počtu vzorků, které je třeba zpracovat a v neposlední řadě i na nákladech spojených s analýzou.

Nejčastěji používané vysoce citlivé a selektivní metody pro stanovení palladia ze vzorků životního prostředí jsou plamenová atomová absorpční spektrometrie (F-AAS), elektrotermická atomová absorpční spektrometrie (ET-AAS), atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES), hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS), neutronová aktivační analýza (NAA) a fotometrické metody [26, 28].



Obr. 5: Analytické metody stanovení platinových kovů ze vzorků životního prostředí [25].

2.5.1. Vzorkování

Přesné stanovení nízkého obsahu platinových kovů ze vzorků životního prostředí je možné pouze za použití instrumentální techniky s velmi citlivou kvantifikací. S úspěšným stanovením souvisí také správné odebrání a zpracování vzorku.

Hlavními složkami silničního prachu a půdy jsou saze, částice ze vzduchu, posypová sůl, štěrky, zbytky dopravních nehod, části vozovky a odpadky. Vzorky prachu z cest bývají odebírány ručně pomocí smetáků a kartáčů s nylonovým vlasem a následným vložením do uzavíratelných plastových pytlíků nebo pomocí pasivního vzorkovače s celulóзовým filtrem. Nejjednodušší způsob vzorkování vzdušných částic, které jsou součástí aerosolů pro analýzu platinových kovů je pumpování známého objemu vzduchu (většinou 10 – 80 m³) přes celulosový filtr (0,8 μm) po dobu 24 až 72 hodin.

Odběr vzorků vody bývá proveden různým odběrovým zařízením lišícím se stavbou, strukturou či mechanismem. Podstatou odběru je použití pevné nádoby s těsnícím uzávěrem. Před použitím by měla být nádoba umyta 0,1 mol·dm⁻³ HCl a následně opláchnuta deionizovanou vodou. Při samotném odběru je důležité zamezit vzniku bublin, neboť například některé sloučeniny ruthenia a osmia jsou těžké. Vzorky vody jsou obvykle filtrovány přes membránu s velikostí pórů 0,45 μm, okyseleny a skladovány ve zmrzlé formě do doby analýzy. Vzorky by měly být analyzovány nejpozději pár dnů po odběru, protože může docházet k adsorpci kovů na stěny nádoby, což vede ke ztrátě analytu [25].

2.5.2. Zakoncentrování a separace palladia

Vzhledem ke stopovým koncentracím palladia obsaženého ve vzorcích životního prostředí není ve většině případů možné použití přímého stanovení, a proto se používají tzv. separační metody, které napomáhají nezbytnému zakoncentrování a přečištění daného prvku. Pro separaci palladia od ostatních rušících prvků lze použít selektivní srážení Pd, metodu extrakce kapalina–kapalina (LLE), extrakce pevnou fází (SPE) nebo techniku založenou na separaci iontovou výměnou a rozdělovací chromatografií [25, 27].

2.5.2.1. Extrakce kapalina–kapalina (LLE)

Extrakce kapalina–kapalina má široké využití. Tuto techniku lze používat k separaci, k zakoncentrování i oddělení platinových kovů z roztoků. Protože platinové kovy tvoří velmi snadno komplexy, jsou mnohdy k usnadnění extrakce používány roztoky organických komplexotvorných látek. Nejčastěji používaná rozpouštědla jsou methyl-izobutyl keton, dibutyl sulfid a chloroform. Extrakce kapalina–kapalina je časově náročná, je nutno postup několikrát zopakovat, aby byla zajištěna kvantitativní extrakce analytu [25].

2.5.2.2. Extrakce pevnou fází (SPE)

Extrakce pevnou fází je používána k oddělení komplexů kovů, jejichž ligandy vykazují silnou afinitu k nepolární stacionární fázi. Sorbentem v této metodě bývá nejčastěji silikagel modifikovaný C₈ nebo C₁₈ či polymerní pryskyřice na bázi polystyrenu nebo kopolymeru styren–divinylbenzenu. K zakoncentrování platinových kovů metodou SPE jsou používány komplexotvorné látky jako dithiokarbamát a dithizon. Jejich aplikace je však omezena pro mírně kyselé nebo neutrální roztoky, u nichž nedochází k oxidaci. V silně kyselém roztoku dithizonu tvoří stabilní komplexy vedle platiny a palladia také zlato, stříbro a rtuť. Stanovení palladia pomocí sorbentu dithizon a následná analýzy ET-AAS je uvedena v kapitole 2.5.4.2. Také pryskyřice obsahující dusík s heterocyklickou skupinou jsou vysoce selektivní pro tyto ušlechtilé kovy [25, 28].

2.5.2.3. Iontová výměna pomocí iontoměníčů

Tendence platinových kovů k tvorbě komplexů v roztocích minerálních kyselin byla využita k oddělení těchto kovů pomocí metody založené na iontové výměně. Platinové kovy tvoří stabilní aniontové komplexy s chloridy, na rozdíl od většiny přechodných kovů, které tvoří slabší aniontové nebo kationtové komplexy. Při separaci kovů z matrice vzorku může být použita afinita chlorokomplexů platinových kovů k aniontové pryskyřici stejně jako jejich slabá afinita ke kationtové pryskyřici. Využitím této metody lze platinové kovy separovat od ostatních prvků obsažených ve vzorku, ale také oddělit jednotlivé platinové kovy od sebe [25].

2.5.3. Spektrofotometrie, gravimetrie a titrační analýza

Gravimetrie a titrační analýza jsou široce používané metody, sloužící ke kontrole a potvrzení nálezu koncentrace kovu při analýze vzorku bohatého na platinové kovy. Nízká citlivost pro stanovení platinových kovů je dána jejich vysokou chemickou podobností (vznik komplexů o podobném složení). U těchto metod se vyskytují zdroje chyb během srážecích reakcí a při sušení [25].

Palladium má široké využití v technické praxi, proto i pro jeho stanovení bylo vypracováno mnoho metod a postupů založených na separaci a zakoncentrování daného kovu extrakcí jak do vodné, tak do organické fáze a následné spektrofotometrické stanovení. Použití této metody je omezeno na vzorky z hutní a průmyslové oblasti nebo na vzorky obsahující PTK alespoň řádově v $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ a více. K hlavním metodám řadíme stanovení oximy, 2-nitro-1-naftalenem, thiokyanatanem a dithizonem [25, 29].

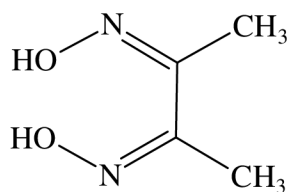
2.5.3.1. Oximy

Oximy představují významnou skupinu činidel pro extrakční spektrofotometrické stanovení palladia. Oximy tvoří s Pd ve vodné fázi nerozpustné cheláty, které jsou extrahovatelné do organického rozpouštědla (nejčastěji chloroformu).

Použitím α -furyldioximu se vyloučí v prostředí 0,1 až 1,4 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl žlutá sraženina či zákal stálý pouze cca 20 minut, optimální vlnová délka měření je 420 nm. Komplex je vhodné extrahovat do organické fáze, kterou může být chloroform nebo benzen. Při použití chloroformu docílíme stálosti výtěžku po dobu 24 hodin. Při použití chloroformu je vhodná vlnová délka 380 nm, pro benzen 297 nm. Rušivý vliv při stanovení Pd mají Fe^{III} a CN^- . Metodou extrakční spektrofotometrie pomocí α -furyldioximu lze stanovit 0,5 – 3 μg palladia v 1 cm^3 organické fáze [27].

Vysoce selektivní činidlo pro stanovení palladia je diacetyldioxim (DMG). Vzniká žlutě zbarvená nerozpustná sraženina, jež se vylučuje z prostředí 0,05 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KCl a 0,06 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ HCl (popř. 0,25 $\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ KNO_3 a HNO_3) a extrahuje se do chloroformu. K měření je doporučována vlnová délka 380 nm. Metoda s diacetyldioximem je schopná stanovit 0,2 – 14 μg palladia v 1 cm^3 chloroformu. Toto stanovení neruší 50násobné množství Al, Ba, Be, Ca, Cd, Ce^{III} , Co, Cu, Fe^{III} , Hg^{II} , La, Li, Mg, Mn^{II} , Ni, Pb, Sr, Th, U^{VI} , Zn, Zr, 100násobek F^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , PO_4^{3-} , Mo^{VI} , W^{VI} , V^{V} , 25násobek Ir, Pt, Rh, Ru. Naopak toto stanovení velmi ruší Os, Br^- , I, SCN^- , S_2O_3^- a EDTA [33].

Metoda zakoncentrování palladia založená na adsorpci palladato-diacetyldioximového komplexu na silikagel a následné stanovení pomocí AAS je podrobněji popsána v kapitole 2.5.4.1.



Obr. 6: Diacetyldioxim.

2.5.3.2. Nitroso-deriváty

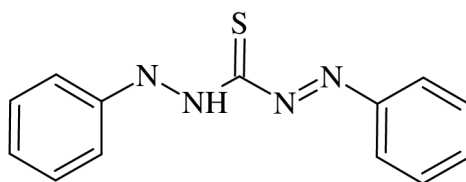
Nejpoužívanější činidlo z řad nitroso-derivátů je 2-nitroso-1-naftol, který tvoří s palladiem fialově zbarvený komplex. Lze jej použít za přítomnosti kovů Cu, Cr, Ni, Co, Fe, neboť jejich přítomnost je eliminována EDTA. Komplex o složení $(\text{C}_{10}\text{H}_6\text{NO}_2)_2\text{Pd}$ vzniká ve slabě kyselém prostředí a extrahuje se toluenem nebo benzenem. Před měřením je nutno z roztoku odstranit přebytek činidla vytřepáním do vodného alkalického roztoku NaOH nebo lépe do NH_4OH . Optimální vlnová délka pro měření je 370 nm [27].

2.5.3.3. Stanovení thiokyanatanem

Thiokyanatan (starší název rhodanid) s palladiem tvoří ve vodě nerozpustnou sraženinu o složení $\text{Pd}(\text{SCN})_2$, která je rozpustná v přebytku činidla za vzniku červeného komplexu při $\text{pH} = 3 - 4$. Podmínky Lambert-Beerova zákona jsou splněny pro obsah palladia $0,02 - 2 \text{ mg}\cdot\text{kg}^{-1}$. Přbytek činidla musí být 100násobný. Za přítomnosti Pt^{VI} je nutné měření provést ihned, neboť dochází k redukci Pt^{VI} činidlem a vzniká komplex s Pt^{II} [27].

2.5.3.4. Stanovení dithizonem

V relativně silně kyselém prostředí (HCl) se palladium může extrahovat roztokem dithizonu v CCl_4 . Absorpční spektrum této extrakce má dvě maxima, vyšší při 450 nm a nižší při 640 nm. Doporučuje se měření při vlnové délce 450 nm, neboť samotné činidlo v CCl_4 má maxima při 450 nm a 620 nm a rozdíl obou absorbcí absorpčních křivek je u palladia větší při 450nm, je-li nadbytečné činidlo odstraněno extrakcí se zředěným amoniakem. Extrakt palladia s dithizonem je stalý po dobu 5 minut při mechanickém protřepávání. Za těchto podmínek reaguje s dithizonem také Au^{III} , Hg^{II} , Pt^{II} a Ag , jsou-li přítomny je nutno oddělit palladium pomocí diacetyldioximátu niklu [29].



Obr. 7: Dithizon.

2.5.4. Atomová absorpční spektrometrie

Atomová absorpční spektrometrie (AAS) je nejrozšířenější metoda anorganické prvkové analýzy. Umožňuje stanovení až 68 prvků o koncentraci od desítek $\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ až po koncentrace nižší jak $1 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ [31]. Principem AAS je absorpce záření volnými atomy v plynném stavu, jež vznikají v atomizátorech. Volné atomy v plynném stavu absorbují záření o určité vlnové délce (fotony s určitou energií). Naměřená vlnová délka je charakteristická pro určitý druh atomů a počet absorbovaných fotonů je mírou množství stanovovaných atomů [30].

Běžný atomový absorpční spektrofotometr se skládá ze zdroje záření, atomizátoru, monochromatického zařízení, detektoru a zařízení zpracovávajícího signál. Zdroje záření AAS jsou čarové, jejich záření je soustředěno do úzkých spektrálních intervalů. V praxi dominují tři typy zdroje tohoto záření, jedná se o výbojku s dutou katodou, bezelektrodové výbojky a tzv. superlampsy.

Nejstarším druhem atomizátoru AAS je plamenový atomizátor (F-AAS), jehož cílem je převedení roztoku na aerosol v pneumatickém zmlžovači a zavedení tohoto aerosolu do centra plamene (nejpoužívanější acetylén-vzduch). Pneumatické zmlžovače jsou schopny převést pouze okolo 10 % nasátého vzorku na aerosol, velká část vzorku se stává odpadem. Detekční limit pro stanovení palladia metodou AAS s plamenovým atomizátorem je $0,01 \text{ mg}\cdot\text{dm}^{-3}$ [31].

Dalším druhem atomizátoru AAS může být elektrotermický atomizátor (ET-AAS). Tento atomizátor je tvořen malou, odporově vyhřívanou kyvetou (nejčastěji z grafitu), do které se automatickým dávkovačem dává vzorek (10 – 40 μl). Do kyvety lze dávkovat také

suspenze pevných látek či přímo pevný vzorek, problém však nastává při tvorbě kalibrační křivky, u které nejde použít roztoky a musí se tedy použít standardy o podobném složení jako analyzovaný vzorek. Průchodem elektrického proudu kyvetou je vzorek atomizován. Aby bylo zabráněno oxidaci při vyšších teplotách, pracuje atomizátor v inertní atmosféře (nejčastěji používaný je argon). Výhodu ET-AAS v porovnání s F-AAS je analýza celého nadávkovaného množství vzorku [31, 32].

2.5.4.1. Stanovení palladia ET-AAS pomocí zakoncentrování DMG na silikagel

Konkrétním příkladem stanovení stopovém množství palladia ze silničního prachu, na jehož vzniku mají podíl motorová vozidla vybavená katalyzátorem, je uveden ve studii z roku 2004 z Turecka. Metoda zakoncentrování palladia byla založená na adsorpci palladato-diacetyldioximového komplexu na silikagel a následné stanovení pomocí ET-AAS (model Perkin-Elmer 3 110). Diacetyldioxim (DMG) je vysoce selektivní činidlo k separaci a zakoncentrování palladia.

V této studii byl použitý silikagel jako složka SPE. Silikagel nebobtná a má dobré mechanické i termické vlastnosti, jeho plocha dosahuje $270 - 370 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Silikagel byl aktivován $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl po dobu 24 hodin, poté byl promyt deionizovanou vodou, filtrován přes filtrační papír a posledním krokem aktivace bylo sušení při $110 \text{ }^\circ\text{C}$. Po nasypání 1 g silikagelu do skleněné kolony (10 mm x 100 mm) byl promyt postupně acetonem a vodou. Na kvalitní výsledky mají vliv analytické parametry jako je pH, množství činidla a objem vzorku. Nejdůležitějším faktorem ovlivňujícím proces zakoncentrování je pH roztoku, neboť rozpustnost komplexů kovů a jejich stabilita ve vodném roztoku velmi úzce souvisí s hodnotou pH. Pro tento experiment byla vybrána hodnota $\text{pH} = 4$, protože kvantitativní výtěžnost byla při této hodnotě největší. Tato metoda, před tím než byla aplikována na reálné vzorky, byla testována na syntetických roztocích.

Silniční prach byl odebrán ze dvou různých silnic s hustým silničním provozem v Kayseri (Turecko). Vzorek byl sušen při $105 \text{ }^\circ\text{C}$ po dobu 2 hodin, poté byl vzorek podroben sítové analýze a homogenizaci. Ke stanovení byl použit 1 g vzorku, který byl vložen do 100 cm^3 kádinky společně s 10 cm^3 lučavky královské. Směs byla promíchána a zahřívána téměř do sucha. Ke směsi bylo opět přidáno 10 cm^3 lučavky královské, stejným postupem byla směs odpařena do sucha. Nerozpustná část byla filtrována přes filtrační papír a promyta horkou $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HNO_3 . Pro upravení pH na hodnotu 4 bylo použito 30 cm^3 $2 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ citranu sodného a několik mililitrů $3 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ kyseliny citrónové. V následujícím kroku byly přidány 2 cm^3 DMG a došlo k vytvoření palladato-diacetyldioximového komplexu. Následovala sorpce, která proběhla na výše popsané koloně naplněné aktivovaným silikagelem. Po eluci byl extrakt odpařen dosucha a doplněn na 1 cm^3 $1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ HCl. Stanovení palladia ve finálním roztoku bylo provedeno ET-AAS.

Daná metoda je jednoduchá a přesná. Získané hodnoty se pohybovaly v rozmezí 95 – 100 %, což prokazuje, že použitelnost metody v praxi je téměř bez rušivých vlivů. Detekční limit výše popsané metody pro stanovení palladia je $0,4 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ pomocí ET-AAS a $1,2 \text{ } \mu\text{g} \cdot \text{dm}^{-3}$ pro F-AAS [26].

2.5.4.2. Stanovení palladia ET-AAS pomocí sorbentu dithizon

Sorbent dithizon umožňuje selektivní separaci platiny a palladia ze všech složek půdy s následným stanovením pomocí metody ET-AAS (přístrojem Thermo Jarrell Ash SH 4 000). Ke studii, která navrhla stanovení palladia ze vzorků životního prostředí (silniční prach, půda

a rostliny) touto metodou, bylo odebráno 5g silničního prachu i půdy a 25 g suchého rostlinného materiálu bez předchozího čištění. Vzorok pocházely z okolí frekventované silnice nacházející se na předměstí hlavního města Polska, Varšavy [28].

Odebrané vzorky byly zahřívány na 400 °C po dobu 1 hodiny, poté byly rozpuštěny ve 20 cm³ lučavky královské a po dobu 2 hodin přivedeny na teplotu blízkou teplotě varu. Po dvanáctihodinovém odstavení byla směs zředěna 20 cm³ vody a odfiltrována. Zbytek byl opakovaně promyt horkou okyselenou (HCl) vodou. Filtrát byl odpařen téměř do sucha a poté znovu dvakrát odpařen do sucha s 2 cm³ HCl. V dalším kroku byl zbytek opět rozpuštěn 20 cm³ 3 mol·dm⁻³ HCl a 1 cm³ roztoku SnCl₂, vzorek byl nechán 15 minut odstát a poté byl dávkován rychlostí 1 cm³·min⁻¹ na kolonu (o vnitřním průměru 4 mm) s 50 mg sorbentu stabilizovaného vhodným kyselým roztokem.

Sorbent dithizon byl připraven extrakcí v 50 cm³ dělicí nálevce 1 g polymethylmetakrylátu s 25 cm³ 0,04 mol·dm⁻³ roztoku dithizonu v chloroformu po dobu 1 hodiny. Sorbent byl oddělen filtrací a ponechán zaschnout na vzduchu v temném prostředí za teploty 4 °C.

Palladium a platina mohou být desorbovány z kolony dvěma způsoby: první možností je použití roztoku thiomocoviny a druhou variantou je použití koncentrované HNO₃. Thiomocovina (10 cm³) byla pomalu přidávána do kolony a eluát byl zachycen do 10 cm³ odměrné baňky. Při použití kyseliny dusičné, která desorpcí rozkládá komplexy dithizonu platiny i palladia, byla kolona promyta 2 cm³ vody a 1 cm³ koncentrované HNO₃, eluát z kolony byl vypuštěn na křemenné sklíčko a roztok byl odpařen do sucha. Posledním krokem před stanovením bylo rozpuštění směsi ve 2 cm³ 1 mol·dm⁻³ HCl.

Ačkoliv tato metoda není náročná na provedení a umožňuje přímé stanovení obou prvků v eluátu pomocí ET-AAS, jsou v průběhu pyrolýzy vyvíjeny agresivní páry způsobující korozi grafitových kyvet. Daná metoda není vhodná ke stanovování velké série vzorků obsahujících tyto ušlechtilé kovy.

Opakovatelnost metody byla stanovena na základě vzorků půdy, silničního prachu a vegetace, kdy každý typ vzorku byl odebrán sedmkrát. Detekční limit této metody byl stanoven na 1 ng·g⁻¹ pro platinu a 0,2 ng·g⁻¹ pro palladium [28].

2.5.5. Atomová emisní spektrometrie

Atomová emisní spektrometrie (AES) je nazývána také jako optická emisní spektrometrie (OES). Metoda je založena na zaznamenávání fotonů vzniklých přechody valenčních elektronů z vyšších energetických stavů na stavy nižší. Měří se tedy záření emitované atomy či ionty v excitovaném stavu, které vzniká jejich zářivou deexcitací. Emisní spektrum má čarový charakter. Abychom mohli zaznamenat čarové spektrum, musí být prvky ze vzorku převedeny do atomární formy, která je excitována do vyšších energetických stavů. Vzorek musí být zahřát na vysokou teplotu, což se nejčastěji provádí termickým zdrojem.

Běžný atomový emisní spektrometr se skládá z termického zdroje záření, disperzního prvku, detektoru a výstupního zařízení zpracovávajícího signál. Nejpoužívanějšími zdroji záření jsou plamen, elektrický oblouk, elektrická jiskra a plazma. Disperzní zařízení vede polychromatické záření ze zdroje záření, zajišťuje jeho monochromatizaci a fokusuje monochromatické záření na detektor. Detektorem bývá ve většině případů fotonásobič, diodový či hmotnostní detektor.

Chceme-li pomocí AES, s plamenem (acetylén-vzduch) jako termickým zdrojem záření, stanovit palladium ze vzorku, vhodná vlnová délka, optimální pracovní rozsah a detekční limit jsou shrnuty v následující tabulce [31].

Tab. 5: Údaje o stanovení palladia metodou AES [31].

Prvek	Vlnová délka spektra (nm)	Mez stanovitelnosti ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	Vhodný koncentrační rozsah ($\mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
Pd	363,5	0,1	50 – 200

Atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-AES) je výše popsaná metoda atomové emisní spektrometrie, jejímž termickým zdrojem je plazma. Plazma vzniká zahříváním látky v plynném skupenství v plazmové hlavici, při ohřevu dochází k její atomizaci a ionizaci. Plazma je možné definovat jako ionizovaný plyn obsahující dostatečnou koncentraci elektricky nabitých částic, ovšem poměr kladně nabitých a záporně nabitých částic je stejný, soustava je elektricky vodivá, ale nevykazuje elektrický náboj. Jako plazmový plyn se nejčastěji používá lehce ionizovatelný argon.

ICP-AES se vyznačuje spolehlivou multielementární analýzou, která umožňuje přímou analýzu pevných, plynných i kapalných vzorků. Detekční limit pro stanovení palladia metodou ICP-AES je $3 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ při optimální vlnové délce 220,35 nm [31].

2.5.5.1. Stanovení palladia z výfukových plynů vozidel pomocí ICP-AES

Roku 2008 byla ve Venezuele provedena studie stanovující platinové kovy (Pt, Pd, Rh) z výfukových plynů. Měření bylo provedeno na dvaceti automobilech s třícestnými katalyzátory, jež byly vybírány nezávisle na značce, modelu či stáří vozidla ale dle najetých kilometrů. Podmínkou pro vybírání automobilů byla ujetá vzdálenost, která byla 19 997 až 148 245 km. Odebírání vzorků bylo provedeno na každém vozidle třikrát.

K měření byl sestaven vzorkovací přístroj skládající se z trubky výfukového potrubí o průměru 11 cm. Na konec této trubky byl umístěn kulatý celulósový filtrační papír, jehož průměr byl o trochu větší než průměr trubky. Koncovku tvořila hliníková děrovaná krytka, která při nasazení na trubku překryla filtrační papír. Celé toto zařízení bylo přímo připevněno k výfukovému potrubí vzorkovaných automobilů.

Samotný odběr vzorku probíhal nastartováním vozidla a po dobu deseti minut byl nechán běžet na volnoběh. Doba vzorkování byla stanovena na 10 minut, neboť za dobu 5 minut byl filtr nerovnoměrně pokryt, což určila vizuální kontrola. Naopak při vzorkování trávající 15 a více minut se začaly propalovat okraje filtračního papíru. Optimální doba byla stanovena právě na 10 minut, což potvrdila jak vizuální zkouška (rovnoměrné pokrytí vrstvou pevného materiálu) tak i hmotnostní kontrola (rozdíl čistého filtračního papíru a papíru po odběru byl $\pm 20 \text{ mg}$). Po uplynutí vzorkovací doby byla soustava nechána vychladnout a poté byl po odklopení krytky pinzetou vyjmut filtrační papír určený k analýze. Celulósový filtrační papír obsahující částice byl složen, aby se minimalizovaly ztráty odebraných vzorků při jejich zavádění do skleněných kyvet. Ke každému vzorku bylo přidáno 20 cm^3 lučavky královské. Kyvety byly vkládány po čtyřech kusech do mikrovlnné pece na 10 minut. Po vychladnutí byly vzorky zfiltrány od nerozpustných částic, filtrát byl deionizovanou vodou doplněn na odměrný roztok 100 cm^3 a uchován při $4 \text{ }^\circ\text{C}$ do doby analýzy.

Koncentrace Pd a Rh ve vzorcích byla stanovena pomocí ICP-AES. Pro sestavení kalibrační přímky byly použity vodné roztoky obsahující 100, 200, 600, 800, 1200 a $1800 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$ daného prvku. Výsledky měření jsou uvedeny v následující tabulce (prázdná místa byly pod detekčním limitem a hodnoty naměřeného množství tvoří průměrná hodnota ze všech tří vzorků daného vozidla) [33].

Tab. 6: Výsledky měření stanovování platinových kovů z výfukových plynů vozidel pomocí ICP-AES [33].

číslo vozidla	stav tachometru vozidla	stanovené množství ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)		
		Pd	Pt	Rh
1	19 997	5,36	12,60	1,03
2	25 146	5,27	12,49	1,02
3	28 899	4,96	11,73	0,97
4	31 146	4,28	10,81	0,87
5	35 102	3,00	10,20	0,81
6	39 987	2,92	10,04	–
7	42 156	2,70	9,72	–
8	43 111	2,51	9,70	–
9	48 879	2,34	9,63	–
10	72 489	–	9,12	–
11	78 642	–	8,37	–
12	84 348	–	8,31	–
13	99 486	–	7,67	–
14	102 156	–	7,41	–
15	105 003	–	6,68	–
16	111 692	–	6,41	–
17	123 488	–	3,13	–
18	124 124	–	–	–
19	131 013	–	–	–
20	148 245	–	–	–

Z naměřených hodnot je jasně patrné, že u nových vozidel je působení abraze a proudu horkých plynů na platinové kovy z povrchu katalyzátoru motorového vozidla největší. Po přibližně 120 000 km pro platínu, po 72 000 km pro palladium a 35 000 km pro rhodium není již uvolňování kovů z povrchu v takovém množství, aby jej bylo možné stanovit. To však nemusí znamenat, že byly kovy z katalyzátoru zcela vyčerpány. Kovy zůstávající v katalytické soustavě jsou pevně přichyceny k podkladu. Z tabulky výsledků je dále patrné, že platina je z katalyzátoru uvolňována v daleko větším množství než palladium a rhodium. Tato závislost souvisí s původním množstvím Pt v třicestném katalyzátoru. Platina zasahuje do všech katalytických reakcí probíhajících v katalyzátorech motorových vozidel, zatímco palladium a rhodium mají pouze selektivní charakter [33].

2.5.6. Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem

Hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem (ICP-MS) nemůžeme označovat za optickou emisní metodu, protože nedetekuje emitované záření, přesto je však často do této skupiny metod řazena. ICP-MS je spektrální metoda, která kombinuje indukčně vázané plazma (ICP) jako zdroj kladně nabitých iontů a hmotnostní spektrometrii (MS). Nejčastěji používaným ICP-MS je s kvadrupolovým hmotnostním filtrem, který dělí ionty dle jejich poměru m/z (hmotnost/náboj). Plazmový hořák se nachází v prostředí atmosférického tlaku, ze kterého se nabitě částice pohybují do prostoru s vysokým vakuem, kde je umístěn detektor.

Výsledkem analýzy je hmotnostní spektrum. Hlavními přednostmi této metody je rychlost měření, multielementární analýza, možnost stanovení 75 prvků včetně jejich izotopů, nízké meze detekce, vysoká kapacita měření a také možnost spojení ICP-MS s některou ze separačních metod. Tato metoda je používána například při analýze stopového množství PTK v biologickém materiálu, především analýza krve a moči je velmi náročná. Detekční limit této metody pro stanovení PTK se pohybuje okolo $1 \text{ ng} \cdot \text{dm}^{-3}$. Analýza platinových kovů je však ovlivněna celou řadou rušivých podnětů, především tvorbou oxidů. Vznik oxidů je způsoben přítomností kyslíku ze vzduchu či vody v matrici. Hlavními rušivými prvky při stanovení palladia jsou ArZn^+ , ArCu a oxidy Sr, Ru, Zr a Y [34, 35].

2.5.6.1. Stanovení palladia v polétavém prachu pomocí metody ICP-MS

V roce 1997 se uskutečnila v České Republice studie zaměřená na stanovení množství platiny a palladia v polétavém prachu. Vzorke pro analýzu byly odebrány z pěti stanic Českého hydrometeorologického ústavu (Kočkov, Všechlapy, Souš, Sokolov a Měděnec), kde byly po dobu 24 hodin umístěny skleněné vzduchové filtry s průtokem 720 m^3 za den.

Každý skleněný filtr byl v mikrovlnné peci vyloužen pomocí $20 \text{ cm}^3 \text{ HNO}_3$ a $4 \text{ cm}^3 \text{ H}_2\text{O}_2$. Výsledný výluh byl převeden do 250 cm^3 odměrné baňky. Pro stanovení vybraných stopových prvků bylo použito 100 cm^3 z odměrného roztoku, zbylých 150 cm^3 bylo využito pro stanovení PTK.

K separaci a zakoncentrování platinových kovů byl použit modifikovaný silikagel (C18), na který byl sorbován iontový asociát chlorokomplexů PTK a kationtového tenzidu N(1-carbaethoxypentadecyl)-trimethylammonium bromid (Septonex®). Kolona s modifikovaným silikagelem byla před použitím promyta 20 cm^3 96% ethanolu a 10 cm^3 $6 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ roztokem Septonexu. Po sorpci byly nesorbované PTK eluovány pomocí 10 cm^3 96% ethanolu, který byl na teflonové misce odpařen pod infračervenou lampou. Zbytek byl převeden do 10 cm^3 odměrné baňky s $0,1 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$.

Vzorke byly analyzovány metodou ICP-MS a ICP-AES. Získané hodnoty byly přepočteny pomocí množství filtrovaného vzduchu k obsahu krychlových metrů [36].

Tab. 7: Výsledky měření obsahu platiny a palladia v polétavém prachu [36].

vzorek	analyt (pg/m^3)					
	ICP-AES	ICP-MS		ICP-AES	ICP-MS	
	Pt	^{195}Pt	^{196}Pt	Pd	^{105}Pd	^{108}Pd
Kočkov	21	25	36	–	81	27
Všechlapy	62	19	27	30	42	45
Souš	16	15	21	–	–	23
Sokolov	43	42	41	280	253	283
Měděnec	9	13	24	31	67	78

Z naměřených dat lze pozorovat, že v některých případech byla zaznamenána téměř shoda mezi výsledky metod ICP-AES a ICP-MS. Nicméně výsledky získané pomocí ICP-AES byly omezeny nižším limitem detekce metody. Spolehlivost naměřených dat metodou ICP-MS byly podpořeny přibližně stejnými hodnotami dvou měřených izotopů jak platiny, tak palladia. Překvapivě vysoké hodnoty palladia byly naměřeny v oblasti Sokolova. [36].

Pro porovnání detekčních limitů výše uvedených instrumentálních analytických metod pro stanovení palladia ve vzorcích životního prostředí byla sestavena následující tabulka.

Tab. 8: *Přehled detekčních limitů metod stanovující palladium.*

metoda	předúprava vzorku	detekční limit	zdroj literatury
gravimetrie		$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	[25]
titrační analýza		$\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	[25]
spektrofotometrie		$\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$	[25]
	α -furyldioxim	$0,5 - 3 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	[27]
	diacetyldioxim	$0,2 - 14 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	[33]
	thiokyanatan	$0,02 - 2 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	[27]
	2-nitroso-1-naftol	$1 - 5 \text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$	[27]
F-AAS		$0,01 \text{mg}\cdot\text{dm}^{-3}$	[31]
F-AAS	diacetyldioxim	$1,2 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	[26]
ET-AAS	diacetyldioxim	$0,4 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	[26]
ET-AAS	dithizon	$0,2 \text{ng}\cdot\text{g}^{-1}$	[28]
AES (acetylen-vzduch)		$0,1 \mu\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	[31]
ICP-AES		$3 \mu\text{g}\cdot\text{dm}^{-3}$	[31]
ICP-MS		$1 \text{ng}\cdot\text{dm}^{-3}$	[35]

3.ZÁVĚR

Navzdory tomu v jak malém množství se palladium vyskytuje v zemské kůře, jeho obsah ve složkách životního prostředí značně vzrůstá od roku 1975. Tehdy se začalo využívat vynikajících katalytických vlastností palladia v katalyzátorech motorových vozidel. Jeho funkcí je pomocí platiny přeměnit oxid uhelnatý (CO) a uhlovodíky (C_mH_n) za přítomnosti kyslíku (O_2) na oxid uhličitý (CO_2) a vodu (H_2O). Tato chemická reakce je doprovázena vysokou teplotou procházejících motorových spalin a také mechanickou abrazí, což vede ke ztrátě aktivního povrchu katalyzátoru a stává se příčinou uvolňování platinových kovů (Pt, Pd, Rh) do životního prostředí. Emise platinových kovů z katalyzátoru jsou největší s prvními tisíci ujetých kilometrů, s rostoucím stářím vozidla respektive katalyzátoru jsou emise PTK menší.

Koncentrace palladia ve složkách životního prostředí (půdě, silničním prachu, rostlinách, vodě, sedimentech, atmosférických aerosolech) roste v závislosti se stoupající hustotou silničního provozu. Mnoha studiemi bylo potvrzeno, že koncentrace palladia klesá s rostoucí vzdáleností od zdroje znečištění. Jakmile se palladium dostane do životního prostředí, působením různých látek a chemických reakcí se stává mobilnější a biodostupnější jak pro rostliny tak pro živočichy. Palladium jako kov není biologicky rozložitelné. Mnozí vědci se domnívají, že má předpoklady k tvorbě methylových reakcí, což zatím není doloženo. Ale je známo, že Pd má vysokou schopnost akumulace. Je také prokázáno, že některé soli a ionty palladia působí velmi dráždivě na pokožku a oči, mohou způsobovat nepříjemné alergické reakce, astma i další autoimunitní onemocnění.

Vzhledem ke stopovému až ultrastopovému množství palladia nacházejícího se ve složkách životního prostředí a biologickém materiálu (krev, moč, játra, ledviny) je jeho stanovení poměrně náročné. Nároky na přesnost jsou kladeny od odebrání vzorků, separaci, zakoncentrování až po vhodně zvolenou instrumentální metodu. Palladium lze stanovit pomocí spektrofotometrických metod, F-AAS, ET-AAS, ICP-AES, ICP-MS.

Ačkoliv koncentrace PTK v životním prostředí není zatím příliš velká, monitorování jejich množství by mělo být i nadále podporováno. S rostoucím rozvojem automobilového průmyslu a se zvyšujícím se počtem motorových vozidel pohybujících se po silnicích, bude růst i koncentrace platinových kovů (Pt, Pd, Rh) v životním prostředí. Nedopusťme, aby se platinové kovy staly součástí globálního znečištění.

4. SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

- [1] REMY, Heinrich. *Anorganická chemie II. díl*. Praha: SNTL – Nakladatelství technické literatury, 1971.
- [2] MUSIL, Jan. *Historie kovů ve výuce chemie*. Brno, 2008. 48s. Diplomová práce na Fakultě pedagogické Masarykovy Univerzity na katedře chemie. Vedoucí diplomové práce Josef Budiš.
- [3] GREENWOOD, N a Alan ERNSHAW. *Chemie prvků*. 1.vyd. Praha: Informatorium, 1993. ISBN 80-85427-38-9.
- [4] KULVEITOVÁ, Hana. *Chemie II (Chemie prvků)*. Ostrava: Technická univerzita Ostrava, 2004.
- [5] GAŽO, Ján. *Všeobecná a anorganická chémia*. Bratislava: ALFA, vydavateľstvo technickém a ekonomickém literatúry, 1981.
- [6] SIKOROVÁ L., R. LIČBINSKÝ, V. ADAMEC: Platinové kovy z automobilových katalyzátorů v životním prostředí. Referát: *Chemické listy*, 2011. 361-365 s.
- [7] MELBER, C, I MANGELSDORF a Detlef KELLER. *Palladium*. Geneva: World Health Organization, 2002, 201 s. Environmental health criteria. ISBN 92-415-7226-4.
- [8] KIETHORN J., Ch. MELBER, D. KELLER, I. MANGELSDORF: Palladium – A review of exposure and effects to human health. Review, *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 2002. 417 s.
- [9] *Palladium emissions in the environment: analytical methods, environmental assessment and health effects*. Editor Fathi Zereini, Friedrich Alt. Berlin: Springer, 2006, 639 s. ISBN 35-402-9219-5.
- [10] Palladium charts. *Platinum today: The world's leading authority on platinum group metals* [online]. 2011 [cit. 2012-03-19]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/publications/market-data-charts/palladium-charts/>
- [11] Medical. *Platinum today : The world's leading authority on platinum group metals* [online]. 1999 [cit. 2012-03-11]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/applications/industrial-applications/medical/>
- [12] GAROUFIS, A., S. K. HADJIKAKOU, N. HADJILIADIS: Palladium coordination compounds as anti-viral, anti-fungal, anti-microbial and anti-tumor agents. *Coordination Chemistry Reviews* 253, 2009. 1384 s

- [13] Uses of palladium. *Palladium: Metal of the 21st century*. [online]. 2008 [cit. 2012-03-19]. Dostupné z: <http://www.stillwaterpalladium.com/>
- [14] Dental. *Platinum today : The word's leasing authority on platinum group metals* [online].1999 [cit. 2012-02-11]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/applications/industrial-applications/dental/>
- [15] ZEREINI, Fathi a Friedrich ALT. *Anthropogenic platinum-group element emissions: their impact on man and environment*. New York: Springer, 2000, 308 s. ISBN 35-406-6472-6
- [16] Electronic Components. *Platinum today : The word's leasing authority on platinum group metals* [online]. [cit. 2012-02-11]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/applications/industrial-applications/electronic-components/>
- [17] KIZLING, Juraj. *Technologie chemických látek a jejich využití*. 4., přeprac.a dopl. vyd. Brno: VUTIUM, 2011, 546 s. ISBN 978-80-214-4046-3.
- [18] Nitric acid. *Platinum today : The word's leasing authority on platinum group metals* [online].1999 [cit. 2012-04-11]. Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/applications/industrial-applications/nitric-acid/>
- [19] ROSNER, G, D. COENEN-STASS a H. KÖNIG. *Platinum*. Geneva: World Health Organization, 1991, 167 s. Environmental Health Criteria. ISBN 92-415-7125-X.
- [20] Výfukové systémy: Katalyzátory. *Eberspächer* [online]. 2011 [cit. 2012-03-24]. Dostupné z: http://www.eberspaecher.cz/servlet/PB/menu/1048687_11/index.html
- [21] SAJDL, Jan. *Autolexicon.net: Katalyzátor*. [Http://cs.autolexicon.net/articles/katalyzator/](http://cs.autolexicon.net/articles/katalyzator/) [online]. 2011 [cit. 2012-03-19]. Dostupné z: <http://cs.autolexicon.net/articles/katalyzator/>
- [22] RAUCH, SEBASTIEN, H.F. HEMOND, G. BARBANTE, M. OWARI, G. M. MORISSON, U. WASS: Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of Platinum, Palladium and Rhodium in the Northern hemisphere. *Environmental Science and Technology*. 2005,39, s. 8156-8162
- [23] EK, Kristine H., Gregory M. MORRISON a Sebastien RAUCH. Environmental routes for platinum group elements to biological materials-a review. *Science of The Total Environment*. 2004, 334-335, č. 1, s. 21-38. ISSN 00489697. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2004.04.027.
- [24] RAVINDRA, Khaiwal, László BENCs a René VAN GRIEKEN. Platinum group elements in the environment and their health risk. *Science of The Total Environment*. 2004, roč. 318, 1-3, s. 1-43. ISSN 00489697. DOI: 10.1016/S0048-9697(03)00372-3.

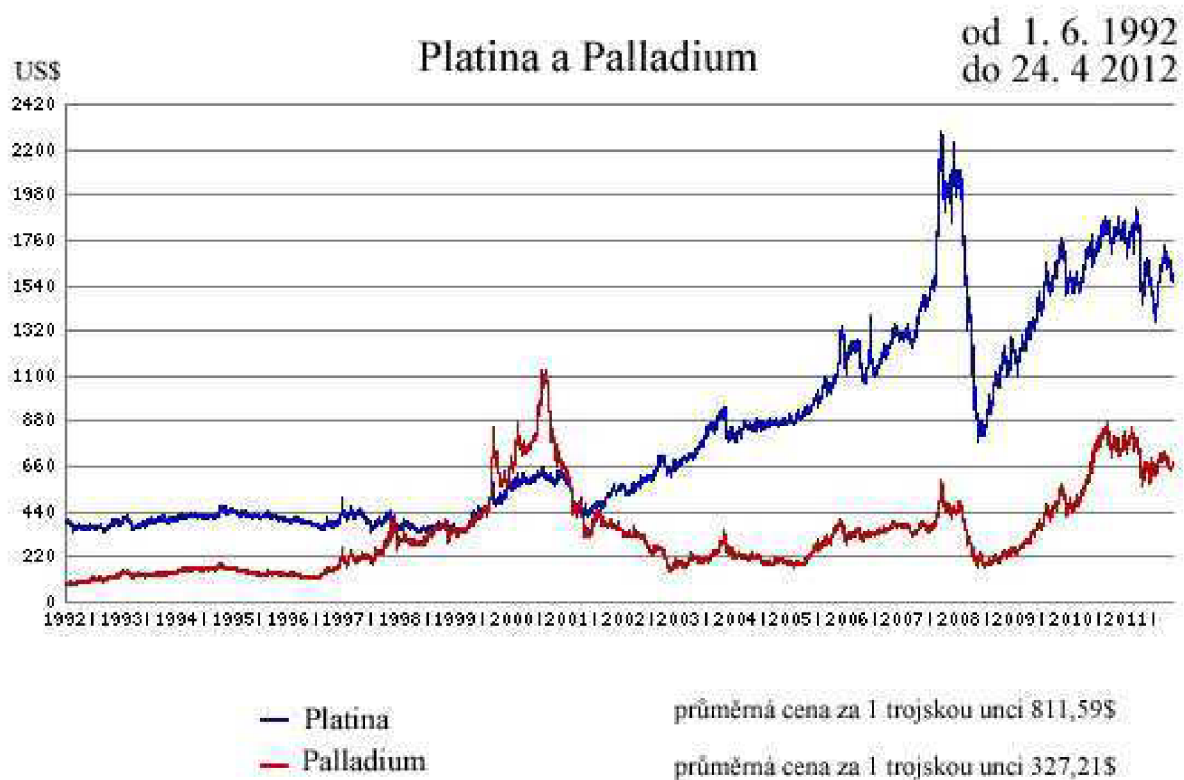
- [25] DUBIELLA-JACKOWSKA, A., Z. POLKOWSKA a J. NAMIEŚNIK. Platinum Group Elements: A Challenge for Environmental Analytics. *Polish Journal of Environmental Studies*. 2007, č. 3, s. 329-345.
- [26] TOKALIOGLU, S., T. OYMAK a S. KARTAL. Determination of palladium in various samples by atomic absorption spectrometry after preconcentration with dimethylglyoxime on silica gel. *Analytica Chimica Acta*. 2004, roč. 511, č. 2, s. 255-260. ISSN 00032670. DOI: 10.1016/j.aca.2004.02.015.
- [27] MALÁT, Miroslav. *Absorpční anorganická fotochemie*. 1.vyd. Praha: Československá akademie věd, 1973, 896 s.
- [28] CHWASTOWSKA, J. a W. SKWARA. Determination of platinum and palladium in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation on dithizone sorbent. *Talanta*. 2004, č. 64, s. 224-229. DOI: 10.1016/j.talanta.2004.02.009.
- [29] MALÁT, Miroslav. *Extrakční spektrofotometrie kovů a nekovů: Moderní metody v chemické laboratoři*, svazek 41. Praha: Nakladatelství technické literatury, 1988, 416 s.
- [30] KOMÁREK, Josef. *Atomová absorpční spektrometrie*. 1. vyd. Brno: Masarykova univerzita, 2000, 85 s. ISBN 80-210-2500-X.
- [31] ČERNOHORSKÝ, Tomáš a Pavel JANDERA. *Atomová spektroskopie*. Univerzita Pardubice, 1997. Skriptum. Univerzita Pardubice.
- [32] OPEKAR, František, Ivan JELÍNEK a Petr RYCHLOVSKÝ. *Základní analytická chemie: pro studenty, pro něž analytická chemie není hlavním studijním oborem*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2003, 201 s. ISBN 80-246-0553-8.
- [33] GONCALVES, Antonio, José R. DOMÍNGUEZ a José ALVARADO. Determination of Pd, Pt and Rh in vehicles escape fumes by GF-AAS and ICP-OES. *Talanta*. 2008, roč. 75, č. 2, s. 523-527. ISSN 00399140. DOI: 10.1016/j.talanta.2007.11.055.
- [34] MIHALJEVIČ, Martin, LADISLAV STRNAD a ONDŘEJ ŠEBEK. Využití hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem v geochemii. *Chemické listy*. 2004, č. 98, s. 123-130.
- [35] KAŠPAROVÁ, L. a K. WRANOVÁ. ICP-MS perspektivní technika pro stanovení kovů v biologickém materiálu? Stanovení olova, cadmia a platinových kovů (Pt, Pd, Rh) v krvi a moči. *České pracovní lékařství*. 2008, 2-3.

- [36] VLAŠÁNKOVÁ, R., V. OTRUBA, J. BENDL, M. FIŠERA a V. KANICKÝ. Preconcentration of platinum group metals on modified silicagel and their determination by inductively coupled plasma atomic emission spectrometry and inductively coupled plasma mass spectrometry in airborne particulates. *Talanta*. 1999, roč. 48, č. 4, s. 839-846. ISSN 00399140. DOI: 10.1016/S0039-9140(98)00100-3.
- [37] Price Charts. *Platinum today: The world's leading authority on platinum group metals* [online]. 2012 [cit. 2012-04-24].
Dostupné z: <http://www.platinum.matthey.com/pgm-prices/price-charts/>

5. SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

tep.	tepelná
el.	elektrická
PTK	platinové kovy
WHO	z angl. World Health Organization = Světová zdravotnická organizace
EDTA	z angl. ethylenediaminetetraacetic acid = chelaton 3
PM ₁₀	z angl. particulate matter = částice polétavého prachu o velikosti 10 µm
oz	trojská unce (1 oz = 0,031 103 kg)
LLE	z angl. liquid–liquid extraction = extrakce kapalina – kapalina
SPE	z angl. solid phase extraction = extrakce pevnou fází
AAS	z angl. atomic absorption spectrometry = atomová absorpční spektrometrie
F-AAS	z angl. flame atomic absorption spectrometry = plamenová atomová absorpční spektrometrie
ET-AAS	elektro – termická atomová absorpční spektrometrie
DMG	z názvu dimethylglyoxim = diacetyldioxim
GF-AAS	z angl. graphite furnace atomic absorption spectrometry = grafitová pec atomové absorpční spektrometrie
OES	z angl. optical emission spectrometry = optická emisní spektrometrie
AES	z angl. atomic emission spectrometry = atomová emisní spektrometrie
ICP-AES	z angl. inductively coupled plasma – atomic emission spectrometry = atomová emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
ICP-MS	z angl. inductively coupled plasma – mass spectrometry = hmotnostní spektrometrie s indukčně vázaným plazmatem
NAA	z angl. neutron activation analysis = neutronová aktivační analýza

6. PŘÍLOHA



Obr. 8: Přehled cen platiny a palladia v amerických dolarech v letech 1992 až 2012 [37]