



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA CHEMICKÁ

FACULTY OF CHEMISTRY

ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF ENVIRONMENTAL PROTECTION

VYUŽITÍ METOD SPE PRO STANOVENÍ ULTRASTOPOVÝCH KONCENTRACÍ PLATINOVÝCH KOVŮ V ENVIRONMENTÁLNÍCH MATRICÍCH

THE USE OF SPE METHODS FOR DETERMINATION OF ULTRATRACE CONCENTRATIONS OF PLATINUM
METALS IN ENVIRONMENTAL MATRICES

DIZERTAČNÍ PRÁCE

DOCTORAL THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Ing. Stanislav Ježek

ŠKOLITEL

SUPERVISOR

doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.

BRNO 2024

Zadání dizertační práce

Ústav: Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí Akademický rok: 2023/24
Student: **Ing. Stanislav Ježek**
Studijní program: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Studijní obor: Chemie životního prostředí
Vedoucí práce: **doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D.**

Název dizertační práce:

Využití metod SPE pro stanovení ultrastopových koncentrací platinových kovů v environmentálních matricích

Zadání dizertační práce:

1. Vypracování aktuální literární rešerše zaměřené na problematiku platinových kovů – vlastnosti, využití, vstup do životního prostředí. Zhodnocení výskytu platinových kovů v environmentálních matricích.
2. Optimalizace metody měření Pt a Pd na přístroji HR–CS–ET–AAS.
3. Výběr a optimalizace vhodných sorpčních systémů pro zakoncentrování platinových kovů. Studium vlivu interferentů a podmínek sorpce.
4. Aplikace optimalizovaných prekoncentračních postupů při stanovení platinových kovů ve zvolených environmentálních matricích vhodných pro posouzení stavu kontaminace složek ŽP.
5. Zhodnocení dosažených výsledků a jejich interpretace.

Termín odevzdání dizertační práce: 15.2.2024:

Ing. Stanislav Ježek
student

doc. Mgr. Renata Komendová,
Ph.D.
vedoucí práce

prof. Ing. Jozef Krajčovič, Ph.D.
vedoucí ústavu

V Brně dne 1.9.2023

prof. Ing. Michal Veselý, CSc.
děkan

ABSTRAKT

Tato disertační práce je zaměřena na studium sorpčních technik pro stanovení platiny a palladia na modifikovaných pevných sorbentech a iontoměničích. Finální stanovení proběhlo atomovou absorpční spektrometrií s elektrotermickou atomizací (ET-AAS).

Pro studium sorpce bylo vybráno šest modifikovaných sorbentů. Byly studovány čtyři modifikované nepolární silikagely a dva sorbenty na bázi kopolymeru styren divinylbenzen. Dále byly studovány tři kationtoměničové pryskyřice a tři aniontoměničové.

U modifikovaných sorbentů a aniontoměničových pryskyřic byla studována účinnost sorpce platiny a palladia. Dále pak vliv interferujících prvků (Fe, Cu, Zn, Pb, K, Na, Ca a Mg). Další parametr pro hodnocení účinnosti sorbentů je objem elučního činidla, potřebného pro účinnou eluci platiny a palladia ze sorbentů. Na základě získaných výsledků byl vybrán optimální sorbent silikagel C18 pro prekoncentraci platiny a palladia z reálných environmentálních vzorků.

Studium koncentrace platiny a palladia ve složkách životního prostředí je rozdělena na dvě části. První část porovnává dvě města s odlišnou velikostí a koncentrací vozidel. Jedná se o krajské město v České republice – Jihlava a o hlavní město Rakouska – Vídeň. Pro vzorkování půdních matric byly vytipovány lokality v blízkosti frekventovaných dopravních uzlů.

V Jihlavě se koncentrace platiny pohybovala od 16,93 do 38,72 ng.g⁻¹ a u palladia od 2,705 do 8,452 ng.g⁻¹. Ve Vídni byly zjištěné koncentrace vyšší. Koncentrace platiny se pohybovaly od 39,22 ng.g⁻¹ do 159,2 ng.g⁻¹ a u palladia od 18,45 ng.g⁻¹ do 98,21 ng.g⁻¹.

Druhá část výzkumu byla zaměřena na nejfrekventovanější dopravní uzel v České republice – dálnici D1, se zaměřením na úsek v blízkosti vodní nádrže Švihov, která slouží jako jeden z hlavních zdrojů pitné vody pro hlavní město ČR – Prahu. V tomto úseku jsou instalovány dešťové retenční nádrže – „lapoly“. V blízkosti těchto lapolů byl vždy odebrán půdní vzorek a z lapolů pak sediment v nádrži a odsazená voda na odtoku z nádrže. Tyto dešťové retenční nádrže se ukázaly jako vhodná místa pro monitoring polutantů z automobilové dopravy.

KLÍČOVÁ SLOVA

platina, palladium, SPE, prekoncentrace, HR-CS-ET-AAS, autokatalyzátory

ABSTRACT

This dissertation is focused on the study of sorption techniques for the determination of platinum and palladium on modified solid sorbents and ion exchangers. The final determination was made using atomic absorption spectrometry with electrothermal atomization (ET-AAS).

Six modified sorbents were selected for the sorption study. Four modified non-polar silica gels were studied and two sorbents were based on styrene divinylbenzene copolymer. Furthermore, three cation exchange resins and three anion exchange resins were studied.

The sorption efficiency of platinum and palladium was studied with modified sorbents and anion exchange resins. Furthermore, the influence of interfering elements (Fe, Cu, Zn, Pb, K, Na, Ca and Mg). Another parameter for evaluating the effectiveness of sorbents is the volume of the elution mixture required for the effective elution of platinum and palladium from the sorbents. Based on the results, a sorbent was selected for the preconcentration of platinum and palladium from real environmental samples from the environment.

The study of the concentration of platinum and palladium in environmental components is divided into two parts. The first part compares two cities with different sizes and vehicle concentrations. It is a regional capital in the Czech Republic – Jihlava and the capital of Austria – Vienna. For soil matrix sampling, locations near frequent traffic junctions were selected.

In Jihlava, the concentration of platinum ranged from 16.93 to 38.72 ng.g⁻¹ and for palladium from 2.705 to 8.452 ng.g⁻¹. In Vienna, the detected concentrations were higher. Platinum concentrations ranged from 39.22 ng.g⁻¹ to 159.2 ng.g⁻¹ and for palladium from 18.45 ng.g⁻¹ to 98.21 ng.g⁻¹.

The second part was focused on the busiest traffic junction in the Czech Republic - the D1 highway, focusing on the section near the Švihov water reservoir, which serves as one of the main sources of drinking water for the capital of the Czech Republic - Prague. Rain retention tanks - "lapolas" - are installed in this section. A soil sample was always taken in the vicinity of these lapolas, and from the lapolas the sediment in the reservoir and settled water at the outlet from the reservoir. These rain retention tanks proved to be suitable places for monitoring pollutants from automobile traffic.

KEYWORDS

platinum, palladium, SPE, preconcentration, HR-CS-ET-AAS, autocatalysts

JEŽEK, Stanislav. *Využití metod SPE pro stanovení ultrastopových koncentrací platinových kovů v environmentálních matricích*. Brno, 2024. Dostupné také z: <https://www.vut.cz/studenti/zav-prace/detail/159818>. Dizertační práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Ústav chemie a technologie ochrany životního prostředí. Vedoucí práce Renata Komendová.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem tuto disertační práci vypracoval samostatně a že všechny použité literární zdroje jsem správně a úplně citoval. Disertační práci je z hlediska obsahu majetkem Fakulty chemické VUT v Brně a může být využita ke komerčním účelům jen se souhlasem vedoucího disertační práce a děkana FCH VUT.

.....
podpis studenta

PODĚKOVÁNÍ

Rád bych zde poděkoval mé vedoucí disertační práce paní doc. Mgr. Renatě Komendové, Ph.D. za odborné vedení, za její čas, trpělivost a možnost častých osobních konzultací při tvorbě této disertační práce. Také bych rád poděkoval své manželce Eleně, která mi byla oporou při psaní této práce.

OBSAH

1	ÚVOD	9
2	TEORETICKÁ ČÁST/AKTUÁLNÍ STAV STUDOVANÉ PROBLEMATIKY	10
2.1	Využití platiny a palladia	10
2.1.1	Těžba platinových kovů.....	13
2.1.2	Recyklace platinových kovů.....	13
2.1.3	Automobilové katalyzátory	14
2.2	Autopark ve světě a České republice	17
2.3	Toxikologie	19
2.4	Platina a palladium v životním prostředí.....	20
2.4.1	Bioakumulace platiny a palladia.....	20
2.4.2	Platina a palladium v atmosféře.....	24
2.4.3	Platina a palladium v půdě.....	25
2.4.4	Platina a palladium v akvatickém systému.....	27
2.4.5	Platina a palladium ve fauně a flóře	29
3	PREKONCENTRAČNÍ METODY	30
3.1	Extrakce tuhou fází (SPE).....	31
3.1.1	Způsoby zachytu analytu na sorbentu.....	32
3.1.2	Adsorpce.....	32
3.1.3	Chelatace	32
3.1.4	Iontová výměna	32
3.1.5	Vazba iontového páru/asociátu.....	33
4	METODY STANOVENÍ	35
4.1	Stanovení platiny a palladia na ET-AAS	35
4.2	Stanovení platiny a palladia na ICP-MS	36
4.3	Stanovení platiny a palladia na ICP-AES.....	36
4.4	Adsorpční voltametrie	36
5	EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST.....	37
5.1	Použité chemikálie a roztoky	37
5.2	Atomová absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací (ET-AAS)	38
5.3	Metodika vyhodnocení analytických výsledků	38
5.3.1	Vyhodnocení kalibrační závislosti.....	38
5.3.2	Test homogenity rozptylu.....	39
5.3.3	Posouzení kalibrační závislosti.....	40
5.4	Optimalizace metody stanovení platiny a palladia.....	42
5.4.1	Optimalizace vlnové délky	42
5.4.2	Optimalizace teplotního programu	43

5.4.3	Vliv acidity	45
5.5	Studium vlivu rušivých vlivů	47
5.5.1	Vliv interferujících iontů v prekoncentračním kroku	47
5.5.2	Modifikované sorbenty	48
5.5.3	Iontoměničové sorbenty	50
5.6	Reálné vzorky.....	53
5.6.1	Usazovací nádrže v blízkosti dálnice D1 („lapoly“).....	53
5.6.2	Odběrová místa ve Vidni	55
5.6.3	Odběrová místa Jihlava	57
5.7	Zpracování vzorků.....	58
5.7.1	Postup rozkladu vzorku	58
6	VÝSLEDKY A DISKUZE	59
6.1	Sorpce na modifikované sorbenty	59
6.1.1	Optimalizace sorpčních procesů na sorbentu Silikagel C18.....	61
6.1.2	Optimalizace sorpčních procesů na sorbentu Silikagel C8.....	62
6.1.3	Optimalizace sorpčních procesů na sorbentu Silikagel Zorbax C18	63
6.1.4	Optimalizace sorpčních procesů na sorbentu Silikagel Si-I	64
6.1.5	Optimalizace sorpčních procesů na sorbentu SDB.....	65
6.1.6	Optimalizace sorpčních procesů na sorbentu XAD-2.....	66
6.2	Sorpce na iontoměniče	67
6.2.1	Výběr koncentrace elučního roztoku	67
6.3	Studium interferenčních vlivů na kationtoměničových pryskyřicích.....	69
6.4	Optimalizace sorpčních procesů na aniontových pryskyřicích	71
6.4.1	Optimalizace sorpčních procesů na aniontoměničové pryskyřici WAX	72
6.4.2	Optimalizace sorpčních procesů na aniontoměničové pryskyřici MAX	73
6.4.3	Optimalizace sorpčních procesů na aniontoměničové pryskyřici DOWEX 1-X8.....	74
6.5	Analýza reálných vzorků.....	75
6.5.1	Porovnání evropských měst.....	75
6.5.2	Studium kontaminace životního prostředí v okolí frekventovaných silnic (D1).....	79
7	ZÁVĚR.....	83
8	ZKRATKY	85
9	LITERATURA.....	86
10	SEZNAM OBRÁZKŮ.....	98
11	SEZNAM TABULEK	101
12	PŘÍLOHY	102
12.1	Životopis.....	102
12.2	Prezentace na odborných konferencích	104

13 SEZNAM PUBLIKACÍ	105
13.1 Publikace 1.....	106
13.2 Publikace 2.....	122

1 ÚVOD

Disertační práce se zabývá separací, prekoncentrací a stanovením vybraných rizikových kovů v environmentálních maticích. Kovy byly vybrány v závislosti na jejich přítomnosti a využití v automobilovém průmyslu, a jejich následných exhalacích pocházejících z dopravy, což je hlavní cesta jejich vstupu do životního prostředí. Pro posouzení a studium kontaminace různých vzorků ze životního prostředí byly vybrány platina (Pt) a palladium (Pd).

Platina a palladium tvoří aktivní vrstvu v automobilových katalyzátorech, odkud se postupně uvolňují. Autokatalyzátory jsou primárně využívány k přeměně oxidu uhelnatého, nespálených uhlovodíků a oxidů dusíku ve výfukových plynech na netoxické formy, jako jsou oxid uhličitý, voda a dusík. Povrch katalyzátorů je během používání chemicky, fyzikálně, teplotně a mechanicky opotřebováván. Toto opotřebení má za následek uvolňování platiny a palladia do složek životního prostředí. V závislosti na této skutečnosti se předpokládá nejvyšší koncentrace platiny a palladia v blízkosti dopravních komunikací, převážně pak ve větších městských aglomeracích nebo v místech s vyšší hustotou dopravy, jako jsou například dálnice.

Primárně dochází k jejich uvolnění do atmosféry odkud jsou následně transportovány na kratší či delší vzdálenosti. Po emisi z autokatalyzátoru jsou dále platina a palladium suchou nebo mokrou atmosférickou depozicí transportovány do okolní půdy, vegetace nebo vodních ekosystémů.

I přes zvyšující se hustotu automobilové dopravy, a tudíž i zvyšující se koncentrací obou kovů ve složkách životního prostředí, jsou v porovnání s jinými kontaminanty stále v nízkých koncentracích. Často nelze takto nízké koncentrace platinových kovů stanovit na přímo, a to ani za použití nejcitlivějších analytických technik s velmi nízkými detekčními limity. Z tohoto důvodu jsou vhodné prekoncentrační techniky, během kterých dojde k zakoncentrování na takovou koncentrační úroveň, aby bylo možné kovy stanovit za pomoci běžnějších analytických metod. Pro prekoncentraci kovů metodou extrakce do tuhé fáze se využívají rozdílné principy sorpce, jako je adsorpce, iontová výměna, chelatace nebo sorpce iontových párů.

V této práci byla provedena optimalizace prekoncentračních metod. V návaznosti na výsledcích byl vybrán sorbent silikagel C18 modifikovaný kationtovým tenzidem Septonex pro prekoncentraci platiny a palladia z půdních vzorků, ze vzorků sedimentů a povrchové vody.

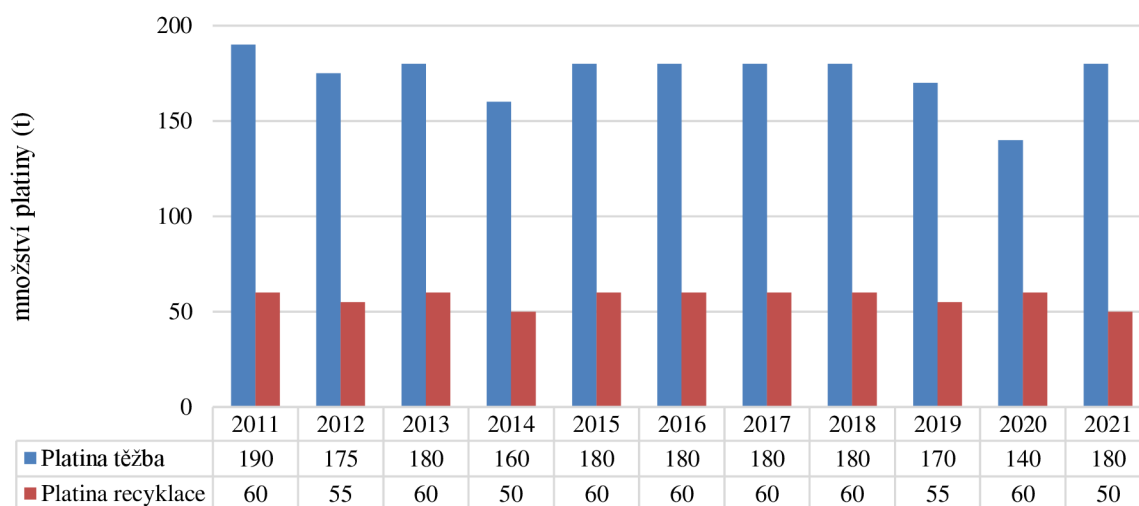
Půdní vzorky byly odebírány ze dvou městských aglomerací lišící se ve velikosti populace a v blízkosti dálnice D1. V blízkosti této dálnice jsou instalovány retenční nádrže pro splachy z vozovky. Tyto nádrže, jiným označením lapoly, jsou vhodným odběrovým místem pro dva typy vzorků, a to sedimentu a odsazené povrchové vody. Tyto vzorky byly použity pro monitoring platiny a palladia v této disertační práci.

2 TEORETICKÁ ČÁST/AKTUÁLNÍ STAV STUDOVANÉ PROBLEMATIKY

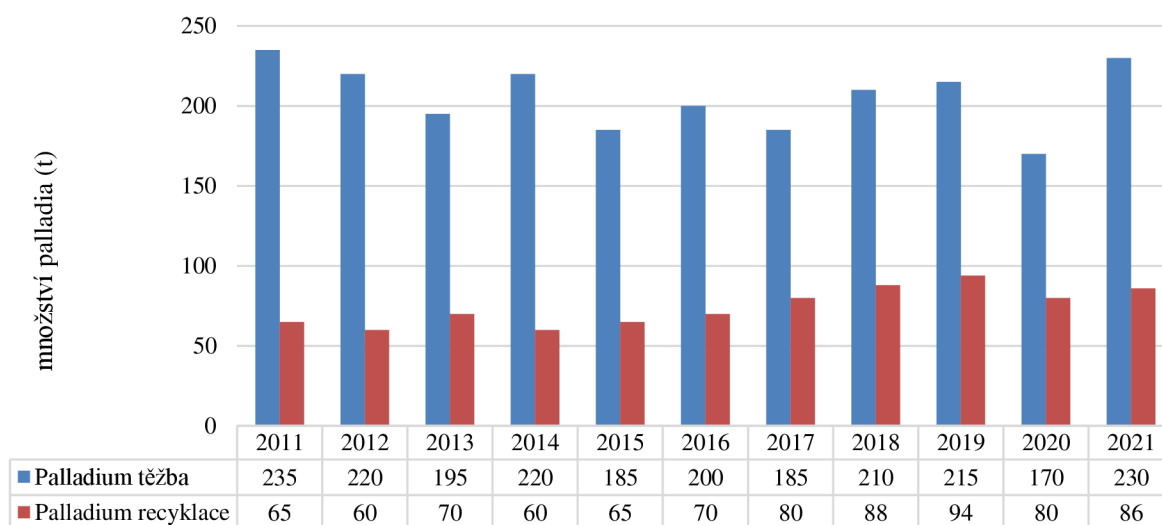
2.1 VYUŽITÍ PLATINY A PALLADIA

Platina je kov, který je ze skupiny platinových kovů nejvyužívanější. Díky jejím výjimečným vlastnostem nachází uplatnění v různých typech průmyslu. Obr. 3 znázorňuje procentuální zastoupení jejího využití.

Palladium má oproti platině nižší bod tání a menší hustotu. I přesto nachází uplatnění v několika klíčových aplikacích. Nejčastější využití je v autokatalyzátorech. Dále pak v chemickém průmyslu, elektroprůmyslu a šperkařství, jak znázorňuje Obr. 4. Poptávka po platině a palladiu neustále narůstá úměrně s celosvětově se zvyšující automobilovou dopravou. Tato poptávka je stále vyšší, než je možné zajistit běžnou těžbou. Významná je proto recyklace těchto kovů z použitých automobilových autokatalyzátorů. Obr. 1 a Obr. 2 znázorňují zdroje využívané pro získávání platiny a palladia. V obou grafech je pak vidět stagnující trend v poměru mezi primární těžbou a sekundární recyklací.

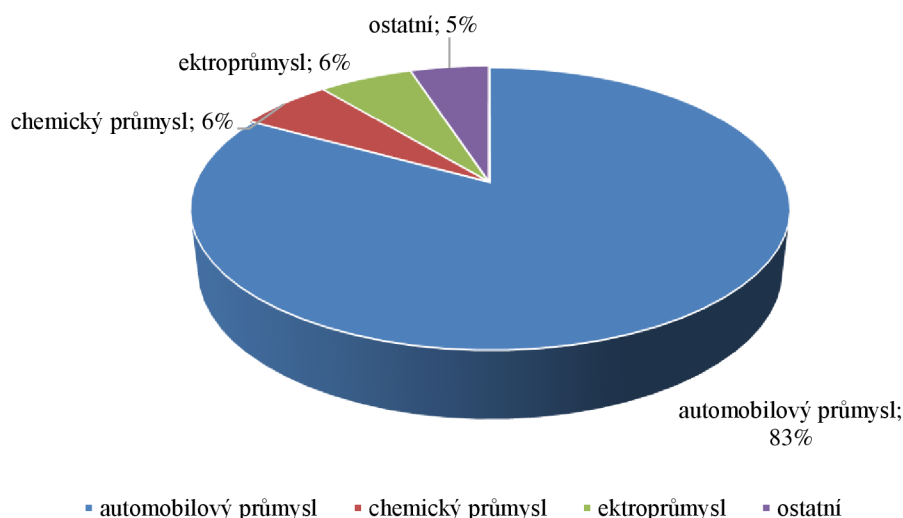


Obr. 1: Množství celosvětově využití platiny, porovnání mezi těžbou a recyklací [1]

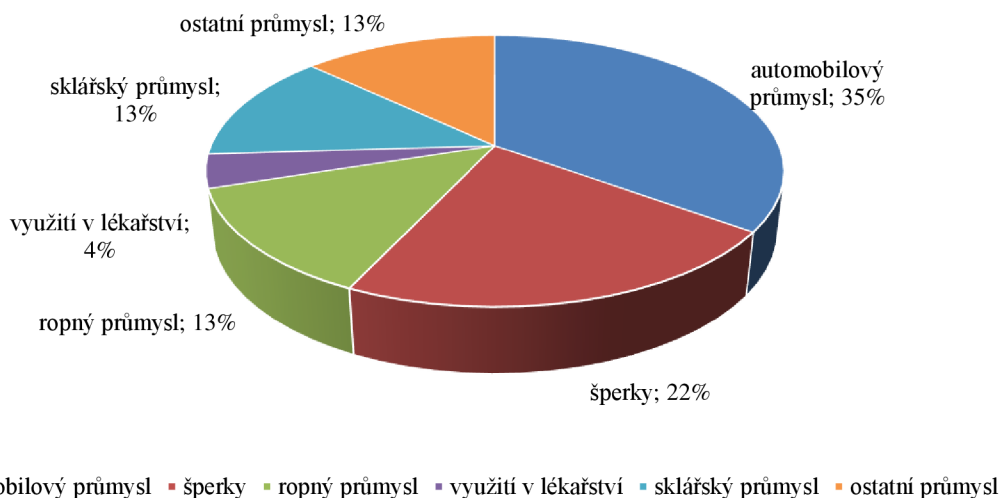


Obr. 2: Množství celosvětově využití palladia, porovnání mezi těžbou a recyklací [1]

Následující Obr. 3 a Obr. 4 vyobrazují využití platiny a palladia v závislosti na daném průmyslu. U platiny je pak patrné majoritní využití právě v automobilovém průmyslu. V roce 2021 dosáhl tento průmysl 83 % z celkového množství využití platiny ve světě. Dalšími minoritními oblastmi průmyslu jsou elektro průmysl, chemický průmysl a další. Využití palladia v různých odvětvích průmyslu je více rozloženo. I když automobilový průmysl využívá nejvyšší množství získaného palladia, tak se jedná přibližně o 35 % (údaj z roku 2021). Dalšími odvětvími, kde je palladium využito je průmysl šperkařský, sklářský, ropný průmysl, v lékařství a v dalších odvětvích.

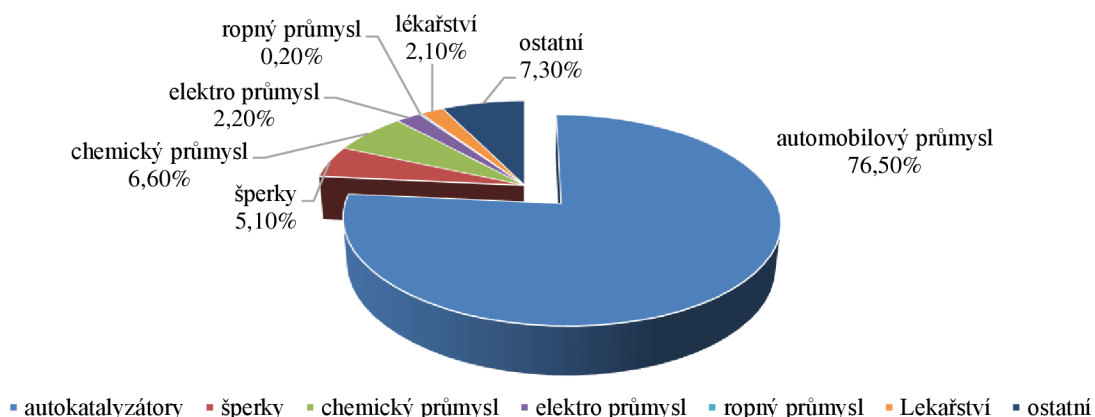


Obr. 3: Využití platiny v různých průmyslových oblastech [2]

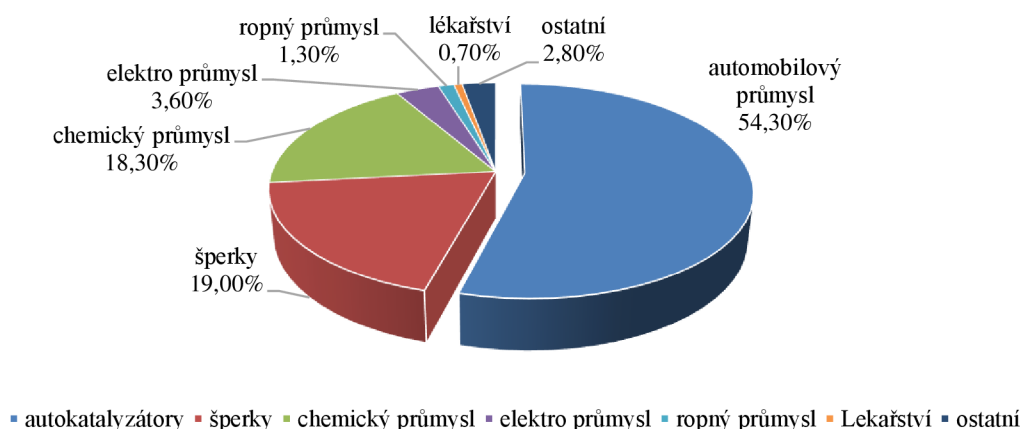


Obr. 4: Využití palladia v různých průmyslových oblastech [3]

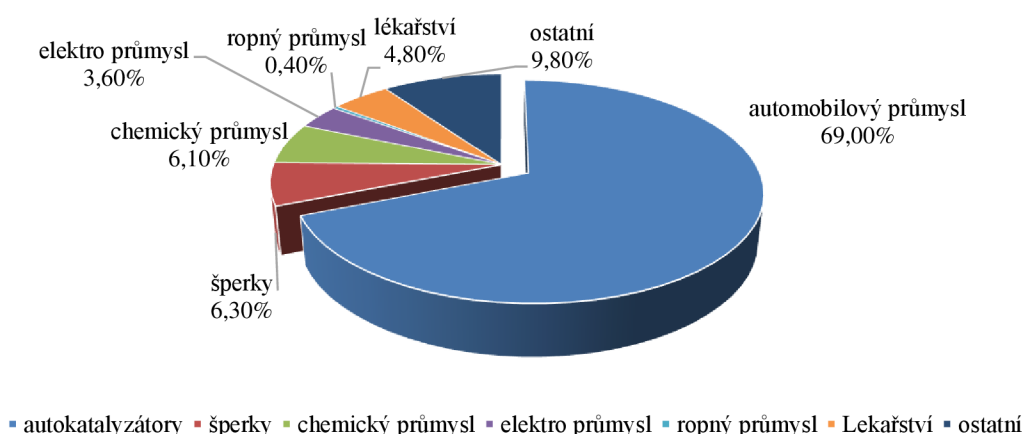
Využití platinových kovů se může lišit i v závislosti na kontinentu. Na Obr. 5, Obr. 6 a Obr. 7 je znázorněno procentuální využití platinových kovů v závislosti na lokalitě. Z grafů je patrné majoritní využití platinových kovů v automobilovém průmyslu ve sledovaných částech světa.



Obr. 5: Využití platinových kovů v Evropě [1]



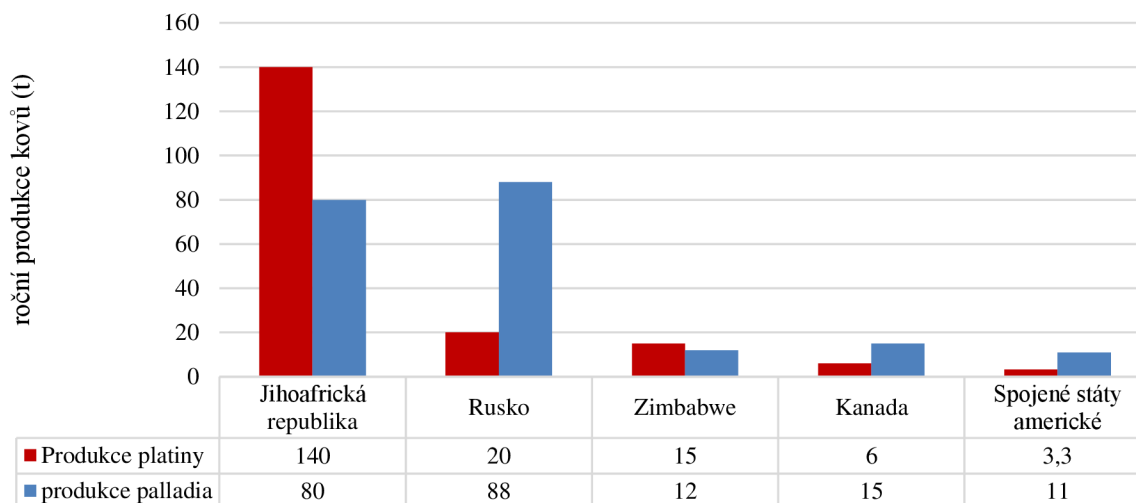
Obr. 6: Využití platinových kovů v Číně [1]



Obr. 7: Využití platinových kovů v Severní Americe [1]

2.1.1 Těžba platinových kovů

Jedná se o primární metodu získávání platiny a palladia. Nejvýznamnější naleziště se nacházejí v Jihoafrické republice, Ruské federaci, Zimbabwe, Kanadě a ve Spojených státech amerických. Zmíněné země jsou také největšími producenty kovů. Na Obr. 8 je vidět produkce v jednotlivých zemích v roce 2022 [4].



Obr. 8: Produkce platinových kovů ve světě v roce 2022 [4]

2.1.1.1 Metody získávání platiny a palladia

Základní metody získávání platiny a palladia jsou dvě. Prvním způsobem je hydrometalurgický postup. Druhým způsobem je pyrometalurgický postup.

Hydrometalurgický postup je méně energeticky náročný. Nicméně efektivnější je pyrometalurgický způsob. Hydrometalurgický způsob využívá rozpouštění platiny a palladia v lázních s lučavkou královskou [5]. Tato metoda je ekonomicky méně náročná oproti pyrometalurgii. Bohužel při ní vzniká velké množství kapalného odpadu. Další nevýhodou je rychlost rozložení [6].

Pyrometalurgické procesy jsou více používanější metodou pro získávání platiny a palladia z důvodu vyšší výtěžnosti, než je hydrometalurgický proces [7]. Nevýhodou tohoto procesu je velká energetická náročnost, pořizovací a provozní cena. Velkou nevýhodou je nepřetržitý provoz pecí. Z tohoto důvodu se často pece využívají nejen pro získávání platiny a palladia při těžbě, ale také pro recyklaci z autokatalyzátorů [6].

2.1.2 Recyklace platinových kovů

Celosvětová poptávka po platinových kovech převyšuje možnosti přírodních zdrojů. Z tohoto důvodu se hledají různé metody pro znovuvyužití již použitých platinových kovů. Důvodem hledání těchto metod je několik. Kromě limitovaného množství kovů v pedosféře hraje také významnou roli i nehomogenita koncentrace přírodních zdrojů v půdě. Jejich neekologické zpracování, kdy se pro extrakci z půd využívají směsi kyselin. A v neposlední řadě i ekonomická náročnost těžby, kdy se využívají hydrometalurgické nebo pyrometalurgické metody [8].

Recyklace platinových kovů však stále zůstává jako sekundární zdroj po primární těžbě. Nicméně se nejedná o méně významný zdroj. Za posledních deset let bylo recyklací získáno průměrně 150 tun ročně [9].

Samotná recyklace probíhá následujícím způsobem. Shromážděné autokatalyzátory se rozdrtí a homogenizují. Tím se docílí rychlejší a efektivnější rozpustnost/roztavení, podle toho, jaká cesta rozkladu bude zvolena. V tabulce Tab. 1 jsou shrnuty studie zabývající se recyklací platiny a palladia hydrometalurgickou cestou.

Tab. 1: Možné způsoby recyklace platiny a palladia z automobilových katalyzátorů

Typ katalyzátorů	Reagenty	Účinnost (%)	Zdroj
Pt-NiO/Al ₂ O ₃	2M AlCl ₃	96,8 – 98,8	[10]
PtSnIn/Al ₂ O ₃	2M AlCl ₃ ; 1M HNO ₃	99	[11]
Pt/Al ₂ O ₃	<i>aqua regia</i>	Více než 80	[12]
PtPd/Al ₂ O ₃	0,8% H ₂ O ₂ , 9M HCl	96	[13]
PtPd/Al ₂ O ₃	1% H ₂ O ₂ , 9M HCl	100	[14]
Pt a Pd z petrochemie	1,45M HCl, 4,55M NaCl, 10% H ₂ O ₂	98,1	[15]
Pt a Pd z petrochemie	<i>aqua regia</i>	100	[16]

Platina a palladium se využívají v petrochemickém průmyslu v několika krocích zpracování ropy. Jedná se například o fluidní katalytické krakování nebo dehydrogenaci.

2.1.3 Automobilové katalyzátory

Jedná se o zařízení, které je instalováno do výfukového systému vozidla pro snížení toxicity výfukových emisí. Mezi tyto emise patří oxid uhelnatý, uhlovodíky a oxidy dusíku. Za pomoci autokatalyzátorů dochází k transformaci na oxid uhličitý, plynný dusík a vodní páru.

První katalyzátor byl použit již roku 1975 v Japonsku a USA. V ČR se začaly používat až v roce 1993, kdy zároveň byla přijata norma EURO 1. V tabulce Tab. 2 je znázorněna časová osa zavedení autokatalyzátorů ve vybraných zemích. Je vidět posloupnost zavádění autokatalyzátorů v různých částech světa.

Tab. 2: Časová osa zavedení autokatalyzátorů ve vybraných zemích [17]

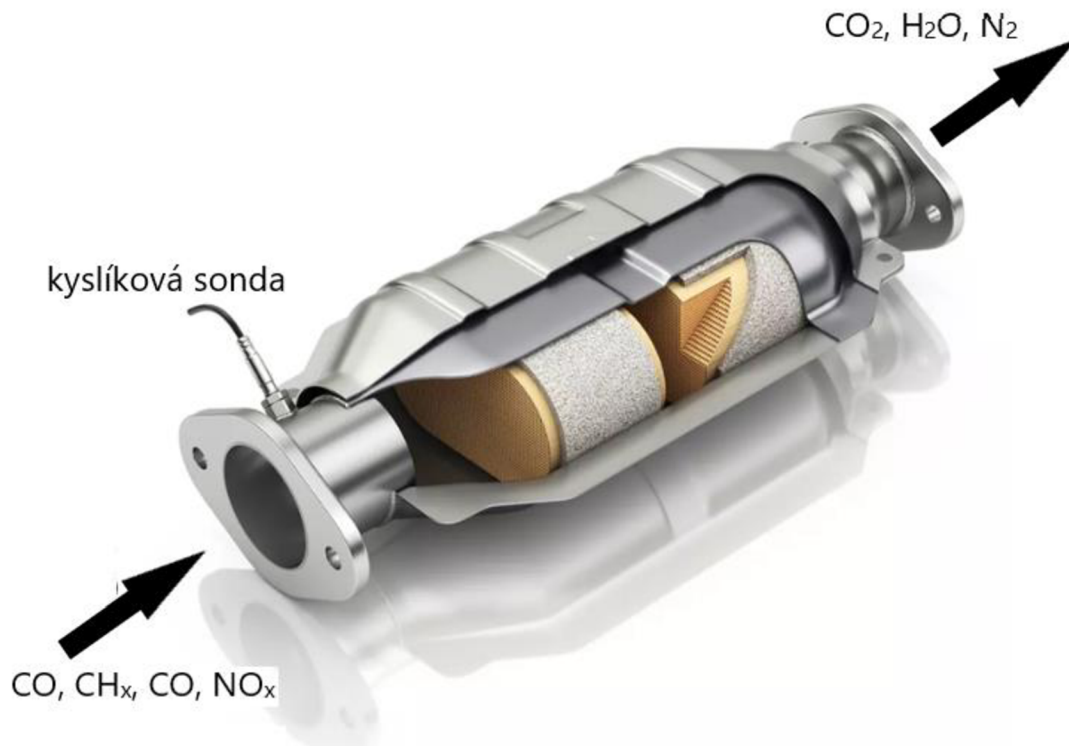


Země	Rok zavedení
Japonsko	1975
USA	
Německo	1984
Austrálie	1986
Rakousko	1987
Švédsko	1989
Čína	1990
Indie	1991
Česká republika	1993
Evropská unie	
Izrael	
Mexiko	1994
Brazílie	1996

2.1.3.1 Typy autokatalyzátorů

Jak již bylo zmíněno dříve, slouží autokatalyzátory k přeměně emisí oxidu uhelnatého (CO), nespálených uhlovodíků (C_xH_y) a oxidů dusíku (NO_x) ve výfukových plynech na netoxický oxid uhličitý (CO_2), vodu (H_2O) a dusík (N_2). Platina a palladium jsou nanášeny na vnitřním povrchu autokatalyzátoru, který slouží jako reakční vrstva. Běžná pracovní teplota autokatalyzátoru se pohybuje v rozmezí mezi 300-600°C. V případě studených startů, kdy není dosaženo dostačující teploty, je účinnost autokatalyzátoru značně snížena [18].

Existuje několik druhů autokatalyzátorů, které se rozlišují materiálovým nebo konstrukčním provedením.



Obr. 9: Trojcestný autokatalyzátor [19]

Dvoucestný oxidační autokatalyzátor

Tento autokatalyzátor je schopen redukovat emise CO a HC. Pro správnou funkci tohoto autokatalyzátoru je nezbytné dostatečné množství kyslíku. U zážehových motorů nesplňuje požadovanou účinnost, protože neredukuje emise NO_x . Jeho jediné využití je tedy pouze u vznětových motorů. U těchto motorů dochází k zacyklení výfukových plynů. Tímto zacyklením dochází ke snížení NO_x v emisích [19].

Trojcestný (oxidačně-redukční) autokatalyzátor

Trojcestný autokatalyzátor dokáže snižovat množství CO a HC, ale i NO_x . Při použití tohoto autokatalyzátoru je nezbytné použití lambda sondy. Díky této kombinaci je funkce katalyzátoru širší, co se týče množství kyslíku v systému. Lambda sonda slouží jako kontrolní jednotka mezi množstvím kyslíku a poměrem paliva.

Tento autokatalyzátor, který je znázorněn na Obr. 9, se dále rozděluje podle materiálového provedení nosiče, na který je nanášena vrstva platiny a palladia. První variantou je kovový nosič. Díky tepelným vlastnostem kovového nosiče, který dosahuje provozní teploty rychleji než jiné nosiče, je tento autokatalyzátor upřednostňován i přes vyšší pořizovací cenu. Tento typ

katalyzátoru s kovovým nosičem je robustnější a méně náchylný na mechanické a chemické poškození.

Druhý typ nosiče je z keramického materiálu. Keramický katalyzátor je válcovitého tvaru s vnitřní vestavbou, která je tvořena soustavou podélných kanálků. Nevýhodou je jeho křehkost a vyšší riziko mechanického poškození. Keramický nosič je také náchylnější na chemické poškození [19].

Byly provedeny studie srovnávající emise vozu bez autokatalyzátoru a s autokatalyzátorem. Pokud se zaměříme na typické sledované parametry, tak se jedná o CO, NO_x, HC, C_xH_y, CO₂. Tabulka Tab. 3 porovnává emisní limity z automobilu bez použití autokatalyzátoru a s jeho použitím. Je vidět snížení emisí až o 95 % [18].

Tab. 3: Porovnání emisních limitů u automobilu s a bez použití autokatalyzátoru [18]

Parametr	Bez autokatalyzátoru g.km⁻¹	S autokatalyzátorem g.km⁻¹
CO	10	0,5
NO _x	2	0,2
C _x H _y	0,9	0,045

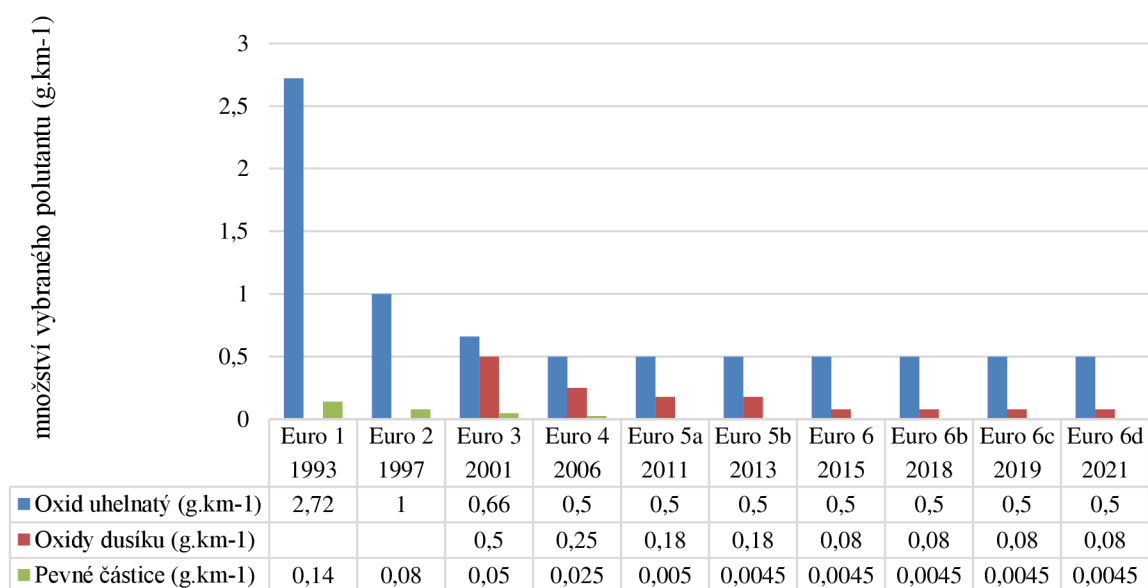
2.1.3.2 Provozní teplota autokatalyzátoru

Pro správné fungování autokatalyzátoru je nezbytné zajistit správné provozní podmínky. Stěžejním parametrem je provozní teplota. Katalyzátor začíná účinně fungovat až od teploty minimálně 250 °C. Pro zajištění co nejdelší životnosti autokatalyzátoru je doporučena provozní teplota od 400 °C do 800°C. Pokud je teplota vyšší než 800 °C, pak dochází ke zvýšenému opotřebením vrstvy platiny a palladia. To má za následek snižování tloušťky pokovené vrstvy. Při teplotách nad 1000 °C dochází k velmi intenzivnímu uvolnění katalytické vrstvy. Při dlouhodobém provozu v takovýchto teplotách může dojít k znehodnocení autokatalyzátoru. Pokud dojde k poškození motoru a provozní teplota vystoupá nad 1400 °C, tak dochází k roztavení aktivní vrstvy a trvalému poškození autokatalyzátoru [20].

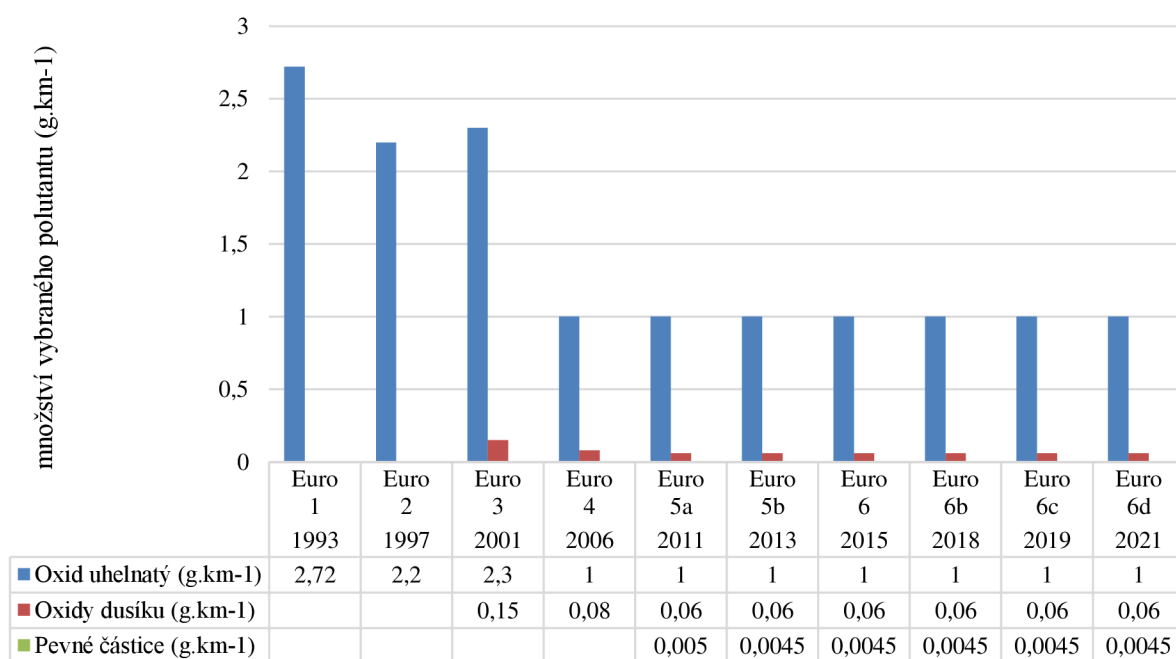
2.1.3.3 Emisní normy

Ve světě jsou používány různé typy norem sloužící ke snižování emisí z automobilové dopravy. Ve spojených státech jsou používány emisní normy vydané U.S. Environmental Protection Agency (USEPA), v Indii se jedná o normy Bharat norms (BS) a v Evropské unii se jedná o EURO normy. Tyto normy jsou zaváděny i v České republice. Obr. 10 a Obr. 11 znázorňují vývoj EURO norem a povolených limitů.

Od 1.07.2025 by měla vejít v platnost norma EURO7 pro osobní vozidla. U této normy je zajímavé, že se nebude již vztahovat pouze na vozidla se spalovacími motory, ale některé z jejich předpisů budou muset splňovat také na elektromobily. Jedná se o vznik emisí při otěru pneumatik a brzd. Tato norma zároveň zavádí stejné emisní normy bez rozdílu na typu použitého paliva [21].



Obr. 10: Zavedené emisní třídy EURO pro naftové motory [22]



Obr. 11: Zavedené emisní třídy EURO pro benzínové motory [22]

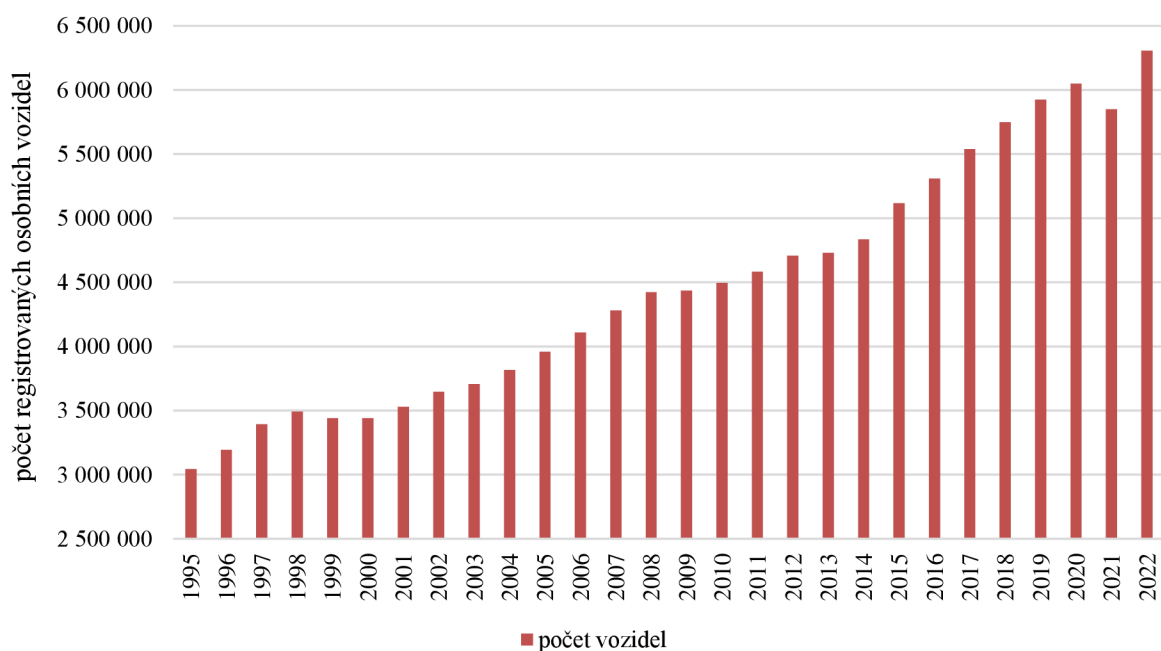
2.2 AUTOPARK VE SVĚTĚ A ČESKÉ REPUBLICCE

Nárůst automobilů ve světě a v České republice je konstantně narůstající. Nelze přesně zjistit kolik automobilů na světě existuje. Odhady se pohybují kolem 1,4 miliard. Nicméně je možné říci, že počet automobilů od roku 1976, kdy byl celkový počet vozidel ve světě odhadován na 342 milionů vozidel, neustále narůstá. Jestliže zůstane tento celosvětový trend, tak odhady hovoří, že za dvacet let bude celosvětové množství aut přes 2,8 miliard.

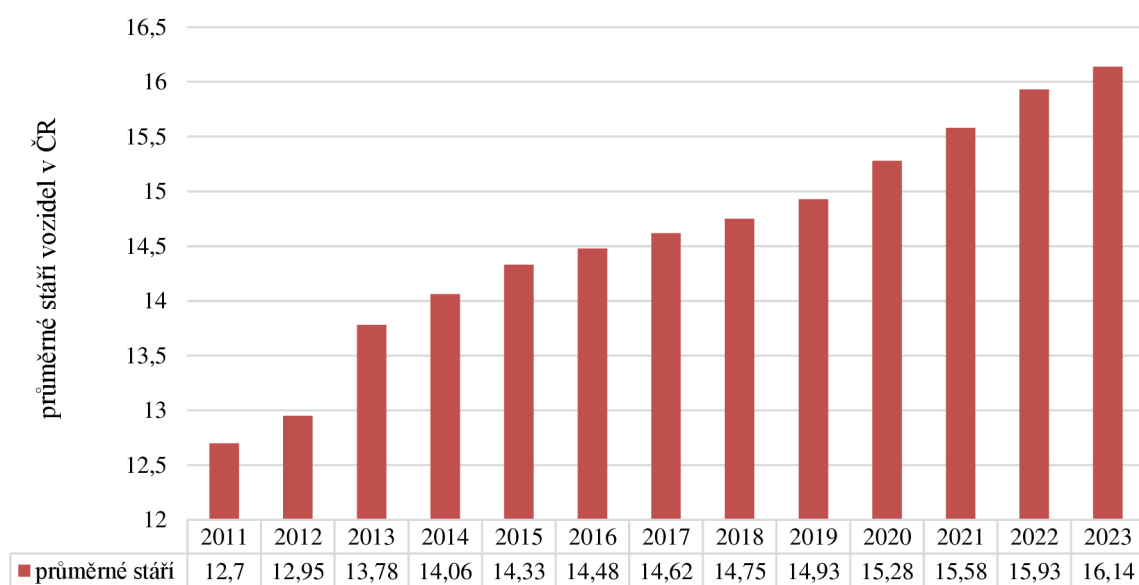
V České republice je počet registrovaných automobilů přes 6,4 milionu. V závislosti na populaci v ČR je poměr populace na automobily je 1,64 lidí na jedno vozidlo. Průměrné stáří vozidel v České republice v roce 2023 je 16,14 let [23].

V Evropské unii je průměrný věk vozidel přibližně 12 let. Česká republika se řadí na páté místo od konce v EU v průměru stáří aut [24].

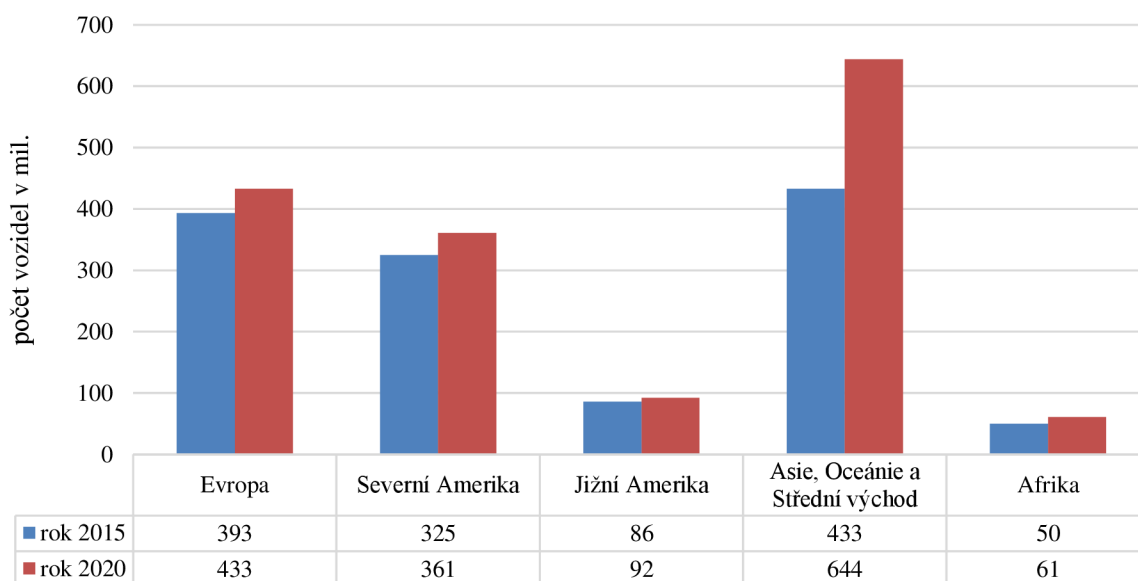
Na Obr. 12 je vidět nárůst automobilové dopravy od roku 1995 až do roku 2022. Nárůst je pak více než dvojnásobný za posledních 27 let. Dochází ale také ke stárnutí vozového parku v ČR, jak je patrné z Obr. 13.



Obr. 12: Vývoj automobilové dopravy v ČR v období od 1995 – 2022 [25]



Obr. 13: Průměrné stáří vozidel v ČR období 2011 – 2023 [26]



Obr. 14: Počet vozidel v roce 2015 a v roce 2020 podle kontinentu [27]

Na Obr. 14 je znázorněn počet vozidel ve světě. Podle International Organization of Motor Vehicle Manufacturers bylo v roce 2015 v provozu 1 287 034 000 vozidel. Do roku 2020 došlo o přibližný nárůst 4 % na celkové množství provozovaných vozidel 1 590 276 000. Nejvíce provozovaných vozidel bylo v Asii, Oceánii a Středním východě. Dohromady zde bylo provozováno 433 336 000 vozidel. V této části světa také dochází k nejrychlejšímu nárůstu množství vozidel, kdy od roku 2015 do roku 2020 došlo k 8% nárůstu na celkový počet 644 048 000 provozovaných vozidel. Nejvyšší nárůst provozovaných vozidel je pak v Číně a Indii. Co se týče nárůstu vozidel, tak je na druhé pozici Afrika s 4% nárůstem. V roce 2015 bylo provozováno 49 978 000 vozidel. V roce 2020 bylo množství provozovaných vozidel 60 557 000. Evropa a oba americké kontinenty mají nárůst vozidel mezi roky 2015 a 2020 shodně 2 %. Počet vozidel v Evropě v roce 2015 byl 393 160 000. V roce 2020 byl celkový počet vozidel 432 694 000. V Severní Americe došlo k nárůstu o 2 % mezi roky 2015 - 324 763 000 provozovaných vozidel – a 2020 – 360 912 000. V Jižní Americe docházelo k nejnižšímu nárůstu vozidel a to o 1 % mezi roky 2015 a 2020 [27].

2.3 TOXIKOLOGIE

Platina a palladium se do životního prostředí uvolňují převážně v kovové formě z autokatalyzátorů. Kovové formy platiny a palladia nejsou pro člověka samy o sobě toxické. Naproti tomu, jejich sloučeniny vykazují určitý stupeň toxicity [28]. Některé studie *in vitro* poukazují na to, že komplexy platiny a palladia jsou schopny inhibovat řadu buněčných funkcí. Může to být následek jejich schopnosti vytvářet silné komplexy s různými anorganickými a organickými ligandy [29]. Hlavním nežádoucím zdravotním účinkem sloučenin platiny je senzibilizace. Citlivost na sloučeniny platiny se projevuje jako zánět spojivek, rýma nebo astma. Alergické příznaky se zdají být omezeny na komplexy obsahující halogenové ligandy [30].

Byla dokázána přímá úměra mezi rozpustností sloučenin platiny a jejich toxicitou. Čím nižší rozpustnost, tím je nižší toxicita, a naopak čím vyšší rozpustnost tím větší toxicita [31].

Nejvíce toxické sloučeniny platiny jsou ty, ve kterých se platina nachází v komplexní vazbě. Testování na potkanech prokázalo letální dávku (LD_{50}) těchto sloučenin od 20 do 200 $mg \cdot kg^{-1}$. Tyto sloučeniny působí na organismus nefroticky a poškozují tubuly ledvin [32].

Při kontaktu s pokožkou může nastat vyrážka a změna zbarvení pokožky. Při respirační expozici může dojít k dušnosti, cyanóze až k astmatu [31].

Některé studie prokázaly negativní účinek palladia na správnou funkci jater. Může také způsobovat hemolýzu krve [28]. Lékařské studie dokumentují negativní příznaky lidí, kteří přišli do kontaktu s palladiem. Mezi tyto příznaky patří změna barvy pokožky, hemolýza nebo horečka [33]. Absorpce palladia pokožkou byla prokázána nejen přes porušenou pokožku, ale také přes celistvou pokožku. Rozdíly mezi oběma stavy byly zanedbatelné [34].

2.4 PLATINA A PALLADIUM V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ

Platina a palladium se ve složkách životního prostředí vyskytují ve velmi nízkých koncentracích. Výjimku tvoří lokality v blízkosti těžby těchto kovů [35], [36]. V Tab. 4 výskyt platiny a palladia dle lokality jsou patrné rozdílné koncentrace v závislosti na uvedené lokalitě. Nejmenší koncentrace se vyskytují v místech nezasažených těžbou a dalšími antropogenními zdroji. Oproti tomu je nejvyšší výskyt právě v blízkosti těžebních oblastí. Na Obr. 17 je pak vidět, jak se platina a palladium transportují mezi jednotlivými složkami životního prostředí. Na Obr. 17 jsou uvedeny hodnoty koncentrací rozdělených do jednotlivých složek životního prostředí. Tyto hodnoty byly sepsány z vědeckých studií uvedených v tabulkách a odstavcích, této disertační práce.

Tab. 4: Výskyt platiny a palladia dle lokality [37, 38, 39]

Lokalita	Pt $\mu g \cdot kg^{-1}$	Pd $\mu g \cdot kg^{-1}$
Venkov	< 0,3 – 218	< 0,1 – 656
Park v příměstské oblasti	< 0,5 – 228	< 0,03 – 1,8
Zemědělská oblast v příměstské oblasti	< 0,5 – 124	< 0,04 – 1,07
Městská oblast	< 0,5 – 2240	< 0,5 – 432
V blízkosti silnic	< 0,7 – 221	< 1,32 – 662
Místo těžby	2,7 – >1 000	0,4 – > 1 000

2.4.1 Bioakumulace platiny a palladia

Bioakumulaci kovů do složek životního prostředí ovlivňuje řada faktorů. Je to doba expozice, koncentrace sledovaného kovu v oblasti a také forma výskytu kovu. Vstup do organismu může probíhat orální nebo inhalační cestou, mokrou nebo suchou atmosférickou depozicí. Důležitým faktorem je také to, jestli se kovy mají schopnost akumulovat do rostlinné nebo živočišné tkáně [40].

Byly provedeny odborné studie zaměřené na chování platiny a palladia v životním prostředí. Platina a palladium mají schopnost transformace na biologicky dostupnější sloučeniny. To má za následek jejich snazší mobilitu ve sférách životního prostředí [41].

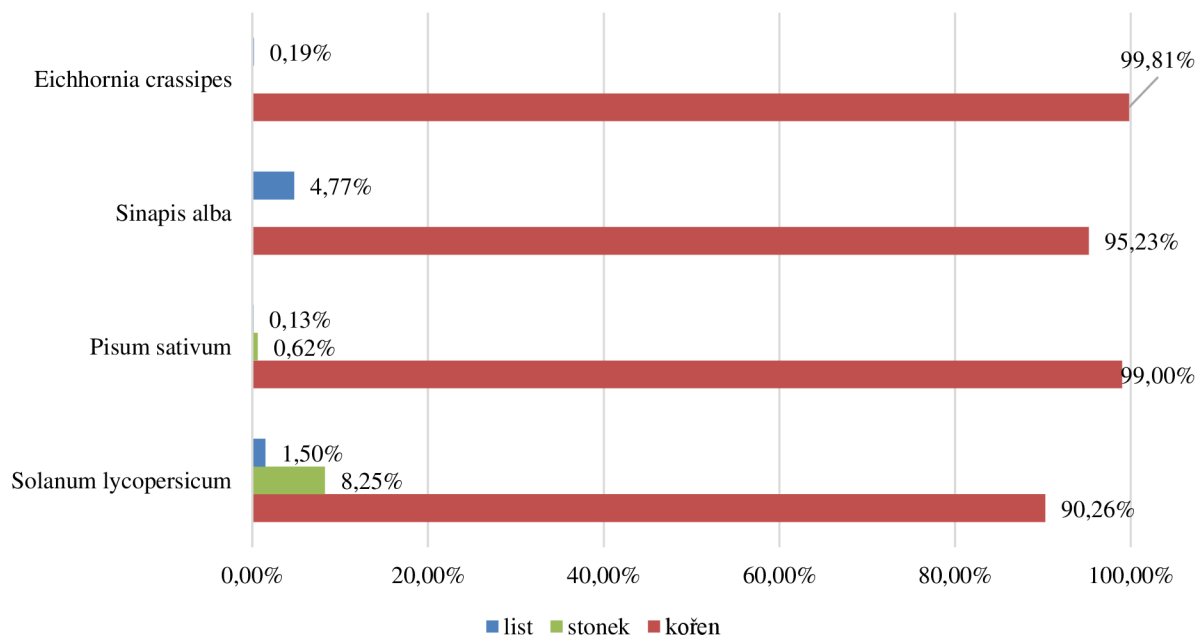
2.4.1.1 Flóra

Flóra je jednou ze složek životního prostředí kontaminovaná platinou a palladiem. Flóra rostoucí v blízkosti dopravních komunikací vhodná pro monitoring kontaminace platinovými kovy.

Platina má v porovnání s palladiem horší bioakumulační vlastnosti [42]. Z toho důvodu se více studií zaměřilo na sledování bioakumulačních vlastností palladia u rostlin. Laboratorní testování z této studie simulovalo podmínky v blízkosti dopravních komunikací a jejich vliv na růst rajčat. Výsledky studie prokazují, že zvyšující se koncentrace palladia má za následek snižující se koncentraci chlorofylu a postupně klesá také kořenová aktivita. K nejvyšší akumulaci docházelo v kořenech rostlin, následně ve stoncích, a nakonec v listech [43]. Moore a kolektiv studovali bioakumulaci platiny na plísniích po dobu 72 h. Původní koncentrace platiny byla rozdělena do tří koncentrací a to 13; 25 a 42 mg.l⁻¹. Průměrná bioakumulace po uvedených 72 h byla 86 % [44]. Kolektiv Lesniewka a spol. studovali bioakumulaci platiny a palladia v *Lolium multiflorum* – jílek mnohokvětý. Účinnost bioakumulace v této studii byla 40,4 % pro platinu a 52,6 % pro palladium [45].

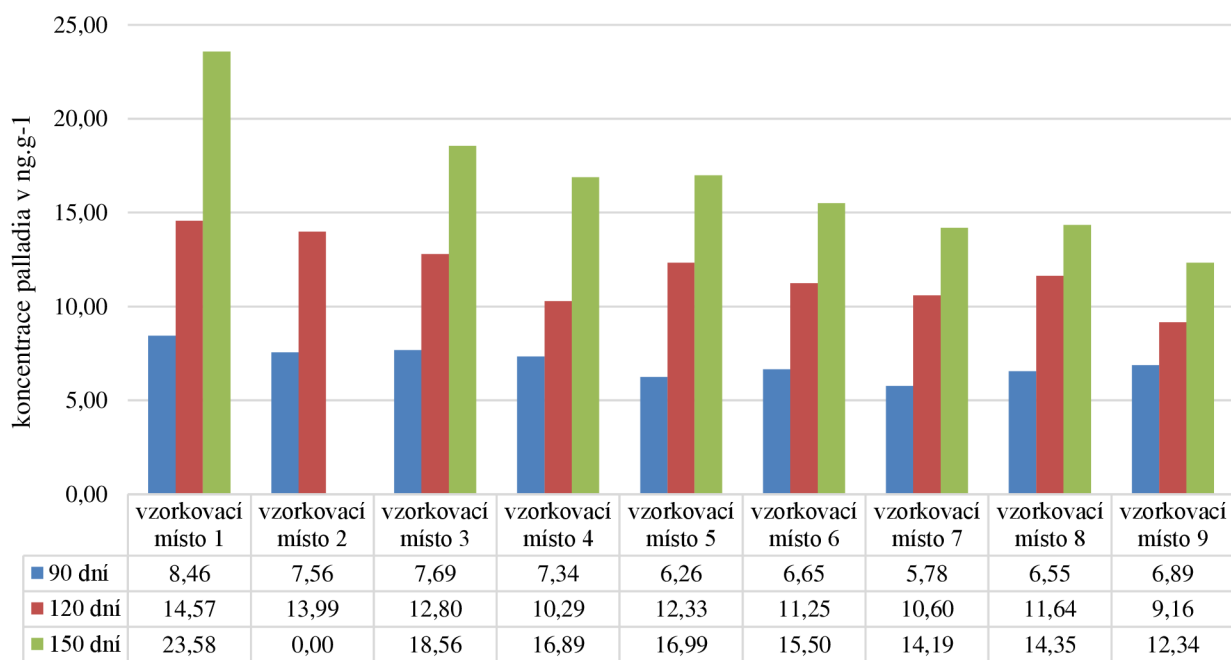
Studie Farago a kolektiv testovali příjem platiny a palladia do *Eichhornia crassipes* (hyacint vodní). Tato rostlina byla vystavena roztokům obsahujícím platinu a palladium a bylo sledováno, že většina platiny a palladia byla akumulována v kořenech rostlin [46].

Na Obr. 15 je vidět poměr bioakumulace v závislosti na části rostlin.

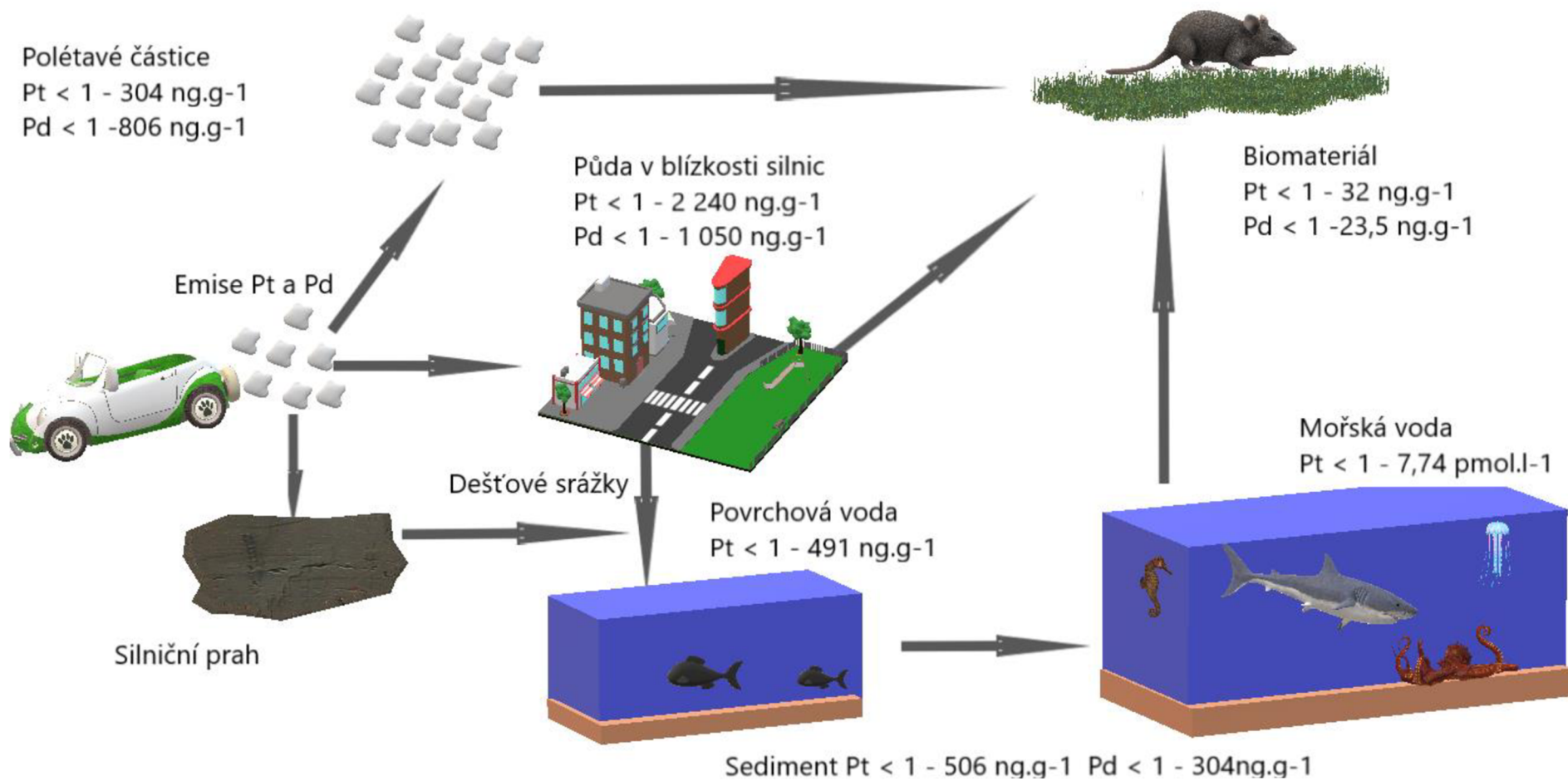


Obr. 15: Koncentrace palladia v rostlinách v různých částech rostliny [43]

Vegetace je využívána jako bioindikátor pro stanovení platiny a převážně pak palladia v několika studiích. Jedna z těchto studií se zabývala využitím lišejníku jako vhodného bioindikátoru pro stanovení palladia v životním prostředí. V této studii byly využity lišejníky, z důvodu jejich vhodného použití pro studium znečištění ovzduší. Povrch lišejníku nemá ochranné pokrytí jako například kutikulu a díky tomu je schopen sorbovat polutanty z ovzduší celým povrchem svého těla [47]. Lišejníky byly uloženy v blízkosti dopravních komunikací a byla sledována koncentrace v závislosti na čase. Nárůst koncentrace je znázorněn na Obr. 16.



Obr. 16: Koncentrace palladia v lišejníku v závislosti na době expozice [48]



Obr. 17: Osud platiny a palladia v životním prostředí

2.4.1.2 Fauna

Tým B. Sures a kolektiv studoval bioakumulaci platiny a palladia na slávičce mnohotvárné (*Dreissena polymorpha*). Mlž byl umístěn do nádrže s roztoky kovů platiny a palladia, každý o koncentraci $100 \mu\text{g}\cdot\text{l}^{-1}$ po dobu několika dnů a byla sledována koncentrace až do ustálení rovnováhy. U palladia byla rovnováha ustálena po 1 dni expozice. U platiny došlo k ustálení rovnováhy až po 1-2 týdnech. Práce dokazuje vyšší bioakumulační schopnost palladia oproti platině [42].

Kolektiv Moldovan a spol studovali bioakumulaci platiny a palladia na sladkovodním korýši *Asellus aquaticus*, kdy bylo vystaveno expozici 32 jedinců, rozdělených do dvou skupin po 16ti jedincích. První byla kontrolována po 16 h a druhá po 90 h. Studie byla zaměřena na porovnání bioakumulace platiny a palladia. Výsledkem bylo potvrzení zvýšení bioakumulace palladia oproti platině v poměru 8,2:1,9 [49].

2.4.1.3 Lidská populace

Za posledních 50 let se populace ve světě zdvojnásobila. V roce 1974 obývalo planetu přibližně 4 miliardy lidí. V současné době je to již přes 8 miliard. A tento trend bude nadále pokračovat. Podle odhadů Organizace spojených národů se tento růst zastaví podle odhadů v roce 2100, kdy světová populace dosáhne téměř 11 miliard [50].

Podle odhadů žije přes 55 % populace v různě velkých městských aglomeracích. To znamená, že přibližně 4,5 miliardy lidí jsou potenciálně vystaveny možné kontaminaci platinovými kovy, uvolňovanými z autokatalyzátorů. Do této skupiny se musí také zahrnout lidé z petrochemického průmyslu, kde se Pt a Pd používají jako katalyzátory v různých technologických procesech [51].

Byly provedeny studie pro zjištění bioakumulace platiny a palladia u lidské populace. Studie zjistily jistý obsah platiny a palladia například v lidských vlasech. Výrazné rozdíly ve výsledných koncentracích u sledovaných osob byly způsobeny tím, zda se sledovaná osoba pohybovala v průmyslové oblasti (petrochemický průmysl) nebo žila na venkově vzdáleném od antropogenních zdrojů. Ve studii kolektivu F. Lo Medico byly vybrány tři lokality. První průmyslová oblast – petrochemický průmysl, druhá městská aglomerace a třetí venkov. Ten byl použit jako porovnání pozadových hodnot. U lidí z průmyslové oblasti byla koncentrace platiny okolo $0,44 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ a u palladia byla koncentrace $6,68 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. V městské lokalitě byly koncentrace vyrovnanější. Koncentrace platiny se pohybovala okolo $1,56 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ a u palladia byla koncentrace $1,37 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$. U vzorků, které sloužily jako pozadové byly koncentrace platiny $0,12 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ a palladia $0,56 \text{ ng}\cdot\text{g}^{-1}$ [52].

2.4.2 Platina a palladium v atmosféře

Atmosféra je primární složkou životního prostředí, do které se uvolňují platinové kovy z autokatalyzátorů. Do dalších složek životního prostředí se dostávají v závislosti na klimatických podmínkách. Jedná se buď o mokrou (srážky) nebo suchou atmosférickou depozici (způsobeno gravitačně sedimentací). Dále jsou Pt a Pd atmosférou unášeny na kratší či delší vzdálenosti. Platinové kovy byly nalezeny také ve středním Grónsku, kam se dostaly právě z dálkového atmosférického přenosu [53]. Zdrojem byla dopravní infrastruktura, ale i další antropogenní zdroje. Další studii dálkového přenosu prováděli v jihozápadním Německu od roku 2008-2010. Tato práce se zaměřovala na studii platiny. Odebírané vzorky byly shromažďovány z městské aglomerace Frankfurtu nad Mohanem a na venkově v blízkosti obce Deuselbach. Práce dokazovala, že nejvyšší koncentrace byly ve velké městské aglomeraci

Frankfurt a se zvyšující se vzdáleností od města docházelo ke snižování koncentrace. Průměrná hodnota ve městě byla $12,4 \text{ pg.m}^{-3}$. Na venkově se oproti tomu pohybovala v průměru 2 pg.m^{-3} . Kromě snižující se koncentrace se snižovaly i velikosti částic. Na venkově byly částice 10krát menší než ve městě [54]. V Tab. 5 jsou znázorněny hodnoty z výzkumných prací zaměřených na studium koncentrací platiny a palladia ve vzorcích odebraných v atmosféře.

Tab. 5: Studie zaměřené na sledování koncentrace platiny a palladia v atmosféře

Kontinent	Lokalita	Platina	Palladium	Zdroj
Evropa	Zagreb, Chorvatsko	$0,488 - 1,071 \text{ pg.m}^{-3}$	$3,856 - 5,600 \text{ pg.m}^{-3}$	[55]
	Istanbul, Turecko	-	$< 1 - 640 \text{ ng.m}^{-3}$	[56]
	Deuselbach, Německo	$< 1 - 37,5 \text{ ng.m}^{-3}$	$< 1 - 13,3 \text{ ng.m}^{-3}$	[54]
	Frankfurt, Německo	$1,2 - 80,9 \text{ ng.m}^{-3}$	$1,2 - 683 \text{ ng.m}^{-3}$	[54]
	Mnichov Německo	$7,3 - 62 \text{ pg.m}^{-3}$	-	[57]
	Budapešť, Maďarsko	-	$260 - 860 \text{ ng.m}^{-3}$	[56]
	Brno ČR	$2,3 - 51,5 \text{ } \mu\text{g.l}^{-1}$	-	[58]
Asie	Peking, Čína	$7 - 304 \text{ ng.m}^{-3}$	$< 1 - 24,75 \text{ ng.m}^{-3}$	[38]
	Kalkata, Indie	$0,86 - 12,3 \text{ ng.m}^{-3}$	$2,7 - 111 \text{ ng.m}^{-3}$	[59]

2.4.3 Platina a palladium v půdě

V městských aglomeracích a v blízkosti frekventovaných dopravních uzlů se v důsledku antropogenních činností fyzikální, chemické a biologické vlastnosti půdy výrazně liší od přirozené nekontaminované půdy. Tyto antropogenní půdy se skládají ze směsí přírodních produktů, které se do půdy dostávají zvětráváním, a antropogenních materiálů většinou z neidentifikovatelných [37]. Tyto zdroje mohou být z průmyslu, stavební činnosti, domovního odpadu atd. Půdní horizonty v městských oblastech byly smíchány, zničeny nebo odstraněny, půda je vertikálně a prostorově heterogenní, je zhutněna nebo uzavřena pod městskou infrastrukturou, může být obohacena nebo kontaminována různými anorganickými a organickými látkami a cirkulace vody, vzduch a živin jsou velmi narušeny. Pro městskou půdu jsou také typické neutrální až mírně nebo silně zásadité hodnoty pH půdy, bez ohledu na geologické podmínky [60]

Lokality s nízkou obydleností a nízkou frekvencí dopravy se hodí pro odběry vzorků pro zjištění hodnot pozadí. Je velice důležité také znát geologické složení půdy. Například vzorky odebrané v Itálii, kde je půda tvořena převážně horninami vulkanického původu, budou vyšší koncentrace platiny a palladia než ve střední Evropě, kde je půda tvořena sedimentárními horninami [37]. V Tab. 6 jsou studie z výzkumných prací zaměřených na studium platiny a palladia v půdních maticích.

Tab. 6: Studie zaměřené na sledování koncentrace platiny a palladia v půdní matrici

Kontinent	Lokalita	Platina	Palladium	Zdroj
Evropa	Vídeň, Rakousko	38 – 146 ng.g ⁻¹	13 – 42 ng.g ⁻¹	[61]
	Rankweil, Rakousko	2,8 – 134 ng.g ⁻¹	< 1 – 24 ng.g ⁻¹	[62]
	Knittelfeld, Rakousko	< 1 – 32 ng.g ⁻¹	< 1 – 7 ng.g ⁻¹	[62]
	Sudost- Tangete, Rakousko	2 – 39 ng.g ⁻¹	< 1 – 6,5 ng.g ⁻¹	[62]
	Campania, Itálie	< 1 – 278,1 ng.g ⁻¹	< 1 – 431,9 ng.g ⁻¹	[63]
	Neapol, Itálie	1,6 – 52 ng.g ⁻¹	8 – 110 ng.g ⁻¹	[64]
	Palermo, Itálie	0,6 – 2240 ng.g ⁻¹	-	[65]
	Braunschweig, Německo	< 1 – 50 ng.g ⁻¹	< 1 – 43 ng.g ⁻¹	[66]
	Ulm, Německo	-	< 2 – 193 ng.g ⁻¹	[67]
	Berlín, Německo	< 1 – 366 ng.g ⁻¹	< 1 – 75,5 ng.g ⁻¹	[68]
	Moskva, Rusko	88,5 ng.g ⁻¹	34,2 ng.g ⁻¹	[69]
	Brno, ČR	< 1 – 12,8 ng.g ⁻¹	-	[70]
Asie	Hong Kong, Čína	15 – 160 ng.g ⁻¹	6 – 107 ng.g ⁻¹	[71]
	Šanghaj, Čína	< 1 – 100 ng.g ⁻¹	< 1 – 101 ng.g ⁻¹	[71]
	Kaohsiung, Taiwan	22,9 ng.g ⁻¹	148 ng.g ⁻¹	[72]
Amerika	Sao Paulo, Brazílie	< 1 – 18 ng.g ⁻¹	< 1 – 58 ng.g ⁻¹	[73]
	Toronto, Kanada	26 – 69 ng.g ⁻¹	10-121 ng.g ⁻¹	[74]
	Mexico City, Mexiko	3,1 – 332,7 ng.g ⁻¹	2,5 – 101,1 ng.g ⁻¹	[75]
Austrálie	Perth, Austrálie	13 – 440 ng.g ⁻¹	30 – 420 ng.g ⁻¹	[76]

2.4.4 Platina a palladium v akvatickém systému

Vodní ekosystémy jsou antropogenně kontaminovány platinovými kovy převážně ze dvou zdrojů. Primárním antropogenním zdrojem jsou splachy silničního prachu s obsahem Pt a Pd, druhým, poměrově menším a převážně bodovým zdrojem, je odpadní voda [77].

Jeden z antropogenních zdrojů je také uvolňování platiny z lékařských institucí. Platina se ve formě cisplatiny používá k léčbě nádorů. I když jsou nemocniční instituty vybaveny spolehlivými čistírnami odpadních vod, tak i přesto se dostává platina z těchto objektů do vodního ekosystému. Další možností, jak se dostávají do vodních ekosystémů je po odchodu pacienta z léčebného zařízení domů, odkud se platina dostává přes odpadní vody do vod a sedimentů [78].

Součástí vodního ekosystému jsou také sedimenty. Jedná se o gravitačně usazený heterogenní systém na dně vodního ekosystému. Sediment je tvořenou řadou organických či anorganických látek přírodního i antropogenního původu [79]

Poměr mezi těmito látkami určuje výsledný stav a jeho fyzikálně-chemické vlastnosti (zejména adsorpční vlastnosti), s čímž pak souvisí i mobilita iontů polutantů. Kromě chemického složení mají velký vliv na fyzikálně-chemické vlastnosti také pH či teplota.

Přestože je koncentrace platinových kovů ve vodních ekosystémech v porovnání s jinými složkami životního prostředí nižší, lze očekávat, že mohou ovlivňovat vodní faunu díky jejich schopnosti bioakumulace [80].

Byly provedeny studie zaměřené na sledování koncentrace platiny v Tichém a Atlantickém oceánu. Obě studie byly zaměřeny na odběr vzorků na otevřeném moři. Odběrová místa dosahovaly hloubky až 4500 m. I v této hloubce byla platina stanovena. V Tichém oceánu se koncentrace pohybovala 0,2 – 0,4 pmol.l⁻¹ [81]. V Atlantickém oceánu se pak koncentrace platiny pohybovala v rozmezí 0,11 – 0,32 pmol.l⁻¹ [82].

Další studie byly zaměřeny na stanovení koncentrace v blízkosti pobřeží. Zde byla sledovaná koncentrace vyšší. Množství platiny a palladia závisí na charakteru pobřeží a antropogenních vlivech. Mashio a kolektiv provedli studii, která se zaměřila na koncentraci platiny ve vodě v blízkosti pobřeží. Koncentrace se pohybovala v rozmezí 0,29 – 7,74 pmol.l⁻¹. Přibližně tedy 20krát vyšší než na otevřeném moři [83]. Tab. 7 zobrazuje hodnoty koncentrací platiny a palladia ve vzorcích z akvatického ekosystému.

Tab. 7: Studie zaměřené na sledování koncentrace platiny a palladia ve vodním ekosystému

Kontinent	Lokalita	Platina	Palladium	Zdroj
Evropa	Středozevní moře sediment	6 – 15 ng.m ⁻³	13 – 42 ng.g ⁻¹	[61]
	Prodelta, Portugalsko sediment	9,5 ng.m ⁻³	-	[84]
	Sheffield, Velká Británie sediment	2 – 64 ng.m ⁻³	2 – 57 ng.m ⁻³	[85]
	Atlantský oceán voda	< 0,32 pmol.l ⁻¹	-	[82]
Afrika	Bushveld, Jihoafrická republika sediment	< 1 – 491 ng.m ⁻³	-	[85]
Asie	Tokio, Japonsko sediment	0,07 – 6,51 pmol.l ⁻¹	-	[83]
	Tokio, Japonsko říční voda	0,07 – 6,51 pmol.l ⁻¹	-	
Austrálie	Perth Austrálie sediment	9 – 103,8 ng.m ⁻³	5,4 – 61,2 ng.m ⁻³	[76]
Amerika	Havaj sediment	4,44 – 506 ng.m ⁻³	2,08 – 105 ng.m ⁻³	[86]
	Tichý oceán sediment	0,2 – 0,4 pmol.l ⁻¹	-	[81]

2.4.5 Platina a palladium ve fauně a flóře

Další složku životního prostředí tvoří biota. Vegetace rostoucí v okolí dopravních uzlů přichází jako první do kontaktu s platinou a palladiem uvolňující se z autokatalyzátorů. Tato vegetace je vhodná pro sledování koncentrace platiny a palladia. Z vegetace se přes potravní řetězec dostávají až do vrcholných predátorů. V Tab. 8 jsou uvedeny koncentrace z různých studií, které studovaly koncentrace platiny a palladia v různých složkách bioty.

Tab. 8: Studie zaměřené na sledování koncentrace platiny a palladia v biomatrici

Kontinent	Lokalita	Platina	Palladium	Zdroj
Evropa	Švédsko	Sladkovodní koryš < 1 – 38 ng.g ⁻¹	–	[49]
		Krahulčí vejce 0,54 ng.g ⁻¹	Krahulčí vejce 0,48 ng.g ⁻¹	[87]
		Část těla sokola stěhovavého 0,2 – 2,69 ng.g ⁻¹	Část těla sokola stěhovavého < 0,1 – 1,23 ng.g ⁻¹	[87]
		Trus sokola stěhovavého 0,1 ng.g ⁻¹	-	[87]
	Italie	Lidská moč 0,24 – 8,13 ng.l ⁻¹	Lidská moč 0,71 – 17,2 ng.l ⁻¹	[88]
	ČR	Tráva < 1 – 11,6 ng.g ⁻¹	-	[70]
	ČR	-	Lišejníky 5 – 23,58 ng.g ⁻¹	[89]
	Rakousko	Mech < 1 – 32 ng.g ⁻¹	Mech < 1 – 25 ng.g ⁻¹	[90]

3 PREKONCENTRAČNÍ METODY

Pro stanovení velmi nízkých obsahů kovů a jejich sloučenin v environmentálních a antropogenních vzorcích je často vyžadován prekoncentrační postup. I při vysoké citlivosti a selektivitě moderních instrumentálních analytických technik, jako je ETAAS, ICP-AES nebo ICP-MS, je vzhledem k velmi rozmanitému složení vzorků nutná předběžná matricová separace a zakoncentrování analytu. Pro separaci analytu slouží různé typy extrakcí, volené dle typu matrice vzorku. Rozdělení extrakcí podle fází, ve kterých dochází k přestupu analytu viz Tab. 9.

Tab. 9: Rozdělení extrakcí podle fází [91]

Typ extrakce	Popis
Z pevné fáze do kapalné fáze	Hledaná složka je extrahovaná z pevného materiálu do kapalné fáze – rozpouštědla. Typ rozpouštědla musí být vybrán tak, aby se v něm pevná složka dobře rozpouštěla.
Z kapalné fáze do pevné	Tato extrakce je zvaná jako solid phase extraction – extrakce na pevnou fázi. Dochází k selektivnímu zachytu sledovaného analytu z kapalné fáze na pevnou fázi.
Z kapalné fáze do kapalné	Pro tuto extrakci jsou zapotřebí dvě společně nemísitelné kapaliny. Základem extrakce je rozdělovací rovnováha v systému dvou nemísitelných kapalin.
Z plynné (kapalné) fáze do pevné	Tato extrakce se nazývá solid phase microextraction – SPME. K adsorpci analytu (kapalného nebo plynného) zde dochází na vlákno pevného sorbentu.

Ze všech prekoncentračních a separačních metod má sorpce na pevné sorbenty několik zásadních výhod:

- možné vysoké prekoncentrační faktory,
- jednoduchost separace fází,
- vhodnost pro automatizaci.

Bylo vyvinuto velké množství metod separace kovů: sorpce na hydroxidy kovů, chemicky modifikovaný silikagel a také sorpce na celou řadu polymerních sorbentů [92].

Mezi sorpční metody extrakce do tuhé fáze se řadí:

- adsorpce,
- chelatace,
- iontová výměna,
- vazba pomocí iontového páru.

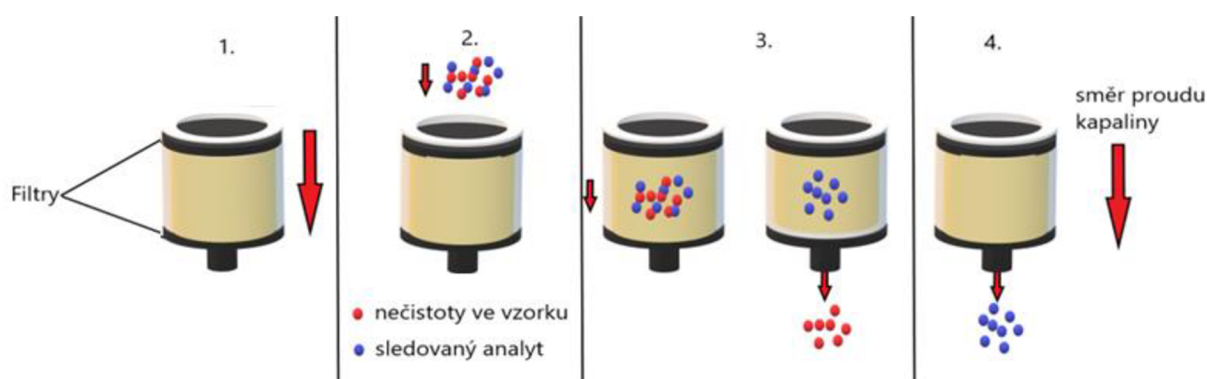
3.1 EXTRAKCE TUHOU FÁZÍ (SPE)

Na Obr. 18 a v Tab. 10 je prezentována separace vzorku pomocí extrakce na pevnou fázi. Prvním krokem je příprava sorbentu vhodným činidlem. Při tomto kroku dochází k navlhčení sorbentu. V případě, že sorbent obsahuje nečistoty, tak jsou v tomto kroku odstraněny. Zároveň jsou odstraňovány vzduchové bubliny obsažené v systému. Jako roztoky se používají kyseliny, polární organická rozpouštědla, tlumivé roztoky s danou hodnotou pH nebo destilovaná voda.

Dalším krokem je kondicionace sorbentu. V tomto kroku jsou sorbenty modifikovány vhodným činidlem, které následně zajistí selektivní sorpci analytu. Důležité je, aby mezi kondicionací a nanesením vzorku nedošlo k vyschnutí navlhčeného sorbentu. Pokud dojde k vyschnutí sorbentu, tak dochází ke ztrátě efektivity zachytávání analytu na sorbentu. Po kondicionaci musí ihned následovat další krok.

Dalším krokem je nanášení vzorku a samotná sorpce analytu na sorbent. Vzorek prochází sorbentem gravitačně, pod tlakem (nasáváním) nebo přetlakem (protlačováním). Vzorek nesmí procházet přes sorbent příliš rychle, aby byla dostatečně dlouhá doba pro zachycení a sorpci analytu na sorbent. Na druhou stranu by neměla být doba průchodu přes sorbent příliš pomalá, aby se zbytečně neprodlužovala doba sorpce a celé analýzy. Během tohoto kroku dochází k odstranění matričních prvků

Posledním krokem je samotná eluce. V tomto kroku se vybere vhodné eluční činidlo s dostatečně velkou eluční silou, aby došlo ke kvantitativnímu vymytí analytu ze sorbentu. Rychlost průtoku musí být optimalizována, aby došlo k maximálnímu vymytí analytu ze sorbentu [93].



Obr. 18: Grafické znázornění separace vzorku pomocí extrakce na pevnou fázi

Tab. 10: Popis separace vzorku pomocí extrakce na pevnou fázi

Krok	Název kroku	Popis kroku
1.	Promytí	Příprava sorbentu
2.	Kondicionace	Modifikace sorbentu
3.	Aplikace vzorku	Aplikace roztoku vzorku a odseparování matričních prvků
4.	Eluce	Desorpce analytu ze sorbentu vhodným elučním činidlem

3.1.1 Způsoby záchytu analytu na sorbentu

Způsoby zachycení analytu na pevných sorbentech jsou založeny na rozdílných fyzikálně-chemických procesech, které probíhají v průběhu sorpce. Může se jednat o adsorpci analytu na pevný sorbent, iontovou výměnu, sorpci iontových párů nebo chelataci [94].

3.1.2 Adsorpce

Kovy jsou na pevné fázi adsorbovány prostřednictvím hydrofobních interakcí nebo van der Waalsových sil. Tyto hydrofobní interakce se projevují, jestliže je sorbent vysoce polární – reverzní fáze. Jeden z těchto sorbentů je Silikagel C18, který má na silikagelu navázaný nasycený uhlovodíkový řetězec oktadecyl. Další typ sorbentu může být kopolymer styrenu a divinylbenzenu. Tento sorbent navíc poskytuje interakce π - π , kdy π -elektrony jsou přítomny v analytu. Eluce analytu ze sorbentu se provádí organickým rozpouštědlem, například ethanolem nebo acetonitrilem [94].

3.1.3 Chelatace

Kovové ionty vytvářejí s organickými činidly často specifické komplexy. Organická činidla jsou látky různých typů, obsahující nejčastěji heteroatomy, které mají k platinovým kovům významnou afinitu. Jedná se o atomy dusíku, kyslíku a síry. Dusík zde může být vázán jako amino-, azo-, nitro- nebo imido- skupina. Kyslík, se vyskytuje v karboxylové, esterové, karbonylové, hydroxylové nebo fenolické skupině. A síra, která je přítomna ve formě thio, thioesterové i thiokarbonátové skupiny.

Při výběru vhodného činidla je důležité držet se několika pravidel [95]

1. Výběr selektivního činidla pro analyzovaný kov. Výběr je důležitý, aby nedocházelo k zahlcování sorpční kapacity sorbentu.
2. Vzniklý komplex separovaného kovu a organického činidla musí být stabilní, aby i při velkém množství vzorku s nízkým obsahem analytu, byl prekoncentrační krok efektivní.
3. Rychlost při vzniku komplexu kovu a organického činidla musí být dostatečně vysoká.
4. Chelatační činidlo musí být rozpustné ve vodě nebo ve vodném roztoku organického činidla. Rozpustnost je důležitá pro následnou rychlost reakce.
5. Komplex vzniklý z chelatačního činidla a analytu musí být dobře zachycován na sorbentu [95].

3.1.4 Iontová výměna

Pro využití iontové výměny je nutné použít speciální pevné sorbenty. Sorbenty musí ve své struktuře obsahovat kationtové nebo aniontové výměnné funkční skupiny.

Iontová výměna potom probíhá mezi roztokem obsahujícím analyt a pevným sorbentem, který může obsahovat silně nebo slabě bazické nebo kyselé funkční skupiny. Mezi silně kationtově výměnnou skupinu patří sulfonová skupina. Mezi silně aniontově výměnnou skupinu patří kvarterní aminová skupina. Slabě aniontově výměnnou skupinu představují zbylé aminy. Patří sem primární, sekundární a terciální aminy. Slabě kationtově výměnná skupina je například karboxylová skupina. Uvedené skupiny jsou chemicky ukotveny nejčastěji na kopolymeru styrenu a divinylbenzenu, popřípadě na silikagelu [96].

Je známo, že platinové kovy vytváří v přítomnosti kyseliny chlorovodíkové aniontové chlorokomplexy, které jsou silně zachycovány na aniontoměničových pryskyřicích. Klíčem k přizpůsobení iontově chromatografických separací pro selektivní zadržení vybraného kovového iontu je nezbytné naleznout podmínky, ve kterých dochází k situaci, že je daný kovový ion zachycován a ostatní látky v sorbovaném roztoku se nezachycují.

3.1.5 Vazba iontového páru/asociátu

Vazba za pomoci iontového páru je významná při použití iontově párového činidla a nepolárního sorbentu. Nepolární část a nepolární sorbent spolu vzájemně interagují. Polární část vytvoří s ionty obsaženými ve vzorku iontový pár [97].

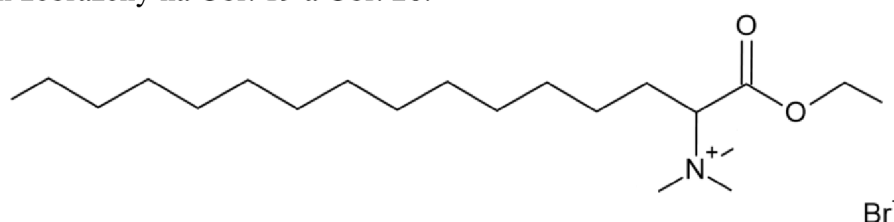
Řada kovových kationtů tvoří s anorganickým aniontem, jako je chlorid, bromid, jodid, fluorid, dusičnan, sulfát nebo thiokyanidem, iontově asociační komplex. Mnoho z nich se potom může extrahovat jako iontové páry do vhodného organického rozpouštědla. Nebo mohou být naopak analyzovány komplexní anionty kovů, které asociují s kationtovými tenzidy za tvorby asociátů sorbujících se na nepolární modifikovaný silikagel C18 [98].

3.1.5.1 Tenzidy

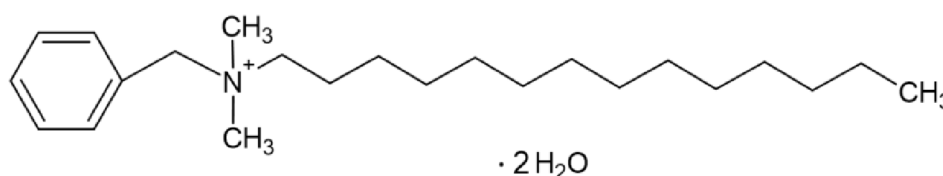
Jedná se o látky, které jsou široce používány například v chemickém nebo farmaceutickém průmyslu. Část hydrofobního alkylového řetězce tenzidů je umístěna v micelárním jádru a náboj hlavní skupiny tenzidů je situován na povrchu v kontaktu s roztokem. Agregační povaha tenzidů má důležitou roli v několika oblastech výzkumu. Interakce odpovědné za tvorbu micel jsou van der Waalsovy síly, hydrofobní a elektrostatické interakce. Tenzidy jsou dávkovány po promytí sorbentu a modifikují daný sorbent. Dochází ke snížení povrchového napětí a pomáhají zakoncentrovat chlorokomplexy platiny a palladia z analyzovaných vzorků. Mohou se rozdělit do tří skupin. Kationtové, aniontové nebo neiontové [99].

Kationtové tenzidy

Kationtové tenzidy mají antiseptický a antimikrobiální účinek. Molekuly tenzidů inkorporují do membrán a narušují jejich integritu. Mezi kationtové tenzidy patří například Septonex nebo Zephyramin zobrazeny na Obr. 19 a Obr. 20.



Obr. 19: Septonex - 1-ethoxykarbonylpentadecyltrimethylamonium bromid ($C_{21}H_{44}NO_2Br$)



Obr. 20: Zephyramin - benzyldimethyltetradecylamonium chlorid ($C_{21}H_{42}NCl \cdot 2H_2O$)

Tab. 11: Praktické využití technik SPE při analýze platiny a palladia

Analyt	Sorbent	Eluent	Typ vzorku	Metoda	Zdroj
Pt, Pd	Heteroarylový polymer S,N	Vinylbenzyl chlorid	Autokatalyzátory	F-AAS	[100]
Pt, Pd	MetaSep AnaLig®	HCl	Vodní matrice	LEP-OES	[101]
Pt	DPTH – gel	2 M HNO ₃	Půda, voda, vegetace, autokatalyzátory	ET-AAS	[102]
Pd	DPTH – gel	4 M HCl	Vzorky flory a fauny	ET-AAS	[103]
Pt	SBA-15	thiomočovina	Půdní vzorky	ET-AAS	[104]
Aniontoměníče					
Pt, Pd	Rossion – 1p	-	Směsné vzorky	ICP-OES	[105]
Pt, Pd	PSTH-cpg	2 M HNO ₃	Sedimenty, vzorky vod	ICP-MS	[106]
Pt, Pd	XUS 43600	1M thiomočovina v 2M HCl	Autokatalyzátory	ICP-OES	[97]
Pt	Dowex 1-X8	2 M HNO ₃	Certifikované materiály	ICP-OES	[107]
Kationtoměníče					
Pt, Pd	Dowex 50W-X8	0,6 M HCl	Vzorky půd a silničního prachu	ICP-MS	[76]
Pt, Pd	Bio-Rad AG® 50W-X8	0,5 M HCl	Geologické vzorky	ICP-MS	[108]

4 METODY STANOVENÍ

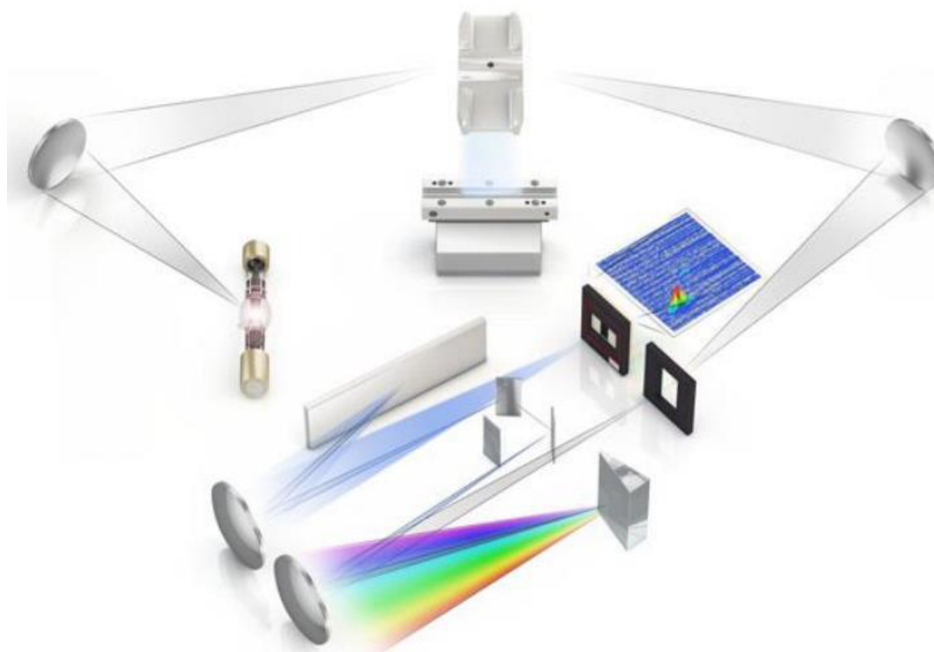
Pro stanovení velmi nízkých koncentrací platiny a palladia ve složkách životního prostředí je zapotřebí kombinaci především spektrometrických metod s předchozím krokem zakoncentrování. Mezi vhodné metody stanovení minoritních koncentrací platiny a palladia patří ET-AAS, ICP-MS, ICP-AES nebo adsorpční voltametrie.

Tab. 12: Typické limity detekce pro platinu a palladium [48], [109]

Prvek	Metoda / limit detekce			
	ET- AAS	ICP - MS	ICP - AES	Voltametrie
	$\mu\text{g.l}^{-1}$	ng.l^{-1}	$\mu\text{g.l}^{-1}$	ng.l^{-1}
Platina	4,5	0,01	20	0,054
Palladium	0,5	0,01	2	-

4.1 STANOVENÍ PLATINY A PALLADIA NA ET-AAS

Metoda atomové absorpční spektrometrie s elektrotermickou atomizací je používaná metoda pro stanovení nízkých koncentrací platiny a palladia ve vzorcích z životního prostředí, v biologických nebo v klinických vzorcích. Metoda ET-AAS má nižší limity detekce než optická emisní spektrometrie, nicméně může výsledný signál ovlivnit nízká těkavost platiny a palladia nebo jejich tendence tvořit termostabilní karbidy. Negativně může výsledek ovlivnit také rušivý vliv matrice a složení analyzovaného vzorku. Principem této metody je absorpce elektromagnetického záření volnými atomy v plynném stavu o určité vlnové délce [110].



Obr. 21: Atomový absorpční spektrometr ContraAA 800D [111]

4.2 STANOVENÍ PLATINY A PALLADIA NA ICP-MS

Tato metoda je jednou z nejvyžívanějších metod pro rychlou elementární detekci. Její uplatnění je především ve stopové analýze anorganických a organických látek. Detekční limity ICP-MS jsou v $\mu\text{g.l}^{-1}$ až ng.l^{-1} pro více než 70 prvků.

ICP-MS se skládá z iontového zdroje, hmotnostního analyzátoru a detektoru. Pro správné fungování zařízení je nezbytné použití výkonného vakuového systému. Ten zajišťuje potřebné podmínky.

Plazma je zde využito ve formě malého mraku částečně horkého a ionizovaného plynného argonu. Kapalné vzorky jsou převáděny za pomoci zmlžovače na aerosol. Následně se vzorek odpaří při vysoké teplotě plazmatu. Dochází k rozkladu vzorku na převážně ionizované atomy. Oddělení iontů je provedeno na základě poměrů m/z [112].

Po rozdělení přecházejí ionty do analyzátoru, využívající různé principy jako jsou oscilace v elektrickém poli vytvářeném kombinací stejnosměrného a střídavého napětí, stanovení doby letu po určité dráze, odchýlení od trajektorie v magnetickém poli nebo také absorpce energie při cykloidálním pohybu v elektrickém a magnetickém poli. Mezi analyzátory patří Orbitrap, sférická iontová past, průletový nebo kvadrupólový analyzátor [111].

4.3 STANOVENÍ PLATINY A PALLADIA NA ICP-AES

Metoda ICP-AES je vhodná pro měření většiny prvků z periodické tabulky s detekčními limity mikrogramy až miligramy na litr. Metoda ICP-AES je také vhodná pro víceprvkovou analýzu. Princip přípravy analytu pro detekci je obdobný s ICP-MS. Analyt v kapalné formě je převáděn do aerosolu, který je transportován do plazmy. Zde dochází k vysušení, odpaření až k disociaci na atomy, které mohou být ionizovány. Atomy i ionty se v plazmatu excitují a vracejí se do svého základního stavu s emisí světla. Intenzita tohoto světla je měřena pomocí optického spektrometru [113].

4.4 ADSORPČNÍ VOLTAMETRIE

Základem této metody je adsorpce analytu na povrchu elektrody a následující oxidace nebo redukce adsorbovaného analytu. Metoda je vhodná díky své mimořádné citlivosti pro stanovení ultrastopových koncentrací v přírodních vodách. [114].

Hlavním rozdílem mezi adsorpční stripovací voltametrií a konvenční stripovací voltametrií je v tom, že adsorbovaný analyt zůstává na elektrodě, zatímco u konvenční stripovací voltametrie difunduje rtuťovou kapkou nebo filmem. Pro adsorbované částice jsou získány výrazně citlivější voltametrické odezvy než pro samotné analyty v roztoku. To vede k podstatně lepším detekčním limitům o několik řádu ve srovnání s odpovídajícími voltametrickými měřeními v roztoku [115].

5 EXPERIMENTÁLNÍ ČÁST

5.1 POUŽITÉ CHEMIKÁLIE A ROZTOKY

Kyselina chlorovodíková 37% (HCl), Analytika spol s.r.o., Praha, ČR.

Kyselina dusičná 67% (HNO₃), Penta, Chrudim, ČR.

Aceton (C₃H₆O), Ing. Petr Švec, Penta, Praha 6, Výrobní divize Chrudim, ČR.

Ethylalkohol absolutní p.a. (CH₃CH₂OH), Ing. Petr Švec, Penta, Praha 6, Výrobní divize Chrudim, ČR.

Acetonitril (CH₃CN), Ing. Petr Švec, Penta, Praha 6, Výrobní divize Chrudim, ČR.

Septonex®–karbaethoxypentadecyltrimethylammonium bromid (C₂₁H₄₄O₂NBr), GNB a.s., Praha.

Diacetyldioxim (DMG) p. a., Lachema n. p., Brno, ČR.

Vodný kalibrační roztok platiny o koncentraci $1 \pm 0,002$ g/l v 5% HCl, ASTASOL Analytika spol. s.r.o., Praha.

Vodný kalibrační roztok palladia o koncentraci $1 \pm 0,002$ g/l v 5% HCl, ASTASOL Analytika spol. s.r.o., Praha.

Vodný kalibrační roztok železa o koncentraci $1 \pm 0,002$ g/l v 5% HCl, ASTASOL Analytika spol. s.r.o., Praha.

Vodný kalibrační roztok mědi o koncentraci $1 \pm 0,002$ g/l v 5% HCl, ASTASOL Analytika spol. s.r.o., Praha.

Vodný kalibrační roztok olova o koncentraci $1 \pm 0,002$ g/l v 5% HCl, ASTASOL Analytika spol. s.r.o., Praha.

Vodný kalibrační roztok zinku o koncentraci $1 \pm 0,002$ g/l v 5% HCl, ASTASOL Analytika spol. s.r.o., Praha.

Vodný kalibrační roztok Na, K, Mg, Ca o koncentraci $1 \pm 0,002$ g/l v 5 % HCl, ASTASOL Analytika spol. s.r.o., Praha.

Silikagel C18, Agilent Technologies, Lake Forest, Kalifornie, USA.

Silikagel C8, Agilent Technologies, Lake Forest, Kalifornie, USA.

Silikagel Zorbax C-18, Agilent Technologies, Lake Forest, Kalifornie, USA.

Silikagel Si-I, Strata, Phenomenex, Torrance, Kalifornie, USA

SDB Strata, Phenomenex, Torrance, Kalifornie, USA

XAD-2, Amberlite, Merck, Rahway, New Jersey, USA

DOWEX 1X8, Sigma Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA

DOWEX 50W-X12, Sigma Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA

DOWEX 50W-X8, Sigma Aldrich, Saint Louis, Missouri, USA

WCX, Waters, Milford, Massachusetts, USA

MAX, Waters, Milford, Massachusetts, USA

WAX, Waters, Milford, Massachusetts, USA

5.2 ATOMOVÁ ABSORPČNÍ SPEKTROMETRIE S ELEKTROTERMICKOU ATOMIZACÍ (ET-AAS)

Pro optimalizaci metod a stanovení koncentrace platiny a palladia v reálných vzorcích byl použit atomový absorpční spektrometr s elektrotermickou atomizací ContrAA 800D (analytik Jena, Německo). Zařízení je vybaveno autosamplermem a xenonovou výbojkou s krátkým obloukem, která slouží jako jediný zdroj pro všechny aplikace.

Tato výbojka emituje spojité spektrum a díky není zapotřebí pro každý prvek selektivní výbojka s dutou katodou. Xenonová výbojka s krátkým obloukem produkuje světlo průchodem elektřiny přes xenonový plyn za vysokého tlaku. Intenzita vyzařovaného světla je vyšší než u klasických výbojek s dutou katodou. Výbojka je složena ze dvou wolframových elektrod obsahující příměs thoria. Elektrody jsou umístěny v baňce z taveného křemene v xenonové atmosféře. Mezi elektrodami je malá štěrbina, kde dochází k urychlení elektronů. Ty se následně srážejí a excitují atomy xenonu, které při návratu do základního stavu emitují charakteristické záření.

ContrAA 800D je vybavena vysoce citlivým detektorem CCD (Charge Coupled Device). Detektor je složen z velkého počtu malých prvků citlivých na světlo – pixely. Každý z těchto pixelů interaguje s dopadajícím zářením a vytváří náboj. Velikost náboje je přímo úměrná intenzitě dopadajícího záření a době interakce. Za pixely je umístěna kladně nabitá elektroda, na kterou jsou zachycovány uvolněné elektrony. Následně dojde k čtení obrazu z pixelů. Z tohoto obrazu vzniká videosignál.



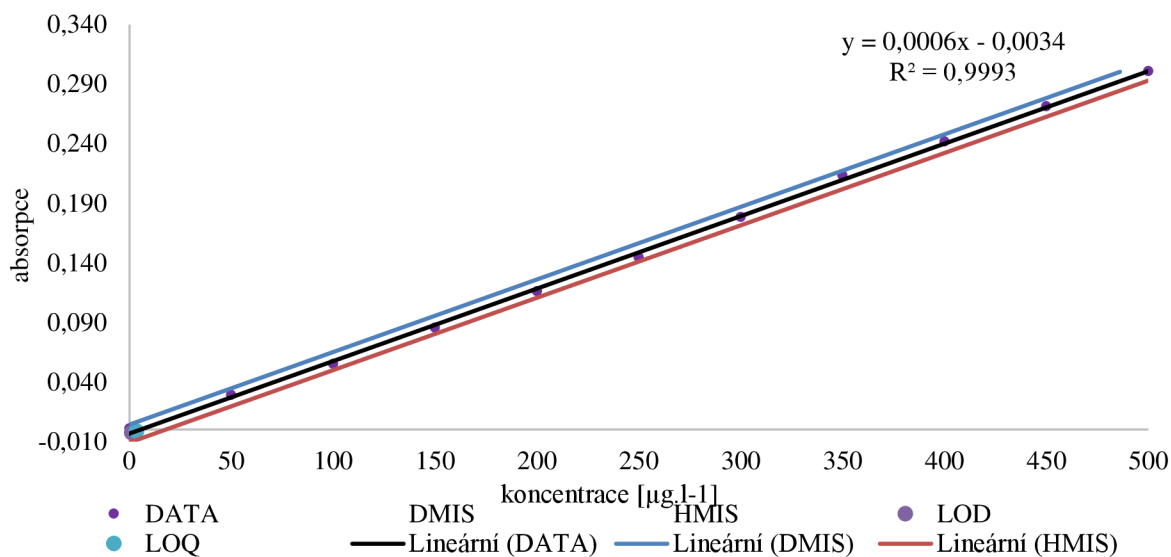
Obr. 22: ContrAA800D [116]

5.3 METODIKA VYHODNOCENÍ ANALYTICKÝCH VÝSLEDKŮ

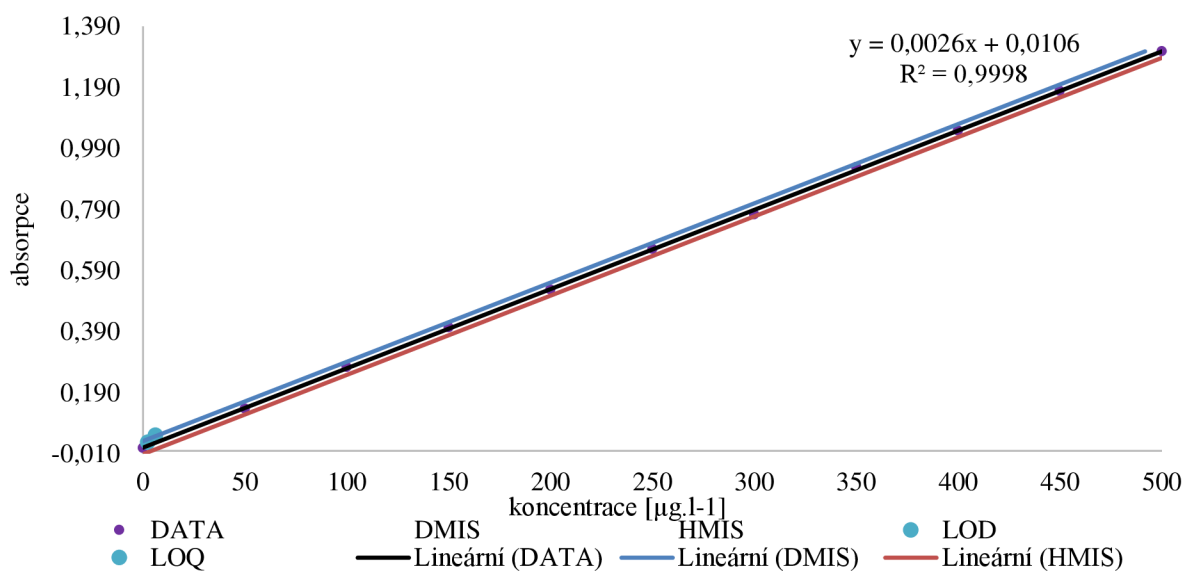
5.3.1 Vyhodnocení kalibrační závislosti

Lineární kalibrační závislosti jsou vyhodnoceny na základě normy ČSN ISO 8466-1 (757031). V normě je popsán postup pro hodnocení statistických charakteristik lineární kalibrační funkce [117]

Z certifikovaných materiálů byly připraveny kalibrační řady, každá o 10ti kalibračních bodech o koncentracích 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 350, 400, 450 a 500 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Zvolené rozmezí charakterizovalo předpoklad koncentrace platiny a palladia v reálných vzorcích po prekoncentraci, které byly odebírány v okolí dálnice D1 a ve městech Jihlava a Vídni. Každý bod z kalibrační křivky byl proměřen třikrát a jejich průměr byl zanesen do grafu.



Obr. 23: Kalibrační křivka platiny při vlnové délce 265,945 nm



Obr. 24: Kalibrační křivka palladia při vlnové délce 244,791 nm

5.3.2 Test homogenity rozptylu

Abychom zjistili homogenitu rozptylu, je nezbytné desetkrát změřit nejnižší a nejvyšší bod kalibrační křivky. Nejnižší bod je označen x_1 a nejvyšší bod kalibrace x_{10} . Z těchto měření bylo získáno deset hodnot $y_{i,j}$. Všechny tyto hodnoty byly použity pro výpočet hodnot rozptylu s_1^2 a s_2^2 . Výpočet byl proveden podle vztahu:

$$s_1^2 = \frac{\sum_{j=1}^{10} (y_{i,j} - \bar{y}_i)^2}{n_i - 1} \quad (1)$$

V tomto vztahu je n počet opakovaných měření a \bar{y}_i je průměr naměřených hodnot. Výpočet průměru lze pak vyjádřit vztahem:

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

Pro zjištění významnosti odchylky rozptylu v mezních hodnotách se používá F-test. Abychom zjistili významnost odchylky rozptylu v mezních hodnotách, použijeme tzv. F-TEST. V F-testu se sledovaná hodnota PG_1 porovnává s tabelovanými hodnotami, F-rozdělení dle vztahu:

$$PG_1 = \frac{s_{10}^2}{s_1^2}, \text{ jestliže je } s_{10}^2 > s_1^2 \quad (3)$$

$$PG_1 = \frac{s_1^2}{s_{10}^2}, \text{ jestliže je } s_1^2 > s_{10}^2 \quad (4)$$

Pokud je výsledkem že, $PG_1 \leq F_{f_1, f_2, 0,99}$, pak není rozdíl mezi rozptyly s_1^2 a s_2^2 významný.

Pokud je výsledkem že, $PG_1 > F_{f_1, f_2, 0,99}$, pak je rozdíl mezi rozptyly s_1^2 a s_2^2 významný.

5.3.3 Posouzení kalibrační závislosti

Ze vztahu o rozdělení chyb vyplývá, že pro každou x hodnotu je interval spolehlivosti pokrývající reálnou hodnotu y . Mezní body intervalu spolehlivosti leží na dvou hyperbolických obloucích. Mezi těmito dvěma oblouky lze očekávat reálnou kalibrační funkci pro úroveň významnosti α . Ta se určí podle kvantilu t-rozdělení podle Studenta (t) [118]:

Vztah pro výpočet dolní meze intervalu spolehlivosti:

$$LCL = \frac{y - a}{b} + \left[\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right] \quad (5)$$

Vztah pro výpočet horní meze intervalu spolehlivosti:

$$UCL = \frac{y - a}{b} + \left[\frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \sqrt{\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{(y - \bar{y})^2}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}} \right] \quad (6)$$

5.3.3.1 Mez detekce podle IUPAC – LOD

Mez detekce podle IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) se definuje jako koncentrace nebo absolutní množství analytu, kdy poskytující signál se rovná trojnásobku směrodatné odchylky signálu pozadí [118]. Je vyjádřena vztahem:

$$LOD = \frac{3 \cdot S_{BL}}{S} \quad (7)$$

5.3.3.2 Mez stanovitelnosti IUPAC – LOD

Je nejnižší množství analytu, který můžeme s jistou pravidelností u dané metody stanovit. Mez stanovitelnosti se pak vyjadřuje vztahem:

$$LOQ = \frac{10 \cdot s_{BL}}{S} \quad (8)$$

Jak ve vztahu pro výpočet LOD, tak i pro výpočet LOQ je směrodatná odchylka signálu s_{BL} a S je citlivost signálu ze slepého pokusu deseti vzorků měřených paralelně.

5.3.3.3 Mez detekce podle Millera

Tato metoda využívá informace získané při měření kalibrace pro vyčíslení LOD měřené metody bez nutnosti dalšího měření. V podstatě se jedná o metodu tří sigma (IUPAC). Není tedy zapotřebí desetkrát měřit blank – vzorek bez studovaného analytu. V prvním kroku se musí vypočítat rovnice regrese kalibrační křivky. Z rovnice se odečte úsek y_B , který kalibrační křivka vytíná na ose y . K tomuto úseku se následně přičte 3x směrodatná odchylka rozptylu bodu kolem kalibrační křivky. Ta se dá vypočítat v excelu pomocí funkce STEYX nebo z následujícího vzorce:

$$s_{y/x} = \frac{\overline{y_i - \hat{y}_i}}{n - 2} \quad (9)$$

Výsledný vzorec pro výpočet úseku na ose y je:

$$y = y_B + 3 \cdot s_{y/x} \quad (10)$$

Tato rovnice se poté dosadí zpět do regresní rovnice a po vyjádření x se vypočítá detekční limit [117].

5.3.3.4 Mez detekce podle Grahama

Nejčastěji používané metody pro určení detekčního limitu často zanedbávají závislost odezvy detekčního zařízení pro měření koncentrace daného analytu ve vzorcích. Primární podmínka popisované metody závisí na lineární odezvě detekčního zařízení co nejvíce blížíci se k nulové koncentraci stanovovaného analytu ve studovaném vzorku. Tato podmínka nemusí být vždy splněna. Z tohoto důvodu je zapotřebí zajistit dostatečnou věrohodnost výsledků tím, že bude změřena odezva ve vzorcích s co nejnižší možnou koncentrací analytu.

Detekční limit metody X_D charakterizuje nejnižší možnou koncentraci, která nemůže být statisticky rozlišena od nulové koncentrace. Při použití výše popsanych vztahů, můžeme X_D nalézt jako koncentraci, jejíž dolní mez intervalu spolehlivosti na dané hladině statistické významnosti je právě rovna nule. Takto stanovený LOD včetně mezí intervalu spolehlivosti chrání před chybou prvního druhu. Jedná se o přijetí hypotézy, kdy je analyt přítomen, i když ve skutečnosti ve vzorku přítomen není a bývá označován jako X_D^α . [117]

$$HMIS = LLCI \quad X_D^\alpha = 0 = X_D^\alpha - \frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \left(\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{y - \bar{y}}{b^2 \cdot \sum_{i=1}^n x_i - \bar{x}^2} \right) \quad (11)$$

Ochranu před chybou druhého druhu, což je přijetí hypotézy, že analyt je nepřítomen, když ve skutečnosti přítomen je, poskytuje detekční limit metody označovaný jako X_D^β , pro který platí, že jeho dolní mez intervalu spolehlivosti je totožná s horní mezí intervalu spolehlivosti X_D^α .

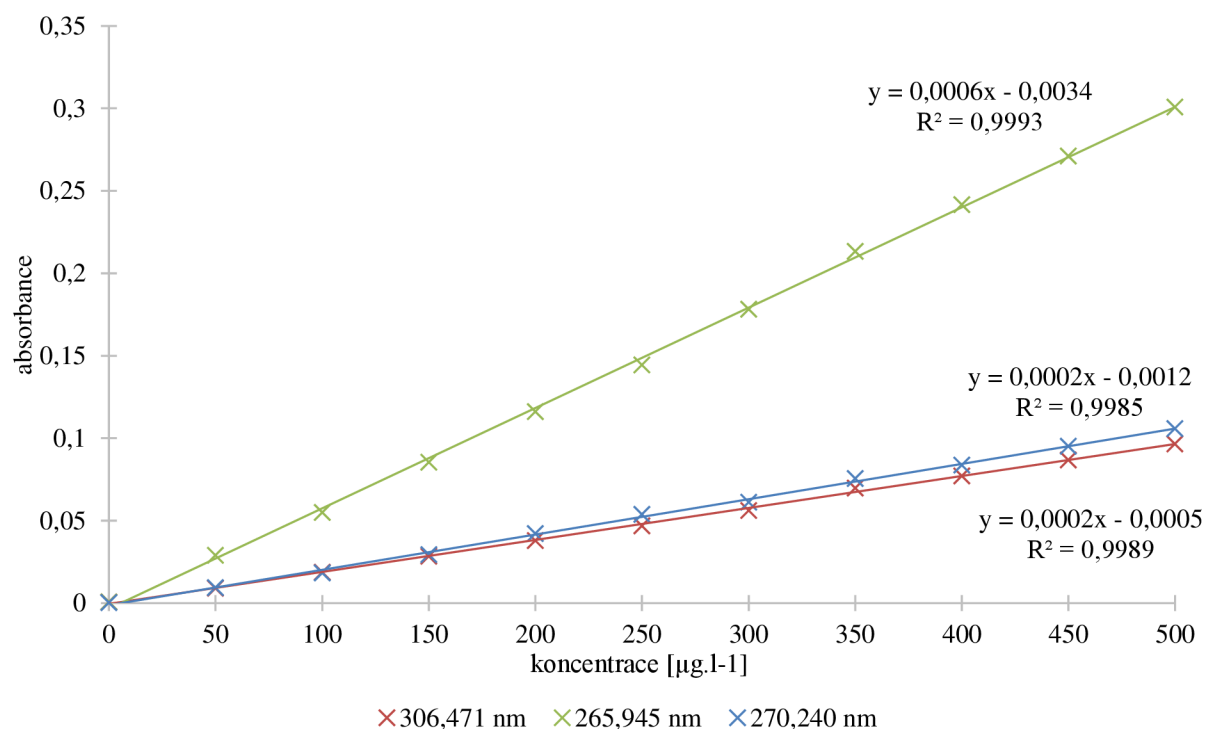
$$DMIS X_D^\beta = ULCI X_D^\alpha = X_D^\alpha - \frac{s_{y1} \cdot t}{b} \cdot \left(\frac{1}{N} + \frac{1}{n} + \frac{y - \bar{y}}{b^2 \cdot N_{i=1} x_i - \bar{x}^2} \right) \quad (12)$$

Hodnoty LOD X_D^α a X_D^β se získají z těchto rovnic pomocí funkce Analýza hypotéz v programu Microsoft Excel

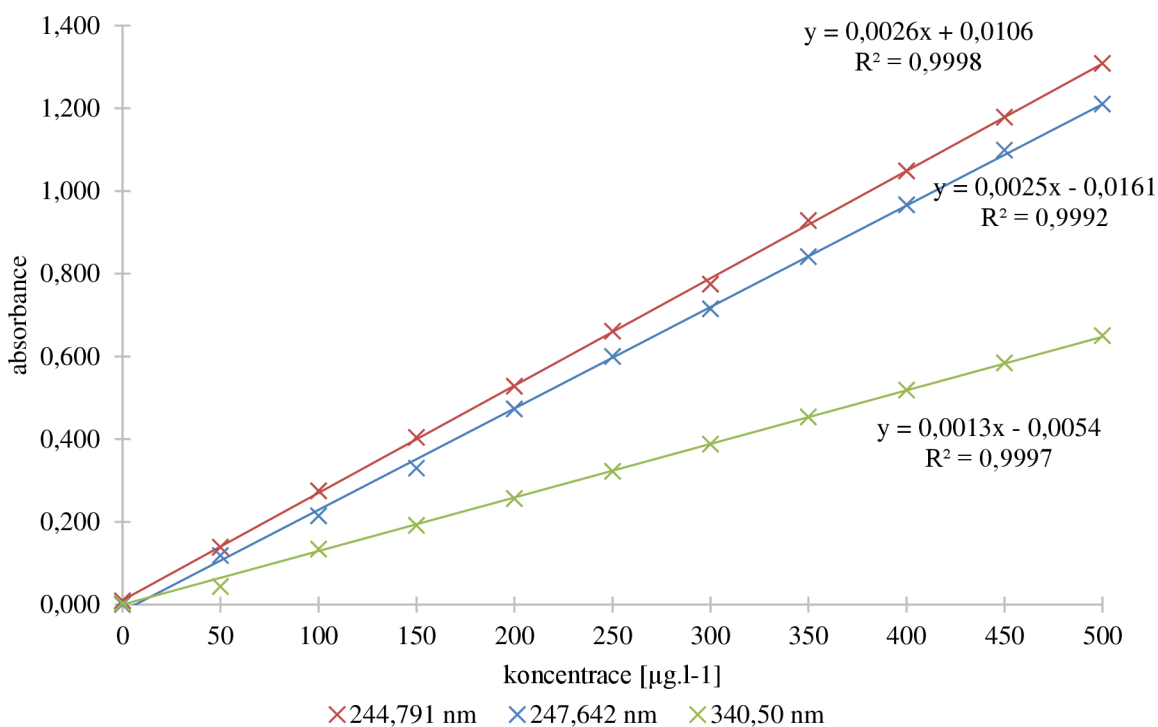
5.4 OPTIMALIZACE METODY STANOVENÍ PLATINY A PALLADIA

5.4.1 Optimalizace vlnové délky

Pro optimalizaci vlnové délky byly pro každý kov vybrány tři nejintenzivnější vlnové délky. Pro platinu 265,945; 270,24 a 306,471 nm. Pro palladium byly vybrány vlnové délky 244,791; 247,642 a 340,5 nm. Při každém měření byla vždy sestavena desetibodová kalibrační řada v rozsahu 50 - 500 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Pro další stanovení byly vybrány nejvhodnější vlnové délky - pro platinu 265,945 nm a pro palladium 244,791 nm. Při těchto vlnových délkách byla intenzita signálu nejvyšší.



Obr. 25: Porovnání kalibračních závislostí na jednotlivých vlnových délkách pro platinu



Obr. 26: Porovnáním kalibračních závislostí na jednotlivých vlnových délkách pro palladium

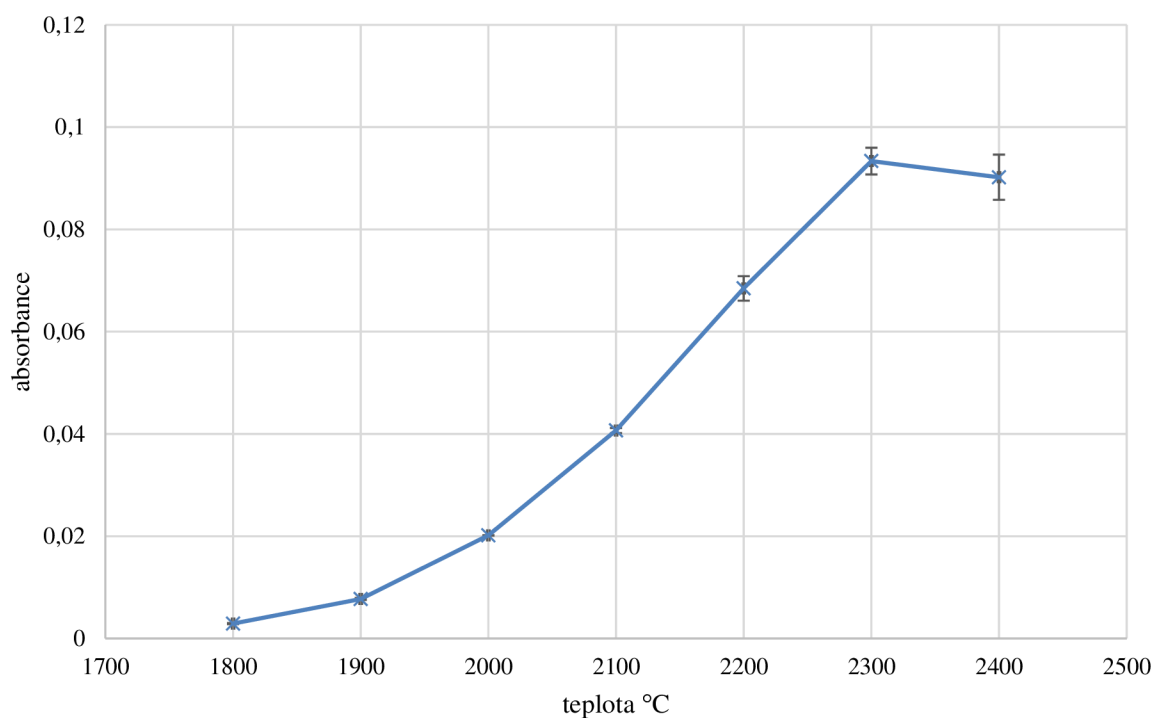
Tab. 13: Hodnoty LOD a LOQ získané z kalibračních křivek

Sledovaný analyt	LOD (µg.dm ⁻³)	LOQ (µg.dm ⁻³)
Platina	1,050	3,285
Palladium	2,122	5,349

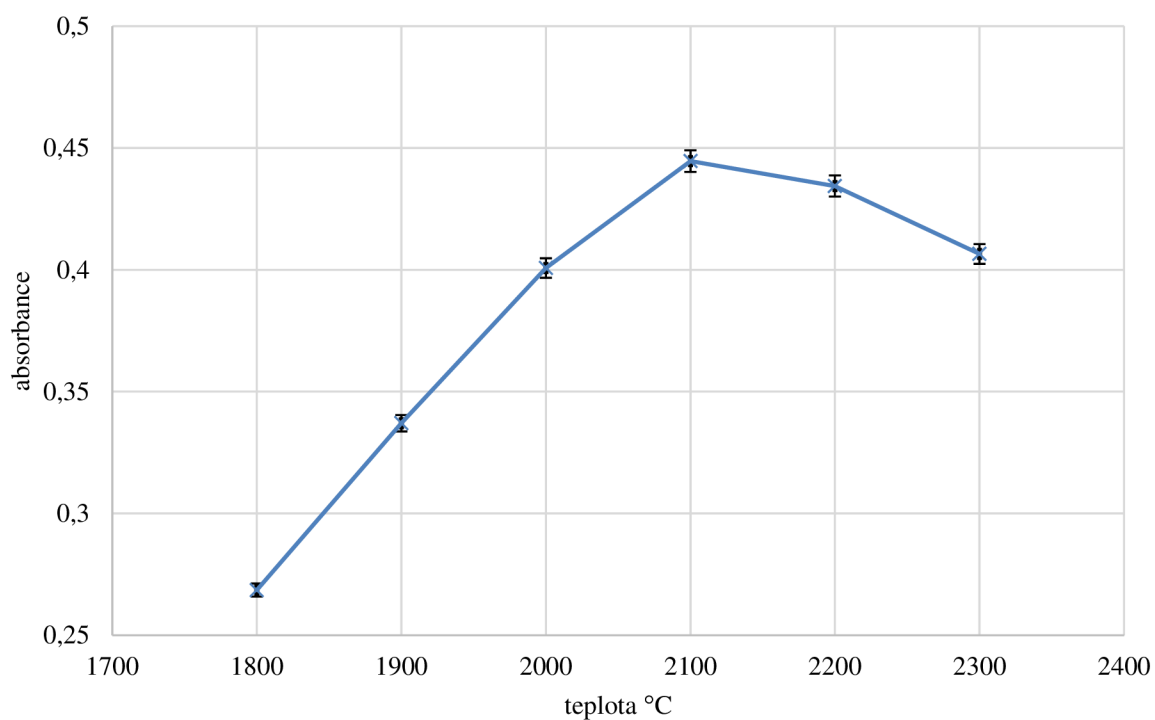
Výsledné hodnoty LOD a LOQ zobrazené v Tab. 13 pro platinu a palladium byly vypočteny z kalibračních křivek, které jsou zobrazeny na Obr. 25 a Obr. 26.

5.4.2 Optimalizace teplotního programu

Optimalizace teplotního programu spočívala v optimalizaci atomizace. Pro optimalizaci bylo vybráno šest teplot, které se blížily teplotě doporučené softwarem přístroje ContrAA 800D. Teploty byly 1800, 1900, 2000, 2100, 2200 a 2300°C. Pro platinu byl přidán ještě teplotní krok 2400°C. Tyto teploty byly vybrány jak pro platinu, tak i pro palladium. Vždy byla použita koncentrace platiny a palladia 100 µg.l⁻¹. Vlnové délky byly vybrány dle výsledků optimalizace vlnové délky, pro platinu 265,945 nm a pro palladium 244,791 nm. Nejvhodnější teplota atomizace pro platinu je 2300°C a pro palladium 2100°C. Tak jak je znázorněno na Obr. 27 a Obr. 28.



Obr. 27: Studium závislosti intenzity signálu platiny na teplotě atomizace



Obr. 28: Studium závislosti intenzity palladia na teplotě atomizace

Tabulka optimalizovaného teplotního programu se skládá ze třístupňového sušení vzorku, pyrolýzy, atomizace a čištění.

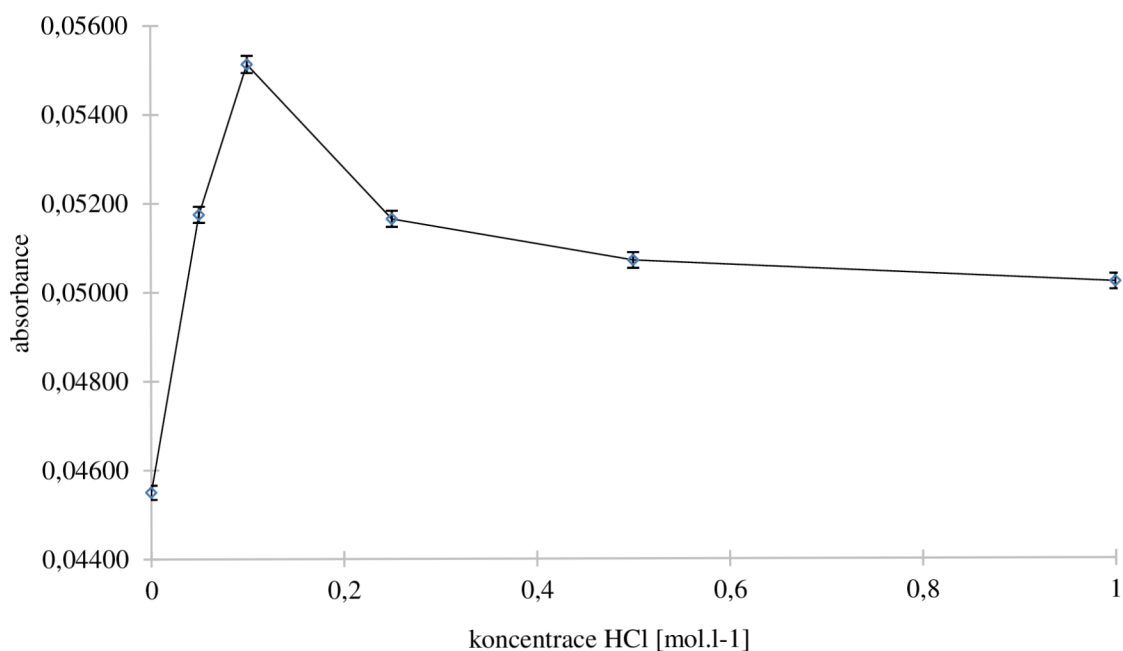
Tab. 14: Optimalizovaný teplotní program

Krok	Název kroku	Teplota (°C)	Teplotní nárůst (°C/s)	Zdržení (s)	Čas (s)
1.	Sušení	80	6	20	29,3
2.	Sušení	90	3	20	23,3
3.	Sušení	110	5	10	14,0
4.	Pyrolýza	350	50	20	24,8
5.	Pyrolýza	950	300	10	12,0
6.	Adaptace plynu	950	0	5	5,0
7.	Atomizace	2100 (Pd); 2300(Pt)	1500	6	6,8
8.	Čištění	2450	500	4	4,5

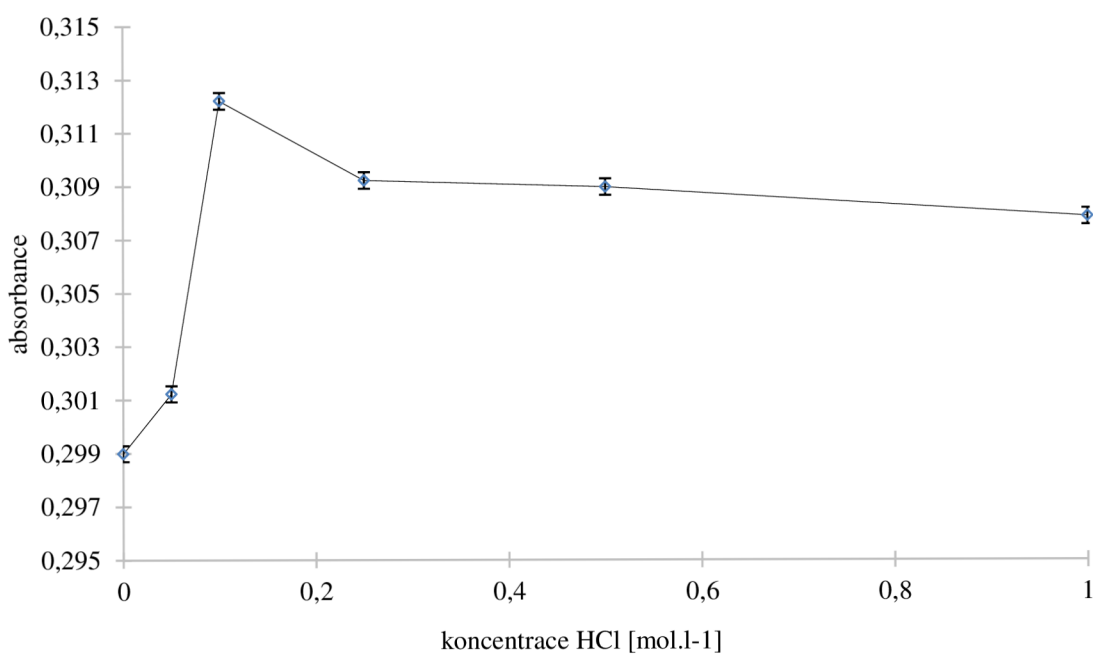
Optimalizace teplotního programu je nezbytná, aby byla zajištěna eliminace interferentů bez ztráty analytu. Pokud bude teplotní program zvolen nesprávně především v kroku atomizace, může docházet k nedokonalé tvorbě atomů platiny a palladia, a to nadměrnou interakcí ať už se samotnou maticí nebo jiným interferujícím prvkem.

5.4.3 Vliv acidity

Abychom zabránili možné sorpci na stěnách nádob, ve kterých jsou vzorky uchovávány, jsou modelové a reálné vzorky připravovány v prostředí kyseliny chlorovodíkové. Je tedy nezbytné optimalizovat koncentraci kyseliny chlorovodíkové, aby odezva při stanovení byla co nejintenzivnější. Pro tuto optimalizaci bylo vybráno 5 různých koncentrací HCl 0,05 mol.l⁻¹; 0,1 mol.l⁻¹; 0,25 mol.l⁻¹; 0,5 mol.l⁻¹; 1 mol.l⁻¹ a blank (milliQ voda). Pro stanovení byla vybrána koncentrace platiny a palladia 100 µg.l⁻¹. Vlnové délky byly vybrány dle optimalizace vlnové délky, pro platinu 265,945 nm a pro palladium 244,791 nm.



Obr. 29: Studium závislosti vlivu koncentrace kyseliny HCl na stanovení platiny



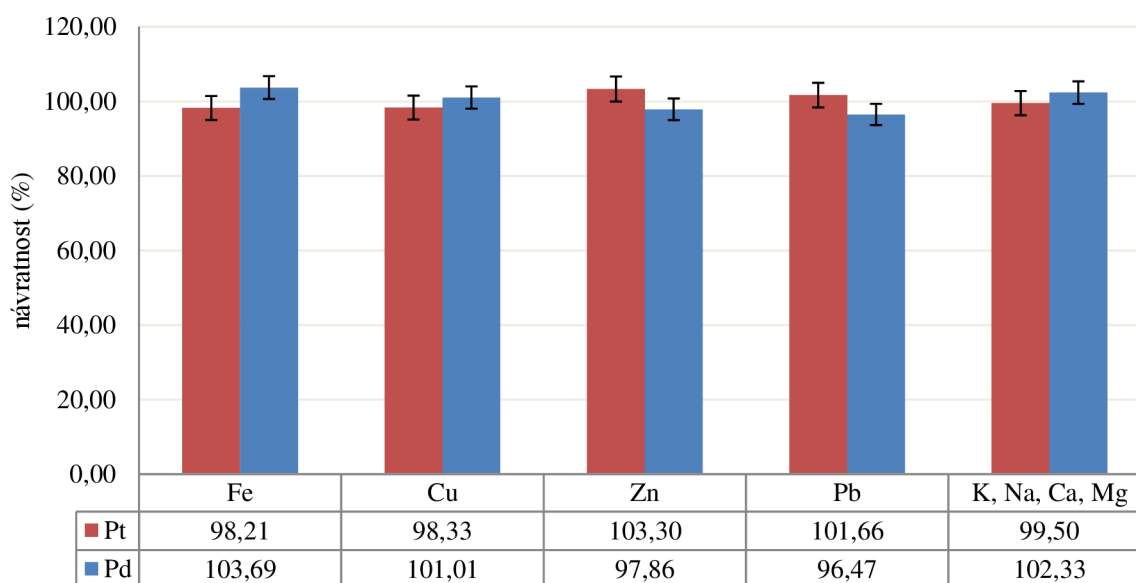
Obr. 30: Studium závislosti vlivu koncentrace kyseliny HCl na stanovení palladia

Z Obr. 29 a Obr. 30 je patrné, že optimální množství kyseliny chlorovodíkové pro přípravu a uchování je koncentrace $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$. Tato koncentrace kyseliny chlorovodíkové byla použita pro další optimalizace metody a stanovení koncentrací platiny a palladia v reálných vzorcích.

5.5 STUDIUM VLIVU RUŠIVÝCH VLIVŮ

Jak bylo popsáno již v kapitole Platina a palladium v životním prostředí, jsou reálné vzorky komplikovanou maticí, která většinou obsahuje interferenty. Z tohoto důvodu je nutné zajistit odseparování interferujících prvků z matrice. Pro disertační práci bylo vybráno celkově šest modifikovaných sorbentů a šest iontoměničů. Pro studium interferenčního vlivu matrice bylo vytypováno několik prvků, u kterých se předpokládá jejich přítomnost v reálných vzorcích, které byly analyzovány v této práci. Jedná se o železo, měď, zinek, olovo, vápník, hořčík, sodík a draslík. Pro stanovení byla vybrána koncentrace platiny a palladia $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Vlnová délka pro platinu a palladium byla vybrána podle optimalizace popsané v kapitole Optimalizace vlnové délky. Vzhledem k charakteru reálných vzorků, kde jsou koncentrace platiny a palladia ve velmi nízkých koncentracích oproti zmíněným interferentům, byla koncentrace interferujících prvků zvolena stokrát vyšší na koncentraci 10mg.l^{-1} .

Nejdříve byly připraveny modelové vzorky obsahující zvlášť platinu a palladium o koncentraci $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Do těchto modelových vzorků byly jednotlivě přidány zmíněné interferující prvky. Takto připravené vzorky byly proměřeny přímo na ET-AAS za optimalizovaných podmínek bez předchozího zakoncentrování. Dle Obr. 31 je patrné, že pro stanovení platiny je nejvýznamnějším interferentem železo. Pro palladium je to pak zinek s olovem.



Obr. 31: Vliv interferentů na signál Pt a Pd

Stejným způsobem byly připraveny i roztoky pro studium vlivu interferujících iontů na separační a prekoncentrační kroky za použití SPE.

5.5.1 Vliv interferujících iontů v prekoncentračním kroku

Pro posouzení vlivu účinnosti sorpce na vybraných pevných sorbentech, byly vybrány ionty, které jsou běžně přítomny v maticích životního prostředí – půdě, vodě i vegetaci. Vybraná koncentrace byla 100násobně vyšší než koncentrace platiny a palladia. Jednalo se o ionty železa, mědi, olova, zinku, a směs sodných, draselných, vápenatých a hořčičných iontů.

5.5.2 Modifikované sorbenty

Pro modifikované sorbenty byla vybrána prekoncentrační metoda za podmínek uvedených níže v Tab. 15. Tato metoda byla ověřena na modelových roztocích, které byly připraveny pro platínu a palladium zvlášť. Postup sorpce byl optimalizován podle práce týmu Vlašánková a kolektiv [119].

Pro stanovení byla vybrána koncentrace platiny a palladia $100 \mu\text{g.l}^{-1}$. Detekce kovů byla za podmínek stanovených v kapitole 5.4.

Hlavní skupinu studovaných sorbentů tvoří nepolární sorbenty na bázi silikagelu. Tyto sorbenty mají několik výhod, mezi které patří mechanická, chemická a tepelná stabilita za různých podmínek. Po jejich modifikaci vhodným činidlem s významnou afinitou vůči analytu se vyznačují vysokou selektivitou.

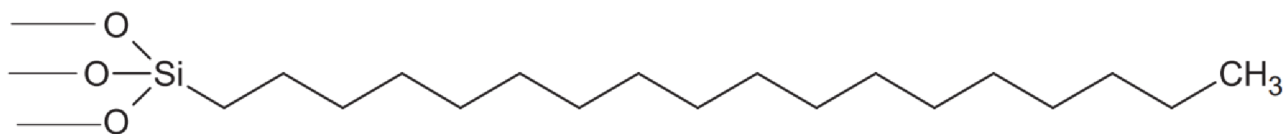
Další skupinou jsou sorbenty na bázi kopolymeru styrenu a divinylbenzenu. Tyto sorbenty mají oproti sorbentům na bázi silikagelu výhodu v použití v celé škále pH [120].

Tab. 15: Prekoncentrační postup na modifikovaných sorbentech pro platínu a palladium

Krok	Podmínky pro platínu i palladium
Kondicionace	10 ml ethylalkohol
	10 ml destilovaná voda
	10 ml $0,005 \text{ mol.l}^{-1}$ Septonex
Nanesení vzorku	50 ml vzorku
Promytí sorbentu	10 ml destilovaná voda
Eluce	10 ml acetonitrilu

5.5.2.1 Sorbent Silikagel C-18 – Agilent Technology

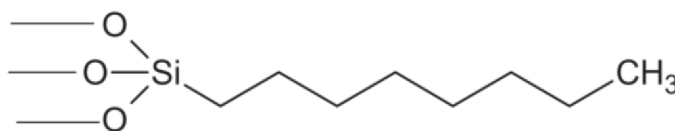
Silikagel – C18 je nepolární sorbent, obsahující ve své struktuře nasycený uhlovodíkový řetězec oktadecyl – C18. Sorbent je dodáván naplněný v kolonkách a je použitelný v rozsahu pH 0 – 14. Hmotnost sorbentu v kolonce je 500 mg. Velikost částic sorbentu dodaného v kolonkách byla $89 \mu\text{m}$ [121].



Obr. 32: Silikagel C-18 [121]

5.5.2.2 Sorbent Silikagel C-8 – Agilent Technology

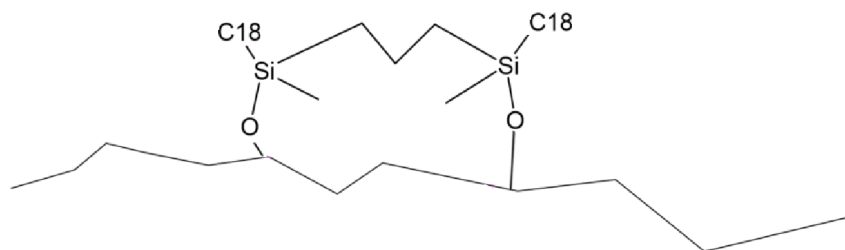
Silikagel-C8 je modifikovaný sorbent, obsahující nasycený uhlovodíkový řetězec oktyl – C8. Svými vlastnostmi je podobný sorbentu silikagel C18, ale není tak retentivní pro nepolární látky jako C18. Sorbent je dodáván naplněný v kolonkách v množství 500 mg s velikostí částic $105 \mu\text{m}$. Sorbent se dá použít v rozsahu pH 0 – 14 [122].



Obr. 33: Silikagel C-8 [122]

5.5.2.3 Sorbent Silikage ZORBAX C-18

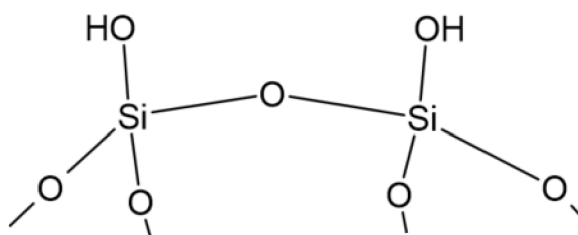
Silikagel Zorbax – C18 je modifikovaný sorbent obsahující nasycený uhlovodíkový řetězec oktadecyl C18. Sorbent byl dodán naplněný v kolonkách o hmotnosti 250 mg. Velikost částic byla 37 μm . Výrobce doporučuje použít sorbent v rozsahu pH 2 – 11,5 [123].



Obr. 34: Silikagel Zorbax C-18 [123]

5.5.2.4 Sorbent Silikagel Si-I – Strata

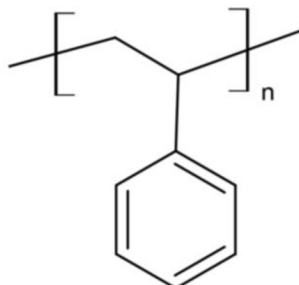
Jedná se o sorbent s navázanými silanolovými skupinami. Sorbent je dodáván naplněný v kolonkách o hmotnosti 500 mg. Rozsah použití pH není dodavatelem uveden. Funkční povrch sorbentu je 550 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a velikost částic byla 250 μm [124].



Obr. 35: Silikagel Si-I [124]

5.5.2.5 Sorbent SDB – Strata

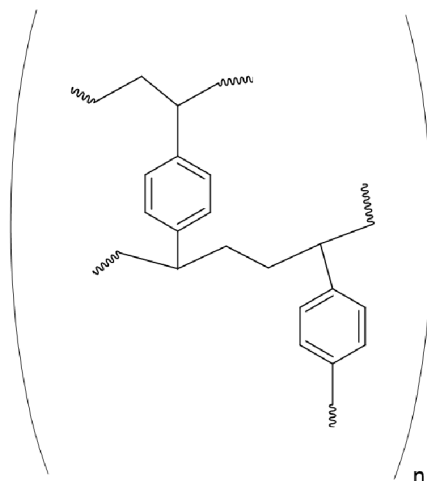
Jedná se o polymerní nepolární organický sorbent na bázi styren-divinylbenzen, který byl dodán již v naplněných kolonkách. Rozsah použití pH není dodavatelem uveden. Funkční povrch sorbentu je 500 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, velikost částic 152 μm [125].



Obr. 36: Sorbent SDB [125]

5.5.2.6 Sorbent XAD-2 – Amberlite

Tento sorbent patří do skupiny Amberlitů. Jedná se o polymerní nepolární sorbent, který byl dodán již v naplněných kolonkách. Rozsah použití pH není od dodavatele uveden. Funkční povrch sorbentu je $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Velikost částic byla $250 \text{ } \mu\text{m}$ [126].



Obr. 37: Sorbent XAD-2 [126]

5.5.3 Iontoměničové sorbenty

Pro studiu iontové výměny bylo vytypováno šest iontoměničů. Jedná se o tři kationtoměniče a tři aniontoměniče. Pro prekoncentrační postup na kationtoměničích byl použit a modifikován postup, který vycházel z práce [108]. Pro optimalizaci metody sorpce na aniontoměničích se vycházelo z práce [127].

U aniontových pryskyřic byla pro analýzu zachytávána eluční část. Je to z toho důvodu, že platina a palladium se zachytávají na pryskyřici a k jejich eluci dojde právě za pomoci elučního činidla. Pro platinu a palladium nemá sorpce na kationtoměničích charakter prekoncentračního procesu. Funkcí kationtoměničových sorbentů je sorpce interferujících kationtů kovů. Vzhledem k tomu, že se platina a palladium na pryskyřicích nesorbují, je nezbytné zachytávat analyt ihned po průchodu přes sorbent.

Tab. 16: Sorpční postup na iontoměničích.

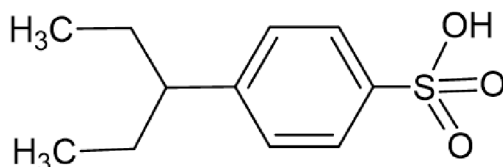
Krok	Kationtoměnič	Aniontoměnič
Čištění I.	80 ml $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl	80 ml $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl
Kondicionace	20 ml $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl	60 ml $1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl
Nanesení vzorku	150 ml vzorku	50 ml vzorku
Eluce	–	10 ml $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ thiomočoviny v $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl pro Pt 10 ml $0,3 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ thiomočoviny v $0,1 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl pro Pd
Čištění II.	10 ml $6 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl	20 ml $4 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$ HCl

5.5.3.1 Kationtoměnič DOWEX 50W-X12 – Sigma Aldrich

Jedná se o silně kyselé kationtoměnič a rozsah pH použití 0 – 14. Velikost částic je 152 – 350 μm . Hmotnost kationtoměničové pryskyřice v kolonce byla 500 mg. Materiál kationtoměniče je styren divinyl benzen [128].

5.5.3.2 Kationtoměnič DOWEX 50W-X8 – Sigma Aldrich

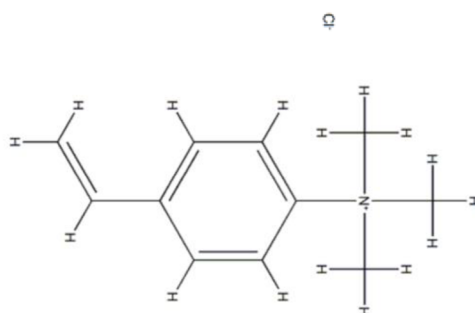
Dowex 50W-X8 je silně kyselé kationtoměnič s rozsahem použití pH 0 – 14. Velikost částic je 152 – 350 μm . Hmotnost pryskyřice v kolonce byla v 500 mg. Materiál kationtoměniče je styren divinyl benzen [129].



Obr. 38: DOWEX 50W-X8

5.5.3.3 Aniontoměnič DOWEX 1X8 – Sigma Aldrich

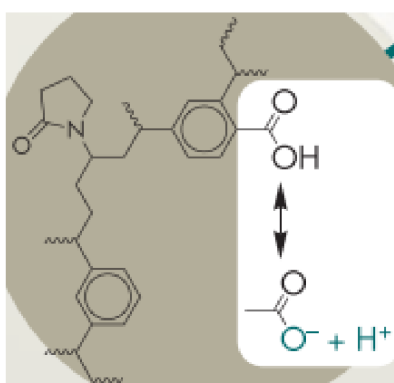
Další pryskyřicí je slabě bazický aniontoměnič DOWEX 1X8 v chloridové formě. Hmotnost pryskyřice v kolonce byla 250 mg. Pracovní rozsah pH je 0 – 12 [130].



Obr. 39: DOWEX 1X8 [130]

5.5.3.4 Kationtoměnič WCX – Waters

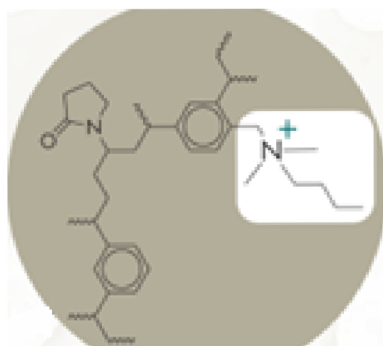
Jedná se o slabě kyselé kationtoměnič s vodíkovou formou a rozsah pH použití 0 – 14. Velikost částic pryskyřice byla 30 μm . Hmotnost sorbentu v kolonce byla 60 mg. [131].



Obr. 40: WCX [131]

5.5.3.5 Aniontoměnič MAX – Waters

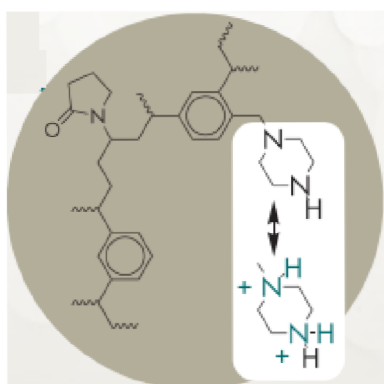
Aniontoměnič MAX od společnosti Waters má sorbentový substrát kopolymer vhodný pro extrakci silně kyselých sloučenin. Prskyřice byla dodána v kolonkách o hmotnosti sorbentu 60 mg. Velikost částic prskyřice je 30 μm [127].



Obr. 41: MAX [132]

5.5.3.6 Aniontoměnič WAX – Waters

Aniontoměnič WAX je také od společnosti Waters. Jedná se o slabě aniontoměničový sorbent pro silně kyselé prostředí dodávaný v kolonkách o hmotnosti sorbentu 60 mg. Pracovní rozsah pH je 0 – 14. Velikost částic prskyřice byla 30 μm [133].



Obr. 42: Znárodnění WAX [133]

5.6 REÁLNÉ VZORKY

Pro studium koncentrace platiny a palladia v životním prostředí byly vybrány tři druhy vzorků. Jednalo se o půdní matrici, sediment a odsazenou vodu. Půdní vzorky byly odebírány v blízkosti frekventovaných dopravních uzlů. Jednalo se o rušné městské ulice, křižovatky nebo dálnice. Vybraná města byla Jihlava (ČR) a Vídeň (Rakousko).

Vzorky sedimentů a odsazené vody byly odebírány v blízkosti dálnice D1 z nádrží, které slouží jako usazovací nádrže pro splach z dopravních komunikací.

5.6.1 Usazovací nádrže v blízkosti dálnice D1 („lapoly“)

Usazovací nádrže slouží ke sběru a záchytu smyvu (dešťové vody) z daného odvodněného dálničního úseku. Zároveň slouží k záchytu nebezpečných látek, především pak provozních kapalin, které se dostanou na vozovku a následně do nádrží po haváriích. V případě havárie, je zamezen odtok z dešťových usazovacích nádrží dále do dalších složek životního prostředí. Pokud se jedná o klasické smyvy z dálnice, tak odsedimentovaná voda odtéká dále do přilehlého vodního recipientu, potok, řeka apod.

Vybraný úsek pro odběr vzorků byl zvolen v blízkosti vodní nádrže Švihov. Zobrazení jednotlivých míst je na následujícím obrázku.



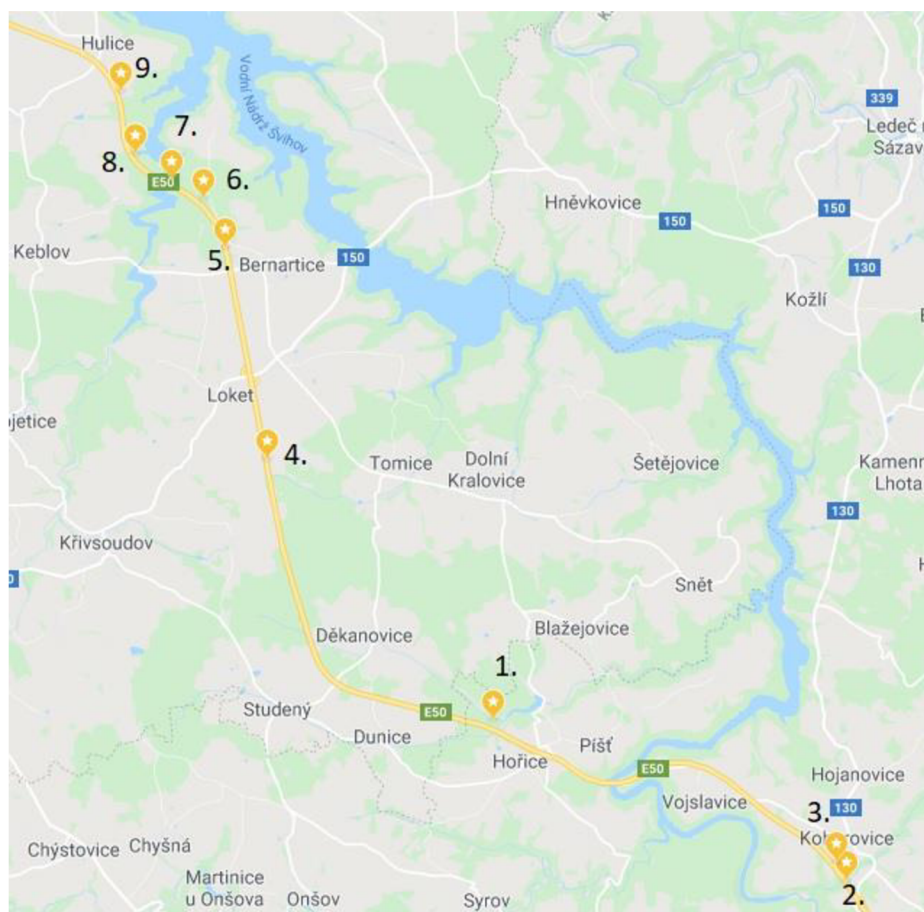
Obr. 43: Usazovací nádrže v blízkosti dálnice D1 („lapoly“)

Vybraná odběrová místa se nachází v blízkosti vodní nádrže Švihov, která slouží jako zdroj pitné vody pro Prahu a část středočeského kraje.

Z odběrových míst byly odebrány v blízkosti nádrží vzorky půdy bez vegetace. Z nádrží pak sediment ze dna nádrže a vodná složka. Odběrová místa byla vybrána od 60. kilometru po 80. kilometr dálnice D1. Průměrné množství motorových vozidel dle Ředitelství silnic a dálnic je přibližně 37 000 vozidel za den [134].

Sedimentační nádrž je vhodným zařízením pro monitoring, a to z toho důvodu, že obsahuje dvě matrice pro sledování koncentrace platiny a palladia. Jedná se o gravitačně usazený sediment a odsazenou vodu opouštějící nádrž. Sedimentace v těchto nádržích je prostá, to znamená, že nejsou dávkovány žádné srážecí chemikálie, tzv. koagulant nebo flokulant. Nádrže nejsou intenzifikovány lamelovou vestavbou. Nádrž se skládá z nátokové části, kde dochází k uklidnění proudu vstupní vody. Uklidněná voda postupuje dále do sedimentační části odkud přepadem odtéká odsazená voda.

Gravitačně usazený kal je akumulován na dně nádrže. Vzhledem k tomu, že se nejedná o velké množství kalu, tak není zapotřebí kontinuální odtah kalu. Kal je odsáván časově. Standardně se odsává na jaře a na podzim. Během odsávání kalu dojde k vypuštění a odstavení nádrže. Kal je odsáván za pomoci kalových čerpadel do sběrných vozů.



Obr. 44: Mapa odběrů vzorků pro stanovení platiny a palladia na D1, ČR

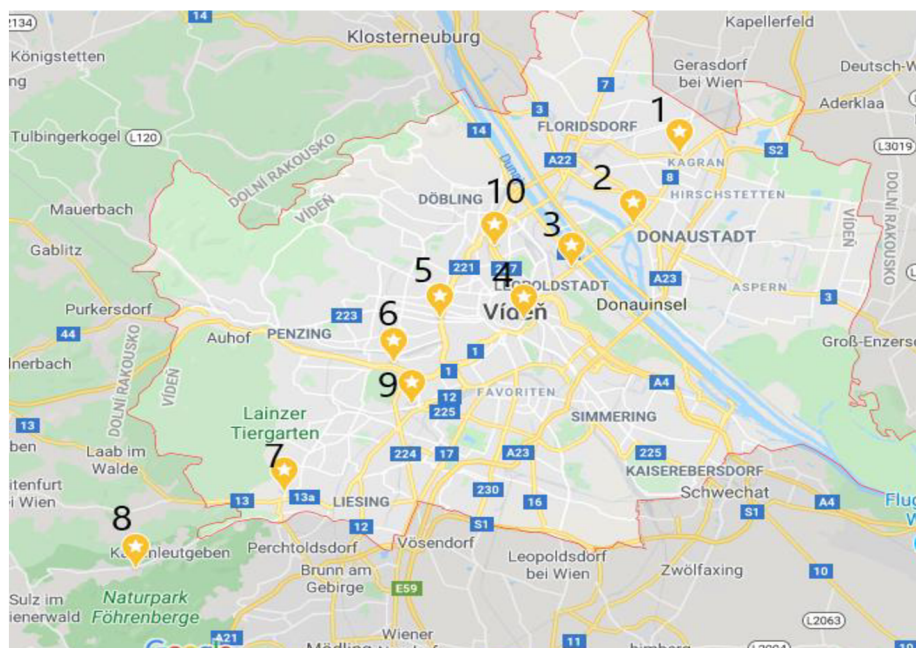
Tab. 17: Souhrnné informace o odběrových místech – Lapoly – dálnice D1, ČR.

Označení odběrového místa	Název místa odběru	Koordináty	Vzdálenost od vozovky	Charakterizace místa
L1	Dálnice D1	49°36'17.0"N 15°10'44.3"E	do 15 m	Vysoce frekventovaná dálnice
L2		49°34'48.1"N 15°15'46.1"E	do 5 m	
L3		49°34'58.5"N 15°15'37.5"E	do 10 m	
L4		49°38'41.5"N 15°07'31.9"E	do 5 m	
L5		49°40'38.5"N 15°06'55.0"E	do 15 m	
L6		49°41'05.5"N 15°06'37.1"E	do 15 m	
L7		49°41'15.6"N 15°06'09.1"E	do 5 m	
L8		49°41'30.2"N 15°05'39.3"E	do 5 m	
L9		49°42'04.4"N 15°05'26.5"E	do 10 m	

5.6.2 Odběrová místa ve Vídni

Odběrová místa ve Vídni byla vybrána tak, aby reprezentovala dopravní situaci celého města Vídně. Odběry byly provedeny na rušných dopravních křižovatkách, v klidné zástavbě i mimo Vídeň. Přesněji v blízkosti přírodního parku s názvem Föhrenberge. Odběrová místa jsou znázorněná na následující mapě. Z odběrových míst byly odebrány vzorky půdy bez vegetace.

Hlavní město Rakouska má počet obyvatel cca 2 miliony. Jedná se o největší aglomeraci v Rakousku. Město je dopravním uzlem pro Dolní Rakousy. V celém Rakousku je okolo 5 miliónu zaregistrovaných motorových vozidel. Ve Vídni pak přes 700 000 osobních automobilů.



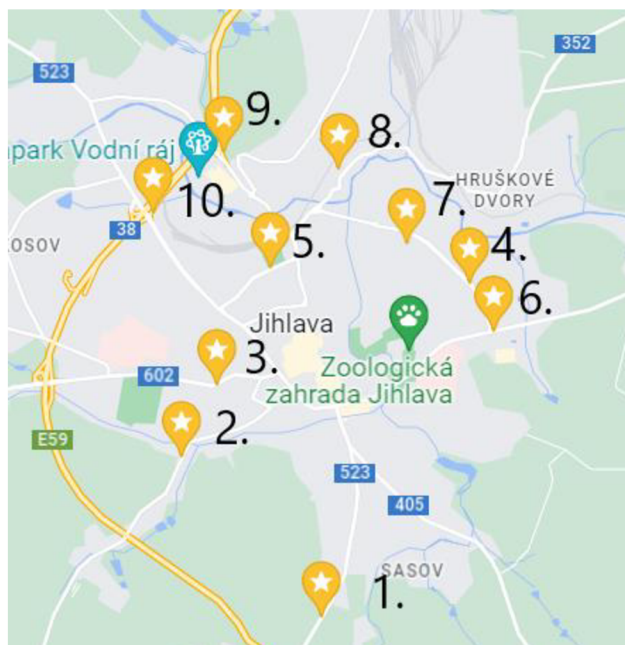
Obr. 45: Mapa odběrových bodů ve Vídni.

Tab. 18: Souhrnné informace o odběrových místech – Vídeň, Rakousko.

Označení odběrového místa	Název místa odběru	Koordináty	Vzdálenost od vozovky	Charakterizace míst
V1	Julius-Ficker straÙe	48°15'55.7"N 16°27'13.5"E	0 m	KřiÙovatka
V2	Wagramer straÙe	48°14'21.9"N 16°25'50.9"E	do 5 m	KřiÙovatka
V3	LassallestraÙe	48°13'25.5"N 16°24'03.8"E	do 5 m	Městská ulice
V4	Weihburggasse	48°12'15.4"N 16°22'38.7"E	0 m	Městská ulice
V5	Neubaugurtel	48°12'16.5"N 16°20'12.0"E	do 10 m	Rychlostní silnice
V6	SchloÙballe	48°11'17.7"N 16°18'49.9"E	do 5 m	KřiÙovatka
V7	Rodauner straÙe	48°08'25.3"N 16°15'37.1"E	do 5 m	Městská ulice
V8	Waldgasse	48°06'41.8"N 16°11'15.3"E	do 30 m	Park
V9	EdelsinnstraÙe	48°10'21.1"N 16°19'22.1"E	0 m	Rychlostní silnice
V10	Brigittenuer Lande	48°13'53.2"N 16°21'47.6"E	do 5 m	Městská ulice

5.6.3 Odběrová místa Jihlava

Jedná se o malé krajské město s počtem obyvatel přibližně 53 000. Ve městě je rozvinutá dopravní infrastruktura. Pro svou polohu ve středu dálnice spojující dvě největší města České republiky (Praha, Brno) je Jihlava dopravně frekventovaným městem. Počet osobních automobilů v Jihlavě je 51 000.



Obr. 46: Mapa odběrových bodů v Jihlavě, ČR.

Tab. 19: Souhrnné informace o odběrových místech - Jihlava Česká republika

Označení odběrového místa	Název místa odběru	Koordináty	Vzdálenost od vozovky	Charakterizace míst
J1	ul. Znojemská	49°22'42.0"N 15°35'24.6"E	0 m	Výjezd z města
J2	ul. Telečská	49°23'21.9"N 15°34'31.4"E	do 5 m	Výjezd z města
J3	ul. Žižkova	49°23'39.6"N 15°34'44.7"E	do 5 m	Městská ulice
J4	ul. Okružní	49°24'04.8"N 15°36'21.0"E	0 m	Městská ulice
J5	ul. Fritzova	49°24'08.7"N 15°35'05.5"E	do 5 m	Městská ulice
J6	ul. Okružní	49°23'53.1"N 15°36'30.4"E	0 m	Křižovatka
J7	ul. Březinova	49°24'14.7"N 15°35'57.2"E	0 m	Sídliště
J8	ul. Havlíčkova	49°24'33.1"N 15°35'31.1"E	do 5 m	Městská ulice
J9	ul. Romana Havelky	49°24'37.4"N 15°34'47.7"E	do 5 m	Nájezd na obchvat
J10	ul. Jiráskova	49°24'22.3"N 15°34'20.6"E	do 5 m	Nájezd na obchvat

5.7 ZPRACOVÁNÍ VZORKŮ

Z každého odběrového místa byly odebrány půdní vzorky charakterizující vybrané odběrové místo. Hloubka odběru byla do 5 cm. U lapolů byly odebrány dále sedimenty a vzorek vody. Seskupení těchto třech vzorků u záchytných nádrží charakterizuje mobilitu platiny a palladia v životním prostředí. Byla provedena kvartace na snížení objemu vzorku. Pevné vzorky byly zbaveny vegetační složky. Následně byly sušeny při laboratorní teplotě po dobu 7 dní.

5.7.1 Postup rozkladu vzorku

Po odběru a vysušení vzorku bylo naváženo 0,5000 g vzorku na analytických vahách. Pro rozklad byla použita technika mikrovlnné vysokotlaké extrakce systémem Ethos EASY. Rozklad byl proveden při teplotě 200°C po dobu 30 min ve směsi koncentrované kyseliny dusičné a koncentrované kyseliny chlorovodíkové v poměru 1:3. Teplotní program je uveden v Tab. 20 Po rozkladu vzorku a vychladnutí patron na bezpečnou teplotu pro manipulaci, byly vzorky kvantitativně převedeny do odměrných baněk o objemu 50 ml a po přelití uchovány pro pozdější analýzu v plastových nádobkách uložených v chladu a temnu.

Tab. 20: Teplotní program rozkladu vzorků půd.

Program	Výkon zařízení (W)	Čas kroku (min)	Teplota (°C)
Ohřev	1 800	15	do 200
Rozklad	1 800	15	200
Chlazení	V tomto kroku dochází ke snížení teploty na bezpečnou teplotu pro manipulaci se vzorkem.		



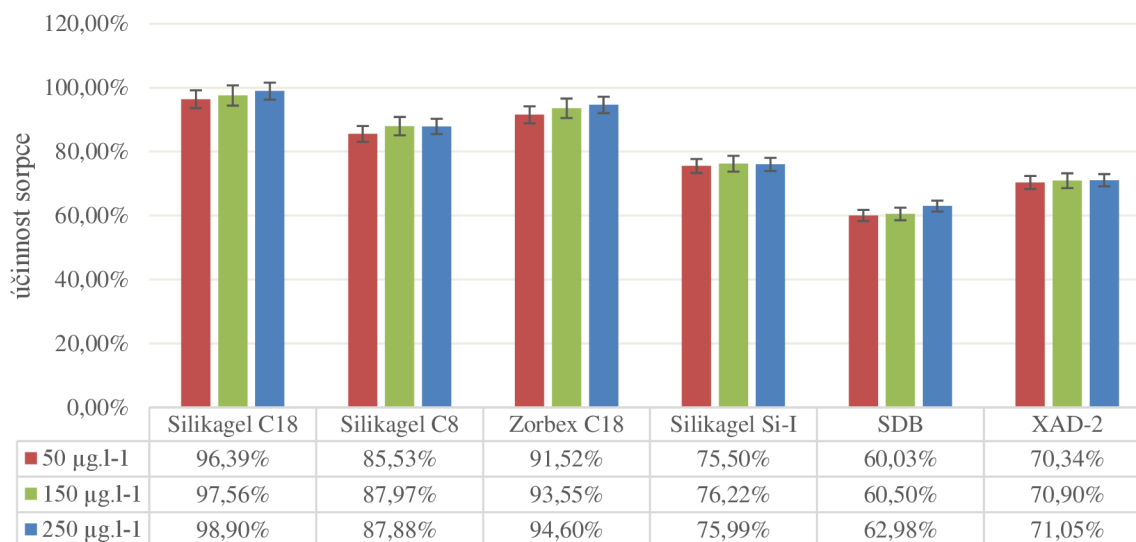
Obr. 47: Ethos EASY [135]

6 VÝSLEDKY A DISKUZE

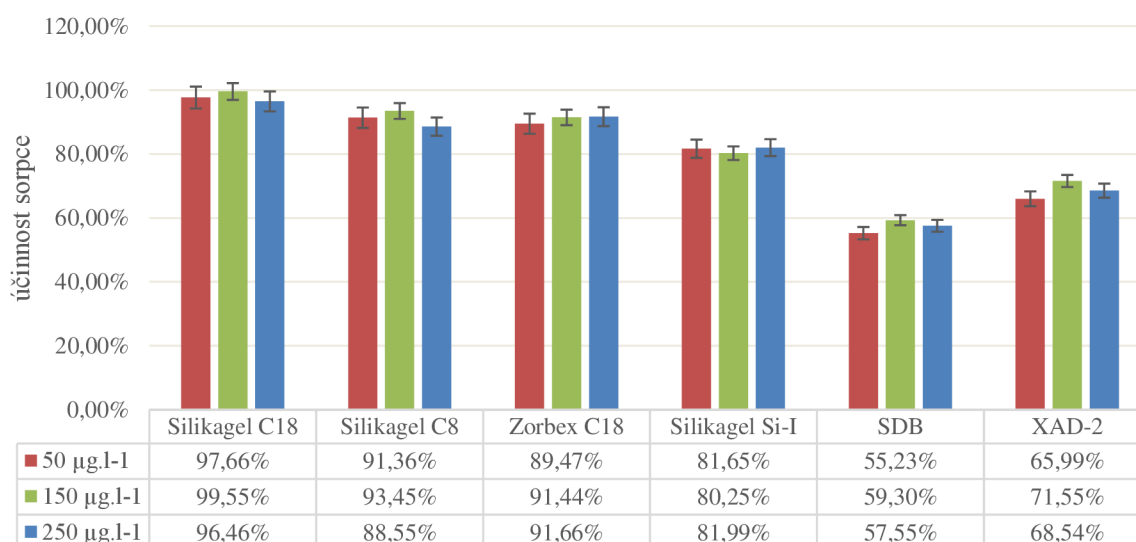
6.1 SORPCE NA MODIFIKOVANÉ SORBENTY

V této práci bylo studováno šest modifikovaných sorbentů, které byly využity pro prekoncentraci a stanovení platiny a palladia v reálných vzorcích z životního prostředí. Sorbenty jsou popsány v kapitole Modifikované sorbenty.

Pro ověření účinnosti sorpce na daném sorbentu byla připravena testovací sada tří koncentrací platiny a palladia, 50, 150 a 250 $\mu\text{g.l}^{-1}$. Pro každý vzorek byly provedeny tři sorpce. Každý vzorek byl změřen třikrát. Výsledné účinnosti sorpcí platiny a palladia na vybraných sorbentech jsou znázorněny na Obr. 48 a Obr. 49.



Obr. 48: Účinnost sorpce platiny na vybraných modifikovaných sorbentech



Obr. 49: Účinnost sorpce palladia na vybraných modifikovaných sorbentech

Z Obr. 48 a Obr. 49 je patré, že nejlepších výsledků se dosahovalo s modifikovaným sorbentem Silikagel C18 od společnosti Agilent Technology. Účinnost sorpce u platiny vycházela v rozmezí 96,39 % až 98,90 % v závislosti na koncentraci platiny v připraveném testovacím laboratorním vzorku. U palladia byla účinnost obdobná a to v rozmezí od 96,46 % do 99,55 % v závislosti na koncentraci palladia v připraveném laboratorním vzorku.

Nejnižší účinnosti, a to jak u platiny tak u palladia, bylo dosahováno se sorbentem SDB od společnosti Strata. Účinnost nedosahovala ani 65 %. Sorbenty na bázi silikagelu vykazovaly lepší účinnost sorpce. Jednalo se o sorbenty Siligel C8 a Zorbax C18.

Pro vyhodnocení vhodného sorbentu, který bude použit pro stanovení platiny a palladia v reálných vzorcích, byly přijaty tři hlavní parametry. První parametr je požadované množství elučního činidla pro vymytí platiny a palladia. Druhý parametr byl vliv interferentů na účinnost sorpce. Třetí parametr byla samotná účinnost sorpce, neboli účinnost záchytu a následné eluce analytu ze sorbentu.

Před ověřením účinnosti sorpce byla provedena optimalizace objemu elučního činidla. Tato optimalizace je uvedena v kapitolách níže. Pro eluční krok byl zvolen, dle studie [119] acetonitril. Pro celkovou eluci analytu ze sorbentu na bázi silikagelu bylo zapotřebí 8 až 10ml elučního činidla. U dalších modifikovaných sorbentů bylo množství potřebného elučního činidla vyšší než 12 ml.

Při studiu vlivu interferujících prvků na sorpci platiny na vybraných modifikovaných sorbentech byl nejrušivější efekt v přítomnosti Fe. Rozsah interference na schopnost sorpce byl v jeho přítomnosti od 91,55 % u sorbentu silikagel C8 – výrobce Agilent T – do 115,81 % u sorbentu Zorbax C18. Zbylé vyhodnocení je uvedeno v Tab. 21 a Tab. 22. Zeleně zvýrazněné sorbenty v uvedených tabulkách byly zvoleny jako neúčinnější.

Největšimu rozsahu interferenčních vlivů docházelo pro studium sorpce platiny na modifikovaných sorbentech Silikagelu C8 a Zorbaxu C18. U studium interferenčních vlivů při sorpci palladia docházelo k největšímu obsahu u modifikovaného sorbentu Zorbax C18.

Z výše uvedených výsledků vychází nejlépe Silikagel C18 od společnosti Agilent. Proto byl tento sorbent vybrán pro následující studium koncentrace platiny a palladia ve složkách životního prostředí.

Tab. 21: Vliv interferentů na účinnost sorpce Pt (%)

Sorbent	Interferenty				
	Fe	Cu	Zn	Pb	K, Na, Ca, Mg
Silikagel C18	108,9	101,2	96,7	104,7	102,8
Silikagel C8	91,6	100,3	104,4	97,45	111,7
Zorbax C18	115,2	95,5	97,5	105,1	100,3
Silikagel Si-I	97,7	104,8	99,5	99,9	113,4
SDB	97,4	98,6	102,5	99,4	108,3
XAD-2	102,4	107,5	96,7	102,0	112,7

Tab. 22: Vliv interferentů na účinnost sorpce Pd (%)

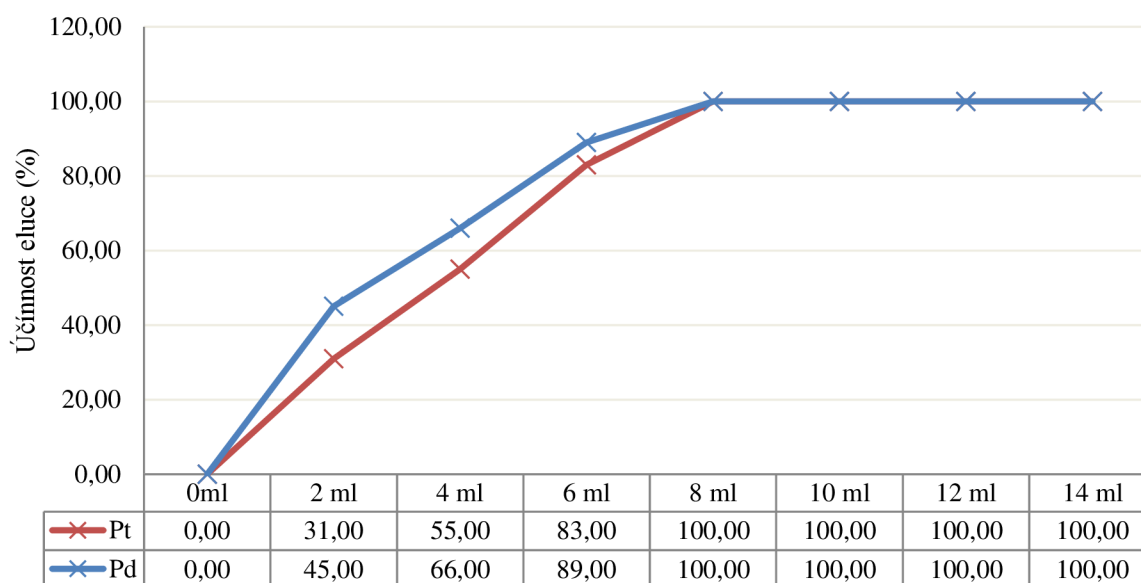
Sorbent	Interferenty				
	Fe	Cu	Zn	Pb	K, Na, Ca, Mg
Silikagel C18	103,7	102,1	96,7	104,7	102,8
Silikagel C8	105,0	94,5	110,2	94,5	102,9
Zorbax C18	100,5	118,6	93,5	110,6	106,4
Silikagel Si-I	98,5	100,5	103,5	106,2	105,5
SDB	94,9	105,8	98,6	101,2	111,5
XAD-2	113,7	98,1	101,1	108,2	97,4

6.1.1 Optimalizace sorpčních procesů na sorbentu Silikagel C18

Pro optimalizaci metody bylo studováno potřebné množství elučního činidla – acetonitrilu. Pro sorbent Silikagel C18 je potřebné množství 10 ml elučního činidla pro plnou eluci, a to jak platiny, tak i palladia.

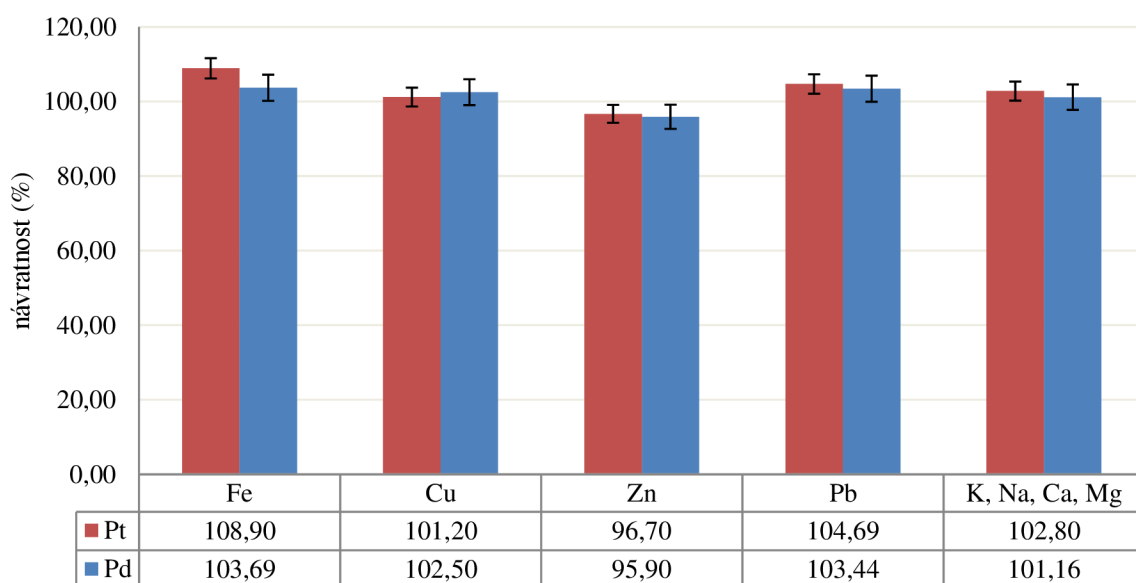
Při studiu interferujících iontů bylo prokázáno, že nejvyšší rušivý vliv pro sorpci platiny mají ionty železa. U sorpce palladia pak byl nejvyšší rušivý vliv v přítomnosti zinku. Výsledné hodnoty dalších interferentů jsou uvedeny na Obr. 51.

Vliv použitého objemu elučního činidla



Obr. 50: Účinnost eluce za použití elučního činidla acetonitrilu na modifikovaný sorbent – Silikagel C18

Vliv interferentů na účinnost sorpce



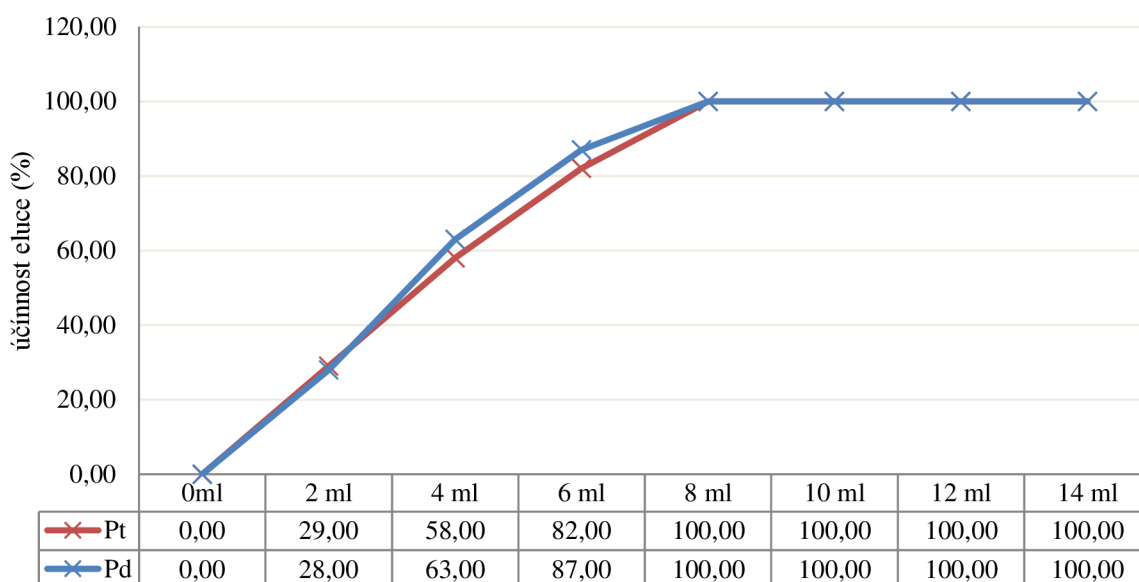
Obr. 51: Interference vybraných prvků při sorpci na modifikovaný sorbent – silikagel C18

6.1.2 Optimalizace sorpčních procesů na sorbentu Silikagel C8

V případě sorbentu Silikagel C8 bylo potřebné množství elučního činidla pro plnou eluci platiny a palladia 10 ml acetonitrilu.

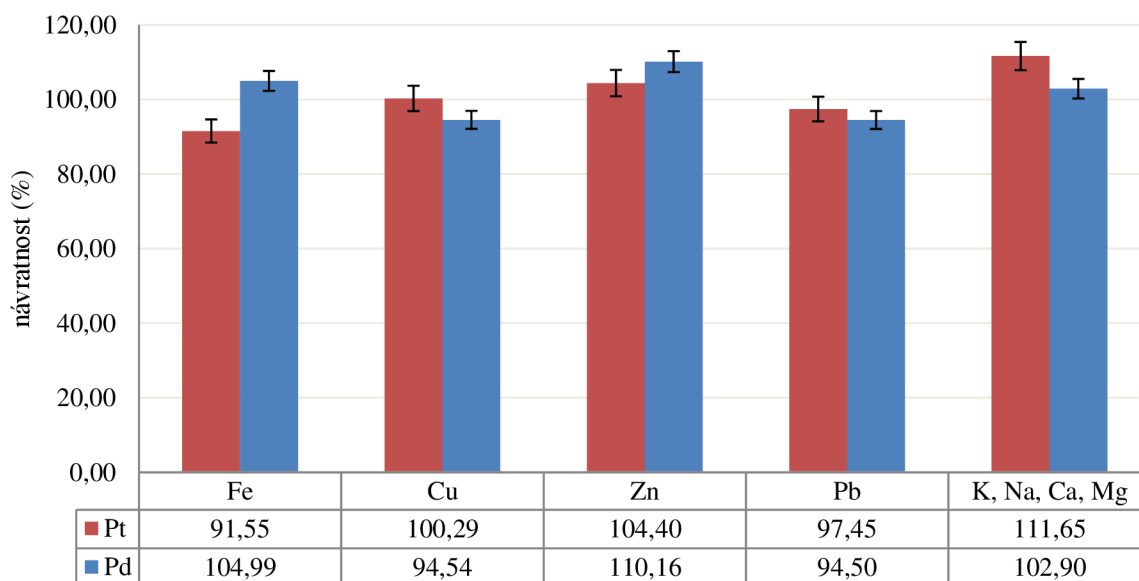
Při studiu vlivu interferentů při sorpci platiny byl nejvýznamnější rušivý vliv v přítomnosti skupiny prvků K, Na, Ca, Mg. Při sorpci palladia byl nejvýznamnější rušivý vliv v přítomnosti zinku. Výsledné návratnosti sorpce v přítomnosti dalších interferentů jsou uvedeny na Obr. 53.

Vliv použitého objemu eluční směsi



Obr. 52: Účinnost eluce za použití rozpouštědla acetonitrilu na modifikovaný sorbent – Silikagel C8

Vliv interferentů na účinnost sorpce



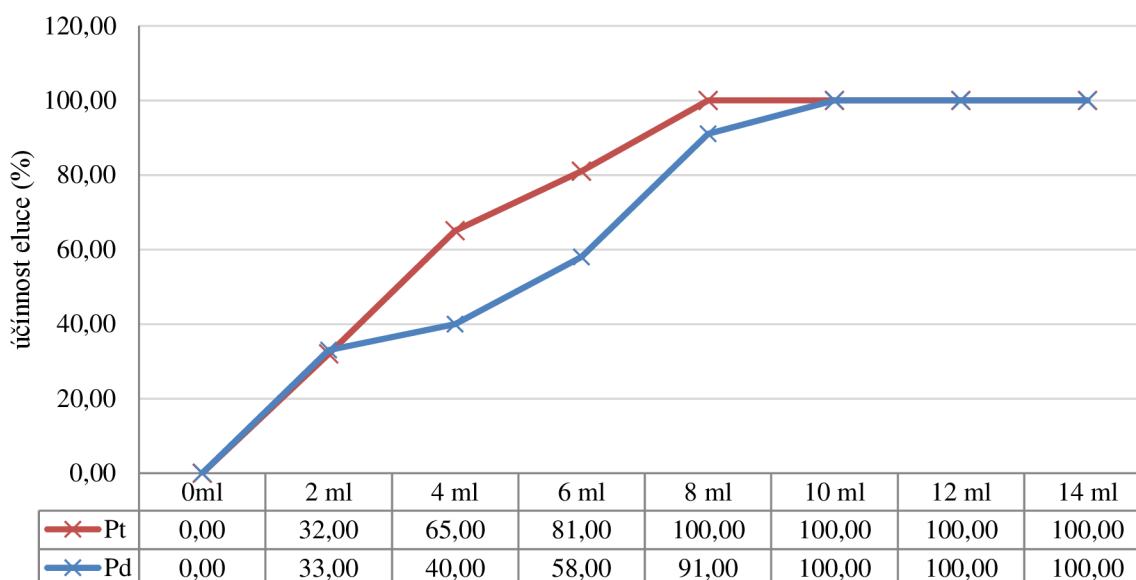
Obr. 53: Interference vybraných prvků při sorpci na modifikovaný sorbent – silikagel C8

6.1.3 Optimalizace sorpčních procesů na sorbentu Silikagel Zorbax C18

Pro plnou eluci platiny ze sorbentu Zorbax C18 bylo zapotřebí 8 ml. Při desorpci palladia bylo zapotřebí 10 ml acetonitrilu pro plnou eluci.

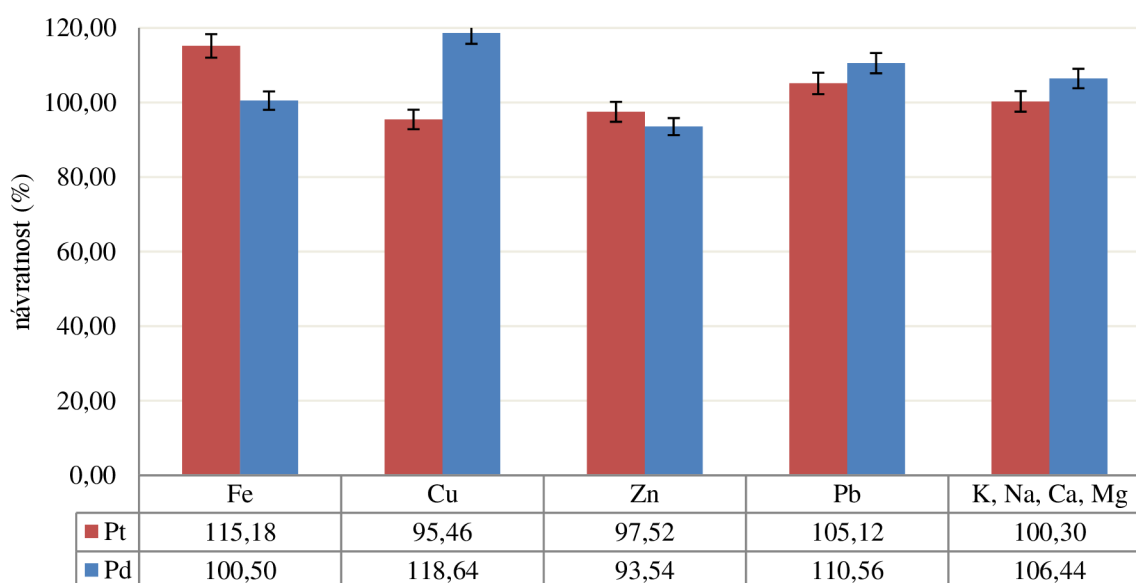
Studie rušivých vlivů prokázala nejvyšší míru interference při sorpci platiny v přítomnosti železa. U sorpce palladia byl zjištěn největší rušivý vliv v přítomnosti mědi, jak je znázorněno na Obr. 55.

Vliv použitého objemu eluční směsi



Obr. 54: Účinnost eluce za použití rozpouštědla acetonitrilu na modifikovaný sorbent – Zorbax C18

Vliv interferentů na účinnost sorpce



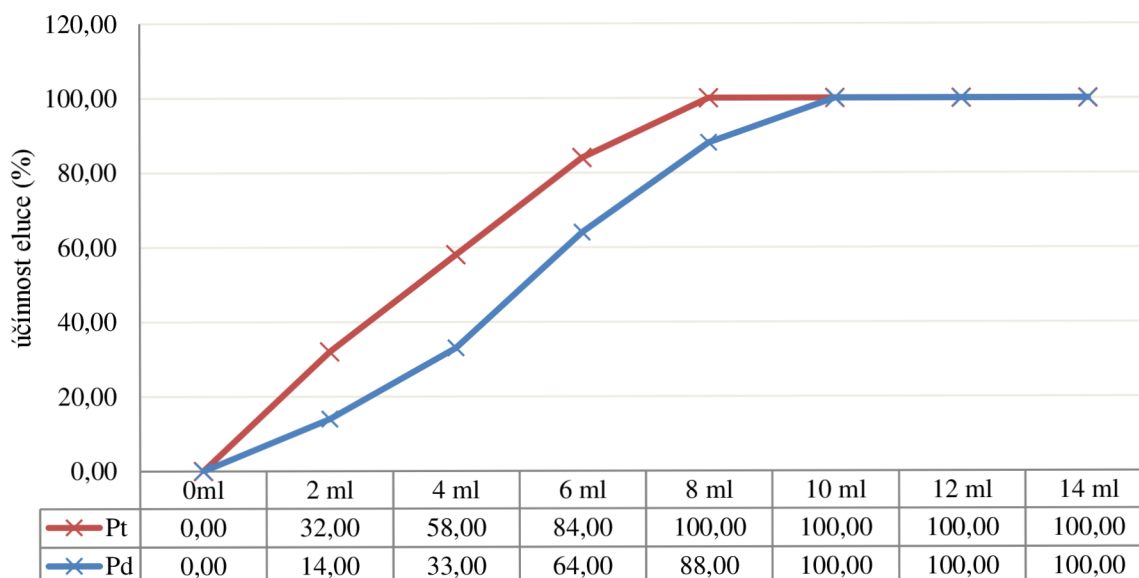
Obr. 55: Interference vybraných prvků při sorpci na modifikovaný sorbent – Zorbax C18

6.1.4 Optimalizace sorpčních procesů na sorbentu Silikagel Si-I

Silikagel Si-I prokázal podobné vlastnosti jako sorbent Zorbax. Pro účinnou desorpci platiny bylo zapotřebí 8 ml elučního činidla. V případě palladia bylo zapotřebí 10 ml elučního činidla pro 100% desorpci.

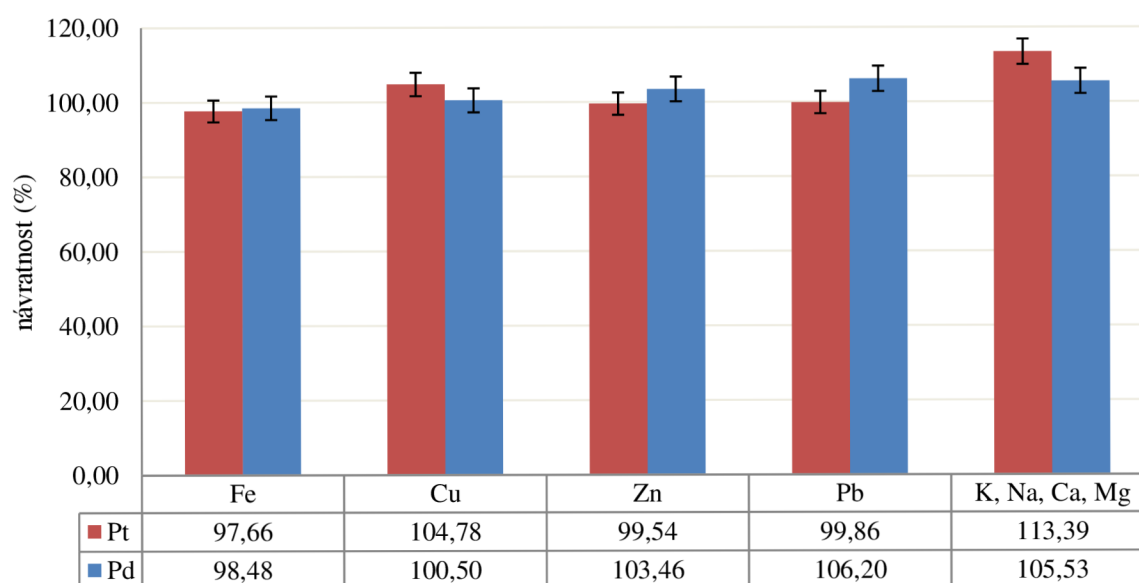
Nevýznamnější interferenční vliv při sorpci platiny měla skupina prvků K, Na, Ca a Mg. Při sorpci palladia pak nejvíce rušily ionty olova viz Obr. 57.

Vliv použitého objemu eluční směsi



Obr. 56: Účinnost eluce za použití rozpouštědla acetonitrilu na modifikovaný sorbent – Silikagel Si-I

Vliv interferentů na účinnost sorpce



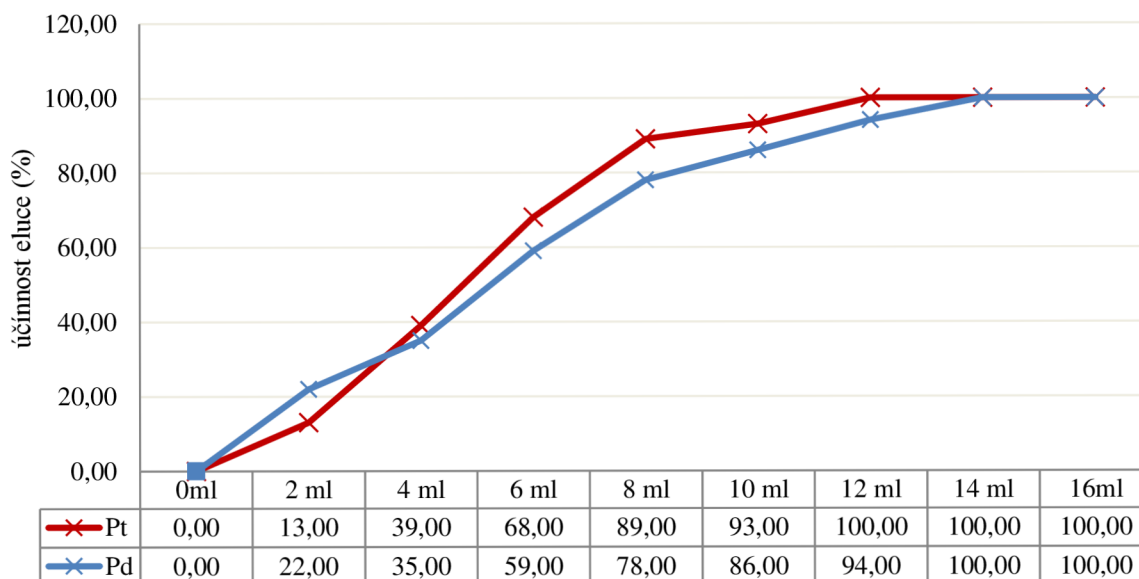
Obr. 57: Interference vybraných prvků při sorpci na modifikovaný sorbent – Silikagel Si-I

6.1.5 Optimalizace sorpčních procesů na sorbentu SDB

U sorbentu SDB bylo zapotřebí více elučního činidla než u sorbentů na bázi silikagelu. To mohlo být způsobeno silnějším sorpční platiny i palladia na sorbent. Pro desorpci platiny bylo zapotřebí 12 ml elučního činidla. Pro plnou desorpci palladia bylo zapotřebí 14 ml elučního činidla.

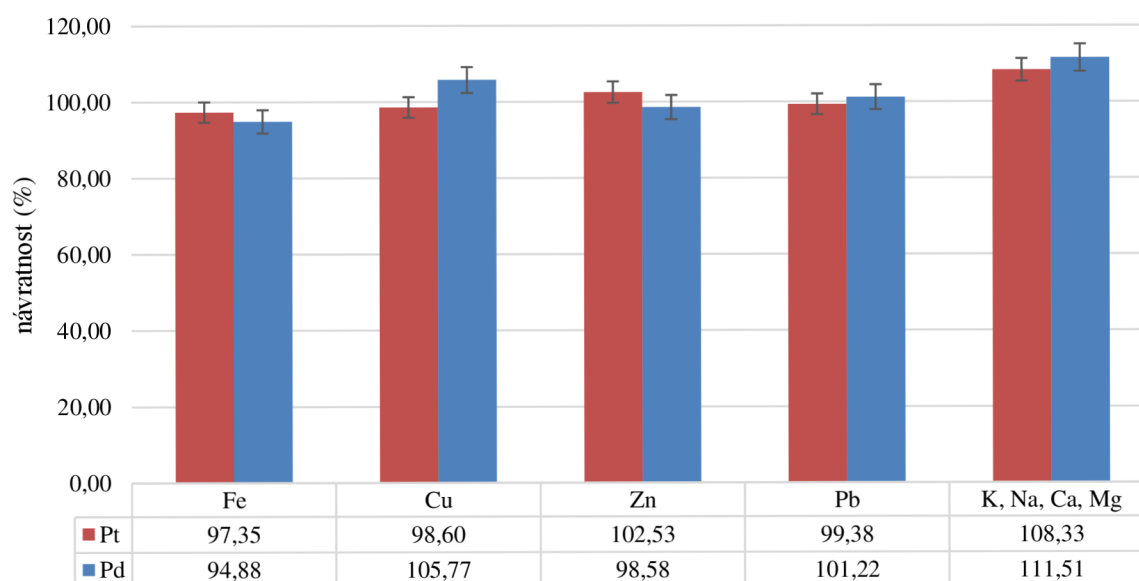
Studie interference prokázala nejvyšší interferenční vliv při sorpci platiny i palladia v přítomnosti skupiny prvků K, Na, Ca a Mg.

Vliv použitého objemu eluční směsi



Obr. 58: Účinnost eluce za použití rozpouštědla acetonitrilu na modifikovaný sorbent – SDB

Vliv interferentů na účinnost sorpce



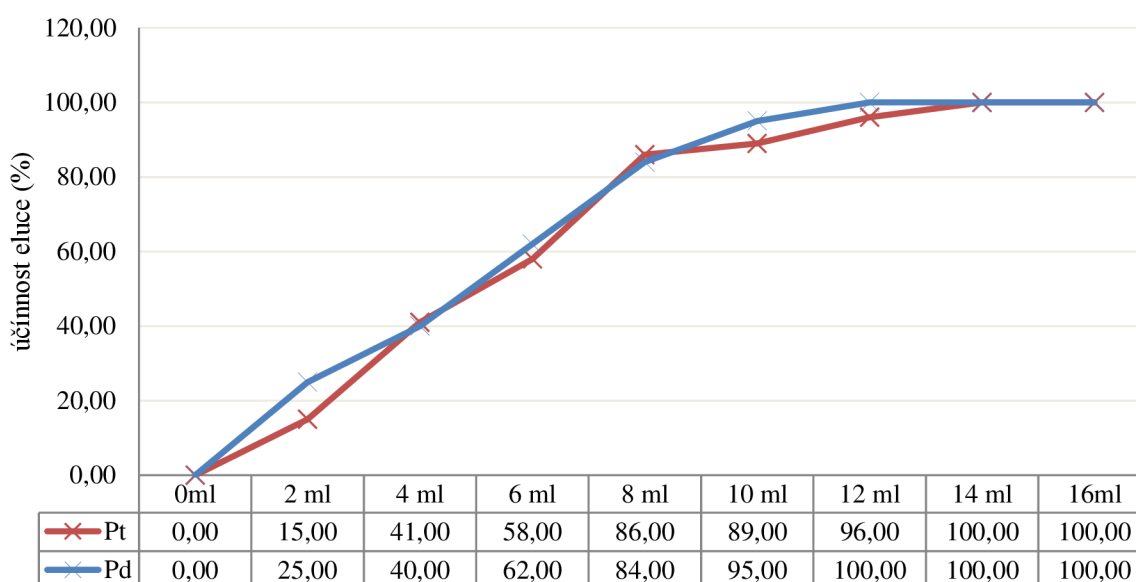
Obr. 59: Interference vybraných prvků při sorpci na modifikovaný sorbent – SDB

6.1.6 Optimalizace sorpčních procesů na sorbentu XAD-2

Stejně jako u sorbentu SDB bylo i u Amberlitu XAD-2 zapotřebí vyšší objem elučního činidla pro úplnou eluci platiny i palladia. V případě platiny bylo pro plnou desorpci zapotřebí 14 ml elučního činidla a u palladia bylo zapotřebí 12 ml acetonitrilu.

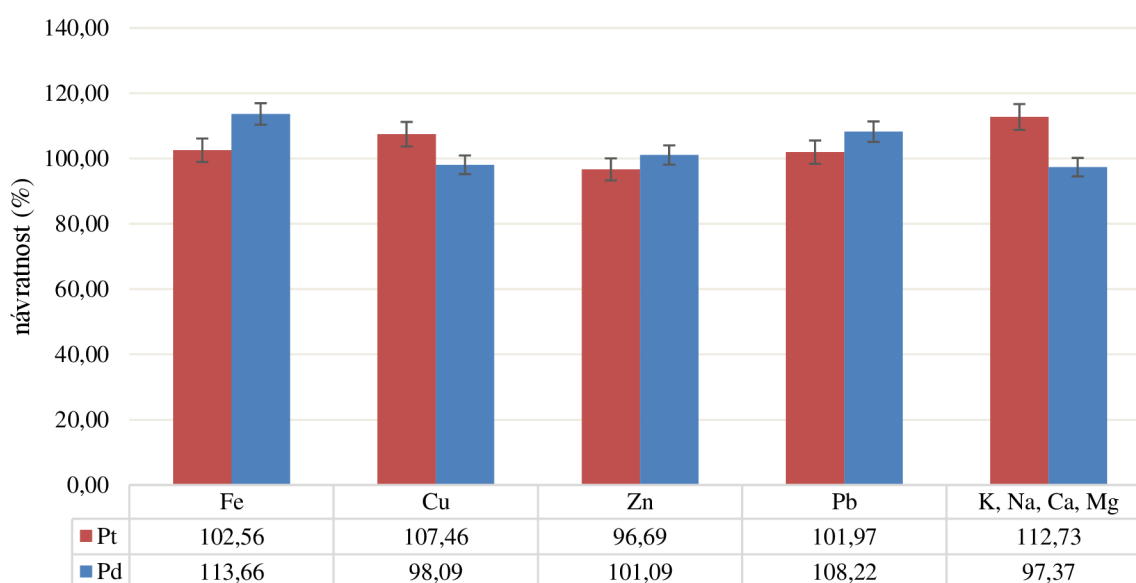
Největší interferenční vliv byl u sorpce platiny v přítomnosti skupiny prvků K, Na, Ca a Mg. U sorpce palladia byl nejvyšší interferenční vliv v přítomnosti železa viz Obr. 61.

Vliv použitého objemu eluční směsi



Obr. 60: Účinnost eluce za použití rozpouštědla acetonitrilu na modifikovaný sorbent – XAD – 2

Vliv interferentů na účinnost sorpce



Obr. 61: Interference vybraných prvků při sorpci na modifikovaný sorbent XAD-2

6.2 SORPCE NA IONTOMĚNIČE

Pro ověření účinnosti sorpce na daném sorbentu byla připravena sada tří koncentrací platiny a palladia 50, 150 a 250 $\mu\text{g.l}^{-1}$.

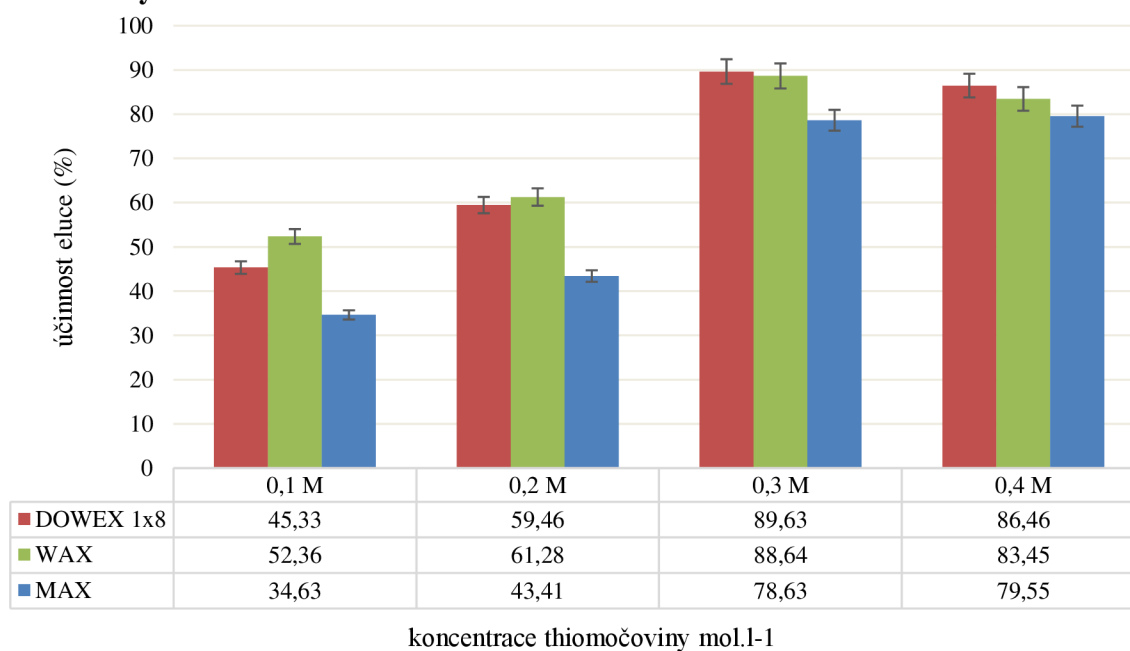
U aniontoměničových sorbentů byla studována jak sorpce, tak i eluční podmínky. Tyto podmínky vycházely z práce [108] jak je uvedeno v Tab. 16. Pro eluci platiny a palladia byla vybrána thiomocovina v 0,1 mol.l^{-1} HCl. Na Obr. 62 je zobrazena závislost koncentrace thiomocoviny na účinnosti eluce platiny a palladia z aniontoměničových pryskyřic. Nejúčinnější desorpce platiny se dosahovaly již při koncentraci 0,3 mol.l^{-1} . U vyšší koncentrace 0,4 mol.l^{-1} byla účinnost mírně snížena. Pro další studium sorpce platiny na aniontoměničových pryskyřicích byla vybrána koncentrace 0,3 mol.l^{-1} v 0,1 mol.l^{-1} HCl.

Pro úplnou eluci palladia z aniontoměničových pryskyřic byla v závislosti na výsledcích z Obr. 63 vybrána vyšší koncentrace thiomocoviny než u platiny, a to 0,4 mol.l^{-1} v 0,1 mol.l^{-1} HCl.

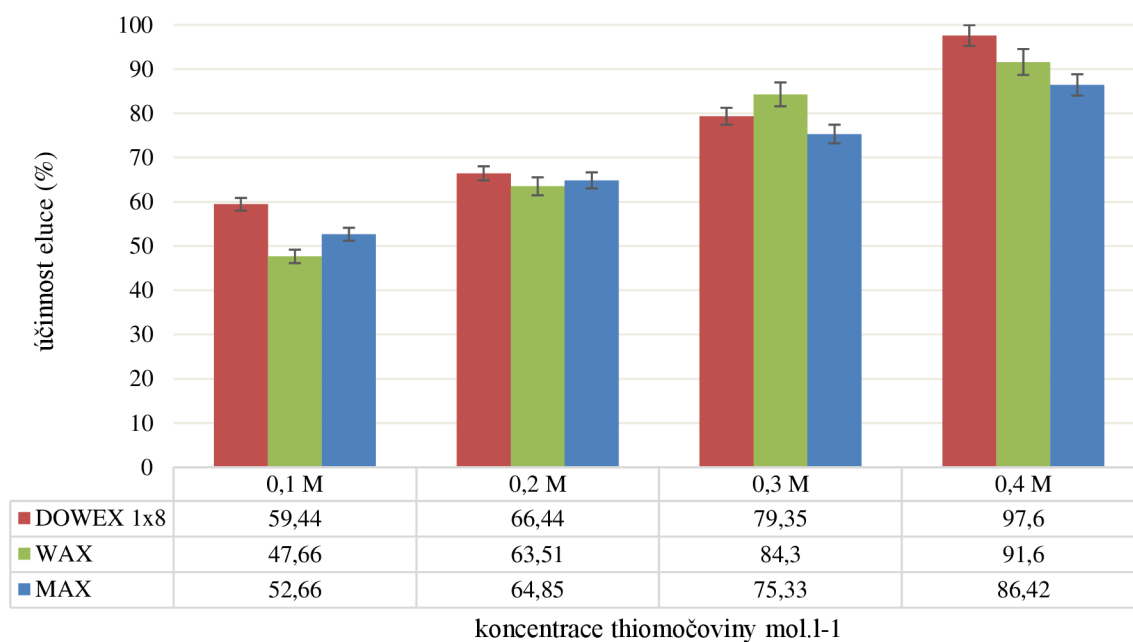
Jak bylo zmíněno výše, tak u kationtoměničových pryskyřic se sledoval analyt, který prošel přes sorbent ihned po nanesení vzorku. Objem naneseného vzorku byl 150 ml. Vzhledem k tomu, že se analyt nesorbotoval na pryskyřici, tak byl eluční krok nahrazen krokem přečištění sorbentu. Tato regenerace sorbentu se prováděla 10 ml 6 mol.l^{-1} HCl.

Jak u kationotových, tak i aniontových pryskyřic byly vždy provedeny tři sorpce pro každou pryskyřici zvlášť [108].

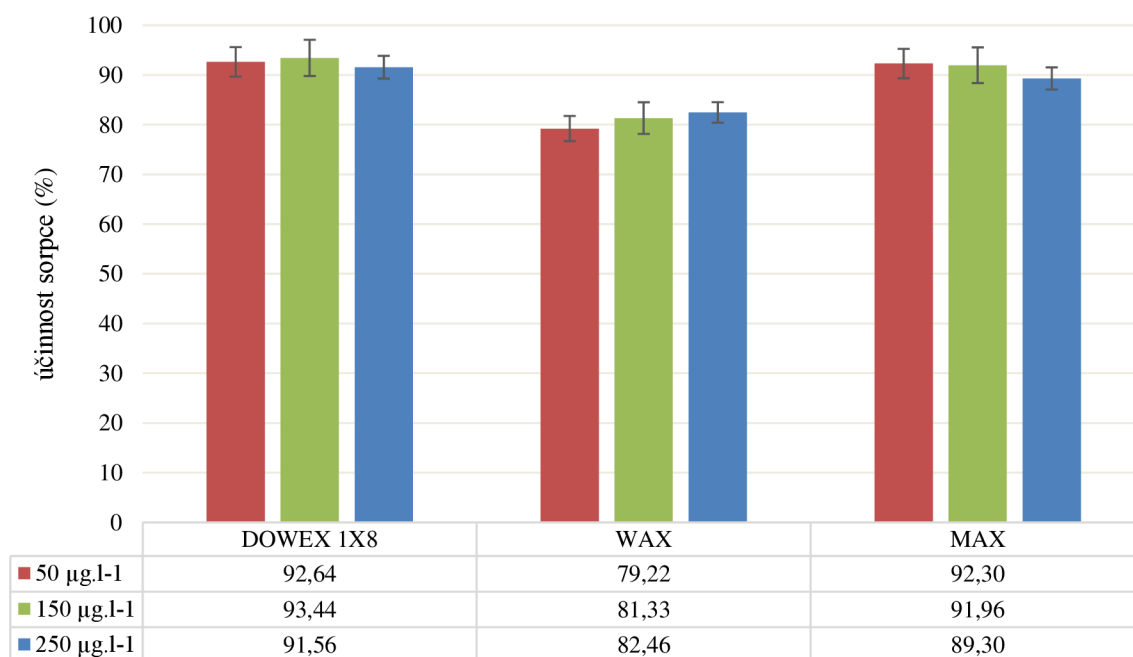
6.2.1 Výběr koncentrace elučního roztoku



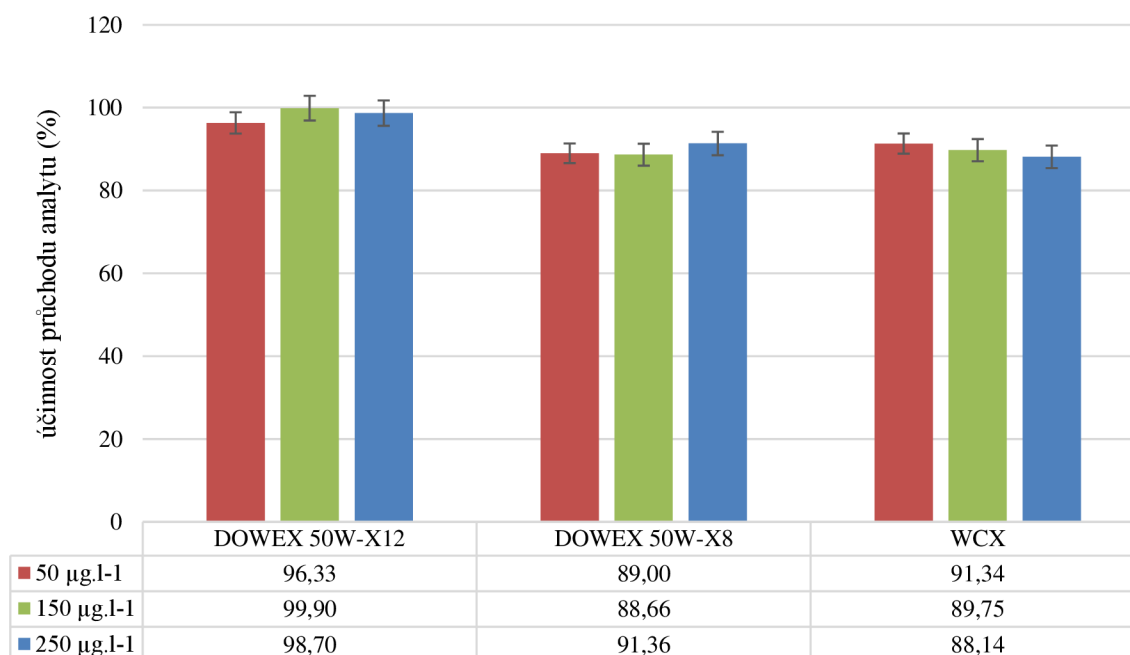
Obr. 62: Vliv koncentrace thiomocoviny na účinnost eluce platiny z aniontoměničových pryskyřic



Obr. 63: Vliv koncentrace thioočoviny na účinnost eluce palladia z aniontoměničových pryskyřic



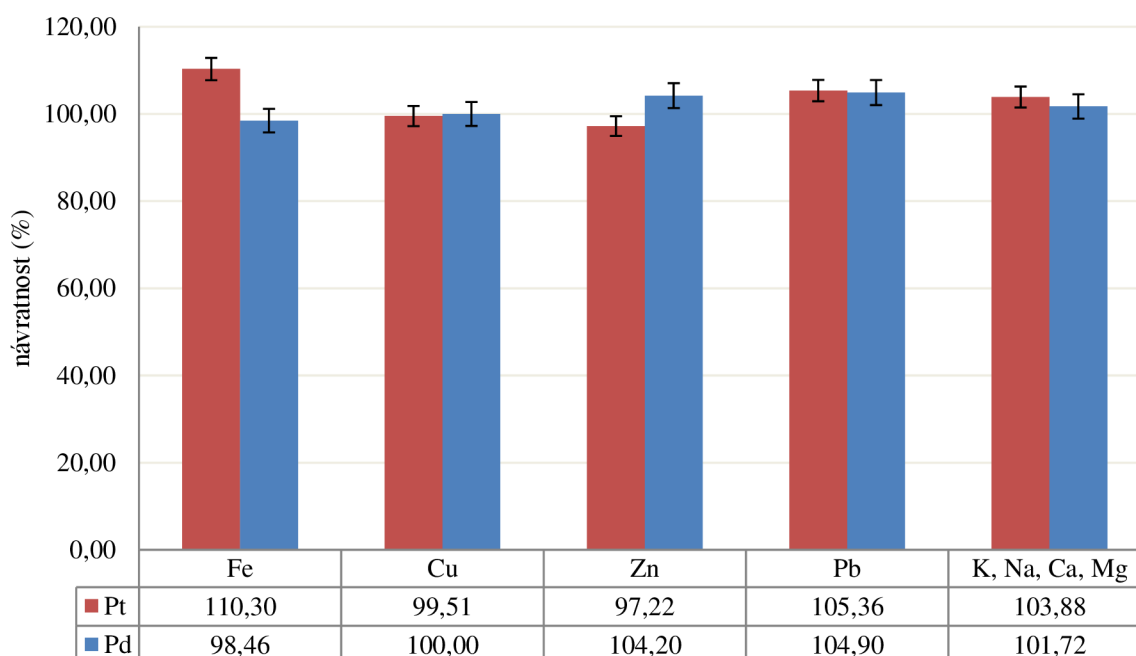
Obr. 64: Účinnost sorpce platiny na aniontoměničových pryskyřicích



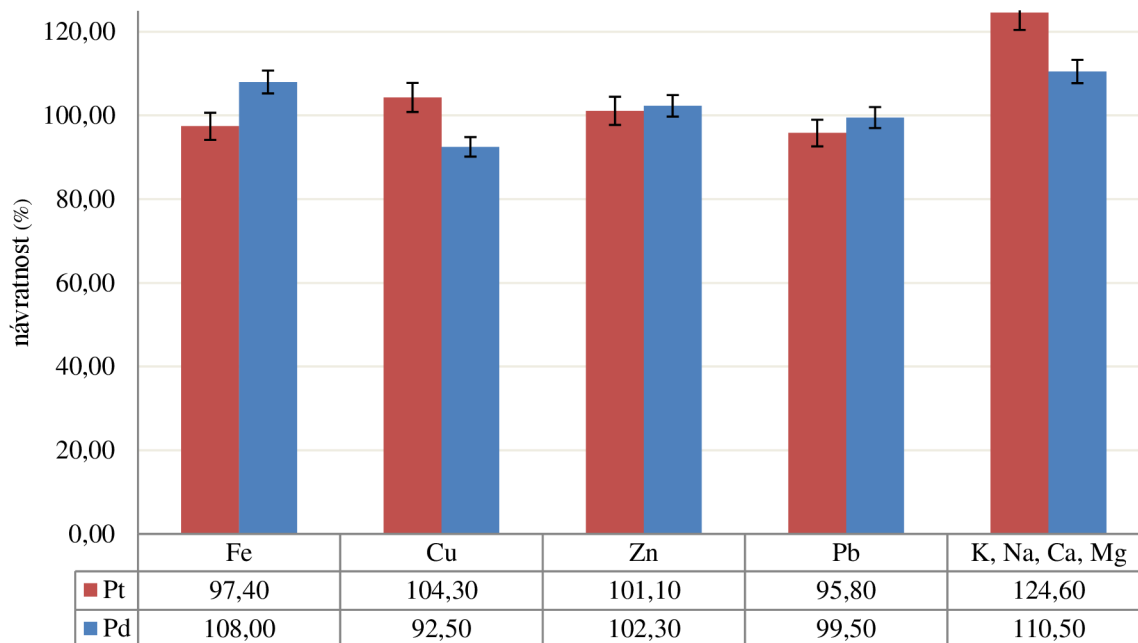
Obr. 65: Hodnocení průchodu platiny na kationtoměničových pryskyřicích

6.3 STUDIUM INTERFERENCEVNÍCH VLIVŮ NA KATIONTOMĚNIČOVÝCH PRYSKYŘICÍCH

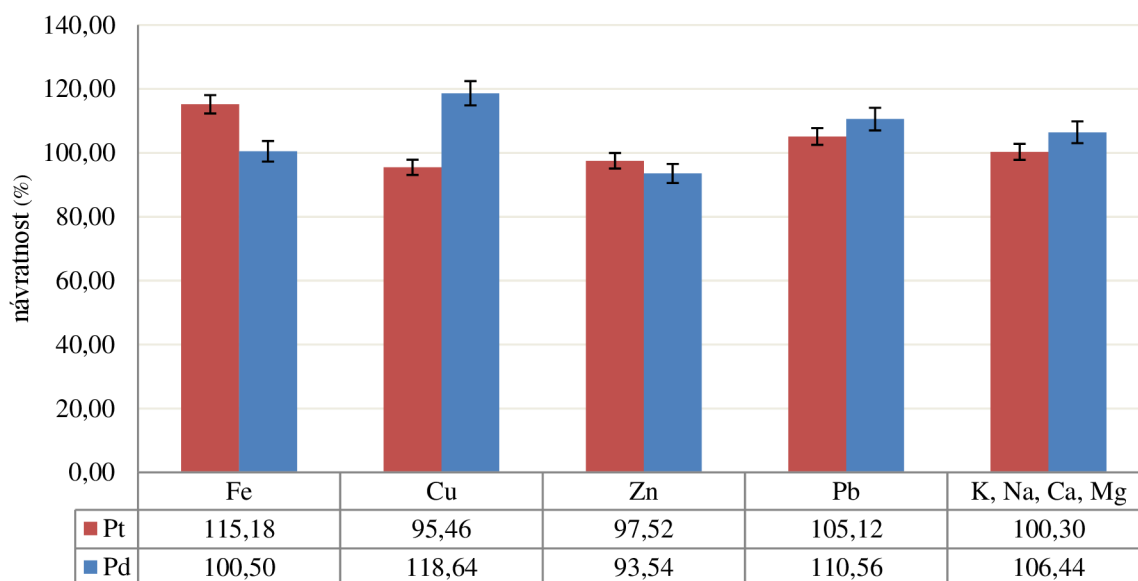
Jak již bylo řečeno, tvoří platina a palladium aniontové chlorokomplexy, proto nemohou být zachyceny na kationtoměničových pryskyřicích. Využití kationtoměničových pryskyřicích spočívá primárně v separaci platiny a palladia. Jejich využití spočívá v odstranění interferentů z matric ze vzorků z životního prostředí [136].



Obr. 66: Interference vybraných prvků při studium sorpce na kationtoměničové pryskyřici – DOWEX 50W-X12



Obr. 67: Interference vybraných prvků při studium sorpce na kationtoměničové pryskřici – DOWEX 50W-X8



Obr. 68: Interference vybraných prvků při studium sorpce na kationtoměničové pryskřici – WCX

6.4 OPTIMALIZACE SORPČNÍCH PROCESŮ NA ANIONTOVÝCH PRYSKYŘIČÍCH

Aniontové pryskyřice vhodným sorbentem pro prekoncentraci platiny a palladia ze vzorků z životního prostředí. Při optimalizaci sorpce na vybraných aniontoměničových pryskyřicích byl studován vliv množství vybraného elučního činidla pro účinnou eluci platiny a palladia ze sorbentů. Potřebná koncentrace thiomocoviny pro eluci platiny je $0,3 \text{ mol.l}^{-1}$ v závislosti na Obr. 62. Pro účinnou eluci ze sorbentů MAX, WAX a DOWEX bylo zapotřebí 10 ml elučního roztoku. Potřebná koncentrace thiomocoviny pro plnou eluci palladia byla $0,4 \text{ mol.l}^{-1}$ v závislosti na Obr. 63. Pro plnou eluci palladia bylo zapotřebí 10 ml elučního roztoku na všech sledovaných aniontoměničových pryskyřicích.

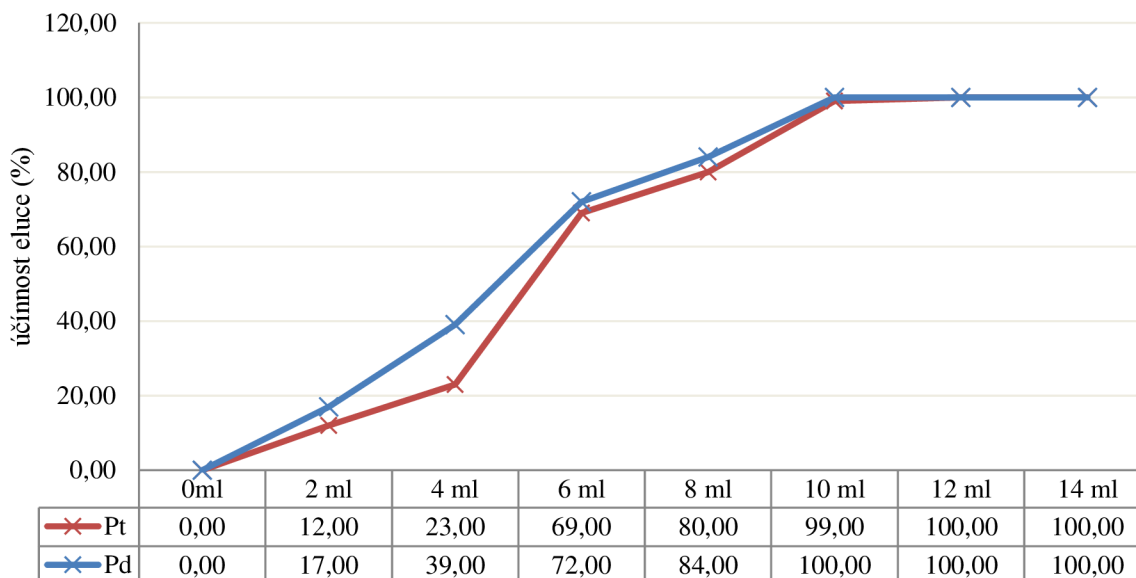
Jako další parametr byl studován vliv vybraných interferujících prvků. Vzhledem k tomu, že se jedná o kationty, které se na aniontoměničových pryskyřicích nesorbují, tak se předpokládala jejich separace po průchodu vzorku přes sorbent. Interferenty byly testovány stejně jako u studia sorpce na vybraných modifikovaných sorbentech. Největší vliv interference byl zaznamenán v přítomnosti olova, a to u všech studovaných aniontoměničových pryskyřic. U pryskyřice WAX se jednalo o zvýšení návratnosti u platiny o 15 % a palladia o 36,4 %, jak je patrné na Obr. 70. Pryskyřice MAX vykazovala zvýšení návratnosti při sorpci platiny v přítomnosti skupiny kovů K, Na, Ca a Mg o 22,44 %, při sorpci palladia byl nejintenzivnější vliv interference zaznamenán v přítomnosti olova a to o 29,5 %. U pryskyřice DOWEX 1-X8 bylo navýšení návratnosti v přítomnosti olova o 30,4 % u platiny a 22,4 % u palladia. Nejnižší vliv interferentů na pryskyřici WAX byl prokázán u přítomnosti skupiny kationtů K, Na, Ca a Mg. Při sorpci platiny v přítomnosti těchto kationtů byla návratnost ovlivněna negativně, a to o 1,4 %. U palladia pak byl trend obrácený, kdy výsledná návratnost byla zvýšena o 2,4 %. Při použití pryskyřice DOWEX 1-X8 byla nejnižší interference zaznamenána v přítomnosti zinku, kdy byl vliv interference zanedbatelný. Výsledky sledovaných parametrů pro vybrané aniontoměničové pryskyřice WAX a DOWEX 1-X8 byly víceméně obdobné.

6.4.1 Optimalizace sorpčních procesů na aniontoměničové pryskyřici WAX

Pro plnou eluci platiny a palladia z aniontoměničové pryskyřice WAX bylo zapotřebí 12 ml pro platinu a 10 ml pro palladium 10 ml 0,3 mol.l⁻¹ thiomocoviny v 0,1 mol.l⁻¹ HCl viz Obr. 69.

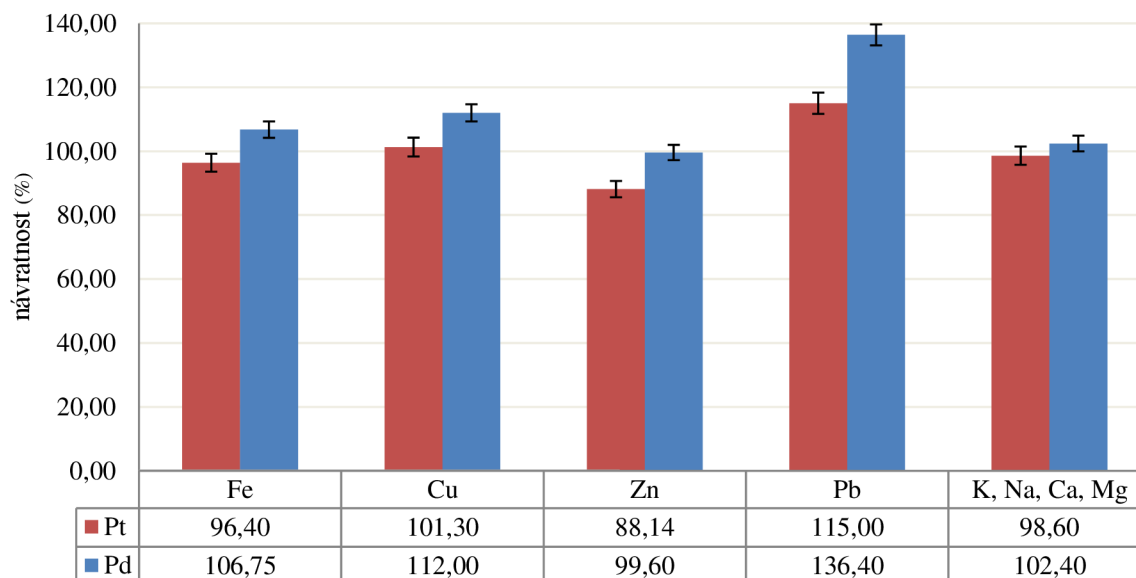
Největší interferenční vliv byl u sorpce platiny i palladia v přítomnosti olova. Nejmenší naopak v přítomnosti kovů K, Na, Ca a Mg jak je vidět na Obr. 70.

Vliv použitého objemu eluční směsi



Obr. 69: Vliv množství elučního činidla na účinnosti eluce Pt a Pd z aniontoměničové pryskyřice – WAX

Vliv interferentů na účinnost sorpce



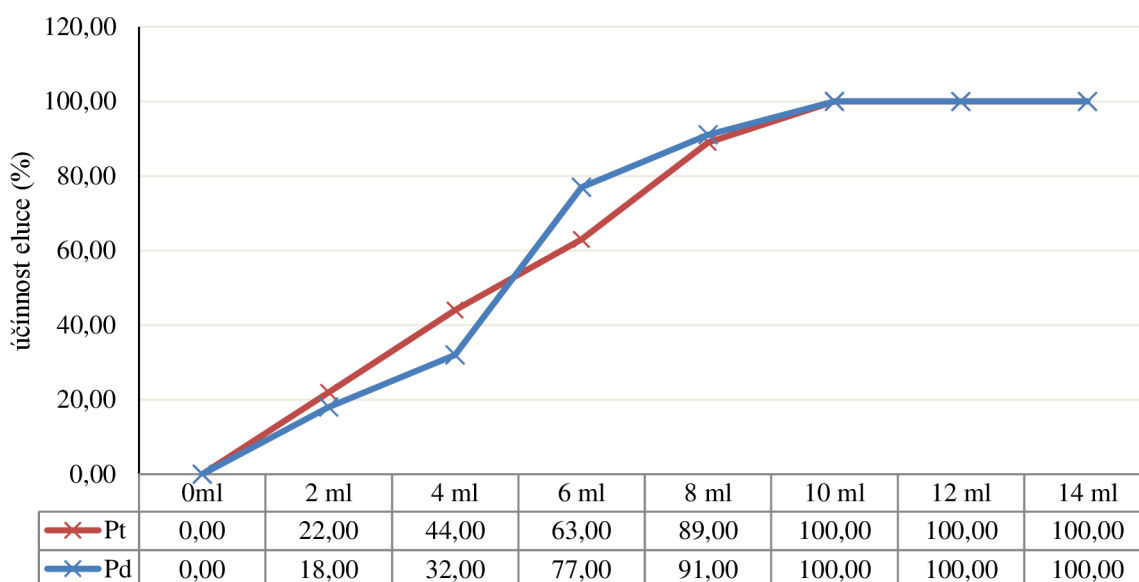
Obr. 70: Interference vybraných prvků při sorpci Pt a Pd na aniontoměničovou pryskyřici – WAX

6.4.2 Optimalizace sorpčních procesů na aniontoměničové pryskyřici MAX

Pro účinnou eluci platiny a palladia z aniontoměničové pryskyřice WAX bylo zapotřebí 10 ml 0,3 mol.l⁻¹ thiomocoviny v 0,1 mol.l⁻¹ HCl pro Pt i Pd. Viz Obr. 71.

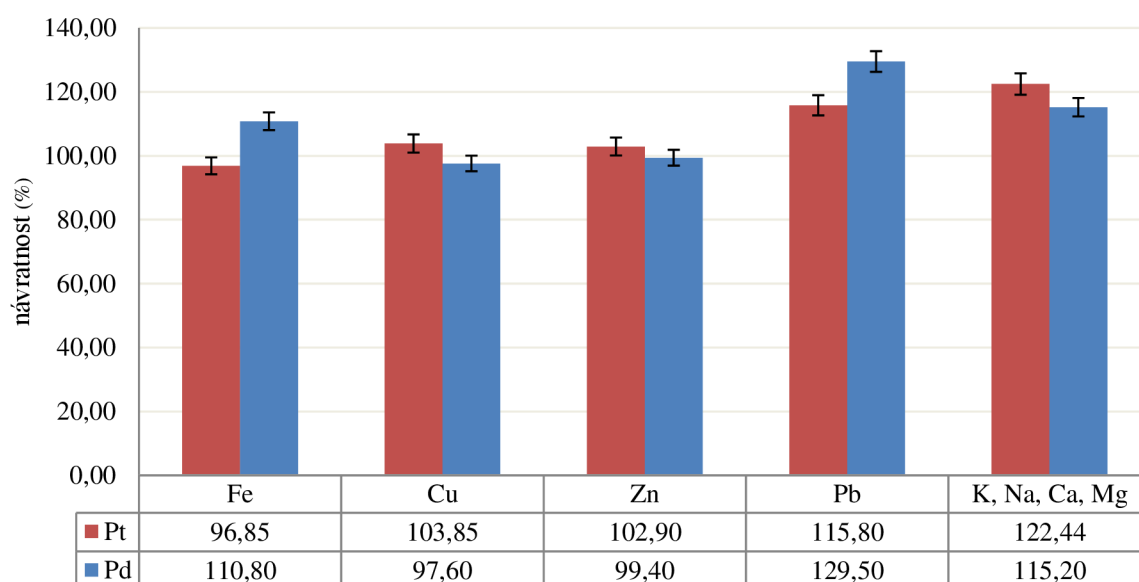
Největší interferenční vliv u této pryskyřice při sorpci platiny byl zaznamenán v přítomnosti skupiny kovů K, Na, Ca a Mg. U sorpce palladia byl největší interferenční vliv v přítomnosti olova. Nejmenší interferenční vliv při sorpci platiny i palladia byl v přítomnosti zinku.

Vliv objemu eluční směsi



Obr. 71: Vliv množství elučního činidla na účinnosti eluce na aniontoměničové pryskyřici – MAX

Vliv interferentů na účinnost sorpce

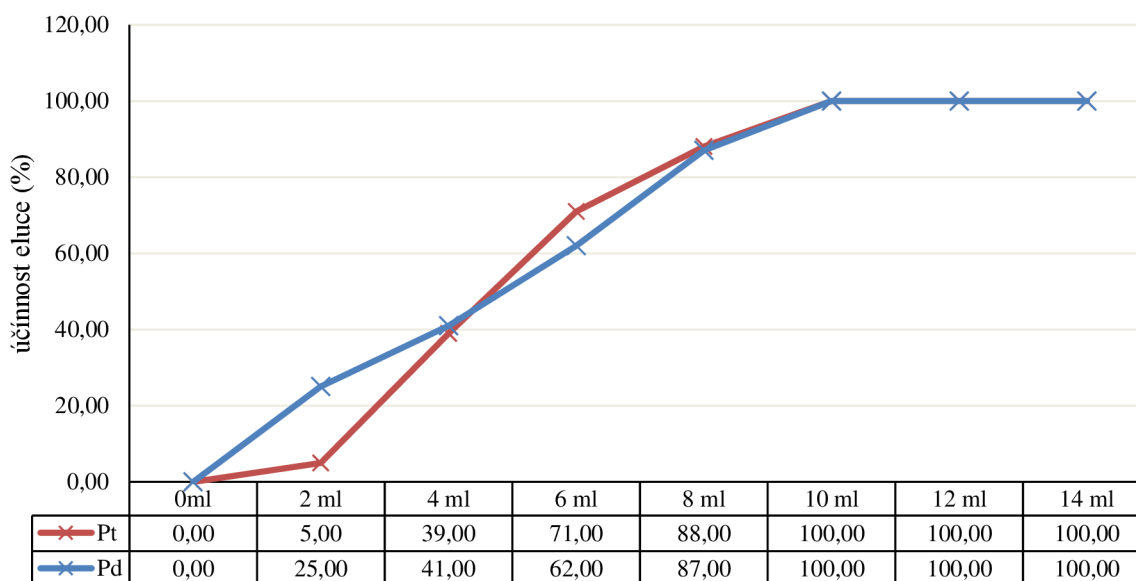


Obr. 72: Interference vybraných prvků při sorpci Pt a Pd na aniontoměničovou pryskyřici – MAX

6.4.3 Optimalizace sorpčních procesů na aniontoměničové pryskyřici DOWEX 1-X8

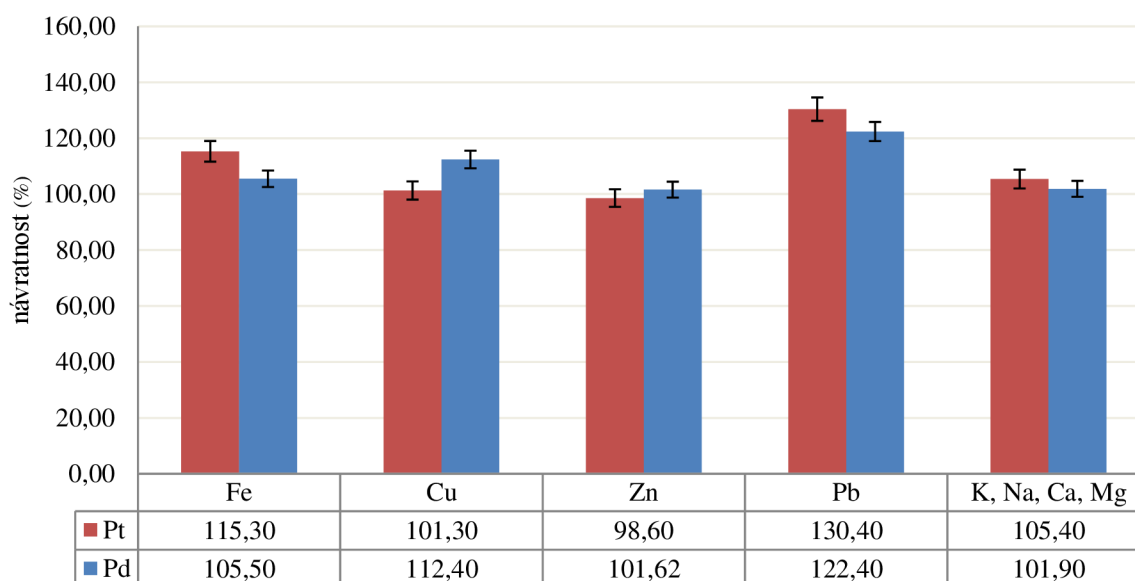
Pro eluci Pt a Pd z aniontoměniče DOWEX 1-8X bylo zapotřebí 10 ml 0,3 mol.l⁻¹ thioamočoviny v 0,1 mol.l⁻¹ HCl a to jak pro desorpci platiny tak i palladia – viz Obr. 73. Největší interferenční vlivy byly zaznamenány v přítomnosti olova, a to jak při sorpci platiny, tak i palladia. Nejmenší interferenční vliv při sorpci platiny a palladia byl v přítomnosti zinku. Viz Obr. 74.

Vliv použitého objemu eluční směsi



Obr. 73: Vliv množství elučního činidla na účinnosti eluce z aniontoměničové pryskyřice – DOWEX 1-X8

Vliv interferentů na účinnost sorpce



Obr. 74: Interference vybraných prvků při sorpci na aniontoměničovou pryskyřici – DOWEX 1X8

6.5 ANALÝZA REÁLNÝCH VZORKŮ

6.5.1 Porovnání evropských měst

Tato disertační práce zahrnuje také monitoring emitovaného množství platiny a palladia do složek životního prostředí vlivem automobilové dopravy. První část reálných vzorků porovnává dvě města odlišná v počtu obyvatel a hustoty automobilové dopravy. Pro srovnání sloužila půdní matrice zbavena vegetační složky.

Odběrová místa byla vybírána tak, aby charakterizovala místa s nejvyšší frekvencí automobilové dopravy, kde se očekává nejvyšší expozice. Mezi tyto místa patří ulice v obytných čtvrtích, křižovatky, dálniční nájezdy a rychlostní silnice. Pro monitoring byly vybrány stejné klimatické podmínky, kdy nedocházelo k srážkovým událostem, přibližně 7 dní před odběrem.

Pro monitoring koncentrace platiny a palladia byly vybrány města Jihlava, Česká republika a Vídeň, Rakousko. V obou lokalitách bylo odebráno 10 vzorků půd, ve kterých byla optimalizovanými postupy stanovena platina a palladium. Vídeň má přibližně 700 000 registrovaných vozů, to je 13x více než Jihlava s 51 000 registrovanými vozy. Intenzita dopravy se tak odrazila na koncentraci platiny a palladia. Pokud porovnáme stanovené hodnoty, tak ve Vídni byla nalezena 3,5x vyšší koncentrace platiny a téměř 9x vyšší koncentrace palladia než v Jihlavě.

V Jihlavě byla nalezena nejvyšší koncentrace platiny v odběrovém místě J5 – 38,72 ng.g⁻¹. Jedná se o ulici Fritzova. Tato ulice je jednou z nejvytíženějších ulic v širším centru města, kde dochází k častým dopravním komplikacím. Průměrné množství vozidel projíždějících touto ulicí je přibližně 12 000 za den [134].

Nejvyšší koncentraci palladia bylo možné najít na nájezdu na městský okruh – odběrové místo J9 a to 8,452 ng.g⁻¹, nicméně rozdíl s odběrovým místem J5 nebyl zase tak veliký. Koncentrace platiny v tomto odběrovém místě – 36,01 ng.g⁻¹ – se blížila koncentraci na ulici Fritzová. Odběrové místo je charakteristické tím, že auta zde zvyšují výkon motoru hned ze dvou důvodů. Prvním důvodem je, že se jedná o výjezd z města a druhým je stoupaní do kopce. Pro srovnání můžeme porovnat dva nájezdy na městský okruh. První již zmíněný odběrový bod J9 a druhý J10. Obě místa jsou od sebe vzdáleny 700 m vzdušnou čarou. Frekvence dopravy je v obou místech srovnatelná. Přesto koncentrace platiny je v místě J10 – 25,34 ng.g⁻¹ – o 30 % nižší než v odběrovém místě J9. U palladia je rozdíl koncentrací menší a to o 6,5 %. Koncentrace palladia v místě odběru J10 je 7,904 ng.g⁻¹. Rozdíl mezi těmito dvěma místy je v tom, že J9 je nájezd do kopce a J10 z kopce. Z toho důvodu je zapotřebí nižší výkon vozu pro zvýšení na požadovanou rychlost. Průměrné množství vozidel projíždějící silnicí u odběrového místa J9 bylo dle celostátního sčítání cca 16 500 vozidel za den [134].

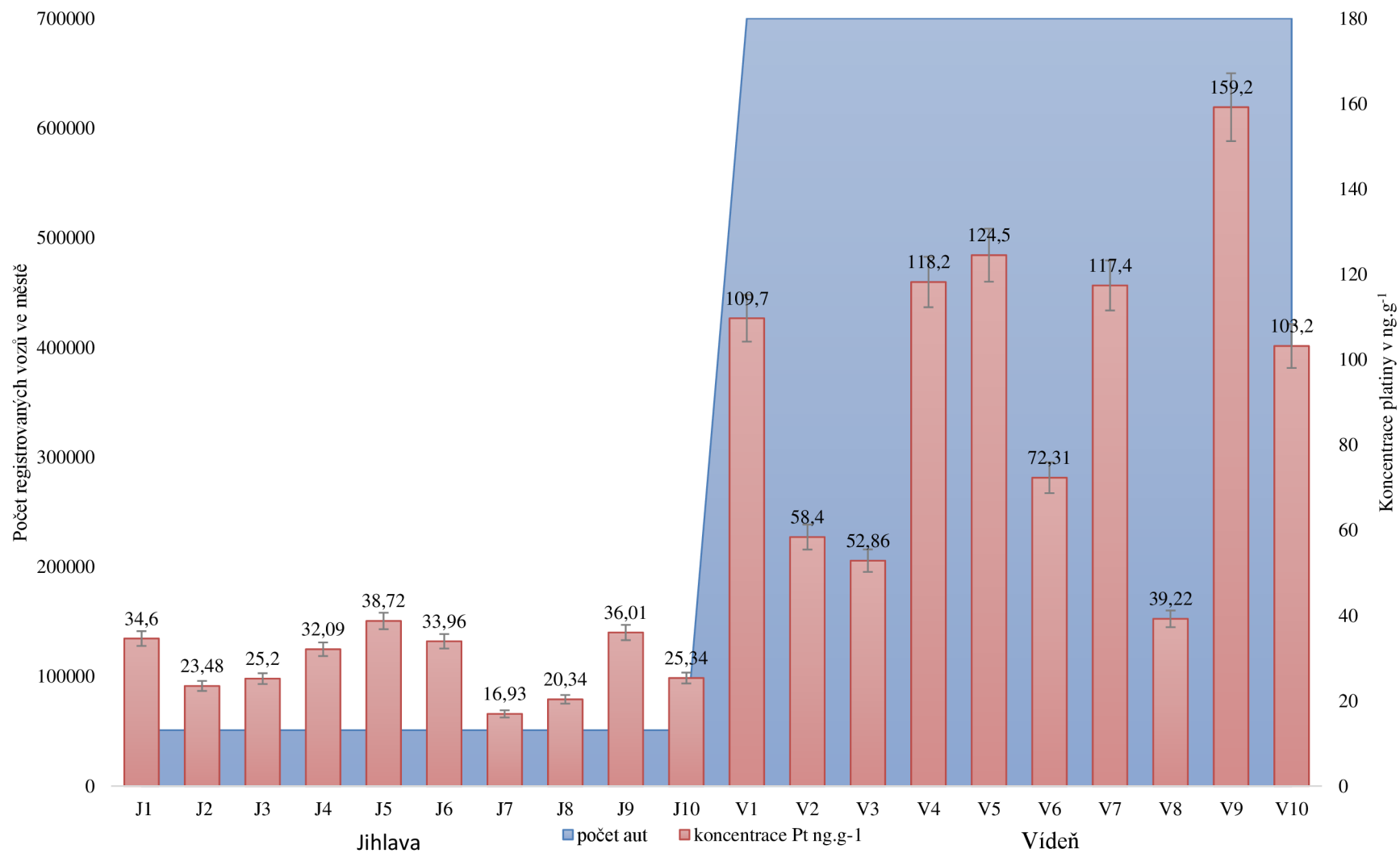
U odběrového místa J10 je to pak cca 14 500 vozidel za den [134]. Nejnižší koncentrace se nachází na odběrovém místě J7 – sídliště Březinova, v tomto odběrovém místě nedošlo k celostátním sčítání vozidel. V tomto místě je omezená rychlost na 30 km.h⁻¹ a jízda probíhá převážně z kopce. Z tohoto důvodu není zapotřebí vynakládat vysoký výkon, a tudíž i emise z automobilů nejsou vysoké. Koncentrace platiny byla 16,93 ng.g⁻¹ a palladia 3,318 ng.g⁻¹.

Ve Vídni byla nejvyšší koncentrace platiny – 159,2 ng.g⁻¹ – i palladia – 98,21 ng.g⁻¹ – v odběrovém místě V9. Odběrové místo V9 je rychlostní silnice ve středu města na ulici Edelsinnstraße. V odběrovém místě je vlivem zástavby významně ovlivněna možnost rozptylu kovů. V této ulici dochází často v denních „špičkách“ k dopravním komplikacím, kdy vozidla popojíždějí tzv. start-stop. Při tomto stylu jízdy dochází k vyšší emisi výfukových plynů, a tudíž

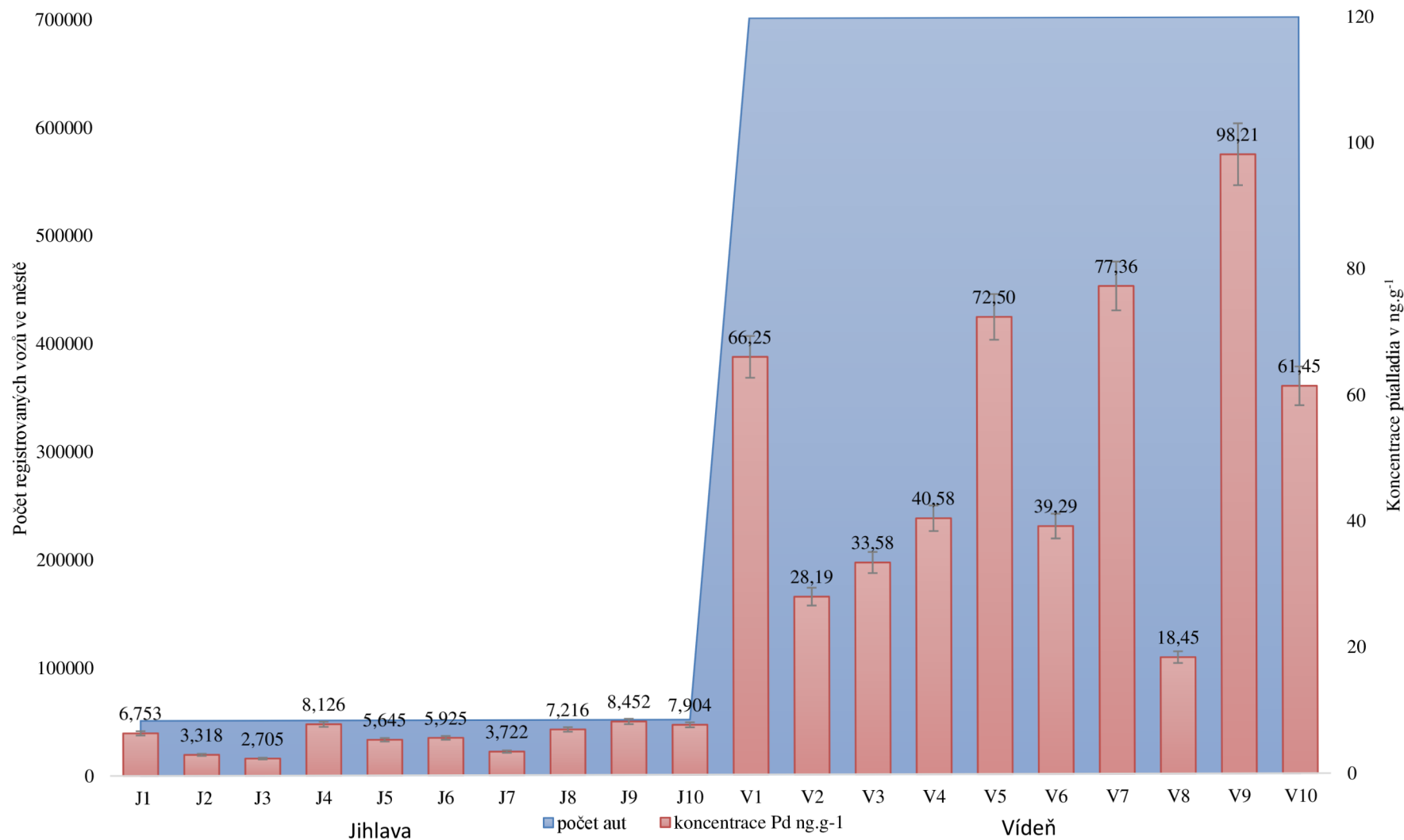
je zvýšena i emise platinových kovů. Ve Vídni bylo vybráno i „pozaďové“ odběrové místo. Pro tento účel bylo vybráno odběrové místo V8. Jedná se o lesopark s nízkou obydleností a nízkou frekvencí dopravy na jihozápadě metropole s názvem Waldgasse. V tomto místě byla zjištěná koncentrace platiny $39,22 \text{ ng.g}^{-1}$ a palladia $18,45 \text{ ng.g}^{-1}$. Odběr vzorku V8 proběhl 30 m od silnice, na kraji lesoparku.

Nejnižší hodnoty v metropoli jsou v odběrových místech V2 a V3. Tyto lokality mají převážně plynulý provoz. V odběrovém místě V2 byla koncentrace platiny $58,40 \text{ ng.g}^{-1}$ a palladia $28,19 \text{ ng.g}^{-1}$. V odběrovém místě V3 byla naměřená koncentrace platiny $52,86 \text{ ng.g}^{-1}$ a palladia $33,58 \text{ ng.g}^{-1}$. V obou odběrových místech se jednalo o široké ulice s dobrými rozptylovými podmínkami. Z tohoto důvodu zřejmě dochází k rozptylu do vzdálenějšího okolí. Bohužel nebyl nalezen zdroj charakterizující množství vozidel projíždějících místy, kde byly provedeny odběry vzorků.

Při porovnání obou zmíněných měst se potvrzuje, že čím vyšší frekvence automobilové dopravy, tím je vyšší množství platinových kovů emitováno do složek životního prostředí. Velký vliv má i styl jízdy. Kdy v místech s plynulou jízdou je koncentrace nižší než v místě, kde dochází ke stylu jízdy „start/stop“ nebo rozjezdu s potřebným vysokým výkonem – například do kopce.



Obr. 75: Výsledné koncentrace platiny ve vzorcích půdní matrice odebraných ve městě Jihlava a Vídeň (Rakousko)



Obr. 76: Výsledné koncentrace palladia ve vzorcích půdní matrice odebraných ve městě Jihlava a Vídeň (Rakousko)

6.5.2 Studium kontaminace životního prostředí v okolí frekventovaných silnic (D1)

Druhá část výsledků reálných vzorků této disertační práce byla zaměřena na studium uvolňování platiny a palladia do složek životního prostředí z vysokofrekventované dálnice D1.

Tato dálnice spojuje dvě největší města české republiky – Prahu a Brno. Zároveň se jedná o důležitý dopravní uzel ve střední Evropě, kdy spojuje transferem jihovýchodní Evropu se západem.

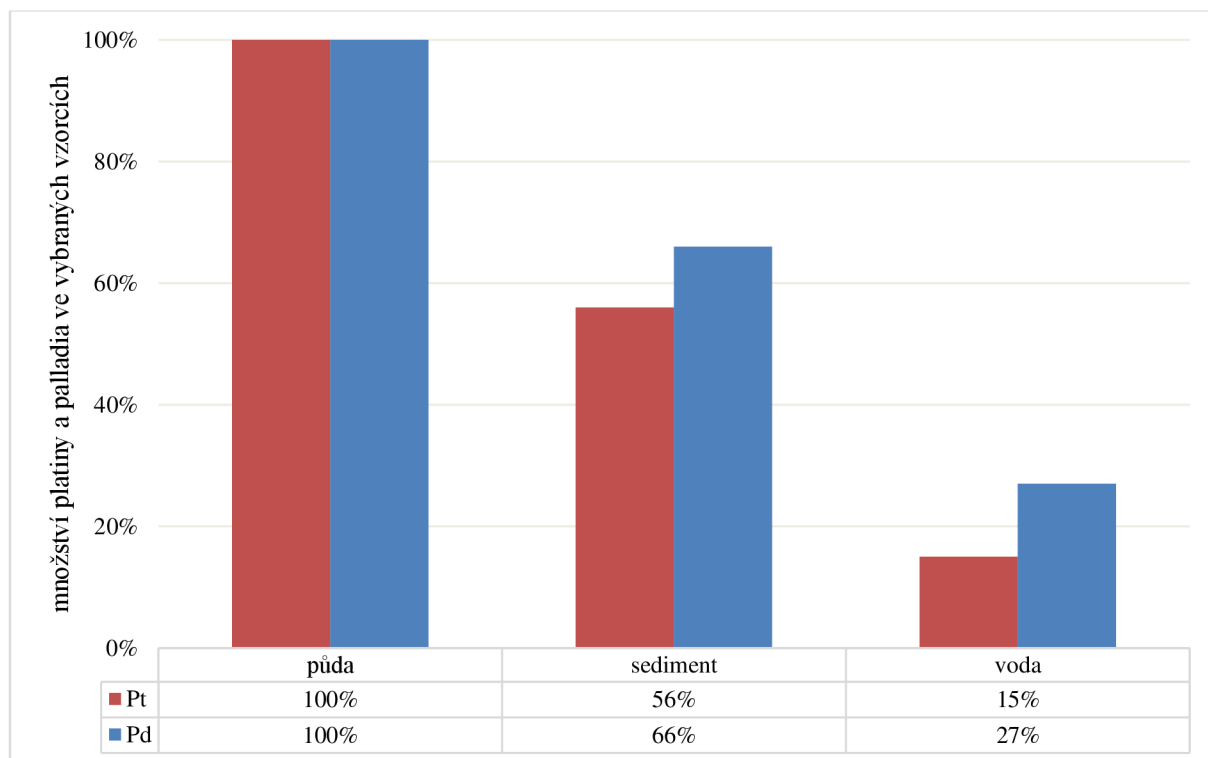
Místa odběru byla vybrána v blízkosti vodní nádrže Švihov. Od 60. kilometru po 80. kilometr dálnice D1. V tomto dvacetikilometrovém úseku bylo vybráno celkem devět záchytných nádrží, tzv. lapolů. Tyto záchytné nádrže byly popsány již výše, v kapitole Usazovací nádrže v blízkosti dálnice D1 („lapoly“).

Na vybraném úseku dálnice se nenachází žádný významný sjezd, který by ovlivnil průměrné množství projíždějících vozidel. Můžeme tedy uvažovat konstantní množství vozidel projíždějící vybraným úsekem.

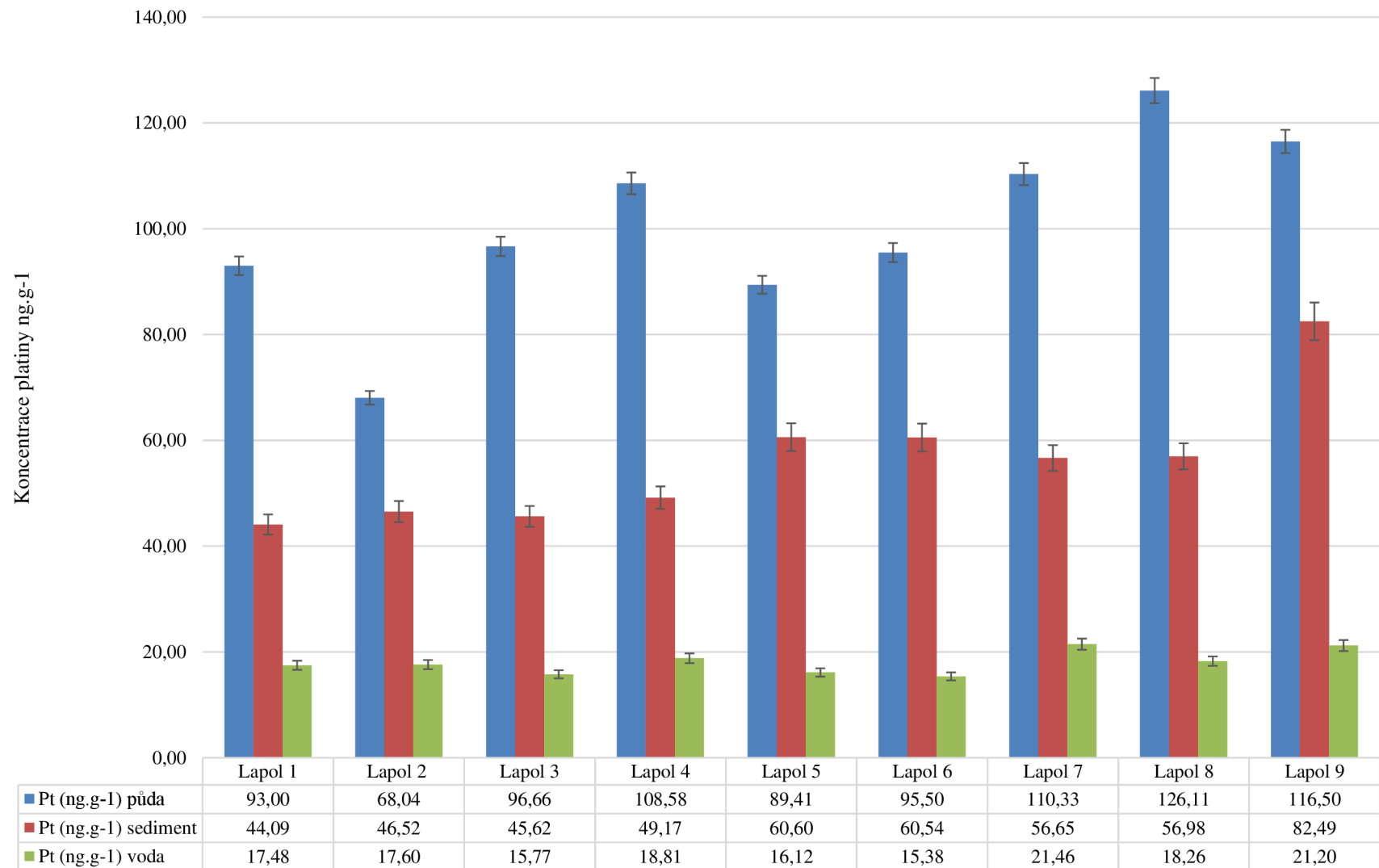
Obr. 77 porovnává průměrné zjištěné koncentrace platiny a palladia v odebraných vzorcích půdy, sedimentu a odsazené vody. Vzhledem k tomu, že půdní vzorky obsahovaly nejvyšší koncentraci, tak slouží pro porovnání dané lokality s dalšími typy vzorků. V průměrných hodnotách vychází, že koncentrace platiny v sedimentu je o 44 % nižší než v půdě a koncentrace platiny ve vodě je o 85 % nižší. U palladia je pak koncentrace v sedimentech nižší o 34,5 % a ve vodě nižší o 73 % než v půdě.

Průměrné koncentrace platiny byly v půdě $100,5 \text{ ng.g}^{-1}$, v sedimentu $55,85 \text{ ng.g}^{-1}$ a ve vodě $18,01 \text{ ng.g}^{-1}$. U palladia byly průměrné hodnoty v půdě $67,69 \text{ ng.g}^{-1}$, v sedimentu $44,04 \text{ ng.g}^{-1}$ a ve vodě $14,98 \text{ ng.g}^{-1}$.

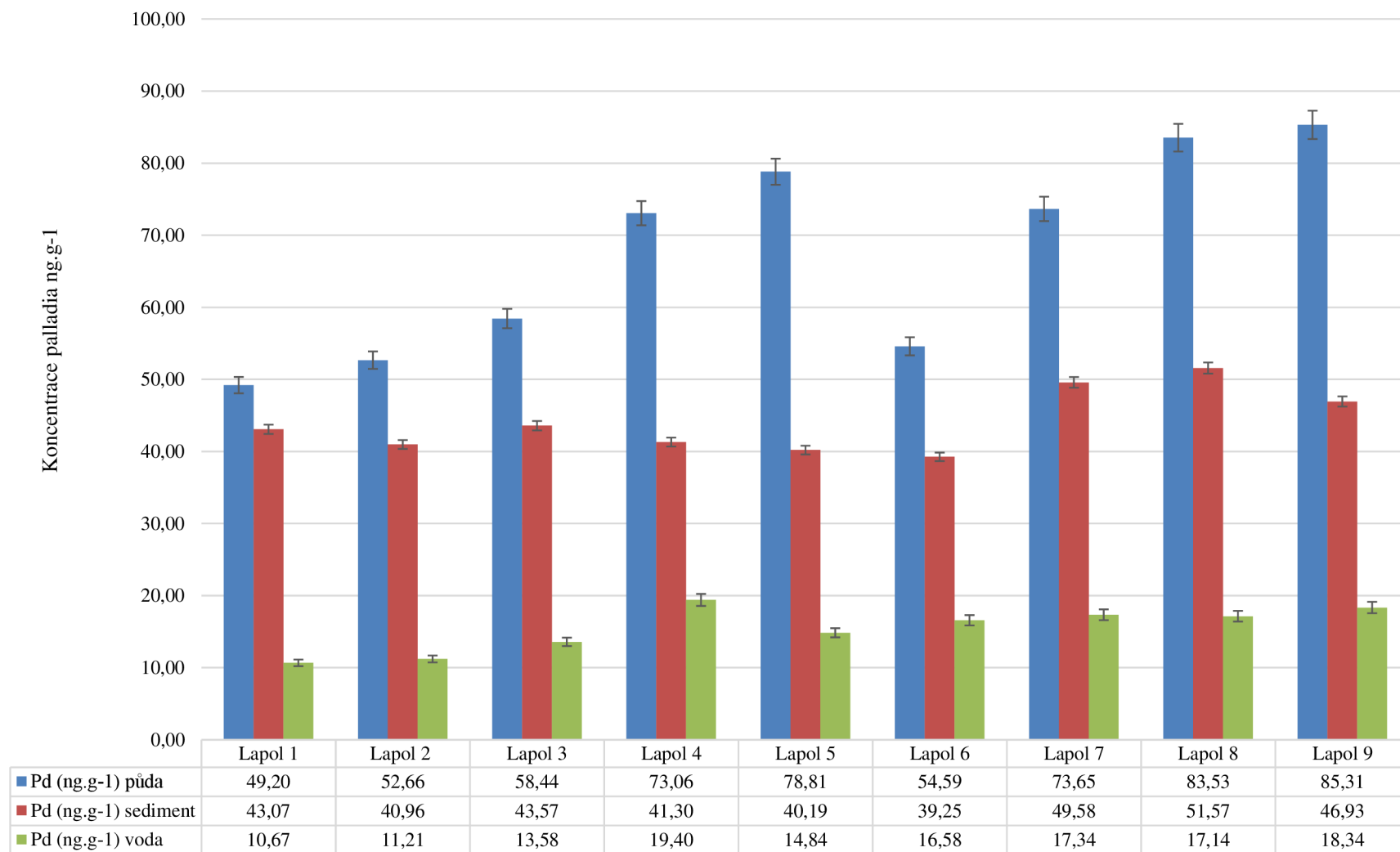
Nejvyšší koncentrace platiny v půdním vzorku byla v odběrovém místě L8 – $126,11 \text{ ng.g}^{-1}$. Palladia zde bylo v půdním vzorku $83,53 \text{ ng.g}^{-1}$. Takto vysoké koncentrace oproti průměru byly způsobeny lokalizací nádrže. Nádrž na odběrovém místě L8 byla mezi vozovkou a lesním porostem, který tvoří bariéru pro rozptyl emisí v daném místě. Díky tomu je v místě zvýšená akumulace kovů do půdy. Stejný trend měly i koncentrace v sedimentu. Koncentrace platiny v místě L8 byla $56,98 \text{ ng.g}^{-1}$ a palladia $40,19 \text{ ng.g}^{-1}$. Ve vodě byla pak koncentrace platiny $18,26 \text{ ng.g}^{-1}$ a palladia $17,14 \text{ ng.g}^{-1}$. Nižší koncentrace platiny v půdních vzorcích než je průměr byly v lapolech L1, L2, L3, L5 a L6. Opět se jedná o to, jak byly lapoly umístěny. U lapolů L2 a L3 se jednalo o lokality s nízkou nebo žádnou vegetací, která by bránila dálkovému rozptylu. Lapoly 1 a 5 byly umístěny za vysokou vegetací a Lapol 6 byl umístěn v lesním porostu. Obě lokality byly tedy bráněny přírodní vegetací. Zbylé čtyři lapoly – L4, L7, L8 a L9 – jsou umístěny před lesním porostem nebo v mírném svahu. Z tohoto důvodu jsou zhoršeny rozptylové podmínky, a tudíž jsou v lokalitách vyšší koncentrace platiny a palladia, než je zmíněný průměr.



Obr. 77: Porovnání průměrných zjištěných koncentrací platiny a palladia v půdě, sedimentu a vodě.



Obr. 78: Znázornění výsledných koncentrací platiny ve vzorcích půdy, sedimentu a vod.



Obr. 79: Znárodnění výsledných koncentrací palladia ve vzorcích půdy, sedimentu a vod.

7 ZÁVĚR

Během posledního století se zvýšil počet automobilů na více než 1 miliardu po celé planetě. S růstem populace bude růst i toto číslo. Jak vyplývá z Obr. 13, jezdí se v České republice převážně dopravními prostředky, které jsou v průměru staré 16 let a více. V tu dobu je již vysoká amortizace vozidla, a to i autokatalyzátoru. Amortizace autokatalyzátorů má za následek vyšší intenzitu uvolňování platiny a palladia do životního prostředí. Uvolněné kovy se dostávají do všech složek životního prostředí, jak je graficky znázorněno na Obr. 17.

V důsledku složitosti environmentálních matic a dosud stopových koncentrací platinových kovů a jejich sloučenin v životním prostředí je zapotřebí prekoncentrace analytů pomocí sorpčních technik.

Přínosem této disertační práce je optimalizace metod stanovení na HR-CS-ET-AAS a optimalizace prekoncentračního postupu na komerčně dostupných sorbentech. Výsledné optimalizované metodiky byly využity pro monitoring platiny a palladia v reálných vzorcích z životního prostředí. Tento výzkum porovnává dvě městské aglomerace, které se řádově liší v počtu obyvatel – vozidel. Třetím odběrovým místem byla zvolena dálnice D1. Zde byly zcela nově využity retenční dešťové nádrže „lapoly“ pro monitoring platiny a palladia.

Optimalizace stanovení na přístroji AAS spočívala ve výběru vhodné vlnové délky, teplotního programu a zjištění vlivu interferentů na stanovení Pt a Pd. Optimalizace prekoncentračního kroku sestávala z výběru vhodného sorbentu a jeho modifikaci. Součástí optimalizace byla studie sorpčních a elučních podmínek, tak aby byla zajištěna kvantitativní sorpce a kvantitativní eluce platiny a palladia.

U vybraných sorbentů, které byly modifikované kationtovým tenzidem Septonexem, byla studována účinnost sorpce na třech koncentracích platiny a palladia. Z vybraných modifikovaných sorbentů byla největší účinnost sorpce zjištěna u modifikovaného nepolárního sorbentu Silikagel C-18 s navázaným kationtovým tenzidem, kdy docházelo k tvorbě iontových asociátů, a tak k selektivnímu zadržování chlorokomplexů platiny a palladia ze sorbovaného roztoku.

Ze skupiny studovaných iontoměničů je vhodnější využít pro studium aniontoměniče. Platina a palladium tvoří v roztoku v prostředí HCl aniontové chlorokomplexy. Z vybraných aniontoměničů byla největší účinnost sorpce zjištěna u aniontoměniče DOWEX 1X8. Vliv interferentů byl u všech studovaných aniontoměničů obdobný. Nejvyšší vliv byl pozorován v přítomnosti iontů olova.

Poslední skupinou studovaných sorbentů byly kationtoměničové pryskyřice. Kationtoměničové pryskyřice jsou z vybraných sorbentů nejméně vhodným materiálem. Účel využití těchto pryskyřic spočívá zejména v tom, že se platinové kovy nezachycují, ale dochází k sorpci všech kationtů ze sorbovaného roztoku. Kationtoměničové pryskyřice je tedy vhodné použít pro vzorky s vysokou koncentrací platiny a palladia, kdy právě sorpčním procesem dojde k odstranění rušivé matrice.

Jako nejvhodnější ze všech studovaných sorbentů pro analýzu reálných vzorků byl vybrán Silikagel C18, který byl modifikován kationtovým tenzidem Septonexem.

Pro studium stavu kontaminace životního prostředí platinovými kovy byly vybrány dvě městské aglomerace. Jednalo se o město s Jihlava, Česká republika s přibližně 50 000 obyvateli a město Vídeň, Rakousko s přibližně 2 miliony obyvateli. Jako vhodným materiálem pro studium obsahu platinových kovů ve složkách životního prostředí byly použity vzorky půd z těchto oblastí. Na výsledcích, které jsou přehledně uvedeny na Obr. 75 a Obr. 76, je patrný

výrazný vliv množství vozidel na koncentraci platiny a palladia v půdách v okolí dopravních komunikací. Ve městě Jihlava, kde je registrováno přibližně 50 000 vozidel, se koncentrace platiny pohybovaly od 16,93 do 38,72 ng.g⁻¹ a u palladia se pohybovala koncentrace od 2,705 do 8,452 ng.g⁻¹. V městské aglomeraci Vídeň je počet registrovaných vozidel okolo 700 000. Zjištěné koncentrace platiny se pohybovaly od 39,22 do 159,2 ng.g⁻¹. Koncentrace palladia byla stanovena v rozmezí od 18,45 do 98,21 ng.g⁻¹.

Pro neexistenci dat však nebylo možné zjistit ani v jedné aglomeraci reálné množství projíždějících vozidel v daných lokalitách. Z tohoto důvodu se pro vyhodnocení vlivu intenzity dopravy na uvolnění platiny a palladia do životního prostředí použil celkový počet registrovaných vozidel v daném městě. Tato závislost je však pravděpodobně mírně zkreslena skutečným počtem vozidel, které přijíždějí do měst z přilehlých oblastí.

Poslední část této disertační práce byla zaměřena na studium koncentrace platiny a palladia na nejfrekventovanějším dopravním uzlu v České republice. Jednalo se o dálnici D1 mezi šedesátým a osmdesátým kilometrem v blízkosti vodní nádrže Švihov. Pro účely studie byly zvoleny dešťové retenční nádrže. V těsné blízkosti těchto nádrží byla odebrána půdní matrice. V nádržích byly odebrány vzorky sedimentů a na odtoku z nádrže byla odebrána odsazená voda. Dopravní situace v tomto úseku dálnice D1 je pro všechny odběrová místa velmi obdobná. Koncentrace platiny v půdních vzorcích se pohybovaly v rozmezí od 68,04 do 126,1 ng.g⁻¹, u palladia v rozsahu od 49,20 do 85,31 ng.g⁻¹. Dalšími vzorkovanými materiály byly sediment a odsazená voda v lapolech. U těchto vzorků se pohybovala koncentrace platiny u sedimentů od 44,09 do 82,49 ng.g⁻¹ a u odsazené vody od 15,77 do 21,46 ng.g⁻¹. U palladia se pohybovaly koncentrace u vzorků sedimentů od 39,25 do 51,57 ng.g⁻¹ a u odsazené vody od 10,67 do 19,40 ng.g⁻¹.

I přes vysoké dopravní vytížení dálnice D1, zde výsledné hodnoty koncentrací platiny a palladia byly nižší než ve městě Vídeň. Předpokládá se, že důvodem je styl jízdy, kdy na dálnici dochází ke stabilnímu stylu jízdy, zatímco ve městech se jedná spíše o styl jízdy start/stop, kdy je katalyzátor výrazně namáhán.

Lapoly se jeví jako vhodným místem pro monitoring emise platiny a palladia do životního prostředí. V nádržích se akumulují kovy ze splachů silnic a odsazená voda pokračuje dále do dalších složek životního prostředí. Kaly z lapolů jsou vyváženy z nádrží několikrát do roka a jsou skládkovány na nejbližších skládkách. Odtud mohou kovy, při špatném zabezpečení skládek, dále migrovat do spodních vod a půd v okolí skládky.

Možným řešením do budoucna, s ohledem na snižování vstupů Pt a Pd do prostředí, se jeví využití elektromobilů, u kterých nedochází k uvolňování těchto kovů. Elektromobilita má v budoucím světě své místo a jedná se o jednu z variant, která může nahradit a nahrazuje spalovací motory, které obsahují autokatalyzátory.

Pokud ale zůstane stávající trend využití spalovacích motorů, tak vzhledem k neustále rostoucímu množství automobilů ve světě lze předpokládat i zvyšující se koncentrace platiny a palladia ve složkách životního prostředí. Je proto nezbytné dále sledovat tyto kovy a studovat jejich další osud v životním prostředí.

8 ZKRATKY

BS	(Bharat norms) emisní norma Indie
ET-AAS	(electrotermic atomic absorption spectroscopy) elektrotermická atomová absorpční spektrometrie
F-AAS	(Flame atomic absorption spectroscopy) plamenová atomová absorpční spektrometrie
FIA-AAS	(Flow injection atomic absorption spectroscopy) průtoková vstřikovací analýza v kombinaci s atomovou absorpční spektrometrií
FTIR	(Fourier transform infrared) infračervená spektroskopie
HR-CS-ET-AAS	(High resolution atomic absorption spectroscopy with continuum source) vysokorozlišovací atomová absorpční spektrometrie s kontinuálním zdrojem záření
ICP- AES	(Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy) indukčně vázané plazma s atomovou emisní spektrometrií
ICP-MS	(Inductively coupled plasma atomic mass spectrometry) indukčně vázané plazma s hmotnostní spektrometrií
LEP-OES	(Liquid electrode plasma optical emission spectrometry) Optická emisní spektrometrie s kapalnou elektrodou v plazmatu
LOD	(limit of detection) limit detekce
LOQ	(limit of quantification) limit kvantifikace
SPE	(Solid Phase Extraction) extrakce pevnou fází
US EPA	(United State Environmental Protection Agency) emisní norma USA
UV-VIS	(Ultraviolet visible spectroscopy) spektrometrie v UV/VIS oblasti

9 LITERATURA

- [1] H. Tang *et al.*, ‘Platinum-group metals: Demand, supply, applications and their recycling from spent automotive catalysts’, *J Environ Chem Eng*, vol. 11, no. 5, p. 110237, Oct. 2023, doi: 10.1016/j.jece.2023.110237.
- [2] Johnson Matthey, ‘Platinum (Pt)’, <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-markets/platinum>.
- [3] Johnson Matthey, ‘Palladium (Pd)’, <https://matthey.com/products-and-markets/pgms-and-circularity/pgm-markets/palladium>.
- [4] Melissa Pistilli, ‘Top 5 Palladium- and Platinum-producing Countries’, PRECIOUS METALS.
- [5] M. H. Morcali, ‘A new approach to recover platinum-group metals from spent catalytic converters via iron matte’, *Resour Conserv Recycl*, vol. 159, p. 104891, Aug. 2020, doi: 10.1016/j.resconrec.2020.104891.
- [6] I. Yakoumis, M. Panou, A. M. Moschovi, and D. Panias, ‘Recovery of platinum group metals from spent automotive catalysts: A review’, *Clean Eng Technol*, vol. 3, p. 100112, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.clet.2021.100112.
- [7] N. Bahaloo-Horeh and S. M. Mousavi, ‘Efficient extraction of critical elements from end-of-life automotive catalytic converters via alkaline pretreatment followed by leaching with a complexing agent’, *J Clean Prod*, vol. 344, p. 131064, Apr. 2022, doi: 10.1016/j.jclepro.2022.131064.
- [8] A. Zupanc, J. Install, M. Jereb, and T. Repo, ‘Sustainable and Selective Modern Methods of Noble Metal Recycling’, *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 62, no. 5, Jan. 2023, doi: 10.1002/anie.202214453.
- [9] S. Sun, C. Jin, W. He, G. Li, H. Zhu, and J. Huang, ‘A review on management of waste three-way catalysts and strategies for recovery of platinum group metals from them’, *J Environ Manage*, vol. 305, p. 114383, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2021.114383.
- [10] T. N. Angelidis and E. Skouraki, ‘Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial catalyst’, *Appl Catal A Gen*, vol. 142, no. 2, pp. 387–395, Aug. 1996, doi: 10.1016/0926-860X(96)00088-9.
- [11] R. S. Marinho, J. C. Afonso, and J. W. S. D. da Cunha, ‘Recovery of platinum from spent catalysts by liquid–liquid extraction in chloride medium’, *J Hazard Mater*, vol. 179, no. 1–3, pp. 488–494, Jul. 2010, doi: 10.1016/j.jhazmat.2010.03.029.
- [12] A. Méndez, C. A. Nogueira, and A. P. Paiva, ‘Recovery of Platinum from a Spent Automotive Catalyst through Chloride Leaching and Solvent Extraction’, *Recycling*, vol. 6, no. 2, p. 27, Apr. 2021, doi: 10.3390/recycling6020027.

- [13] A. M. Yousif, 'Recovery and Then Individual Separation of Platinum, Palladium, and Rhodium from Spent Car Catalytic Converters Using Hydrometallurgical Technique followed by Successive Precipitation Methods', *J Chem*, vol. 2019, pp. 1–7, Sep. 2019, doi: 10.1155/2019/2318157.
- [14] G. Dai, C. Peng, G. Yao, Y. Wang, C. Duan, and P. Li, 'Recovery of platinum group metals from aqueous solution by iron-electrocoagulation', *Miner Eng*, vol. 202, p. 108276, Nov. 2023, doi: 10.1016/j.mineng.2023.108276.
- [15] Y. Ding *et al.*, 'Recovery of Platinum from Spent Petroleum Catalysts: Optimization Using Response Surface Methodology', *Metals (Basel)*, vol. 9, no. 3, p. 354, Mar. 2019, doi: 10.3390/met9030354.
- [16] M. Asadzadeh and Seyed Ali Akbar Sajadi, 'Separation and Recovery of Platinum and Palladium from Spent Petrochemical Catalysts Using Activated Carbon, Analysis of Two Kind of Most Used Catalysts in Petro Chemistry', *IRANIAN JOURNAL OF CHEMISTRY & CHEMICAL ENGINEERING-INTERNATIONAL ENGLISH EDITION* 37(5), 2018.
- [17] CarTrade Editorial Team, 'Emission Norms and their importance BS II, III, and IV', <https://www.cartrade.com/blog/2010/auto-guides/emission-norms-and-their-importance-bs-ii-iii-and-iv-14.html>.
- [18] W. Amatayakul and O. Ramnäs, 'Life cycle assessment of a catalytic converter for passenger cars', *J Clean Prod*, vol. 9, no. 5, pp. 395–403, Oct. 2001, doi: 10.1016/S0959-6526(00)00082-2.
- [19] Josef Fencl, 'Katalyzátor – Jak funguje a proč ho vlastně v autě máte?', AUTOTRIP. <https://autotrip.cz/katalyzator-jak-funguje-a-proc-ho-vlastne-v-aute-mate/>
- [20] Zdeněk Jan and Bronislav Žďáňský, *Automobily: Příslušenství*. Avid, spol. s r.o., 2008. ISBN – 978-80-87143-29-2
- [21] MotoFocus, 'Podrobnosti o normě Euro 7 – kdy začne platit?', <https://motofocus.cz/legislativa/77581,podrobnosti-o-norme-euro-7-kdy-zacne-platit>.
- [22] S. K. Kuppli *et al.*, 'Characteristics of real-world gaseous exhaust emissions from cars in heterogeneous traffic conditions', *Transp Res D Transp Environ*, vol. 95, p. 102855, Jun. 2021, doi: 10.1016/j.trd.2021.102855.
- [23] SDA, 'Složení vozového parku', Sdružení automobilového průmyslu. <https://portal.sda-cia.cz/index.php?l=Asda>
- [24] ACEA, 'Average age of the EU vehicle fleet, by country', <https://www.acea.auto/figure/average-age-of-eu-vehicle-fleet-by-country/>.
- [25] Český statistický úřad, 'Dopravní park - časové řady', https://www.czso.cz/csu/czso/dopravni_park_casove_rady.

- [26] Svaz dovozců automobilů, 'Přehled stavu vozového parku', <https://portal.sda-cia.cz/stat.php?v#str=vpp>.
- [27] OICA, 'MOTORIZATION RATE 2020 – WORLDWIDE', <https://www.oica.net/category/vehicles-in-use/>.
- [28] I. Beseda, M. SCHWARZ, and D. BADIDOVÁ, *Toxikológia a ekotoxikológia*. Košice, 2009.
- [29] C. L. S. Wiseman and F. Zereini, 'Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: A review of recent evidence', *Science of The Total Environment*, vol. 407, no. 8, pp. 2493–2500, Apr. 2009, doi: 10.1016/j.scitotenv.2008.12.057.
- [30] M. Kiilunen, A. Aitio, and T. Santonen, 'Platinum*', in *Handbook on the Toxicology of Metals*, Elsevier, 2015, pp. 1125–1141. doi: 10.1016/B978-0-444-59453-2.00050-0.
- [31] World health organization, 'Platinum: ENVIRONMENTAL HEALTH CRITERIA', World health organization.
- [32] T. Gebel, 'Toxicology of platinum, palladium, rhodium, and their compounds', in *Zereini, F., Alt, F. (eds) Anthropogenic Platinum-Group Element Emissions*, Berlin: Springer, 2000, pp. 245–255.
- [33] World health organization, 'Palladium: Environmental Health Criteria ', Geneva: World health organization.
- [34] V. Leso and I. Iavicoli, 'Palladium Nanoparticles: Toxicological Effects and Potential Implications for Occupational Risk Assessment', *Int J Mol Sci*, vol. 19, no. 2, p. 503, Feb. 2018, doi: 10.3390/ijms19020503.
- [35] L. Savignan, S. Faucher, P. Chéry, and G. Lespes, 'Platinum group elements contamination in soils: Review of the current state', *Chemosphere*, vol. 271, p. 129517, May 2021, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129517.
- [36] L. Zhang, Q. Song, Y. Liu, and Z. Xu, 'Novel approach for recovery of palladium in spent catalyst from automobile by a capture technology of eutectic copper', *J Clean Prod*, vol. 239, p. 118093, Dec. 2019, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2019.118093.
- [37] L. Savignan, S. Faucher, P. Chéry, and G. Lespes, 'Platinum group elements contamination in soils: Review of the current state', *Chemosphere*, vol. 271, p. 129517, May 2021, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2020.129517.
- [38] L. Zhang, Q. Song, Y. Liu, and Z. Xu, 'Novel approach for recovery of palladium in spent catalyst from automobile by a capture technology of eutectic copper', *J Clean Prod*, vol. 239, p. 118093, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.jclepro.2019.118093.
- [39] H. Tang *et al.*, 'Recycling of platinum-group metals from spent automotive catalysts by smelting', *J Environ Chem Eng*, vol. 10, no. 6, p. 108709, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.jece.2022.108709.

- [40] ZEREINI Fathi and Friedrich ALT, *Palladium emissions in the environment: analytical methods, environmental assessment and health effects*. New York: Springer, 2006.
- [41] S. R. Dahlheimer, C. R. Neal, and J. B. Fein, ‘Potential Mobilization of Platinum-Group Elements by Siderophores in Surface Environments’, *Environ Sci Technol*, vol. 41, no. 3, pp. 870–875, Feb. 2007, doi: 10.1021/es0614666.
- [42] B. Sures and S. Zimmermann, ‘Impact of humic substances on the aqueous solubility, uptake and bioaccumulation of platinum, palladium and rhodium in exposure studies with *Dreissena polymorpha*’, *Environmental Pollution*, vol. 146, no. 2, pp. 444–451, Mar. 2007, doi: 10.1016/j.envpol.2006.07.004.
- [43] X. Zhao, L. Han, J. Xiao, L. Wang, T. Liang, and X. Liao, ‘A comparative study of the physiological and biochemical properties of tomato (*Lycopersicon esculentum* M.) and maize (*Zea mays* L.) under palladium stress’, *Science of The Total Environment*, vol. 705, p. 135938, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.scitotenv.2019.135938.
- [44] B. A. Moore, J. R. Duncan, and J. E. Burgess, ‘Fungal bioaccumulation of copper, nickel, gold and platinum’, *Miner Eng*, vol. 21, no. 1, pp. 55–60, Jan. 2008, doi: 10.1016/j.mineng.2007.08.005.
- [45] B. A. Lesniewska, J. Messerschmidt, N. Jakubowski, and A. Hulanicki, ‘Bioaccumulation of platinum group elements and characterization of their species in *Lolium multiflorum* by size-exclusion chromatography coupled with ICP-MS’, *Science of The Total Environment*, vol. 322, no. 1–3, pp. 95–108, Apr. 2004, doi: 10.1016/j.scitotenv.2003.09.019.
- [46] M. E. Farago and P. J. Parsons, ‘The effects of various platinum metal species on the water plant *Eichhornia crassipes* (MART.) Solms’, *Chemical Speciation & Bioavailability*, vol. 6, no. 1, pp. 1–12, Jan. 1994, doi: 10.1080/09542299.1994.11083218.
- [47] S. Loppi, ‘Lichens as sentinels for air pollution at remote alpine areas (Italy)’, *Environmental Science and Pollution Research*, vol. 21, no. 4, pp. 2563–2571, Feb. 2014, doi: 10.1007/s11356-013-2181-0.
- [48] R. Komendova, ‘Recent advances in the preconcentration and determination of platinum group metals in environmental and biological samples’, *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, vol. 122, p. 115708, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.trac.2019.115708.
- [49] M. Moldovan, S. Rauch, M. Gómez, M. Antonia Palacios, and G. M. Morrison, ‘Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*’, *Water Res*, vol. 35, no. 17, pp. 4175–4183, Dec. 2001, doi: 10.1016/S0043-1354(01)00136-1.
- [50] United nations - Department of Economic and Social Affairs - Population Division, ‘World population prospects 2022’, <https://population.un.org/wpp/>.

- [51] irozhlas, ‘Na světě žije 7,7 miliardy lidí a počet dál roste. Světová populace se podle OSN zastaví na 11 miliardách’, https://www.irozhlas.cz/zpravy-svet/rust-populace-cina-indie-nigerie_1910100641_zit#:~:text=Zat%C3%ADmco%20v%20roce%201800%20%C5%BEila,podle%20OSN%20a%C5%BE%2068%20procent.
- [52] F. Lo Medico, D. Varrica, and M. G. Alaimo, ‘Occurrence of palladium and platinum in human scalp hair of adolescents living in urban and industrial sites’, *Science of The Total Environment*, vol. 892, p. 164777, Sep. 2023, doi: 10.1016/j.scitotenv.2023.164777.
- [53] S. Rauch *et al.*, ‘Importance of Automobile Exhaust Catalyst Emissions for the Deposition of Platinum, Palladium, and Rhodium in the Northern Hemisphere’, *Environ Sci Technol*, vol. 39, no. 21, pp. 8156–8162, Nov. 2005, doi: 10.1021/es050784m.
- [54] F. Zereini *et al.*, ‘Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs. urban areas of Germany: Concentrations and spatial patterns of distribution’, *Science of The Total Environment*, vol. 416, pp. 261–268, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.scitotenv.2011.11.070.
- [55] J. Rinkovec, G. Pehneck, R. Godec, S. Davila, and I. Bešlić, ‘Spatial and temporal distribution of platinum, palladium and rhodium in Zagreb air’, *Science of The Total Environment*, vol. 636, pp. 456–463, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.scitotenv.2018.04.295.
- [56] S. Atilgan *et al.*, ‘Monitoring of Pd in airborne particulates by solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry’, *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, vol. 70, pp. 33–38, Apr. 2012, doi: 10.1016/j.sab.2012.04.008.
- [57] R. Schierl, ‘Environmental monitoring of platinum in air and urine’, *Microchemical Journal*, vol. 67, no. 1–3, pp. 245–248, Dec. 2000, doi: 10.1016/S0026-265X(00)00068-0.
- [58] H. Kosárová, R. Komendová, and R. Skeril, ‘Development of an analytical method for the determination of platinum in urban dust in the agglomeration of Brno, Czech Republic’, *Fresenius Environ Bull*, vol. 24, no. 6, pp. 2070–2075, 2015.
- [59] H. T. Diong *et al.*, ‘Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd, Rh) concentrations in PM10 and PM2.5 from Kolkata, India’, *Springerplus*, vol. 5, no. 1, p. 1242, Dec. 2016, doi: 10.1186/s40064-016-2854-5.
- [60] M. Gaberšek and M. Gosar, ‘Towards a holistic approach to the geochemistry of solid inorganic particles in the urban environment’, *Science of The Total Environment*, vol. 763, p. 144214, Apr. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2020.144214.

- [61] A. Limbeck, C. Puls, and M. Handler, 'Platinum and Palladium Emissions from On-Road Vehicles in the Kaisermühlen Tunnel (Vienna, Austria)', *Environ Sci Technol*, vol. 41, no. 14, pp. 4938–4945, Jul. 2007, doi: 10.1021/es062675t.
- [62] J. FRITSCHÉ and T. MEISEL, 'Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS', *Science of The Total Environment*, vol. 325, no. 1–3, pp. 145–154, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.scitotenv.2003.11.019.
- [63] D. Zuzolo, D. Cicchella, A. L. Doherty, S. Albanese, A. Lima, and B. De Vivo, 'The distribution of precious metals (Au, Ag, Pt, and Pd) in the soils of the Campania Region (Italy)', *J Geochem Explor*, vol. 192, pp. 33–44, Sep. 2018, doi: 10.1016/j.gexplo.2018.03.009.
- [64] D. Cicchella, B. De Vivo, and A. Lima, 'Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: possible effects of catalytic exhausts', *Science of The Total Environment*, vol. 308, no. 1–3, pp. 121–131, Jun. 2003, doi: 10.1016/S0048-9697(02)00632-0.
- [65] S. Orecchio and D. Amorello, 'Platinum levels in urban soils from Palermo (Italy); Analytical method using voltammetry', *Microchemical Journal*, vol. 99, no. 2, pp. 283–288, Nov. 2011, doi: 10.1016/j.microc.2011.05.016.
- [66] H. Wichmann, G. A. K. Anquandah, C. Schmidt, D. Zachmann, and M. A. Bahadir, 'Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany', *Science of The Total Environment*, vol. 388, no. 1–3, pp. 121–127, Dec. 2007, doi: 10.1016/j.scitotenv.2007.07.064.
- [67] K. Leopold, K. Wörle, R. Schindl, L. Huber, M. Maier, and M. Schuster, 'Determination of traffic-related palladium in tunnel dust and roadside soil', *Science of The Total Environment*, vol. 583, pp. 169–175, Apr. 2017, doi: 10.1016/j.scitotenv.2017.01.048.
- [68] M. Birke, U. Rauch, J. Stummeyer, H. Lorenz, and B. Keilert, 'A review of platinum group element (PGE) geochemistry and a study of the changes of PGE contents in the topsoil of Berlin, Germany, between 1992 and 2013', *J Geochem Explor*, vol. 187, pp. 72–96, Apr. 2018, doi: 10.1016/j.gexplo.2017.09.005.
- [69] D. V. Ladonin, 'Platinum-Group Elements in Soils and Street Dust of the Southeastern Administrative District of Moscow', *Eurasian Soil Science*, vol. 51, no. 3, pp. 268–276, Mar. 2018, doi: 10.1134/S1064229318030055.
- [70] R. Komendova and S. Jezek, 'The distribution of platinum in the environment in large cities: a model study from Brno, Czech Republic', *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 16, no. 7, pp. 3109–3116, Jul. 2019, doi: 10.1007/s13762-018-1954-x.

- [71] S. Pan, G. Zhang, Y. Sun, and P. Chakraborty, 'Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China', *Science of The Total Environment*, vol. 407, no. 14, pp. 4248–4252, Jul. 2009, doi: 10.1016/j.scitotenv.2009.03.030.
- [72] W.-H. Hsu, S.-J. Jiang, and A. C. Sahayam, 'Determination of Pd, Rh, Pt, Au in road dust by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling', *Anal Chim Acta*, vol. 794, pp. 15–19, Sep. 2013, doi: 10.1016/j.aca.2013.08.001.
- [73] C. P. R. Morcelli, A. M. G. Figueiredo, J. E. S. Sarkis, J. Enzweiler, M. Kakazu, and J. B. Sigolo, 'PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo, Brazil', *Science of The Total Environment*, vol. 345, no. 1–3, pp. 81–91, Jun. 2005, doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.10.018.
- [74] C. L. S. Wiseman, Z. Hassan Pour, and F. Zereini, 'Platinum group element and cerium concentrations in roadside environments in Toronto, Canada', *Chemosphere*, vol. 145, pp. 61–67, Feb. 2016, doi: 10.1016/j.chemosphere.2015.11.056.
- [75] O. Morton, H. Puchelt, E. Hernández, and E. Lounejeva, 'Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City', *J Geochem Explor*, vol. 72, no. 3, pp. 223–227, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0375-6742(01)00163-7.
- [76] J. D. Whiteley and F. Murray, 'Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia', *Science of The Total Environment*, vol. 317, no. 1–3, pp. 121–135, Dec. 2003, doi: 10.1016/S0048-9697(03)00359-0.
- [77] S. J. Brand *et al.*, 'Bioaccumulation and metal-associated biomarker responses in a freshwater mussel, *Dreissena polymorpha*, following short-term platinum exposure', *Environmental Pollution*, vol. 246, pp. 69–78, Mar. 2019, doi: 10.1016/j.envpol.2018.11.061.
- [78] J. Vidmar, A. Martinčič, R. Milačič, and J. Ščančar, 'Speciation of cisplatin in environmental water samples by hydrophilic interaction liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry', *Talanta*, vol. 138, pp. 1–7, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.talanta.2015.02.008.
- [79] E. Abdulbur-Alfakhoury *et al.*, 'Distribution of platinum (Pt), palladium (Pd), and rhodium (Rh) in urban tributaries of the Scheldt River assessed by diffusive gradients in thin films technique (DGT)', *Science of The Total Environment*, vol. 784, p. 147075, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.scitotenv.2021.147075.
- [80] J. Pawlak, E. Łodyga-Chruścińska, and J. Chrustowicz, 'Fate of platinum metals in the environment', *Journal of Trace Elements in Medicine and Biology*, vol. 28, no. 3, pp. 247–254, Jul. 2014, doi: 10.1016/j.jtemb.2014.03.005.

- [81] L. Fischer, G. Smith, S. Hann, and K. W. Bruland, ‘Ultra-trace analysis of silver and platinum in seawater by ICP-SFMS after off-line matrix separation and pre-concentration’, *Mar Chem*, vol. 199, pp. 44–52, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.marchem.2018.01.006.
- [82] D. E. López-Sánchez, A. Cobelo-García, M. J. A. Rijkenberg, L. J. A. Gerringa, and H. J. W. de Baar, ‘New insights on the dissolved platinum behavior in the Atlantic Ocean’, *Chem Geol*, vol. 511, pp. 204–211, Apr. 2019, doi: 10.1016/j.chemgeo.2019.01.003.
- [83] A. S. Mashio, H. Obata, H. Tazoe, M. Tsutsumi, A. Ferrer i Santos, and T. Gamo, ‘Dissolved platinum in rainwater, river water and seawater around Tokyo Bay and Otsuchi Bay in Japan’, *Estuar Coast Shelf Sci*, vol. 180, pp. 160–167, Oct. 2016, doi: 10.1016/j.ecss.2016.07.002.
- [84] A. Cobelo-García, P. Neira, M. Mil-Homens, and M. Caetano, ‘Evaluation of the contamination of platinum in estuarine and coastal sediments (Tagus Estuary and Prodelta, Portugal)’, *Mar Pollut Bull*, vol. 62, no. 3, pp. 646–650, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.marpolbul.2010.12.018.
- [85] D. M. Díaz-Morales *et al.*, ‘Metal contamination and toxicity of soils and river sediments from the world’s largest platinum mining area’, *Environmental Pollution*, vol. 286, p. 117284, Oct. 2021, doi: 10.1016/j.envpol.2021.117284.
- [86] R. A. Sutherland, ‘Platinum-group element concentrations in BCR-723: A quantitative review of published analyses’, *Anal Chim Acta*, vol. 582, no. 2, pp. 201–207, Jan. 2007, doi: 10.1016/j.aca.2006.09.030.
- [87] K. H. Ek, S. Rauch, G. M. Morrison, and P. Lindberg, ‘Platinum group elements in raptor eggs, faeces, blood, liver and kidney’, *Science of The Total Environment*, vol. 334–335, pp. 149–159, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.scitotenv.2004.04.067.
- [88] B. Bocca, A. Alimonti, A. Cristaudo, E. Cristallini, F. Petrucci, and S. Caroli, ‘Monitoring of the exposure to platinum-group elements for two Italian population groups through urine analysis’, *Anal Chim Acta*, vol. 512, no. 1, pp. 19–25, Jun. 2004, doi: 10.1016/j.aca.2004.02.032.
- [89] R. Komendova, ‘The HR-CS-GF-AAS determination and preconcentration of palladium in contaminated urban areas, especially in lichens’, *Environmental Pollution*, vol. 256, p. 113468, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.envpol.2019.113468.
- [90] H. G. Zechmeister, H. Hagendorfer, D. Hohenwallner, A. Hanus-Illnar, and A. Riss, ‘Analyses of platinum group elements in mosses as indicators of road traffic emissions in Austria’, *Atmos Environ*, vol. 40, no. 40, pp. 7720–7732, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.atmosenv.2006.08.018.
- [91] Eray KIZILASLAN, Serdar AKTAS, and M. Kelami S,ES,EN, ‘Towards environmentally safe recovery of platinum from scrapautomotive catalytic converters’, *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, 2009.

- [92] I. Kovalev, 'FIA-FAAS system including on-line solid phase extraction for the determination of palladium, platinum and rhodium in alloys and ores', *Talanta*, vol. 52, no. 1, pp. 39–50, May 2000, doi: 10.1016/S0039-9140(00)00314-3.
- [93] J. S. FRITZ, *Analytical solid-phase extraction*, 1st ed. Iowa State University, 1999.
- [94] V. Camel, 'Solid phase extraction of trace elements', *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, vol. 58, no. 7, pp. 1177–1233, Jul. 2003, doi: 10.1016/S0584-8547(03)00072-7.
- [95] M. C. Carson, 'Ion-pair solid-phase extraction', *J Chromatogr A*, vol. 885, no. 1–2, pp. 343–350, Jul. 2000, doi: 10.1016/S0021-9673(00)00471-4.
- [96] L. NOVÁKOVÁ and Michal DOUŠA, *Moderní HPLC separace v teorii a praxi*. Praha, 2013.
- [97] A. N. Nikoloski, K.-L. Ang, and D. Li, 'Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins', *Hydrometallurgy*, vol. 152, pp. 20–32, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.hydromet.2014.12.006.
- [98] R. Vlasankova and L. Sommer, 'Preconcentration Of Platinum Group Metals For Their Determination In Environmental Samples', *Crit Rev Anal Chem*, vol. 29, no. 2, pp. 130–131, Jun. 1999, doi: 10.1080/10408347.1999.11978292.
- [99] M. K. Banjare, R. Kurrey, T. Yadav, S. Sinha, M. L. Satnami, and K. K. Ghosh, 'A comparative study on the effect of imidazolium-based ionic liquid on self-aggregation of cationic, anionic and nonionic surfactants studied by surface tension, conductivity, fluorescence and FTIR spectroscopy', *J Mol Liq*, vol. 241, pp. 622–632, Sep. 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.06.009.
- [100] D. Jermakowicz-Bartkowiak, B. N. Kolarz, and A. Serwin, 'Sorption of precious metals from acid solutions by functionalised vinylbenzyl chloride–acrylonitrile–divinylbenzene copolymers bearing amino and guanidine ligands', *React Funct Polym*, vol. 65, no. 1–2, pp. 135–142, Nov. 2005, doi: 10.1016/j.reactfunctpolym.2004.11.010.
- [101] S. Barua, I. M. M. Rahman, M. Miyaguchi, A. S. Mashio, T. Maki, and H. Hasegawa, 'On-site analysis of gold, palladium, or platinum in acidic aqueous matrix using liquid electrode plasma-optical emission spectrometry combined with ion-selective preconcentration', *Sens Actuators B Chem*, vol. 272, pp. 91–99, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2018.05.132.
- [102] C. Bosch Ojeda, F. Sánchez Rojas, J. M. Cano Pavón, and A. García de Torres, 'Automated on-line separation–preconcentration system for platinum determination by electrothermal atomic absorption spectrometry', *Anal Chim Acta*, vol. 494, no. 1–2, pp. 97–103, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0003-2670(03)01014-6.
- [103] F. S. Rojas, C. B. Ojeda, and J. M. C. Pavón, 'Automated on-line separation preconcentration system for palladium determination by graphite furnace atomic

- absorption spectrometry and its application to palladium determination in environmental and food samples', *Talanta*, vol. 70, no. 5, pp. 979–983, Dec. 2006, doi: 10.1016/j.talanta.2006.05.048.
- [104] M. Barczak *et al.*, 'Synthesis and application of thiolated mesoporous silicas for sorption, preconcentration and determination of platinum', *Mater Chem Phys*, vol. 181, pp. 126–135, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.matchemphys.2016.06.042.
- [105] A. A. Miroshnichenko, 'Sorption Recovery of Platinum Metals from Compound Solutions', *Procedia Eng*, vol. 152, pp. 8–12, 2016, doi: 10.1016/j.proeng.2016.07.607.
- [106] M. L. Alonso Castillo, A. García de Torres, E. Vereda Alonso, M. T. Siles Cordero, and J. M. Cano Pavón, 'Multi-element determination of Pt, Pd and Ir traces in environmental samples by ICP-MS after pre-concentration', *Talanta*, vol. 99, pp. 853–858, Sep. 2012, doi: 10.1016/j.talanta.2012.07.042.
- [107] N. R. Martos, P. C. Rudner, A. G. de Torres, and J. M. C. Pavin, 'Development of an FI-ICP Method for On-Line Preconcentration and Determination of Platinum', *Microchimica Acta*, vol. 148, no. 1–2, Sep. 2004, doi: 10.1007/s00604-004-0256-9.
- [108] I. Jarvis, M. M. Totland, and K. E. Jarvis, 'Determination of the platinum-group elements in geological materials by ICP-MS using microwave digestion, alkali fusion and cation-exchange chromatography', *Chem Geol*, vol. 143, no. 1–2, pp. 27–42, Nov. 1997, doi: 10.1016/S0009-2541(97)00098-3.
- [109] M. Crespo Alonso *et al.*, 'A simple, sensitive analytical method for platinum trace determination in human urine', *Microchemical Journal*, vol. 122, pp. 1–4, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.microc.2015.03.016.
- [110] Steve J Hill and Andy S Fischer, *Atomic Absorption, Methods and Instrumentation*. Plymouth, UK: Elsevier Ltd., 2017.
- [111] AnalytikaJena and Endress+Hauser company, 'Atomic Absorption. Redefined. contraAA 800', https://fkv.it/images/files/cataloghi/analytik_jena/contraa800_2019.pdf.
- [112] J. W. Olesik, 'Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometers', in *Treatise on Geochemistry*, Elsevier, 2014, pp. 309–336. doi: 10.1016/B978-0-08-095975-7.01426-1.
- [113] S. Paul, A. Saikia, V. Majhi, and V. K. Pandey, 'Analytical instruments', in *Introduction to Biomedical Instrumentation and Its Applications*, Elsevier, 2021, pp. 213–250. doi: 10.1016/B978-0-12-821674-3.00009-7.
- [114] M. Stoeppler and P. Ostapczuk, 'Nickel and Cobalt', 1992, pp. 405–450. doi: 10.1016/S0167-9244(08)70113-6.
- [115] S. B. Adeloju, 'Electrochemical stripping analysis of trace and ultra-trace concentrations of toxic metals and metalloids in foods and beverages', in *Food Toxicants Analysis*, Elsevier, 2007, pp. 667–696. doi: 10.1016/B978-044452843-8/50019-5.

- [116] Analytikjena, ‘ContrAA 800 Series’, <https://www.analytik-jena.com/products/chemical-analysis/elemental-analysis/aas/contraa-800-series/>.
- [117] ‘ČSN ISO 8466: Kalibrace a hodnocení analytických metod a určení jejich charakteristik’. Český normalizační institut 1993, 1993.
- [118] Holubová Zuzana and Lumír Sommer, ‘Prekoncentrace stopových prvků na modifikovaných sorbentech a jejich stanovení ve vodách’, Disertační práce, Vysoké Učení Technické v Brně, , Brno, 2012.
- [119] R. Vlasánková, ‘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*, vol. 48, no. 4, pp. 839–846, Apr. 1999, doi: 10.1016/S0039-9140(98)00100-3.
- [120] C. KANTIPULY, S. KATRAGADDA, A. CHOW, and H. GESSER, ‘Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals’, *Talanta*, vol. 37, no. 5, pp. 491–517, May 1990, doi: 10.1016/0039-9140(90)80075-Q.
- [121] Agilent, ‘Bond Elut C18’, <https://www.agilent.com/store/productDetail.jsp?catalogId=12102052>.
- [122] Agilent, ‘Bond Elut C8’, <https://www.agilent.com/en/product/sample-preparation/solid-phase-extraction-spe/bond-elut-c8>.
- [123] Agilent, ‘ZORBAX Extend-C18’, <https://www.agilent.com/en/product/biopharma-hplc-analysis/peptide-mapping/zorbax-300extend-c18>.
- [124] Phenomenex, ‘Strata Silica (Si-1) SPE Products’, <https://www.phenomenex.com/products/strata-solid-phase-extraction-products/strata-si-1>.
- [125] Phenomenex, ‘Strata SDB-L SPE Products’, <https://www.phenomenex.com/products/strata-solid-phase-extraction-products/strata-sdb-1>.
- [126] Sigma Aldrich, ‘Amberlite™ XAD®-2’, <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/supelco/10357>.
- [127] P. P. Sun, J. Y. Lee, and M. S. Lee, ‘Separation of platinum(IV) and rhodium(III) from acidic chloride solution by ion exchange with anion resins’, *Hydrometallurgy*, vol. 113–114, pp. 200–204, Feb. 2012, doi: 10.1016/j.hydromet.2011.12.009.
- [128] Bio-Rad Laboratories, ‘DOWEX 50W-X12 Cation Exchange Resin’, <https://www.bio-rad.com/en-cz/sku/1421641-ag-50w-x12-cation-exchange-resin-analytical-grade-100-200-mesh-hydrogen-form-500-g?ID=1421641>.
- [129] Sigma Aldrich, ‘Dowex® 50WX8’, <https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/44514?gclid=Cj0KCQiAo7KqBhDh>

ARIsAKhZ4uhhrd-
MnrlwVcBCLCFMoHJLiNavGEE5TP62_LGEEIUhIEbeo_WfYrgaAvvGEALw_wcB

- [130] Sigma Aldrich, 'AmberChrom™ 1X8 chloride form', https://www.sigmaaldrich.com/CZ/en/product/sial/44340?gclid=Cj0KCQiAo7KqBhDhARIsAKhZ4ugqsLd2HcywSHiUzDodYCqqAWP-JQ1xyGRoWW6YH0ZGDDuA5lOBWhwaAstvEALw_wcB.
- [131] WATERS, 'Oasis WCX 1 cc', <https://www.waters.com/nextgen/us/en/shop/sample-preparation--filtration/186002494-oasis-wcx-1-cc-vac-cartridge-30-mg-sorbent-per-cartridge-30--m-1.html>.
- [132] WATERS, 'Oasis MAX', <https://www.waters.com/nextgen/us/en/shop/sample-preparation--filtration/186007554-oasis-max-bulk-250-g-30--m.html>.
- [133] WATERS, 'Oasis WAX 1', <https://www.waters.com/nextgen/us/en/shop/sample-preparation--filtration/186002489-oasis-wax-1-cc-vac-cartridge-30-mg-sorbent-per-cartridge-30--m-1.html>.
- [134] ŘSD ČR, 'Celostátní sčítání dopravy 2020', https://scitani.rsd.cz/CSD_2020/pages/map/default.aspx.
- [135] Milestone Srl, 'Mileston Helping Chemists Ethos EASY', Milestone Srl, Italy.
- [136] A. Mitra, I. S. Sen, C. Walkner, and T. C. Meisel, 'Simultaneous determination of platinum group elements and rhenium mass fractions in road dust samples using isotope dilution inductively coupled plasma-tandem mass spectrometry after cation exchange separation', *Spectrochim Acta Part B At Spectrosc*, vol. 177, p. 106052, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.sab.2020.106052.

10 SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1: Množství celosvětově využití platiny, porovnání mezi těžbou a recyklací [1]	10
Obr. 2: Množství celosvětově využitého palladia, porovnání mezi těžbou a recyklací [1]	10
Obr. 3: Využití platiny v různých průmyslových oblastech [2]	11
Obr. 4: Využití palladia v různých průmyslových oblastech [3]	11
Obr. 5: Využití platinových kovů v Evropě [1]	12
Obr. 6: Využití platinových kovů v Číně [1]	12
Obr. 7: Využití platinových kovů v Severní Americe [1]	12
Obr. 8: Produkce platinových kovů ve světě v roce 2022 [4]	13
Obr. 9: Trojcestný autokatalyzátor [18]	15
Obr. 10: Zavedené emisní třídy EURO pro naftové motory [22]	17
Obr. 11: Zavedené emisní třídy EURO pro benzínové motory [22]	17
Obr. 12: Vývoj automobilové dopravy v ČR v období od 1995 – 2022 [25]	18
Obr. 13: Průměrné stáří vozidel v ČR období 2011 – 2023 [26]	18
Obr. 14: Počet vozidel v roce 2015 a v roce 2020 podle kontinentu [27]	19
Obr. 15: Koncentrace palladia v rostlinách v různých částech rostliny [43]	21
Obr. 16: Koncentrace palladia v lišejníku v závislosti na době expozice [48]	22
Obr. 17: Osud platiny a palladia v životním prostředí	23
Obr. 18: Grafické znázornění separace vzorku pomocí extrakce na pevnou fázi	31
Obr. 19: Septonex - 1- ethoxykarbonylpentadecyltrimethylamonium bromid ($C_{21}H_{44}NO_2Br$)	33
Obr. 20: Zephyramin - benzyldimethyltetradecylamonium chlorid ($C_{21}H_{42}NCl \cdot 2H_2O$)	33
Obr. 21: Atomový absorpční spektrometr ContrAA 800D [111]	35
Obr. 22: ContrAA800D [116]	38
Obr. 23: Kalibrační křivka platiny při vlnové délce 265,945 nm	39
Obr. 24: Kalibrační křivka palladia při vlnové délce 244,791nm	39
Obr. 25: Porovnání kalibračních závislostí na jednotlivých vlnových délkách pro platinu.....	42
Obr. 26: Porovnáním kalibračních závislostí na jednotlivých vlnových délkách pro palladium	43
Obr. 27: Studium závislosti intenzity signálu platiny na teplotě atomizace	44
Obr. 28: Studium závislosti intenzity palladia na teplotě atomizace	44
Obr. 29: Studium závislosti vlivu koncentrace kyseliny HCl na stanovení platiny	46
Obr. 30: Studium závislosti vlivu koncentrace kyseliny HCl na stanovení palladia	46
Obr. 31: Vliv interferentů na signál Pt a Pd	47
Obr. 32: Silikagel C-18 [120]	48
Obr. 33: Silikagel C-8 [121]	48
Obr. 34: Silikagel Zorbax C-18 [122]	49
Obr. 35: Silikagel Si-I [123]	49
Obr. 36: Sorbent SDB [124]	49
Obr. 37: Sorbent XAD-2 [125]	50
Obr. 38: DOWEX 50W-X8	51
Obr. 39: DOWEX 1X8 [129]	51
Obr. 40: WCX [130]	51
Obr. 41: MAX [131]	52
Obr. 42: Znázornění WAX [132]	52

Obr. 43: Usazovací nádrže v blízkosti dálnice D1 („lapoly“)	53
Obr. 44: Mapa odběrů vzorků pro stanovení platiny a palladia na D1, ČR	54
Obr. 45: Mapa odběrových bodů ve Vidni	56
Obr. 46: Mapa odběrových bodů v Jihlavě, ČR	57
Obr. 47: Ethos EASY [134]	58
Obr. 48: Účinnost sorpce platiny na vybraných modifikovaných sorbentech	59
Obr. 49: Účinnost sorpce palladia na vybraných modifikovaných sorbentech	59
Obr. 50: Účinnost eluce za použití elučního činidla acetonitrilu na modifikovaný sorbent – Silikagel C18	61
Obr. 51: Interference vybraných prvků při sorpci na modifikovaný sorbent – silikagel C18	61
Obr. 52: Účinnost eluce za použití rozpouštědla acetonitrilu na modifikovaný sorbent – Silikagel C8	62
Obr. 53: Interference vybraných prvků při sorpci na modifikovaný sorbent – silikagel C8	62
Obr. 54: Účinnost eluce za použití rozpouštědla acetonitrilu na modifikovaný sorbent – Zorbax C18	63
Obr. 55: Interference vybraných prvků při sorpci na modifikovaný sorbent – Zorbax C18	63
Obr. 56: Účinnost eluce za použití rozpouštědla acetonitrilu na modifikovaný sorbent – Silikagel Si-I	64
Obr. 57: Interference vybraných prvků při sorpci na modifikovaný sorbent – Silikagel Si-I	64
Obr. 58: Účinnost eluce za použití rozpouštědla acetonitrilu na modifikovaný sorbent – SDB	65
Obr. 59: Interference vybraných prvků při sorpci na modifikovaný sorbent – SDB	65
Obr. 60: Účinnost eluce za použití rozpouštědla acetonitrilu na modifikovaný sorbent – XAD – 2	66
Obr. 61: Interference vybraných prvků při sorpci na modifikovaný sorbent XAD-2	66
Obr. 62: Vliv koncentrace thiomocoviny na účinnost eluce platiny z aniontoměničových prskyřic	67
Obr. 63: Vliv koncentrace thiomocoviny na účinnost eluce palladia z aniontoměničových prskyřic	68
Obr. 64: Účinnost sorpce platiny na aniontoměničových prskyřicích	68
Obr. 65: Hodnocení průchodu platiny na kationtoměničových prskyřicích	69
Obr. 66: Interference vybraných prvků při studium sorpce na kationtoměničové prskyřici – DOWEX 50W-X12	69
Obr. 67: Interference vybraných prvků při studium sorpce na kationtoměničové prskyřici – DOWEX 50W-X8	70
Obr. 68: Interference vybraných prvků při studium sorpce na kationtoměničové prskyřici – WCX	70
Obr. 69: Vliv množství elučního činidla na účinnosti eluce Pt a Pd z aniontoměničové prskyřice – WAX	72
Obr. 70: Interference vybraných prvků při sorpci Pt a Pd na aniontoměničovou prskyřici – WAX	72
Obr. 71: Vliv množství elučního činidla na účinnosti eluce na aniontoměničové prskyřici – MAX	73
Obr. 72: Interference vybraných prvků při sorpci Pt a Pd na aniontoměničovou prskyřici – MAX	73

Obr. 73: Vliv množství elučního činidla na účinnosti eluce z aniontoměničové pryskyřice – DOWEX 1-X8.....	74
Obr. 74: Interference vybraných prvků při sorpci na aniontoměničovou pryskyřici – DOWEX 1X8.....	74
Obr. 75: Výsledné koncentrace platiny ve vzorcích půdní matrice odebraných ve městě Jihlava a Vídeň (Rakousko).....	77
Obr. 76: Výsledné koncentrace palladia ve vzorcích půdní matrice odebraných ve městě Jihlava a Vídeň (Rakousko).....	78
Obr. 77: Porovnání průměrných zjištěných koncentrací platiny a palladia v půdě, sedimentu a vodě.....	80
Obr. 78: Znázornění výsledných koncentrací platiny ve vzorcích půdy, sedimentu a vod. .	81
Obr. 79: Znázornění výsledných koncentrací palladia ve vzorcích půdy, sedimentu a vod.	82

11 SEZNAM TABULEK

Tab. 1: Možné způsoby recyklace platiny a palladia z automobilových katalyzátorů.....	14
Tab. 2: Časová osa zavedení autokatalyzátorů ve vybraných zemích [17]	14
Tab. 3: Porovnání emisních limitů u automobilu s a bez použití autokatalyzátoru [19].....	16
Tab. 4: Výskyt platiny a palladia dle lokality [37, 38, 39].....	20
Tab. 5: Studie zaměřené na sledování koncentrace platiny a palladia v atmosféře	25
Tab. 6: Studie zaměřené na sledování koncentrace platiny a palladia v půdní matrici.....	26
Tab. 7: Studie zaměřené na sledování koncentrace platiny a palladia ve vodním ekosystému	28
Tab. 8: Studie zaměřené na sledování koncentrace platiny a palladia v biomatrici.....	29
Tab. 9: Rozdělení extrakcí podle fází [91].....	30
Tab. 10: Popis separace vzorku pomocí extrakce na pevnou fázi	31
Tab. 11: Praktické využití technik SPE při analýze platiny a palladia	34
Tab. 12: Typické limity detekce pro platinu a palladium [48], [109]	35
Tab. 13: Hodnoty LOD a LOQ získané z kalibračních křivek.....	43
Tab. 14: Optimalizovaný teplotní program	45
Tab. 15: Prekoncentrační postup na modifikovaných sorbentech pro platinu a palladium	48
Tab. 16: Sorpční postup na iontoměničích.....	50
Tab. 17: Souhrnné informace o odběrových místech – Lapoly – dálnice D1, ČR.....	55
Tab. 18: Souhrnné informace o odběrových místech – Vídeň, Rakousko	56
Tab. 19: Souhrnné informace o odběrových místech - Jihlava Česká republika	57
Tab. 20: Teplotní program rozkladu vzorků půd.	58
Tab. 21: Vliv interferentů na účinnost sorpce Pt (%).....	60
Tab. 22: Vliv interferentů na účinnost sorpce Pd (%).....	60

12 PŘÍLOHY

12.1 ŽIVOTOPIS

Osobní údaje

Jméno a příjmení: Stanislav Ježek
Datum narození: 30.04.1991
Adresa trvalého bydliště: Herčíkova 2492/4, Brno, Česká republika
Národnost: česká
Telefon: +420 777 772 223
Email: stanislavjezek@email.cz

Vzdělání

09/2011 – 06/2014 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
Obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Bakalářský studijní program – ukončeno státní zkouškou
Závěrečná práce – Cín a jeho sloučeniny v životním prostředí

09/2014 – 06/2016 Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
Obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Navazující magisterský studijní program – ukončeno státní zkouškou
Závěrečná práce – Stanovení platinových kovů ve velkých městských aglomeracích

09/2016 - doposud Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická
Obor: Chemie a technologie ochrany životního prostředí
Doktorský studijní program

Zahraniční stáže

Studijní stáž na „Kaunas University of Technology“ – doba trvání 5 měsíců
Praktická stáž na „University of Nova Gorica“ – doba trvání 2 měsíce
Asistence na optimalizaci metody On-line thermal lens spectrometric detection
Praktická stáž na „Lomonosov Moscow State University“ – doba trvání 3 měsíce
Optimalizace metody sorpce a detekce platiny a palladia z půdních matric odebraných v blízkosti důležitých dopravních tepen v Moskvě, RF.

Pedagogická činnost

Praktikum z analytické chemie
Praktikum z instrumentální a strukturní analýzy
Praktikum z environmentální analýzy

Zaměstnání
09/2017 – 05/2019
Pracovní náplň

- ASIO TECH – technik oddělení výzkumu
- návrh, výroba a testování poloprovozních jednotek pro úpravu a čištění různých druhů vod,
 - spolupráce na projektech s univerzitami – projekty od TAČR a MPO
 - organizace práce poloprovozních jednotek na vybrané lokalitě
 - prezentace na mezinárodních konferencích,
 - uvádění nových výrobků do provozu a tvorba postupů pro práci se zařízením

06/2019 - doposud
Pracovní náplň

- ENVITES, spol. s r.o. – obchodně-technický zástupce
- návrh technologických celků
 - komunikace se zákazníky
 - spolupráce s vývojovým oddělením
 - prezentace společnosti na výstavách a odborných konferencích
 - řízení obchodní a realizační činnosti projektů jak v české republice, tak i v zahraničí
 - marketing společnosti
 - směřování společnosti v oblasti obchodu

Jazykové znalosti
Čeština
Angličtina
Ruština

Rodilý mluvčí
Aktivní
Aktivní

12.2 PREZENTACE NA ODBORNÝCH KONFERENCÍCH

2021

JEŽEK, S.; KOMENDOVÁ, R. *Determination of heavy and platinum group metals in rains settling tanks near highway*. CHEMIE JE ŽIVOT 2021. Ing. Petr Dzik, Ph.D. Purkyňova 464/118, 612 00 Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, 2021. s. 79-80. ISBN: 978-80-214-6002-7.

2020

JEŽEK, S.; KOMENDOVÁ, R. *Vliv dopravy na kontaminaci povrchových vod těžkými a platinovými kovy*. Mladá voda břehy mele 2. ročník konference. Ing. Petra Vachová a Ing. Filip Harciník. Asociace pro vodu ČR z.s., Traťová 574/1, 619 00 Brno: © Young Water Professionals Czech republic, 2020. s. 142-145. ISBN: 978-80-270-8323-7.

2019

JEŽEK, S.; KOMENDOVÁ, R. *Kontaminace životního prostředí platinovými kovy v závislosti na intenzitě automobilové dopravy - srovnávací studie*. Bratislava, Slovensko: Slovenská chemická spoločnosť, 2019. s. 214-215.

2018

JEŽEK, S.; KOMENDOVÁ, R. *The comparison of platinum metal contaminations of the environment in Brno, Czech Republic and Moscow, Russia*. Book of Abstracts. Brno, ČR: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická, Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, 2018. s. 137-137. ISBN: 978-80-214-5488-0.

2017

JEŽEK, S.; KOMENDOVÁ, R. *THE USE OF VARIOUS SOLID SORBENT FOR DETERMINATION OF PLATINUM GROUP METALS IN THE ENVIRONMENT*. The 10th International Conference of Young Chemists. Petrohrad, Ruská Federace: 2017. s. 431-431.

JEŽEK, S.; KOMENDOVÁ, R. *The comparison of the concentrations of platinum and palladium in Brno and Moscow*. Chemie je život 2017. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická: 2017. s. 65-65. ISBN: 978-80-214-5488-0.

2016

JEŽEK, S.; KOMENDOVÁ, R. *STANOVENÍ PLATINOVÝCH KOVŮ VE VELKÝCH MĚSTSKÝCH AGLOMERACÍCH*. Chémia a technológie pre život. Bratislava: SLOVENSKÁ TECHNICKÁ UNIVERZITA V BRATISLAVE, Fakulta chemickej a potravinárskej technológie, 2016. s. 439-440. ISBN: 978-80-227-4628-1.

KOMENDOVÁ, R.; JEŽEK, S. *Road dust, soil and plant material - the matrix suitable for the assessment of the content of platinum in the environment*. Súčasný stav a perspektívy analytickej chémie v praxi. STU Bratislava. Bratislava: STU Bratislava, 2016. s. 130-131. ISBN: 978-80-227-4556-7.

13 SEZNAM PUBLIKACÍ

Publikace 1

JEŽEK, S.; SYKORA, J. a KOMENDOVÁ, R. Determination of platinum and palladium released from autocatalysts in soil samples from different-sized urban agglomerations. Online. *International Journal of Environmental Science and Technology*. ISSN 1735-1472. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13762-023-05345-2>. [cit. 2024-01-15].

Publikace 2

KOMENDOVA, R. a JEZEK, S. The distribution of platinum in the environment in large cities: a model study from Brno, Czech Republic. Online. *International Journal of Environmental Science and Technology*. 2019, roč. 16, č. 7, s. 3109-3116. ISSN 1735-1472. Dostupné z: <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1954-x>. [cit. 2024-01-15].

Publikace 3

FOJT, Pavel; ZLÁMALOVÁ-GARGOŠOVÁ, Helena a JEŽEK, Stanislav. Possible use of terrestrial gastropod (*Helix aspersa aspersa*) and its life stages as a tool for environmental risk assessment. Online. *Chemistry and Ecology*. 2022, roč. 38, č. 4, s. 389-399. ISSN 0275-7540. Dostupné z: <https://doi.org/10.1080/02757540.2022.2048824>. [cit. 2024-01-15].

13.1 PUBLIKACE 1.

International Journal of Environmental Science and Technology
<https://doi.org/10.1007/s13762-023-05345-2>

ORIGINAL PAPER



Determination of platinum and palladium released from autocatalysts in soil samples from different-sized urban agglomerations

S. Ježek¹ · J. Sykora¹ · R. Komendová¹

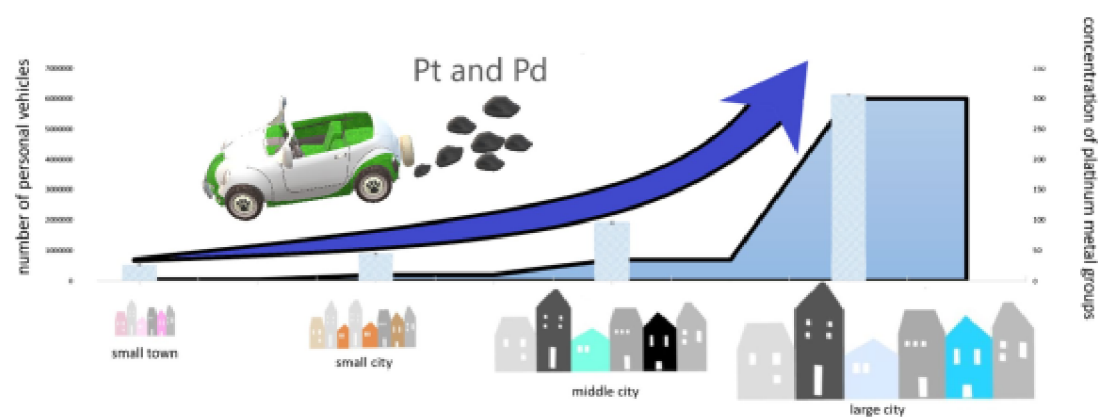
Received: 23 June 2023 / Revised: 11 October 2023 / Accepted: 6 November 2023

© The Author(s) under exclusive licence to Iranian Society of Environmentalists (IRSEN) and Science and Research Branch, Islamic Azad University 2023

Abstract

The study is focused on environmental contamination with platinum metals and compares soil samples from four European cities: Jihlava (Czechia), Brno (Czechia), Vienna (Austria) and Moscow (Russian Federation). The research was aimed at determining the amount of platinum and palladium in soils that were sampled in different urban areas of the mentioned cities. The selection of sampling points was focused on crossroads and roads with a high intensity of car traffic, especially places which are frequent traffic jams in populated agglomeration. The results of this study show that the highest concentrations of platinum and palladium in the soil are close to these roads. The greatest release occurs when cars start on in places with low air circulation, such as tunnels, crossroads or highway entrances. Based on this fact, these localizations are the most interesting for research. Concentrations above the limit are also at places with poor dispersion conditions. This work includes monitoring the amount of platinum and palladium released into the environment due to automobile traffic. The measurement showed a connection between the increased traffic situation in individual cities and the concentration of platinum and palladium in the soil matrix. Platinum and palladium values ranged in the following ranges. For Jihlava, the concentration of platinum was determined from 16.93 to 38.72 ng g⁻¹ and palladium from 2.705 to 8.452 ng g⁻¹. For Brno, the concentration of platinum was determined from 34.53 to 49.71 ng g⁻¹ and palladium 8.450–12.78 ng g⁻¹. For Vienna, the concentration of platinum was determined from 39.22 to 159.2 ng g⁻¹ and palladium 18.45–98.21 ng g⁻¹. For the Moscow center, the concentration of platinum was determined from 5.897 (background value) to 352.9 ng g⁻¹ and palladium 2.598 (background value) to 86.11 ng g⁻¹. For the Moscow circle, the concentration of platinum was determined from 249.7 to 520.9 ng g⁻¹ and palladium 91.87–180.6 ng g⁻¹. This study was created in 2021–2022.

Graphical abstract



Editorial responsibility: S. Mirkia.

Extended author information available on the last page of the article

Published online: 12 January 2024



Springer

Keywords Platinum · Palladium · Autocatalysts · Soil material · Traffic in the agglomeration · Solid-phase extraction

Introduction

Platinum and palladium occur naturally on Earth in very low concentrations; only in the mining areas, the metal content is higher, as described in Table 1. Amount of platinum and palladium in the urban environment. There is also an increased concentration of platinum and palladium near transport hubs. Both metals are used in several industries, one of the most important of which is the automotive industry. In this industry, metals are used in the production of auto-catalysts. At the same time, it is also the biggest polluter of the environment.

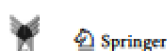
Autocatalysts are primarily used to convert CO, unburnt CH₄ and NO_x in exhaust gases into non-toxic CO₂, H₂O and N₂ (Zhang et al. 2019a, b).

During use, the surface of catalysts is chemically, physically, rapidly changing redox conditions, high temperature and mechanically worn. This wear results in the release of platinum and palladium emissions into the environment. Depending on this fact, the highest concentration of platinum and palladium can be considered near traffic roads, mainly in larger urban agglomerations or at places with higher traffic density such as highways. Some studies estimate that up to 40% of platinum and palladium are released during the first 100,000 km driven (Wiseman et al. 2016).

The anthropogenic release of platinum and palladium from autocatalysts also depends on the type of catalyst used. The article (Palacios et al. 2000) compared the release of Pt and Pd in different types of autocatalysts at the start of operation and after 30,000 km. In this study, he compared 3 types of catalysts with different compositions of Pt and Pd. This study proved that Pt and Pd are released the most in a new car and gradually their release decreases. Compared to a new autocatalyst, emissions are reduced by up to 80–96% after driving 30,000 km.

Table 1 Amount of platinum and palladium in urban environment (Savignan et al. 2021; Zhang et al. 2019a, b)

Area	Pt $\mu\text{g kg}^{-1}$	Pd $\mu\text{g kg}^{-1}$
Rural area	<0.3–218	<0.1–656
Peri-urban area park	<0.5–228	<0.03–1.8
Peri-urban area agriculture	<0.5–124	<0.04–1.07
Urban area	<0.5–2240	<0.5–432
Roadside	<0.7–221	<1.32–662
Mining area	2.7–more than 1000	0.4–more than 1000



The fate of platinum and palladium in the environment

Autocatalysts are the main source of environmental pollution with platinum and palladium. Platinum metals are immobile on the surface of the catalyst, where they are exposed to changing chemical, physical and redox conditions that result in the wear of these catalysts. This wear and tear lead to the gradual release of the surrounding environment during the operation of the car. Platinum metals release elementary particles below 0.3 μm into the environment (Komendová et al. 2019).

In Fig. 1: regional and long-distance transport of accumulation in the environment. We can see how platinum and palladium get into the environment from autocatalysts.

Pt and Pd are emitted into the environment in the form of metal nanoparticles, which can be adsorbed on the catalyst support or parts of the exhaust gas.

Platinum and palladium in the airborne

The air is the primary component of the ecosystem into which platinum and palladium enter when released from autocatalysts.

After a certain period of time, which is dependent on climatic phenomena, platinum and palladium reach other parts of the environment by wet (precipitation) or dry deposition (caused by gravity sedimentation). Depending on climatic conditions, platinum and palladium can be transported over long distances. Platinum and palladium have also been found in central Greenland, where they reached precisely with the help of remote atmospheric transmission (Rauch et al. 2005). Table 2: concentration of platinum and palladium in airborne describes the contamination of these metals in different places in the World in the airborne.

Platinum and palladium in the soil

Pt and Pd are most often monitored in the area of busy traffic junctions. High concentrations of platinum and palladium are commonly found at these sites. However, even in locations that are not close to transport hubs, Pt and Pd can be found, of course in smaller concentrations. In urban agglomerations and near traffic transport hubs, as a result of anthropogenic activities, the physical, chemical and biological properties of soil differ significantly from natural uncontaminated soil. These unnatural soils consist of mixtures of in-situ natural products that enter the soil through

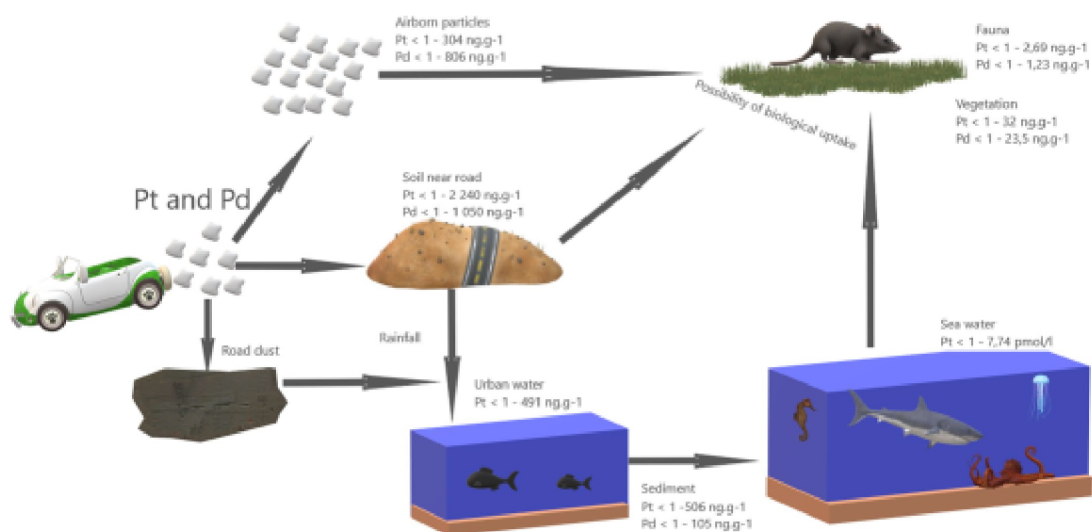


Fig. 1 Regional and long-distance transport of accumulation in the environment. Based on Tables 3, 4 and 5

Table 2 Concentration of platinum and palladium in airborne

Continent	Location	Method of determination	Concentration Pt ng m ⁻³	Concentration Pd ng m ⁻³	Reference
Asia	Kalkata, Indie	ICP-MS (inductively coupled plasma mass spectrometry)	0.86–12.3	2.7–111	Diong et al. (2016)
Europe	Beijing, China	ICP-MS	7–304	< 1–24.75	Zhang et al. (2019a, b)
	Frankfurt, Germany	ICP-MS	1.2–80.9	1.2–683	Zereini et al. (2012)
	Deuselbach, Germany	ICP-MS	< 1–37.5	< 1–13.3	Zereini et al. (2012)
	Neuglobsow, Germany	ICP-MS	< 1–19.3	< 1–10.9	Zereini et al. (2012)
	Budapest, Hungary	ET AAS	–	260–860	Atilgan et al. (2012)
	Istanbul, Turkey	ET AAS	–	< 1–640	Atilgan et al. (2012)
Zagreb, Croatia	ICP-MS	0.488–1.071 pg m ⁻³	3.856–5.600 pg m ⁻³	Rinkovec et al. (2018)	

weathering and anthropogenic materials of mostly unidentifiable sources (Savignan et al. 2021).

These sources can be from industry, construction activity, household waste, etc. Soil layers in urban areas have been mixed, destroyed or removed, the soil is vertically and spatially heterogeneous, it is compacted or closed under urban infrastructure, it can be enriched or contaminated with various inorganic and organic substances, the circulation of water, air and nutrients is greatly disturbed. Neutral to slightly or strongly alkaline soil pH values are also typical for urban soil, regardless of geological conditions (Gaberšek and Gosar 2021). Table 3: concentration of platinum and palladium in the soil samples present different concentrations of platinum and palladium metals in different parts of the world.

Platinum and palladium in the aquatic ecosystem

Aquatic ecosystems are anthropogenically contaminated mainly from two sources. The primary anthropogenic source is platinum and palladium-containing road dust runoff from autocatalysts. The second, relatively smaller and mostly point source, is wastewater (Brand et al. 2019). Cis-platinum is used to treat cancer. Even if hospital institutes have reliable wastewater treatment plants, platinum from treatment still enters the aquatic ecosystem. Another possibility of how they get into the aquatic ecosystem is after the patient leaves the treatment facility at home, from where platinum gets into water and sediments via wastewater (Vidmar et al. 2015).

Sediments are part of the aquatic ecosystem. It is a gravitationally settled heterogeneous system at the bottom of an

Table 3 Concentration of platinum and palladium in the soils samples

Continent	Location	Method of determination	Concentration Pt ng g ⁻¹	Concentration Pd ng g ⁻¹	References
Europe	Palermo, Italy	Voltametry	0.6–2240		Orecchio and Amorello (2011)
	Braunschweig, Germany	ICP-MS	< 1–50	< 1–43	Wichmann et al. (2007)
	Vienna, Austria	ETAAS	38–146	13–42	Limbeck et al. (2007)
	Rankweil, Austria	ICP-MS	2.8–134	< 1–24	Fritsche and Meisel (2004)
	Knittelfeld, Austria	ICP-MS	< 1–32	< 1–7	Fritsche and Meisel (2004)
	Sudost- Tangete, Austria	ICP-MS	2–39	< 1–6,5	Fritsche and Meisel (2004)
	Brno, Czechia	ET-AAS	< 1–12.8	–	Komendova and Jezek (2019)
	Sheffield, UK	ICP-MS	8–606	9–1.050	Prichard et al. (2008)
	Ulm, Germany	HR-CS-GFAAS	–	< 2–193	Leopold et al. (2017)
	Campania, Italy	ICP-MS	< 1–278.1	< 1–431.9	Zuzolo et al. (2018)
	Napoli, Italy	ICP-MS	1.6–52	8–110	Cicchella et al. (2003)
	Berlin, Germany	ICP-MS	< 1–366	< 1–75.5	Birke et al. (2018)
	Moscow, Russia	ICP-MS	88.5	34.2	Ladonin (2018)
	Australia	Perth, Australia	ICP-MS	13–440	30–420
Asia	Hong Kong, China	ICP-MS	15–160	6–107	Pan et al. (2009)
	Shanghai, China	ICP-MS	< 1–100	< 1–101	Pan et al. (2009)
	Kaohsiung, Taiwan	ICP-MS	22.9	148	Hsu et al. (2013)
America	Sao Paulo, Brazil	ICP-MS	< 1–18	< 1–58	Morcelli et al. (2005)
	Toronto, Canada	ICP-Q-MS	26–69	10–121	Wiseman et al. (2016)
	Mexico City, Mexico	ICP-MS	3.1–332.7	2.5–101.1	Morton et al. (2001)

aquatic ecosystem. Sediment is made up of a number of organic or inorganic substances of natural and anthropogenic origin (Abdulbur-Alfakhoury et al. 2021).

The ratio between these substances determines the resulting state and its physicochemical conditions (especially adsorption), which is also related to the mobility of pollutant ions. In addition to the composition, pH and temperature also have a great influence on the physicochemical conditions.

Table 4: concentration of platinum and palladium in the aquatic ecosystem describes the concentration of platinum and palladium in sediments, rivers or oceans.

Although the concentration of platinum and palladium in aquatic ecosystems is lower compared to other environmental components, they can be expected to affect aquatic fauna and flora due to their ability to bioaccumulation (Pawlak et al. 2014).

Brand et al. (2019) studied the bioaccumulation of metals in the tissues of aquatic animals—the mussel—*Dreissena polymorpha*. The mussels were exposed to platinum in tanks with a precisely monitored concentration. Concentration series were selected—1; 10; 100 and 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$. Only the highest concentration of 1000 $\mu\text{g L}^{-1}$ led to mortality after 96 h of exposure. The other concentrations did not lead to the mortality of the test samples after exposure for 96 h.

Fischer et al. (2018) studied the concentration of platinum in the Pacific Ocean as a function of depth. The results of his

study prove a conservative profile of platinum concentration in the entire water column to a depth of 4500 m. The platinum concentration ranged from 0.2 to 0.4 pmol L^{-1} . A similar study was also conducted by López-Sánchez et al. (2019). At this study, platinum was monitored in the Atlantic Ocean to a depth of 4500 m. The platinum concentration ranged from 0.11 to 0.32 pmol L^{-1} . The samples of both studies were taken in the open sea. The group of Mashio et al. (2016) focused on monitoring seawater closer to the coast. The results ranged from 0.29 to 7.74 pmol L^{-1} . It is therefore evident that platinum and probably palladium are higher near the coast.

Platinum and palladium in the fauna and flora

A significant group of monitored contaminated environmental components are plants growing near transport routes. Vegetation is suitable for use as biomonitoring. At this study Komendova (2020b), the lichen *Hypogymnia physodes* was used. In this work, the lichen was exposed for 150 days. The result of this study was the dependence of palladium accumulation on the lichen as a function of time.

Table 5: concentration of platinum and palladium in the fauna and flora present articles, which study different type of biological samples.

Table 4 Concentration of platinum and palladium in the aquatic ecosystem

Continent	Location	Method of determination	Concentration Pt ng g ⁻¹	Concentration Pd v	References
Africa	Bushveld, South Africa	ICP-MS	River sediment < 1–491		Díaz-Morales et al. (2021)
Asia	Japan, Tokyo	ICP-MS	Rain water 0.12–0.62	–	Mashio et al. (2016)
			River water 0.07–6.51		
			Sea water 0.29–7.74		
Europe	Mediterranean coast	AdCSV (adsorptive cathodic stripping voltammetry)	Sea sediment 6–15	–	Abdou et al. (2019)
	Prodelta, Portugal	AdCSV	River sediment 9.5	–	Cobelo-García et al. (2011)
	Sheffield, UK	ICP-MS	River sediment 2–64	River sediment 2–57	Prichard et al. (2008)
	Pacific Ocean	ICP-SFMS	Sea water 0.2–0.4 pmol L ⁻¹	–	Fischer et al. (2018)
	Atlantic Ocean	AdCSV	Sea water 0.11–0.32 pmol L ⁻¹	–	López-Sánchez et al. (2019)
Australia	Perth, Australia	ICP-MS	River sediment 9–103.8	River sediment 5.4–61.2	Whiteley and Murray (2003)
America	Hawaii		River sediment 4.44–506	River sediment 2.08–105	Sutherland et al. (2007)

Table 5 Concentration of platinum and palladium in the fauna and flora

Continent	Location	Method of determination	Concentration Pt ng g ⁻¹	Concentration Pd ng g ⁻¹	References
Europe	Sweden	ICP-MS	A freshwater crustacean < 1–38	–	Moldovan et al. (2001)
		ICP-MS	Sparrowhawk egg 0.54	Sparrowhawk egg 0.48	Ek et al. (2004)
		ICP-MS	Falcons part of body 0.2–2.69	Falcons part of body < 0.1–1.23	Ek et al. (2004)
Italy		ICP-MS	Gryfalcon faeces 0.1	–	Ek et al. (2004)
		ICP-MS	Human urine 0.24–8.13 ng.L ⁻¹	Human urine 0.71–17.2 ng.L ⁻¹	Bocca et al. (2004)
		AdSV			
Brno, Czechia	ET-AAS	Grass < 1–11.6	–	Komendova and Jezek (2019)	
Brno, Czechia	ET-AAS	–	Lichen 5–23.58	Komendova (2020b)	
Austria	ICP-MS	Moss < 1–32	Moss < 1–25	Zechmeister et al. (2006)	

Separation and preconcentration of platinum and palladium

Platinum and palladium in soils that are polluted by anthropogenic influences, i.e., near transport hubs and in urban agglomerations, are in very low concentrations compared to other contaminants. Often such low PMG concentrations cannot be determined directly, even using the most sensitive analytical techniques with very low limit of detection

Table 6 Typical detection limit values for platinum and palladium. (Komendova 2020a; Crespo Alonso et al. 2015)

Element	Method/LOD			
	ET-AAS (µg L ⁻¹)	ICP-OES (µg L ⁻¹)	ICP-MS (ng L ⁻¹)	Voltammetry (ng L ⁻¹)
Pt	4.5	20	0.01–0.1	0.054
Pd	0.5	2	0.01–0.1	–



Table 7 List, location and type of site where soil samples were taken

City	The name of the sampling site	GPS coordinates	Type of site	Sample identification
Jihlava	Street Znojemská	49° 22' 42.0" N 15° 35' 24.6" E	Exit of city	J1
	Street Telečská	49° 23' 21.9" N 15° 34' 31.4" E	Exit of city	J2
	Street Žižkova	49° 23' 39.6" N 15° 34' 44.7" E	City street	J3
	Street Okružní	49° 24' 04.8" N 15° 36' 21.0" E	City street	J4
	Street Fritzova	49° 24' 08.7" N 15° 35' 05.5" E	City street	J5
	Street Okružní	49° 23' 53.1" N 15° 36' 30.4" E	Road crossroad	J6
	Street Březinova	49° 24' 14.7" N 15° 35' 57.2" E	Housing estate	J7
	Street Havlíčkova	49° 24' 33.1" N 15° 35' 31.1" E	City street	J8
	Street Romana Havelky	49° 24' 37.4" N 15° 34' 47.7" E	Exit to city circle	J9
	Street Jiráskova	49° 24' 22.3" N 15° 34' 20.6" E	Exit to city circle	J10
Brno	Street Hradecká direct to center	49° 13' 47.7" N 16° 34' 47.7" E	High traffic road	B1
	Street Hradecká direct to out of city	49° 13' 48.7" N 16° 34' 49.8" E	High traffic road	B2
	Street Sportovní	49° 13' 31.3" N 16° 36' 00.2" E	City street	B3
	Street Kotlářská	49° 12' 24.3" N 16° 35' 59.8" E	City street	B4
	Street Koliště	49° 11' 47.3" N 16° 36' 54.8" E	City street	B5
	Street Poříčí	49° 11' 13.0" N 16° 35' 42.8" E	Crossroad	B6
	Street Gajdošova	49° 11' 46.7" N 16° 38' 46.3" E	City street	B7
	Tomkovo náměstí	49° 12' 49.5" N 16° 38' 11.2" E	Crossroad	B8
Vienna	Highway D2	49° 09' 23.6" N 16° 37' 48.2" E	Exit of city	B9
	Julius-Ficker straße	48° 15' 55.7" N 16° 27' 13.5" E	Crossroad	W1
	Wagramer straße	48° 14' 21.9" N 16° 25' 50.9" E	Crossroad	W2
	Lassallestraße	48° 13' 25.5" N 16° 24' 03.8" E	City street	W3
	Weihburggasse	48° 12' 15.4" N 16° 22' 38.7" E	City street	W4
	Neubaugurtel	48° 12' 16.5" N 16° 20' 12.0" E	High traffic road	W5
	Schloßalle	48° 11' 17.7" N 16° 18' 49.9" E	Crossroad	W6
	Rodauner straße	48° 08' 25.3" N 16° 15' 37.1" E	City street	W7
	Waldgasse	48° 06' 41.8" N 16° 11' 15.3" E	Park	W8
	Edelsinnstraße	48° 10' 21.1" N 16° 19' 22.1" E	High traffic road	W9
Moscow city	Brigittenauer Lande	48° 13' 53.2" N 16° 21' 47.6" E	City street	W10
	Akademicheskaya metro stanice	55° 41,252" N 37° 34,468" E	City street	M1
	Neskuchny sad 1	55° 42,710" N 37° 35,181" E	City street	M2
	Neskuchny sad 2	55° 42,742" N 37° 35,235" E	City street	M3
	Leninsky prospekt Gagarinovo náměstí	55° 42,621" N 37° 35,043" E	Crossroad	M4
	Dvorets Pionerov 1	55° 42,078" N 37° 33,095" E	Park near the road	M5
	Dvorets Pionerov 2	55° 42,036" N 37° 33,030" E	Park near the road	M6
	Vernadskogo prospekt	55° 42,060" N 37° 32,818" E	Crossroad	M7
	Universitsky prospekt 1	55° 42,145" N 37° 32,614" E	City street	M8
	Universitsky prospekt 2	55° 42,140" N 37° 32,605" E	City street	M9
Moscow city circle	University forest	55° 42,555" N 37° 32,088" E	Forest in the city	M10
	MKAD 1	55° 40' 20.1" N 37° 25' 31.5" E	Large urban circle—highway	MKAD 1
	MKAD 2	55° 48' 50.5" N 37° 23' 25.1" E	Large urban circle—highway	MKAD 2
	MKAD 3	55° 53' 41.0" N 37° 30' 10.2" E	Large urban circle—highway	MKAD 3
	MKAD 4	55° 53' 43.8" N 37° 39' 43.0" E	Large urban circle—highway	MKAD 4
	MKAD 5	55° 49' 10.1" N 37° 50' 15.5" E	Large urban circle—highway	MKAD 5
	MKAD 6	55° 40' 04.3" N 37° 50' 14.9" E	Large urban circle—highway	MKAD 6
	MKAD 7	55° 34' 58.8" N 37° 42' 23.1" E	Large urban circle—highway	MKAD 7

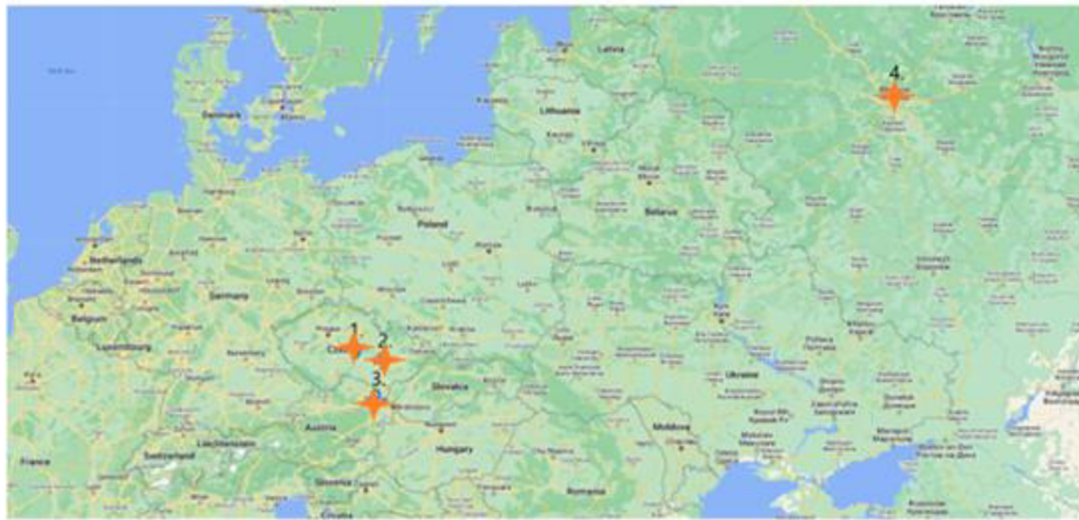


Fig. 2 Selected cities on the map. (1) Jihlava, (2) Brno, (3) Vienna, (4) Moscow

Fig. 3 Comparison of transport in city and population

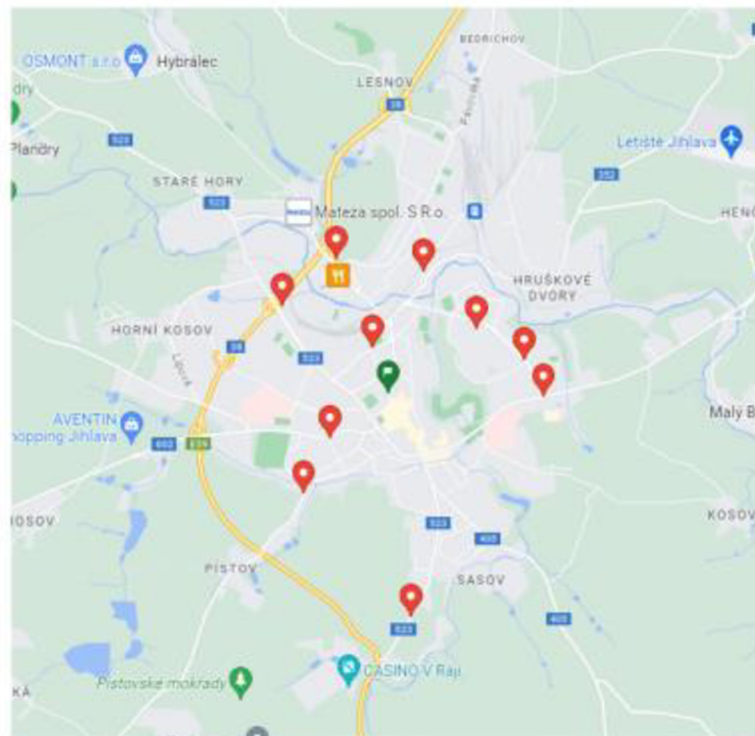
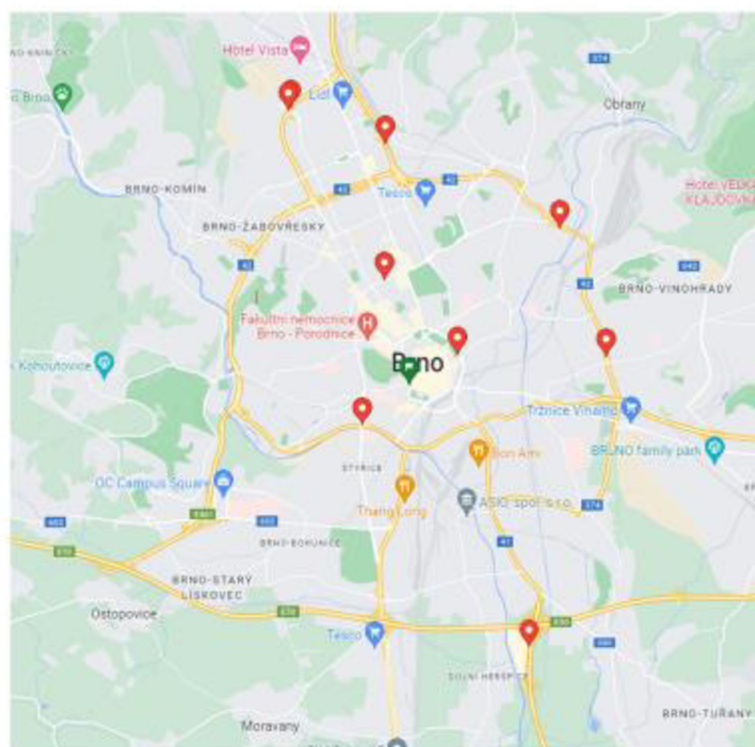


Fig. 4 Map of Jihlava with sampling points



(LOD) and limit of quantitation (LOQ) limits. For this reason, sorption techniques are used, which have the task of concentrating a specific metal to such a level that it is possible to determine the metals using more common analytical methods. One of the most effective methods of platinum and palladium concentration is the solid phase extraction (SPE) method. The advantage of this method lies in increasing the concentration of selected elements, but also their separation from the sample matrix (Komendova 2020a).

Adsorption

Metals are adsorbed on the solid phase through hydrophobic interactions or van der Waals forces.

Hydrophobic interactions occur if the solid sorbent is highly nonpolar (reversed phase). The most widespread sorbent of this type is Silicagel-C18 (which contains a saturated hydrocarbon chain—octadecyl). Polymeric reverse phases have emerged, especially copolymers of styrene and divinylbenzene, which provide additional π - π interactions when π -electrons are present in the analyte. Elution is usually performed with an organic solvent such as acetonitrile. These interactions are preferred in online systems as they are not very strong and can be broken quickly. Since most

trace element species occur in the form of ions, they cannot be captured by this type of sorbent (Camel 2003).

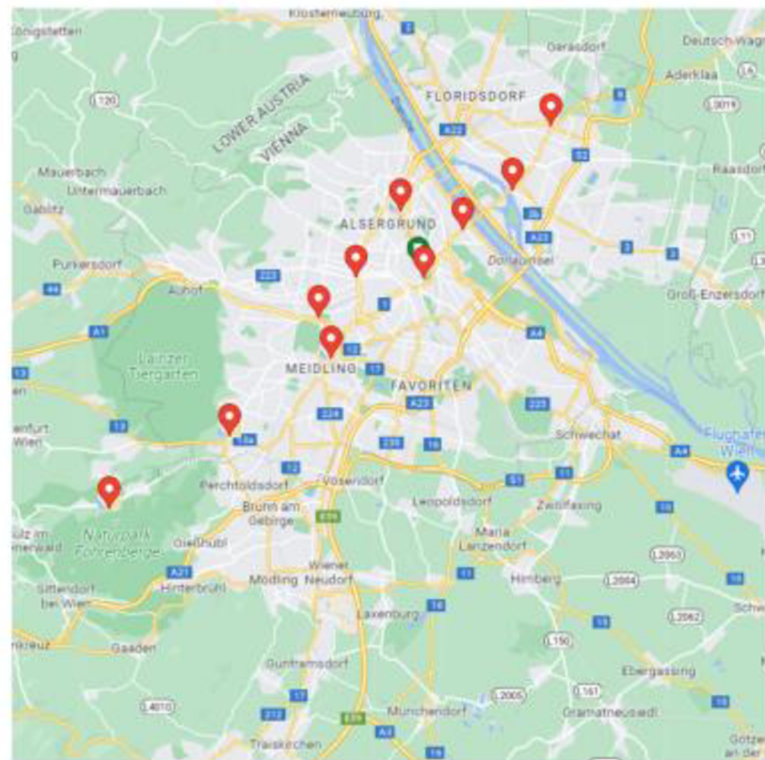
Ion pairing

If a nonpolar sorbent is used, an ion pair reagent can be added to it. Such an agent contains a polar part (for example acids) and a nonpolar part (aliphatic hydrocarbon chain). Typical ion pair reagents are quaternary ammonium salts and sodium dodecyl sulfate. The nonpolar part interacts with the nonpolar reversed-phase sorbent, while the polar part forms an ion pair with the ionic species present in the matrix (Carson 2000; Nikoloski et al. 2015).

Chelation

Some functional groups of atoms are capable of chelating trace elements. These atoms include nitrogen and sulfur. Nitrogen is present in primary, secondary, and tertiary amines, in the groups: azo, diazo, nitro, nitroso, amides, and nitriles. Sulfur is present in disulfides, thiols, thiocarbamates, and thioethers. The character of the functional group provides selectivity of the ligands with respect to trace elements (Camel 2003).

Fig. 5 Map of Brno with sampling points



Ion exchangers

This is one of the interaction variants in solid phase extraction (SPE), which uses cation–anion interactions. This is based on the electrostatic attractive forces between the charged ions of the functional group of the ion exchanger and the cation of the heavy metal, which, depending on the functional group of the ion exchanger, is either captured or passes through the ion exchanger without retention. According to the functional group used, we are able to distinguish between anionic ion exchangers and cationic ion exchangers (Nikoloski and Ang 2014).

Methods of detection

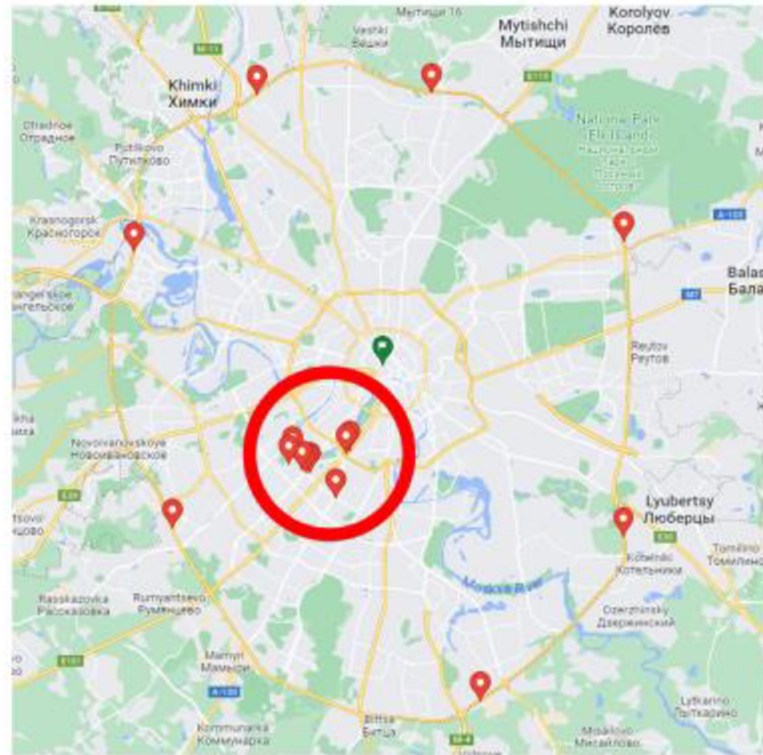
Platinum and palladium determination methods are mass spectrometry with inductively coupled plasma, atomic absorption spectrometry, atomic emission spectrometry with inductively coupled plasma (ICP-OES) or perhaps adsorption stripping voltammetry. Table 6 Typical detection limit values for platinum and palladium describes the difference in approximate detection limits depending on the determination method.

Materials and methods

Soil samples

Soil matrix samples were taken in close proximity to roads. Soil samples were taken at a depth of approximately 5 cm and were freed of unwanted biota. This was followed by homogenization and quaternization to a quantity of 10 g. The samples thus prepared were dried at laboratory temperature for 1 week. After drying, the samples were sieved on a Retsch sieving machine. For next step was the use of fraction size ≤ 200 μm . The sampling points from which the soil samples were taken were chosen according to the traffic density. These were busy city crossroad, city exit, city streets, highways, in construction sites where vehicles often stop, start or accelerate. But places that were far from busy road junctions were also chosen. The sampling locations are listed in Table 7. List, location and type of site where soil samples were taken. The GPS coordinates of the locations where the samples were taken are listed in the Table 7. At the same time, the type of location is indicated, which can be an crossroad, city road, expressway, park, or highway. The

Fig. 6 Map of Vienna with sampling points



samples from Moscow were divided into two types. The first type are samples from the city center and the other type were samples taken from Moscow city circle.

Characterization of the sampled cities

Cities were selected to characterize cities in units of thousand, hundred thousand and million inhabitants. The individual collection points were chosen in such a way as to characterize the most frequented places in the given city. In Fig. 2: selected cities on the map, selected cities are shown.

Sampling sites in all cities were chosen to represent the characteristics of the cities. These are residential areas of the city, busy roads, crossroads, and cities exit or parks. In Fig. 3: comparison of transport by city and population we can see the dependence between the population in the selected city and the number of passenger vehicles in the city.

Jihlava (CZE)

Jihlava is a small regional town with a population of approximately 53,000. The town has a developed transport infrastructure. Because of its location in the middle

of the highway connecting the two largest cities of the Czech Republic (Prague, Brno), Jihlava is a city with heavy traffic. The number of passenger cars in Jihlava is around 51,000. In Fig. 4: map of Jihlava with sampling points is possible to see chosen locations, which characterize traffic in Jihlava.

Brno (CZE)

The urban agglomeration of Brno is the second largest in the Czech Republic. Approximately in the center of the South Moravian region. The population is about 390,000. The city has a developed transport infrastructure and industry. The number of passenger vehicles in Brno is approximately 206 000, i.e. 1.9 per passenger vehicle. In Fig. 5: map of Brno with collection points, it is possible to see selected locations that characterize transport in Brno.

Vienna (AUT)

The capital of Austria has a population of just under 2 million. It is the largest agglomeration in Austria. The city is a transport hub for Lower Austria. There are around 5 million

Fig. 7 Map of Moscow with sampling points—city center and circle

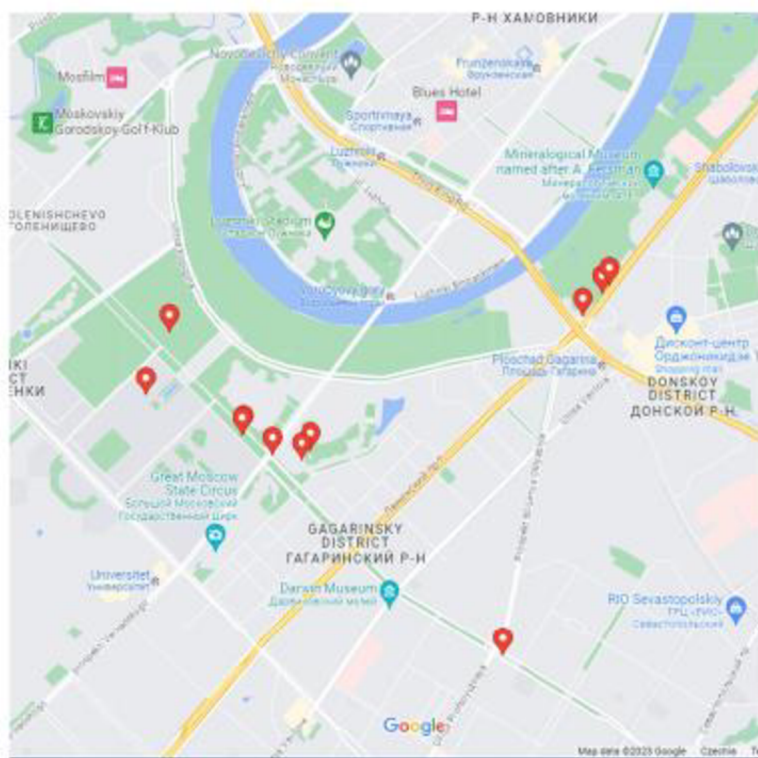


Fig. 8 Detail of city center sampling map—Moscow

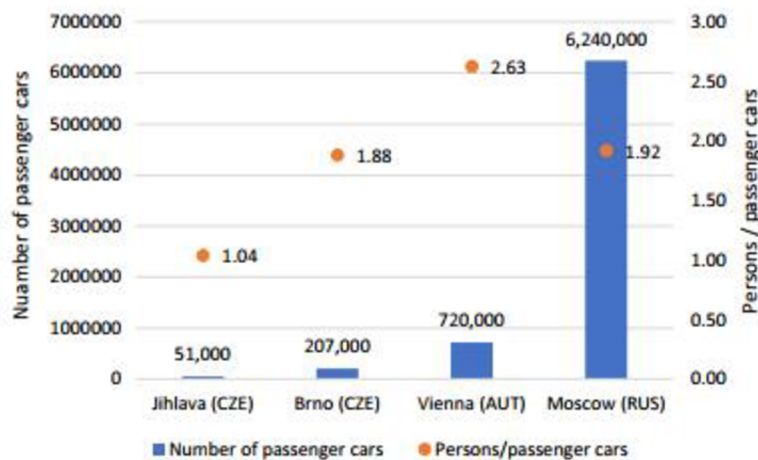


Table 9 LOD and LOQ in the determination of Pt and Pd at a given wavelength

Metal	LOD ($\mu\text{g L}^{-1}$)	LOQ ($\mu\text{g L}^{-1}$)	Wavelength (nm)
Platinum	1.131	3.411	265.9
Palladium	2.210	5.895	247.6

registered motor vehicles throughout Austria. In Vienna are registered over 700,000 cars. In Fig. 6: map of Vienna with collection points, it is possible to see selected places that characterize transport in Vienna.

Table 10 Temperature program and measurement conditions applied for ContraAA 800D

Temperature program	Temperature (°C)	Temperature rise (°C/s)	Hold time (s)	Total time (s)
Drying 1	90	5	20	34
Drying 2	105	3	20	25
Drying 3	110	2	10	12.5
Pyrolysis	950	250	10	13.4
Atomization	2300	1400	6 Pd/8 Pt	6 Pd/8 Pt
Cleaning	2400	500	4.4	4.4

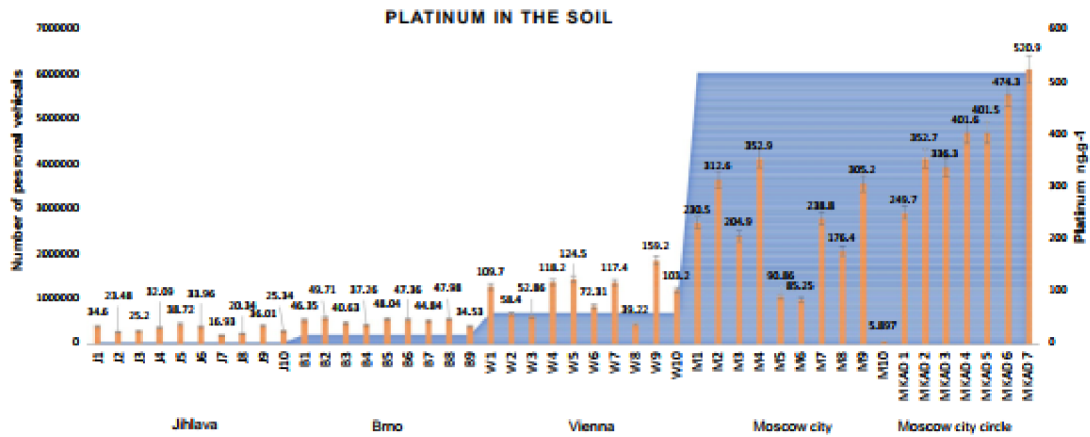


Fig. 9 Resulting platinum concentrations

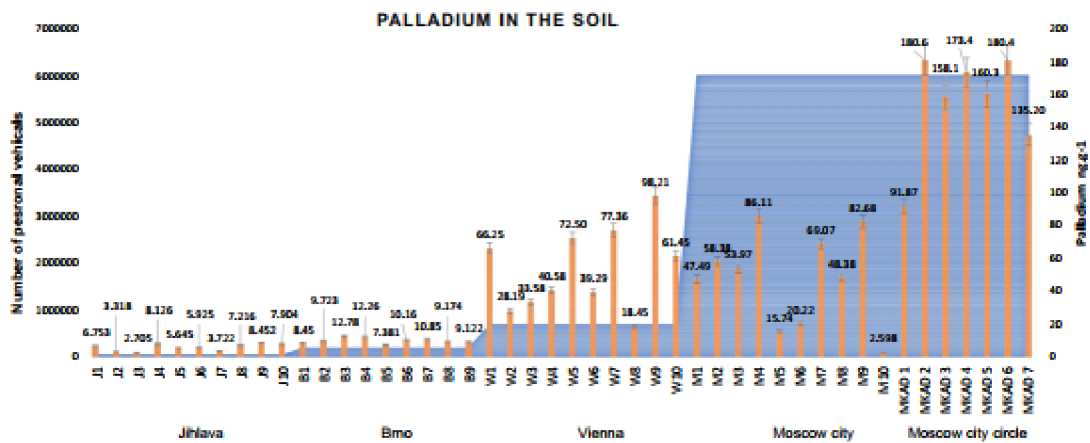


Fig. 10 Resulting palladium concentrations

Table 11 Concentration of platinum and palladium in the collected samples

City	Sample identification	Pt ng g ⁻¹	Pd ng g ⁻¹
Jihlava	J1	34.60 ± 1.73	6.753 ± 0.34
	J2	23.48 ± 1.17	3.318 ± 0.17
	J3	25.20 ± 1.26	2.705 ± 0.14
	J4	32.09 ± 1.61	8.126 ± 0.41
	J5	38.72 ± 1.94	5.645 ± 0.28
	J6	33.96 ± 1.69	5.925 ± 0.29
	J7	16.93 ± 0.84	3.722 ± 0.18
	J8	20.34 ± 1.01	7.216 ± 0.36
	J9	36.00 ± 1.80	8.452 ± 0.42
	J10	25.34 ± 1.26	7.904 ± 0.39
Brno	B1	46.35 ± 2.31	8.450 ± 0.42
	B2	49.71 ± 2.48	9.723 ± 0.48
	B3	40.63 ± 2.03	12.78 ± 0.69
	B4	37.26 ± 1.86	12.26 ± 0.61
	B5	48.04 ± 2.40	7.381 ± 0.36
	B6	47.36 ± 2.36	10.16 ± 0.50
	B7	44.84 ± 2.24	10.85 ± 0.54
	B8	47.98 ± 2.39	9.174 ± 0.45
	B9	34.53 ± 1.72	9.122 ± 0.45
Vienna	W1	109.7 ± 5.48	66.25 ± 3.31
	W2	58.40 ± 2.92	28.19 ± 1.41
	W3	52.86 ± 2.64	33.58 ± 1.67
	W4	118.2 ± 5.91	40.58 ± 2.02
	W5	124.5 ± 6.22	72.50 ± 3.62
	W6	72.31 ± 3.61	39.29 ± 1.96
	W7	117.4 ± 5.87	77.36 ± 3.86
	W8	39.22 ± 1.96	18.45 ± 0.92
	W9	159.2 ± 7.96	98.21 ± 4.91
	W10	103.2 ± 5.16	61.45 ± 3.07
Moscow city	M1	230.5 ± 11.53	47.49 ± 2.37
	M2	312.6 ± 15.63	58.38 ± 2.91
	M3	204.9 ± 10.25	53.97 ± 2.69
	M4	352.9 ± 17.65	86.11 ± 4.30
	M5	90.86 ± 4.54	15.74 ± 0.78
	M6	85.25 ± 4.26	20.22 ± 1.01
	M7	238.8 ± 11.49	69.07 ± 3.45
	M8	176.4 ± 8.82	48.38 ± 2.41
	M9	305.2 ± 15.26	82.68 ± 4.13
	M10	5.897 ± 0.29	2.598 ± 0.13
Moscow city circle	MKAD1	249.7 ± 12.49	91.87 ± 4.59
	MKAD2	352.7 ± 17.64	180.6 ± 9.03
	MKAD3	336.3 ± 16.82	158.1 ± 7.90
	MKAD4	401.6 ± 20.08	173.4 ± 8.67
	MKAD5	401.5 ± 20.07	160.3 ± 8.01
	MKAD6	474.3 ± 23.72	180.4 ± 9.02
	MKAD7	520.9 ± 26.05	135.2 ± 6.76

Moscow (RUS)

Moscow is the largest urban agglomeration in Russia and one of the largest on the European continent. There are currently over 6 million passenger cars in Moscow. With population growth, as residents of the Russian Federation migrate to large cities, there is also a sharp increase in passenger cars in these cities. In Fig. 7: map of Moscow with sampling points—city center and city circle present sampling points in full Moscow and Fig. 8: detail of city center sampling map—Moscow show detail near to Moscow state university (MSU).

Reagents

Hydrochloric acid 37% (HCl), Analytika spol s.r.o.

Nitric acid 67% (HNO₃), Penta.

Acetone (C₃H₆O), Penta.

Ethyl alcohol absolute p.a. (CH₃CH₂OH) PentaAcetonitril (CH₃CN).

Septonex PentaSeptonex[®]—carbaethoxypentadecyltrimethylammonium bromide (C₂₁H₄₄O₂NBr), GNB a.s., Praha.

Certified reference material (CRM) platinum, palladium of concentrate 1 ± 0,002 g L⁻¹ v 5% HCl, ASTASOL Analytika spol. s.r.o.,

Procedure

The samples were decomposed using microwave extraction. A maximum of 0.5 g was taken from the sieved samples and weighed from each sample. These samples were decomposed using microwave high-pressure extraction microwave digestion (MW) with the Ethos EASY system. Decomposition was carried out at a temperature of 180 °C for 25 min in a mixture of concentrated nitric acid and concentrated hydrochloric acid in a ratio of 1:3. After the decomposition was completed, the sample was transferred to a volumetric flask and filled to the required volume.

Preconcentration

Due to the content of interfering ions and the low concentration of platinum and palladium in the soil matrix, it is necessary to separate and concertize both metals. SPE extraction was chosen as a suitable method.

Extraction was carried out on SPE Bond Elut C-18 columns. SPE extraction is divided into 4 phase:

1. Phase is the conditioning of the sorbent with 10 ml of absolute ethanol, 10 ml of distilled water and then 10 ml Septonex® about concentration 0.005 mol L^{-1} .
2. Phase is the deposition of the prepared sample volume 100 ml.
3. Phase is to wash the sample with 10 ml of distilled water.
4. Phase is elution with acetonitrile in a volume of 10 ml. The eluate was evaporated on a Teflon dish and the evaporant was dissolved in 10 ml 0.1 mol L^{-1} hydrochloric acid.

Conditions of detection

An atomic absorption spectrometer ContraAA 800D (Analytik Jena, Germany) with a graphite furnace was used for the determination of platinum and palladium. The optimized temperature programs are shown in Table 9: temperature program and measurement conditions applied for ContraAA 800D. The following parameters were optimized for the method for the determination of platinum and palladium: wavelength, temperature program, slit width and the effect of acidity on the signal. Table 8: LOD and LOQ in the determination of Pt and Pd at a given wavelength present LOD and LOQ for ContraAA 800D.

All results obtained in this study were calculated as the average of three independent results. The resulting values of platinum and palladium concentrations in real samples are given as mass concentrations.

Results and discussion

Platinum and palladium were determined in a total of 46 soil samples from 4 different-sized cities—summarized in Table 10. Concentration of platinum and palladium in the collected samples. The lowest concentrations of Pt and Pd were determined in places with the lowest incidence of automobile traffic. This is, for example, background determination in the cities of Vienna and Moscow—both parks. The concentrations varied between Pt $5.897\text{--}39.22 \text{ ng g}^{-1}$ and Pd $2.598\text{--}18.45 \text{ ng g}^{-1}$. Samples taken as background values were taken as far away from the road as possible. At the same time, the vegetation around the road, which serves as a barrier, was also taken into account. The samples from the parks were taken approximately 150 m from the road.

The highest concentrations of Pt and Pd were measured on the Moscow city circle (MKAD Moskovskaja kolcevaja avtomobilnaja doroga), which serves as the main connecting node for the city with the suburban area, as well as a transportation hub for transportation from one end to the other. Unfortunately, due to the large number of passenger cars, which is almost comparable to the Czech Republic, there are almost always queues on this thoroughfare. Traffic congestion is at its worst in the morning and evening

hours. It is then connected with the mobility of the city's inhabitants. Concentrations on MKAD ranged from 249.7 to 520.9 ng g^{-1} Pt and $91.87\text{--}180.6 \text{ ng g}^{-1}$ Pd.

The concentration of Pt and Pd in cities is then directly proportional to traffic congestion. In Jihlava, which ranks among small towns, the concentration of Pt is in the range $16.93\text{--}38.72 \text{ ng g}^{-1}$ a Pd $3.318\text{--}8.452 \text{ ng g}^{-1}$. There were concentrations in Brno, which ranks among the larger cities Pt od $34.53\text{--}47.98 \text{ ng g}^{-1}$ a Pd $7.381\text{--}12.78 \text{ ng g}^{-1}$. In the Austrian metropolis of Vienna, Pt concentrations were in the range $52.86\text{--}159.2 \text{ ng g}^{-1}$ and Pd $28.19\text{--}98.21 \text{ ng g}^{-1}$. In the largest of the monitored cities, Moscow, Pt concentrations were in the range $176.4\text{--}312.6 \text{ ng g}^{-1}$ and Pd $15.74\text{--}86.11 \text{ ng g}^{-1}$. A graphical representation of the resulting values is shown in Fig. 9: resulting platinum concentrations from Fig. 10: resulting palladium concentrations.

Graphs are created based on the number of cars in a given city and the concentration of platinum or palladium.

In Vienna (marked W8) and Moscow (marked M10), background values were taken from the parks mentioned earlier in the text (Table 11).

Conclusion

The results of this study show that small, medium and large cities are exposed to platinum and palladium contamination from sources of automobile traffic. The study proves that the concentration of Pt and Pd depends very much on the intensity of car traffic and the style of driving. Soils near busy cities exit, interchanges, and highways are a significant anthropogenic source of Pt and Pd. Expressways have lower concentrations compared to crossroads. This is due to the driving style. Traffic is smoother on expressways. The traffic at crossroads is in a start/stop style. The highest concentrations were on the large city circle in Moscow. It is caused by traffic style and traffic congestion. This specific traffic artery is very congested mainly in the morning and afternoon rush hours. Even though it is an expressway, despite this, there are frequent traffic complications when vehicles drive very slowly in a start/stop style.

Already existing studies describe a negative effect on the health of the population. Even though the concentrations in the environmental components are low for drawing conclusions about the direct effect on the health of the population in areas with a high intensity of automobile traffic. Due to the ever-increasing number of cars in the world and the stricter requirements for exhaust gas emissions, it will lead to the more frequent use of platinum and palladium-based autocatalysts. For this reason, platinum and palladium will constantly be emitted into

the environment and may thus endanger the health of the population.

Acknowledgements This work was supported by the institution research number FCH-S-23-8297 from the Ministry of Education and by Youth and Sports of the Czech Republic. Many thanks to Mrs Doc. Mgr. Renata Komendová, Ph.D., for her leading and support during creating of this work.

Declarations

Conflict of interest The authors have no conflicts of interest to declare that are relevant to the content of this article.

Ethical approval This article does not contain any studies with human participants or animals performed by any of the authors.

References



- Abdou M, Schäfer J, Hu R, Gil-Díaz T, Garnier C, Brach-Papa C, Chiffolleau J-F, Charmasson S, Giner F, Dutruch L, Blanc G (2019) Platinum in sediments and mussels from the northwestern Mediterranean coast: temporal and spatial aspects. *Chemosphere* 215:783–792. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.011>
- Abdulbur-Alfakhoury E, Trommetter G, Brion N, Dumoulin D, Reichstädter M, Billon G, Leermakers, M, Baeyens W (2021) Distribution of platinum (Pt), palladium (Pd), and rhodium (Rh) in urban tributaries of the Scheldt River assessed by diffusive gradients in thin films technique (DGT). *Sci Total Environ* 784:147075. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2021.147075>
- Atilgan S, Akman S, Baysal A, Bakircioglu Y, Szigeti T, Óvári M, Záray G (2012) Monitoring of Pd in airborne particulates by solid sampling high-resolution continuum source electrothermal atomic absorption spectrometry. *Spectrochim Acta Part B* 70:33–38. <https://doi.org/10.1016/j.sab.2012.04.008>
- Birke M, Rauch U, Stummeyer J, Lorenz H, Keilert B (2018) A review of platinum group element (PGE) geochemistry and a study of the changes of PGE contents in the topsoil of Berlin, Germany, between 1992 and 2013. *J Geochem Explor* 187:72–96. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2017.09.005>
- Bocca B, Alimonti A, Cristaudo A, Cristallini E, Petrucci F, Caroli S (2004) Monitoring of the exposure to platinum-group elements for two Italian population groups through urine analysis. *Anal Chim Acta* 512(1):19–25. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2004.02.032>
- Brand SJ, Erasmus JH, Labuschagne M, Grabner D, Nachev M, Zimmermann S, Wepener V, Smit N, Sures B (2019) Bioaccumulation and metal-associated biomarker responses in a freshwater mussel, *Dreissena polymorpha*, following short-term platinum exposure. *Environ Pollut* 246:69–78. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.11.061>
- Camel V (2003) Solid phase extraction of trace elements. *Spectrochim Acta Part B* 58(7):1177–1233. [https://doi.org/10.1016/S0584-8547\(03\)00072-7](https://doi.org/10.1016/S0584-8547(03)00072-7)
- Carson MC (2000) Ion-pair solid-phase extraction. *J Chromatogr A* 885(1–2):343–350. [https://doi.org/10.1016/S0021-9673\(00\)00471-4](https://doi.org/10.1016/S0021-9673(00)00471-4)
- Cicchella D, De Vivo B, Lima A (2003) Palladium and platinum concentration in soils from the Napoli metropolitan area, Italy: possible effects of catalytic exhausts. *Sci Total Environ* 308(1–3):121–131. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(02\)00632-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(02)00632-0)
- Cobelo-García A, Neira P, Mil-Homens M, Caetano M (2011) Evaluation of the contamination of platinum in estuarine and coastal sediments (Tagus Estuary and Prodelta, Portugal). *Mar Pollut Bull* 62(3):646–650. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2010.12.018>
- Crespo Alonso M, Rigoldi A, Ibba A, Zicca L, Deplano P, Mercuri ML, Cocco P, Serpe A (2015) A simple, sensitive analytical method for platinum trace determination in human urine. *Microchem J* 122:1–4. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2015.03.016>
- Díaz-Morales DM, Erasmus JH, Bosch S, Nachev M, Smit NJ, Zimmermann S, Wepener V, Sures B (2021) Metal contamination and toxicity of soils and river sediments from the world's largest platinum mining area. *Environ Pollut* 286:117284. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2021.117284>
- Diong HT, Das R, Khezri B, Srivastava B, Wang X, Sikdar PK, Webster RD (2016) Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd, Rh) concentrations in PM10 and PM2.5 from Kolkata, India. *SpringerPlus*, 5(1), 1242. <https://doi.org/10.1186/s40064-016-2854-5>
- Ek KH, Rauch S, Morrison GM, Lindberg P (2004) Platinum group elements in raptor eggs, faeces, blood, liver and kidney. *Sci Total Environ* 334–335:149–159. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.04.067>
- Fischer L, Smith G, Hann S, Bruland KW (2018) Ultra-trace analysis of silver and platinum in seawater by ICP-SFMS after off-line matrix separation and pre-concentration. *Mar Chem* 199:44–52. <https://doi.org/10.1016/j.marchem.2018.01.006>
- Fritsche J, Meisel T (2004) Determination of anthropogenic input of Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir and Pt in soils along Austrian motorways by isotope dilution ICP-MS. *Sci Total Environ* 325(1–3):145–154. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2003.11.019>
- Gaberšek M, Gosar M (2021) Towards a holistic approach to the geochemistry of solid inorganic particles in the urban environment. *Sci Total Environ* 763:144214. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.144214>
- Hsu W-H, Jiang S-J, Sahayam AC (2013) Determination of Pd, Rh, Pt, Au in road dust by electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry with slurry sampling. *Anal Chim Acta* 794:15–19. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2013.08.001>
- Komendová R, Židek J, Berka M, Jemelková M, Řezáčová V, Conte P, Kučerík J (2019) Small-sized platinum nanoparticles in soil organic matter: Influence on water holding capacity, evaporation and structural rigidity. *Sci Total Environ* 694:133822. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2019.133822>
- Komendova R (2020a) Recent advances in the preconcentration and determination of platinum group metals in environmental and biological samples. *TrAC, Trends Anal Chem* 122:115708. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2019.115708>
- Komendova R (2020b) The HR-CS-GF-AAS determination and preconcentration of palladium in contaminated urban areas, especially in lichens. *Environ Pollut* 256:113468. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113468>
- Komendova R, Jezek S (2019) The distribution of platinum in the environment in large cities: a model study from Brno, Czech Republic. *Int J Environ Sci Technol* 16(7):3109–3116. <https://doi.org/10.1007/s13762-018-1954-x>
- Ladonin DV (2018) Platinum-group elements in soils and street dust of the southeastern administrative district of Moscow. *Eurasian Soil Sci* 51(3):268–276. <https://doi.org/10.1134/S1064229318030055>
- Leopold K, Würle K, Schindl R, Huber L, Maier M, Schuster M (2017) Determination of traffic-related palladium in tunnel dust and roadside soil. *Sci Total Environ* 583:169–175. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2017.01.048>
- Limbeck A, Puls C, Handler M (2007) Platinum and palladium emissions from on-road vehicles in the Kaisermühlen tunnel (Vienna, Austria). *Environ Sci Technol* 41(14):4938–4945. <https://doi.org/10.1021/es062675t>



- López-Sánchez DE, Cobelo-García A, Rijkenberg MJA, Gerringa LJA, de Baar HJW (2019) New insights on the dissolved platinum behavior in the Atlantic Ocean. *Chem Geol* 511:204–211. <https://doi.org/10.1016/j.chemgeo.2019.01.003>
- Mashio AS, Obata H, Tazoe H, Tsutsumi M, I Santos AF, Gamo T (2016) Dissolved platinum in rainwater, river water and seawater around Tokyo Bay and Otsuchi Bay in Japan. *Estuarine Coast Shelf Sci* 180:160–167. <https://doi.org/10.1016/j.ecss.2016.07.002>
- Moldovan M, Rauch S, Gómez M, Antonia Palacios M, Morrison GM (2001) Bioaccumulation of palladium, platinum and rhodium from urban particulates and sediments by the freshwater isopod *Asellus aquaticus*. *Water Res* 35(17):4175–4183. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(01\)00136-1](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(01)00136-1)
- Morcelli CPR, Figueiredo AMG, Sarkis JES, Enzweiler J, Kakazu M, Sigolo JB (2005) PGEs and other traffic-related elements in roadside soils from São Paulo. *Braz Sci Total Environ* 345(1–3):81–91. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2004.10.018>
- Morton O, Puchelt H, Hernández E, Lounejeva E (2001) Traffic-related platinum group elements (PGE) in soils from Mexico City. *J Geochem Explor* 72(3):223–227. [https://doi.org/10.1016/S0375-6742\(01\)00163-7](https://doi.org/10.1016/S0375-6742(01)00163-7)
- Nikoloski AN, Ang K-L (2014) Review of the application of ion exchange resins for the recovery of platinum-group metals from hydrochloric acid solutions. *Miner Process Extr Metall Rev* 35(6):369–389. <https://doi.org/10.1080/08827508.2013.764875>
- Nikoloski AN, Ang K-L, Li D (2015) Recovery of platinum, palladium and rhodium from acidic chloride leach solution using ion exchange resins. *Hydrometallurgy* 152:20–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.006>
- Orecchio S, Amorello D (2011) Platinum levels in urban soils from Palermo (Italy). *Anal Method Using Voltammetry Microchem J* 99(2):283–288. <https://doi.org/10.1016/j.microc.2011.05.016>
- Palacios MA, Gómez M, Moldovan M, Gómez B (2000) Assessment of environmental contamination risk by Pt, Rh and Pd from automobile catalyst. *Microchem J* 67(1–3):105–113. [https://doi.org/10.1016/S0026-265X\(00\)00105-3](https://doi.org/10.1016/S0026-265X(00)00105-3)
- Pan S, Zhang G, Sun Y, Chakraborty P (2009) Accumulating characteristics of platinum group elements (PGE) in urban environments, China. *Sci Total Environ* 407(14):4248–4252. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2009.03.030>
- Pawlak J, Lodyga-Chruścińska E, Chrustowicz J (2014) Fate of platinum metals in the environment. *J Trace Elem Med Biol* 28(3):247–254. <https://doi.org/10.1016/j.jtemb.2014.03.005>
- Prichard HM, Jackson MT, Sampson J (2008) Dispersal and accumulation of Pt, Pd and Rh derived from a roundabout in Sheffield (UK): from stream to tidal estuary. *Sci Total Environ* 401(1–3):90–99. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2008.03.037>
- Rauch S, Hemond HF, Barbante C, Owari M, Morrison GM, Peucker-Ehrenbrink B, Wass U (2005) Importance of automobile exhaust catalyst emissions for the deposition of platinum, palladium, and rhodium in the Northern Hemisphere. *Environ Sci Technol* 39(21):8156–8162. <https://doi.org/10.1021/es050784m>
- Rinkovec J, Pehnek G, Godec R, Davila S, Bešlić I (2018) Spatial and temporal distribution of platinum, palladium and rhodium in Zagreb air. *Sci Total Environ* 636:456–463. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.04.295>
- Savignan L, Faucher S, Chéry P, Lespes G (2021) Platinum group elements contamination in soils: review of the current state. *Chemosphere* 271:129517. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.129517>
- Sutherland RA, Pearson DG, Ottley CJ (2007) Platinum-group elements (Ir, Pd, Pt and Rh) in road-deposited sediments in two urban watersheds, Hawaii. *Appl Geochem* 22(7):1485–1501. <https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2007.04.008>
- Vidmar J, Martinčič A, Milačić R, Ščančar J (2015) Speciation of cis-platin in environmental water samples by hydrophilic interaction liquid chromatography coupled to inductively coupled plasma mass spectrometry. *Talanta* 138:1–7. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2015.02.008>
- Whiteley JD, Murray F (2003) Anthropogenic platinum group element (Pt, Pd and Rh) concentrations in road dusts and roadside soils from Perth, Western Australia. *Sci Total Environ* 317(1–3):121–135. [https://doi.org/10.1016/S0048-9697\(03\)00359-0](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(03)00359-0)
- Wichmann H, Anquandah GAK, Schmidt C, Zachmann D, Bahadir MA (2007) Increase of platinum group element concentrations in soils and airborne dust in an urban area in Germany. *Sci Total Environ* 388(1–3):121–127. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2007.07.064>
- Wiseman CLS, Hassan Pour Z, Zereini F (2016) Platinum group element and cerium concentrations in roadside environments in Toronto, Canada. *Chemosphere* 145:61–67. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2015.11.056>
- Zechmeister HG, Hagendorfer H, Hobenwallner D, Hanus-Ilmar A, Riss A (2006) Analyses of platinum group elements in mosses as indicators of road traffic emissions in Austria. *Atmos Environ* 40(40):7720–7732. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2006.08.018>
- Zereini F, Alsenz H, Wiseman CLS, Püttmann W, Reimer E, Schleyer R, Bieber E, Wallasch M (2012) Platinum group elements (Pt, Pd, Rh) in airborne particulate matter in rural vs. urban areas of Germany: concentrations and spatial patterns of distribution. *Sci Total Environ* 416:261–268. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2011.11.070>
- Zhang L, Song Q, Liu Y, Xu Z (2019a) Novel approach for recovery of palladium in spent catalyst from automobile by a capture technology of eutectic copper. *J Clean Prod* 239:118093. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.118093>
- Zhang L, Wang Y, Liu Y, Li Z, Li X (2019b) Variation of platinum group elements (PGE) in airborne particulate matter (PM_{2.5}) in the Beijing urban area, China: a case study of the 2014 APEC summit. *Atmos Environ* 198:70–76. <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2018.10.044>
- Zuzolo D, Cicchella D, Doherty AL, Albanese S, Lima A, De Vivo B (2018) The distribution of precious metals (Au, Ag, Pt, and Pd) in the soils of the Campania Region (Italy). *J Geochem Explor* 192:33–44. <https://doi.org/10.1016/j.gexplo.2018.03.009>


Springer Nature or its licensor (e.g. a society or other partner) holds exclusive rights to this article under a publishing agreement with the author(s) or other rightsholder(s); author self-archiving of the accepted manuscript version of this article is solely governed by the terms of such publishing agreement and applicable law.

Authors and Affiliations

S. Ježek¹  · J. Sykora¹ · R. Komendová¹ 

✉ S. Ježek
scjezek@fch.vut.cz

¹ Brno University of Technology (BUT), Purkyňova 464/118, 612 00 Brno, Czech Republic

 Springer

13.2 PUBLIKACE 2

The distribution of platinum in the environment in large cities: a model study from Brno, Czech Republic

R. Komendova & S. Jezek

**International Journal of
Environmental Science and
Technology**

ISSN 1735-1472
Volume 16
Number 7

Int. J. Environ. Sci. Technol. (2019)
16:3109-3116
DOI 10.1007/s13762-018-1954-x



 Springer



The distribution of platinum in the environment in large cities: a model study from Brno, Czech Republic

R. Komendova¹ · S. Jezek¹

Received: 1 August 2017 / Revised: 27 June 2018 / Accepted: 3 August 2018 / Published online: 16 August 2018
© Islamic Azad University (IAU) 2018

Abstract

Due to increasing car traffic, concentrations of platinum (Pt) in all environmental compartments have significantly increased in the last two decades. Primarily, contamination of larger cities and specific environmental compartments has mostly been examined. Only limited data on Pt pollution of middle-sized cities are available. In this article, we study Pt concentrations in tunnel dust, soil and plant material collected in the middle-sized city of Brno, Czech Republic, in 2015–2016. Prior to analyses of samples, we optimized and validated preconcentration as a step preceding to AAS analysis in order to improve the LOQ and LOD values. Platinum concentration in tunnel dust ranged from 66.3 to 192 ng g⁻¹ before cleaning the tunnels and from 29.2 to 38.2 ng g⁻¹ after it. As expected, the Pt contents in soil and plant material were two to three orders lower. The concentrations in soil fluctuated from 10.5 to 15.7 ng g⁻¹ Pt; they were comparable to Pt levels in grass that oscillated from 10.0 to 11.6 ng g⁻¹ Pt. This implies relatively easy dissolution of Pt and its transport from soil to grass, which is in contrast to previous assumption that Pt is solubilized very slowly in environmental compartments. The Pt contents in all samples collected outside the traffic routes did not exceed the limit of quantification. Therefore, concentrations of Pt in the parts of the city exposed to high car traffic are several orders higher than those found in non-exposed sites; levels of Pt are increasing fast, which should initiate more comprehensive and intense research on the subject.

Keywords Atomic absorption spectrometry · Plant material · Platinum · Soil · Solid-phase extraction · Tunnel dust

Introduction

In the last two decades, levels of platinum (Pt) and its compounds in all environmental compartments have significantly increased. The main reason is rising car traffic, which is considered as one of the major sources of pollution (Wang and Li 2012). The types of environmental pollutants are progressively changing. A significant variation was induced by the ban of leaded petrol, effective in the Czech Republic since January 1, 2001, which was accompanied by the use of catalytic converters of exhaust gases. The above change triggered emissions of new pollutants such as platinum metals and their compounds. Requirements for quantitative and

qualitative composition of exhaust emissions are influenced mainly by approved regulations on EURO emission limits, which restrict the concentrations of carbon monoxide, hydrocarbons, nitrogen oxides and particulate matter. These standards, however, do not apply to Pt metals emissions.

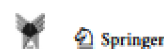
The catalytic converters are devices made for catalytic oxidation and reduction in hot toxic exhaust fumes to non-toxic or less toxic products. As a rule, platinum or alloys of palladium and rhodium are used as catalysts; the above leads to gradual abrasion of their active surface and to release of small particles of Pt metals and their compounds into the environment (Rosner et al. 1991; Spaziani et al. 2008; Dubiella-Jackowska et al. 2009; Reith et al. 2014).

In nature, emitted Pt and its compounds can virtually contaminate all environmental compartments. Their mobility and bioavailability are enhanced by their solubilization. Platinum present in road dust occurs in various forms such as oxides, chlorides or metallic Pt; their water solubility depends on pH, redox potential and presence of common metal ions and complexing agents in water. Solubility of Pt in rain water in the pH range 5–8 fluctuates between

Editorial responsibility: Agnieszka Galuszka.

✉ R. Komendova
komendova@fch.vutbr.cz

¹ Institute of Chemistry and Technology of Environmental Protection, Faculty of Chemistry, Brno University of Technology, Parkyřova 118, Brno, Czech Republic



0.010 and 0.025%, and at pH 1, it reaches the value of about 0.5%. It was shown that presence of sulfur in soil or water positively influences solubility of Pt; there are studies which report solubility of up to 10% of Pt contained in fine dust particles (Zereini and Alt 2000; Ravindra et al. 2004). In general, solubility of particles is given by their size and chemical nature; only around 10% of the released Pt particles are rather quickly soluble in water. The rest, however, is not inert either and can be subjected to a number of slower reactions, which results again in the presence of soluble forms increasing thus mobility and bioavailability of Pt particles (Rosner et al. 1991; Benes et al. 2011).

Even at low concentrations, solubilized Pt metals can enter the food web (Pawlak et al. 2014) and, consecutively, cause serious health problems to animals and people (Wiseman and Zereini 2009). It was shown that Pt(IV) ion with high redox potential can oxidize sulfur in side chains of proteins and denature them, thereby causing variety of problems such as reduction in integrity of cell membranes, inhibition of cell functions or changes in synthesis of other proteins.

Furthermore, many Pt complexes exhibit bactericidal effect caused by inhibition of nucleic acid synthesis and cell division (Rosner et al. 1991). Problems associated with damage of kidney glomeruli (Rosner et al. 1991) were also observed in higher organisms exposed to various doses of Pt salts. Platinum complexes containing halogen ligands belong to the most important allergens, and their aggressiveness increases with higher number of halogen atoms in the molecule. Exposure to the above complexes induces health problems such as autoimmune disorders, asthma or dermatitis (Moldovan et al. 2002; Ek et al. 2004).

As aforementioned, concentration of Pt metals in environmental compartments is progressively increasing due to high traffic. After emission of exhaust fumes, Pt comes into a direct contact with road surface, vegetation (Komendova 2018), buildings or soil that are located in immediate vicinity of roads. Concentration of Pt in road dust may reach values of about 100 ng g^{-1} ; its concentration decreases with increasing distance from roads and with rising depth of the soil layer (Zereini and Alt 2000; Hooda et al. 2007; Mihaljevič et al. 2013). In general, the amount of Pt released from automotive catalysts ranges in orders of ng km^{-1} according to distance travelled; levels of pg m^{-3} were found in air close to busy roads, and Pt amounts oscillating within ng g^{-1} range were determined in road dust, soil, vegetation and bodies of animals (Zimmermann et al. 2003). Platinum is also accumulating in marine sediments. The research conducted in the 1980s reported Pt metals levels of 150 pg L^{-1} and, after two decades, their 50 times increase (Zereini and Alt 2000; Abdou et al. 2016). That means that concentration of Pt metals in environment did not exceed critical level. As a result, Pt occurring in environmental compartments has not been regarded as a substantial problem; there is only scarce information on its distribution available.

Analyses of Pt metals in environmental matrices require an approach sensitive enough to determine their trace concentrations. Therefore, either the use of a sensitive, usually costly analytical technique is required, or the samples are preconcentrated, and a less sensitive device can be used.

An ICP-MS device, whose detection limits usually range within units of ng L^{-1} , is regarded as a sufficiently sensitive instrument for Pt metals analyses. The preconcentration step is typically followed by AAS analysis, with detection limits in $\mu\text{g L}^{-1}$. Nevertheless, the preconcentration step can improve sensitivity of the above method by several orders enhancing it thus to performance shown by more sensitive analytical techniques. In addition, preconcentration process removes accompanying compounds such as other ions or natural colloids.

Direct analyses of trace amounts of Pt in biological materials (Zimmermann et al. 2003) and soils or road dust (Spaziari et al. 2008) were conducted as reported. The techniques used included ET-AAS atomic spectrometry (Leopold et al. 2008), ICP-OES, ICP-MS (Benes et al. 2003; Niemelä et al. 2004; Goncalves et al. 2008), DRC-ICP-MS (Kan and Tanner 2004), ICP-MS/MS (Machado et al. 2017) or voltammetry (Orecchio and Amorello 2011). The advantages of separation and preconcentration techniques using solid sorbents such as solid-phase extraction (SPE) were accounted and proved in many studies (Vlašánková et al. 1999; Vlašánková and Sommer 1999; Komendová-Vlašánková and Sommer 2002; Chwastowska et al. 2004; Castillo et al. 2012; Kononova et al. 2012).

In particular, researchers (Komendová-Vlašánková and Sommer 2002) developed a procedure for separation and preconcentration of trace amounts of Pt on C18 silica gel. This method had been tested only with spiked materials. As a novelty, it was applied for determination of Pt in real soil and grass samples within this study.

As aforementioned, the steadily increasing intensity of traffic, especially in industrially developed countries, leads to a tremendous increase in concentration of Pt metals in environmental matrices. However, up to now, only little attention has been paid to the above rise. Contamination of larger cities and specific environmental compartments has mostly been examined. Only limited data on pollution of middle-sized cities are available. Therefore, the aim of this work was to (1) optimize and validate the separation and preconcentration method elaborated by Komendová-Vlašánková and Sommer for ICP-MS in 2002 to be applicable for AAS analyses using a certified tunnel dust standard and (2) use this method for determination of Pt in soil and grass samples monitoring thus volume of automobile transport in Brno, Czech Republic. Brno serves as a model of a Central European city with population of around 400 thousands inhabitants; the city has experienced a substantial increase in car traffic, industrial production and transport tunnels building in the last 20 years.

Materials and methods

Soil, tunnel dust and plant samples

Three types of samples exposed to car traffic were analyzed: soils, plant tissues and tunnel dust. Dust samples were obtained mainly from walls of tunnels and underpasses located within the city of Brno. The samples were collected in the Husovice, Pisárky and Dobrovského tunnels, each having one upward and downward tube. The tunnels are cleaned twice a year, in spring and autumn (see Table 1). They are linked to each other by connecting roads; the tunnels show traffic volume of about 40 thousand cars per 24 h. The dust settled in tunnels was collected in two steps. First sampling was carried out shortly before cleaning the tunnels; then, the second one was done a month after the cleaning. To ensure consistency of dust particles, dust in the form of powder was scraped from the walls using a broom at a height of about 1 m above the road.

Collection of soil and grass samples was carried out at several sites located in Brno, namely around the high traffic (average traffic over 40,000 cars per 24 h), medium traffic (average traffic 20,000 cars per 24 h) and low traffic roads (1000 cars per 24 h in average) lined with grass strips. The samples were collected around the following streets categorized into three above classes: high traffic streets (Svatoplukova, Zvonářka and Úvoz); medium traffic streets (Lipová, Černovická and Jedovnická); and low traffic streets (Podbělová, Barvičova and Střední). Soil, as the underneath of grass, was always sampled together with it at one sampling site situated close to the roadway. The grass was then separated from the soil, and the samples were subsequently dried at room temperature to constant weight. This process was followed by homogenization, quartering and decomposition procedures. Analyzed samples collected in the areas near the traffic-affected roads from the above three categories were compared with the samples from traffic-free locations, which were supposed to show significantly lower levels of contamination. These no traffic samples were obtained in Lužánky Park, Lšeň Calcite Quarry and Mariánské Valley (see Table 1).

Decomposition of road dust samples was carried out in a microwave extractor using *aqua regia* (HCl/HNO₃ 3:1). Samples (0.25 g) were quantitatively transferred into six Teflon™ patrons lined and mixed with 10 mL of *aqua regia*. The cartridges were then placed in the microwave extractor and decomposed subsequently according to the program described in Table 2. After decomposition, the content of the patrons was quantitatively filtered through a glass filter. Consequently, the filtrate was evaporated in Teflon® dishes on a hot plate. Quantitative conversion of the residue to a 25-mL volumetric flask was done via addition of 0.1 mol L⁻¹ HCl to avoid sorption of Pt on the vessel walls.

Decomposition of soil and grass samples was carried out using the classical wet way in a 250-mL boiling reflux flask with *aqua regia*. The sample (10 g of soil, 5 g of grass) was

quantitatively transferred to a round-bottom flask, wetted with HNO₃ (15 mL) and left in it until the next day, when HCl (45 mL) was added. The processed sample solution was brought to boiling point via a heating mantle. After 2 h at reflux, water (25 mL) was added and the solution of the specimen was boiled for additional 15 min and filtered then. Subsequently, the solvent was evaporated using a hot plate and quantitative conversion of decomposed sample into a 50-mL volumetric flask filled up with 0.1 mol L⁻¹ HCl was done.

Instrumentation

An atomic absorption spectrometer ZEE nit 60 (Analytik Jena, Germany) with transversely heated graphite furnace, a Zeeman background corrector, a platinum hollow cathode lamp by Photon Australia and an autosampler were used for determination of Pt. Optimal measurement parameters of temperature program are given in Table 3. The method for determination of Pt by the ET-AAS ZEE nit 60 device has extensively been studied and optimized. Used wavelength, temperature program, slit width and the effect of acidity on the signal were optimized. The effect of the Septonex® surfactant and influence of other accompanying elements contained in real samples after acid digestion have also been studied (Komendová-Vlašánková and Sommer 2002; Kosárová et al. 2015).

The values of instrumental limits obtained from calibration function measured using ET-AAS were determined as follows: Limit of detection (LOD) was calculated at 1.14 µg L⁻¹ and limit of quantification (LOQ) was gained at 3.79 µg L⁻¹. All results obtained within this study are calculated as the average results of three separate independent determinations; each of them was done five times using an atomic absorption spectrometer. The resulting values of Pt content found in environmental samples are given as mass concentration (after conversion of the weight of analyzed material) in ng g⁻¹, which corresponds to volume concentration in µg L⁻¹.

Procedure

A Milestone MLS-1200 Microwave Laboratory System was used for decomposition of tunnel dust samples. Its carousel was equipped with six extraction thimbles made from Teflon™. The optimal program for decomposition of samples included five heating operation steps: 2 min at 200 W; 2 min at 400 W; 5 min at 0 W; 10 min at 600 W; and final cooling of patrons for 20 min.

The solid-phase extraction sorption system for separation and preconcentration of Pt from decomposed samples consisted of a peristaltic PCD 82.4 K pump with four ISMATEC ISO649 positions (Czech Republic), silicon tubes, SPE Bond Elut-C18 columns and a BAKER J. T. spe-12G vacuum suction device with 12 slots for location of the SPE columns.

Table 1 Characterization of sample collection sites

Sample number	Sample type	Site of sample collection	GPS
<i>Tunnels</i>			
1	t	Husovice tunnel, upward	49°12'59.746"N, 16°37'52.961"E
2	t	Husovice tunnel, downward	49°12'59.746"N, 16°37'52.961"E
3	t	Pisárky tunnel, upward	49°11'9.584"N, 16°33'58.241"E
4	t	Pisárky tunnel, downward	49°11'9.584"N, 16°33'58.241"E
5	t	Dobrovského tunnel, upward	49°13'7.414"N, 16°35'24.872"E
6	t	Dobrovského tunnel, downward	49°13'7.414"N, 16°35'24.872"E
7	t	Pisárky underpass	49°11'38.509"N, 16°34'9.729"E
8	t	Husovice tunnel, upward	49°12'59.746"N, 16°37'52.961"E
9	t	Pisárky tunnel, upward	49°11'9.584"N, 16°33'58.241"E
<i>High traffic</i>			
10	s	Svatoplukova street ^{ht}	49°12'34.941"N, 16°38'32.812"E
11	g		
12	s	Úvoz street ^{ht}	49°12'2.857"N, 16°35'34.972"E
13	g		
14	s	Zvonařka street ^{ht}	49°11'13.378"N, 16°37'6.311"E
15	g		
<i>Medium traffic</i>			
16	s	Černovická street ^{mt}	49°10'42.132"N, 16°38'45.299"E
17	g		
18	s	Jedovnická street ^{mt}	49°12'40.931"N, 16°40'24.794"E
19	g		
20	s	Lipová street ^{mt}	49°11'37.349"N, 16°34'36.931"E
21	g		
<i>Low traffic</i>			
22	s	Podbělová street ^{lt}	49°12'50.626"N, 16°41'10.465"E
23	g		
24	s	Barvičova street ^{lt}	49°11'58.021"N, 16°34'42.110"E
25	g		
26	s	Střední street ^{lt}	49°12'38.491"N, 16°36'22.711"E
27	g		
<i>No traffic</i>			
28	s	Lužánky park ^{nt}	49°12'24.419"N, 16°36'31.801"E
29	g		
30	s	Kalcit quarry ^{nt}	49°13'22.881"N, 16°41'28.775"E
31	g		
32	s	Mariánské valley ^{nt}	49°12'59.445"N, 16°43'9.494"E
33	g		

Each sample was labeled with a number. The samples were classified into the following categories: *t* tunnel dust, *tb* tunnel dust before cleaning, *ta* tunnel dust after cleaning, *s* soil, *g* grass. Four categories of sampling sites were distinguished: *ht* high traffic, *mt* medium traffic, *lt* low traffic and *nt* no traffic places

The sorption procedure involved four consecutive steps: (1) conditioning the sorbent; (2) sorption of the sample; (3) washing the sorbent; and (4) elution of the analyte. The octadecyl silica gel was used as a sorbent for SPE. The conditioning solution consisted of 10 mL 0.005 mol L⁻¹ Septonex[®] in 0.1 mol L⁻¹ HCl; the washing was performed with distilled water and 10 mL of acetonitrile was used as an eluent. The flow rate was set at 1 mL min⁻¹. The 95% sorption efficiency

for Pt was confirmed through SPE optimization process in model solutions. Interferences of elements were not observed, because they were eliminated during the separation procedure.

Reagents

Platinum certified reference material ASTASOL[®] containing 1.000 ± 0.002 g L⁻¹ Pt in the form of chloro complex

Table 2 Program decomposition for tunnel dust samples and cleaning patron extractor

Decomposition power	Time (min)	Cleaning power	Time (min)
200 W	2	200 W	2
400 W	2	400 W	2
0 W	5	0 W	2
600 W	10	600 W	5
Cooling	20	Cooling	15

Table 3 The temperature program and measurement conditions applied for ZEE nit 60, Jena

Process	Temperature (°C)	Ramp (°C s ⁻¹)	Time of retention (s)	Time (s)
Drying	90	5	20	34
Drying	105	3	20	25
Drying	110	2	10	12.5
Pyrolysis	1600	250	10	16
Atomization	2300	1400	8	8.5
Cleaning	2400	500	4	4.2

Other conditions: graphite cuvette within platform, slot width 0.2 nm, used wavelength 265.9 nm, current 8 mA, injection volume 20 µL.

in 5% HCl (Analytika, Prague, Czech Republic) was used for measurement of the calibration curve and verification of the method effectiveness. *N*-(α -Carbethoxypentadecyl)-trimethylammonium bromide (Septonex[®]) was used as a cationic surfactant for SPE treatment of decomposed samples (GNB Inc., Czech Republic). All other used chemicals and reagents were of analytical grade purity.

The hydrophobic Bond Elut C18 sorbent in original columns (500 mg in 3-mL cartridges), particle size 40 µm (Agilent Technologies, HPST s.r.o., Prague, Czech Republic), was used as a stationary phase for preconcentration.

Standard Reference Material of tunnel dust BCR-723 with declared content of Pt metals (Zischka et al. 2002; Sutherland 2007) was analyzed to verify the methods for determination of Pt in environmental samples. This standard was prepared in the same way like the other samples (see the above description). Certified concentration of Pt in the standard preparation was declared in the range of 81.3 ± 2.5 ng g⁻¹.

Results and discussion

Optimization and validation of preconcentration procedure

At first, we focused on optimization and validation of preconcentration procedure, which leads to an increase

in concentration of Pt in a sample and simultaneously to removal of ions and compounds potentially masking determination of the analyte. In principle, the Bond Elut C18 is the most hydrophobic bonded silica sorbent for retaining nonpolar compounds in existence. Platinum, in the form of a chloro complex, creates ion associates with a cationic surfactant and this associate exerts high affinity to the octadecyl-modified silica gel sorbent. The sorption procedure described in (Komendová-Vlašánková and Sommer 2002) was optimized with model samples to reach maximal sorption recovery of Pt. We tested a wide range of the following conditions: sorption rate; the type and concentration of association agents; type, pH and volume of eluent mixtures; acidity of sorbed and measured solutions; and various interferences originating from presence of interfering ions, which occurred in digested real samples of soil, plant material and tunnel dust. After ten repeated measurements under the optimal conditions, the recovery rate ranging between $95.2 \pm 1.5\%$ was achieved. It was also found that this sorption process is reproducible and robust, which means that it does not depend on type of matrix and Pt concentration. In other words, large excesses (thousand times in comparison with Pt concentration) of either accompanying anions (chlorides, nitrates, nitrites, sulfates) or cations (sodium and potassium ions, calcium and magnesium ions, iron ions, aluminum ions and other heavy metal ions) did not interfere with the determined analyte. Therefore, the preconcentration method was proved to be suitable for determination of Pt in sampled soils, dust and plants in the range of several concentration orders. This method was also validated using the BCR certified reference material; 83.0 ± 3.6 ng g⁻¹ Pt was found, which is in a good agreement with a certified reference value of 81.3 ± 2.5 ng g⁻¹.

Determination of Pt in tunnel dust, soils and plant material

Platinum was determined in nine samples of tunnel dust, 12 soil samples and 12 corresponding samples of grass collected at the same place (Table 1). All results are summarized in Fig. 1 which shows that Pt concentrations in tunnels reached their highest levels before cleaning when they ranged from 66.3 to 192 ng g⁻¹. Cleaning of tunnels, which is carried out twice a year, resulted in a significant decrease in Pt levels that oscillated between 29.2 and 38.2 ng g⁻¹. We hypothesize that the concentration of Pt measured after cleaning reflects capability of tunnel dust to accumulate it within a month, which represents sampling time after tunnel cleaning. The concentration found before cleaning reflects capacity of the tunnel to retain Pt particles within 6 months when the tunnels are regularly cleaned. Comparison of averaged values (Fig. 2) implies that accumulation rate decreases in time. We assume that this is caused by progressive

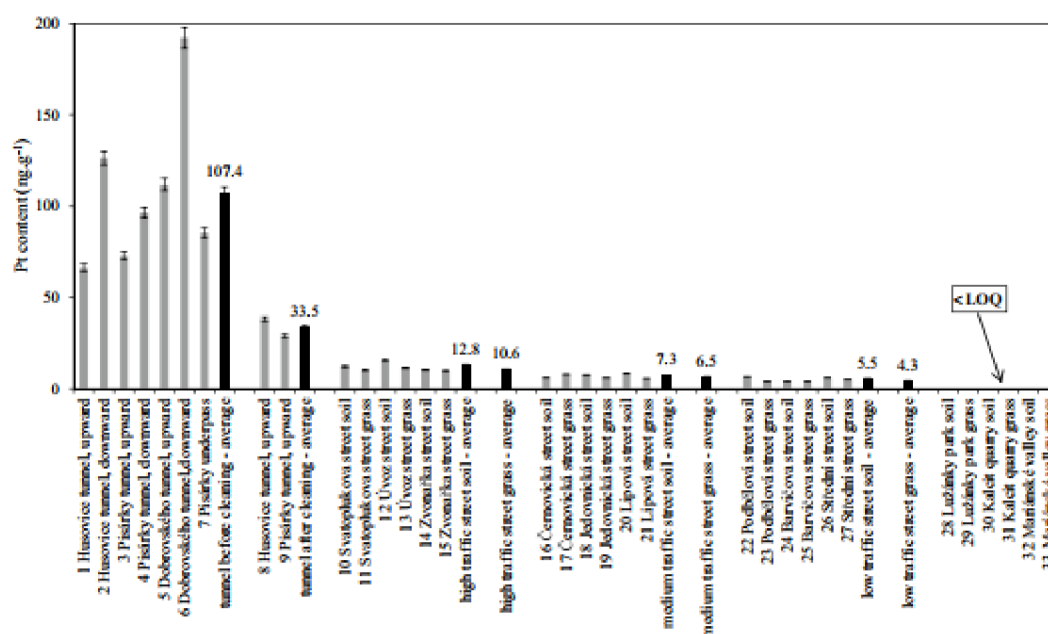


Fig. 1 Platinum concentration in ng g^{-1} determined in tunnel dust, soil, and plant samples

saturation of tunnel dust absorption capacity and by outlet of the dust from the tunnel. This is partially reflected in elevated concentration of Pt in underpass (sample 7).

Platinum concentrations ranged from 10.5 to 15.7 ng g^{-1} in soils and oscillated from 10.0 to 11.6 ng g^{-1} in grass; the soil and grass samples were collected in the vicinity of roads with high car traffic. In the samples collected in the area with medium volume of automobile traffic, Pt contents ranged from 6.02 to 8.44 ng g^{-1} in soil and from 5.61 to 7.85 ng g^{-1} in grass. The area with low car traffic, located mainly in the outskirts of the city, was characterized by lower values ranging from 4.00 to 6.48 ng g^{-1} in soil and from 3.99 to 5.02 ng g^{-1} in grass. As expected, these values are one to two orders lower than those found in tunnel dust, which was caused by better diffusion of emission exhausts into free space and by removal of dust by rain precipitations. Surprisingly, concentration of Pt in soil and grass (dry mass) reached comparable levels, which implies relatively easy transport of Pt from soil to grass. As aforementioned, bioavailability of Pt is determined by its solubility (Pawlak et al. 2014). The finding on comparable concentrations in grass and soils is in contrast to the observation showing that only a low portion of Pt is rapidly (within a vegetation period) solubilized. Nevertheless, the influence of Pt dispersed in air plays also significant role.

Rest and recreational areas of Brno such as parks and valleys showed concentrations of Pt below the quantification limits of the suggested technique; this affirms the assumption that traffic represents the main source of higher concentration of Pt in environmental compartments.

Figure 3 shows average Pt content found in different samples with respect to the frequency of car traffic volume excluding the tunnels. Dependency of Pt concentration on traffic volume indicates that an increase in Pt concentration is not linearly proportional to rise in number of cars; the difference between categories of traffic volume 1 and 20 thousand cars per hour is really minor. We assume that this may be attributed to speed of cars and driving style, but this supposition goes beyond the scope of this paper.

The findings of the authors corroborate with results of other researches who reported data from other cities in Europe and also around the world (Bencs et al. 2011; Dubiella-Jackowska et al. 2009; Hooda et al. 2007; etc.). The obtained results show that the inhabitants of large cities are continuously exposed to emissions of Pt metals. Given the ever-increasing vehicular traffic (Matthey 2017) and irreplaceability of Pt metals in catalysts, the population will be exposed to rising concentrations of these substances. With regard to possible allergenic reactions to Pt compounds, the findings of this study are supposed to contribute to

Fig. 2 Representation of the average platinum content in ng g^{-1} in various objects—tunnel dust, soil and grass samples from city of Brno (2015–2016)

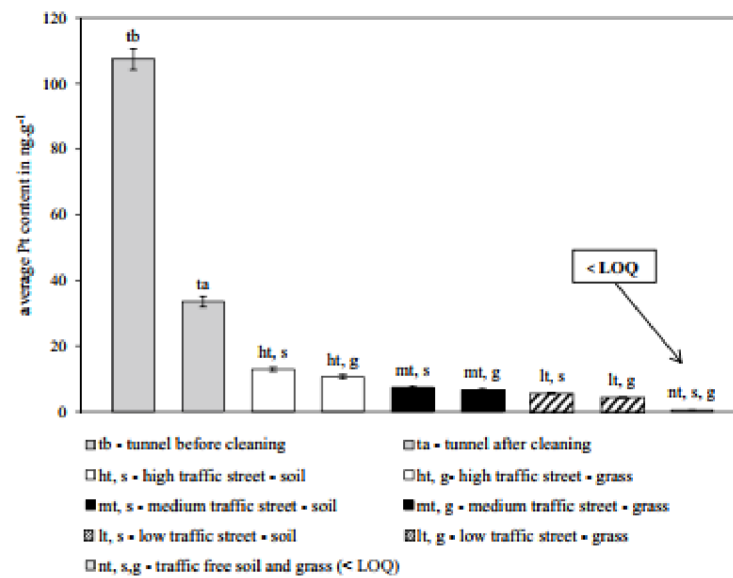
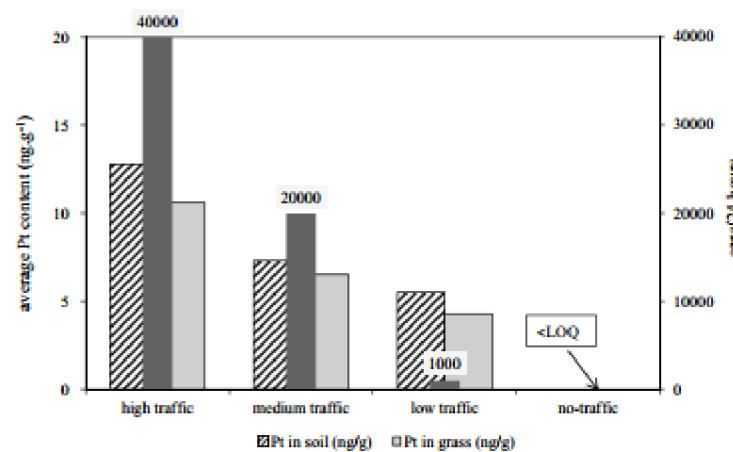


Fig. 3 Dependence of platinum content (ng g^{-1}) on traffic volume



introduction of complete monitoring and determination of Pt effects in such polluted environment.

Conclusion

The results of this study show that the environmental compartments of middle-sized cities exposed to car traffic are contaminated with platinum (Pt). It was demonstrated that the environmental Pt concentrations depend on intensity of automotive traffic. Tunnels represent specific urban sites,

where dust containing Pt accumulates. Levels of Pt in tunnels are several times higher than those in soil or grass; after cleaning of tunnels, concentration of Pt is rapidly restored. Compared with Pt levels in tunnels, its lower concentrations in open places are given by conditions for dispersion of dust particles to the atmosphere and also by the effects of weather, especially of rainfall events.

Acknowledgements This work was supported by the institution research plan No. FCH-S-18-5331 Granted by the Ministry of Education, Youth and Sports of the Czech Republic. We highly acknowledge



helpfulness of the Brněnské komunikace a.s. company for allowing us collecting dust samples in Brno tunnels.

References

- Abdou M, Schäfer J, Cabelo-García A, Neira P, Petit JCI, Auger D, Chiffolleau JF, Blanc G (2016) Past and present platinum contamination of a major European fluvial-estuarine system: insights from river sediments and estuarine oysters. *Mar Chem* 185:104–110
- Bencs L, Ravindra K, Van Grieken R (2003) Methods for the determination of platinum group elements originating from the abrasion of automotive catalytic converters. Review article. *Spectrochim Acta Part B* 58:1723–1755
- Bencs L, Ravindra K, Van Grieken R (2011) Platinum: environmental pollution and health effects. In: *Encyclopaedia of Environmental Health*. Elsevier, pp 580–595
- Castillo MLA, de Torres AG, Alonso EV, Cordero TS, Pavón JMC (2012) Multi-element determination of Pt, Pd and Ir traces in environmental samples by ICP-MS after pre-concentration. *Talanta* 99:853–858
- Chwastowska J, Skwara W, Sterlińska E, Pszonicki L (2004) Determination of platinum and palladium in environmental samples by graphite furnace atomic absorption spectrometry after separation on dithizone sorbent. *Talanta* 64:224–229
- Dubiella-Jackowska A, Kudlak B, Polkowska Ż, Namieśnik J (2009) Environmental fate of traffic-derived platinum group metals. *Crit Rev Anal Chem* 39:251–271
- Ek KH, Morrison GM, Rauch S (2004) Environmental routes for platinum group elements to biological materials—a review. *Sci Total Environ* 334–335:21–38
- Goncalves A, Domínguez JR, Alvarado J (2008) Determination of Pd, Pt and Rh in vehicles escape fumes by GF-AAS and ICP-OES. *Talanta* 75:523–527
- Hooda PS, Miller A, Edwards AC (2007) The distribution of automobile catalysts-cast platinum, palladium and rhodium in soils adjacent to roads and their uptake by grass. *Sci Total Environ* 384:384–392
- Kan SF, Tanner PA (2004) Determination of platinum in roadside dust samples by dynamic reaction cell-inductively coupled plasma-mass spectrometry. *J Anal At Spectrom* 19:639–643
- Komendová R (2018) The use of bioindicators for assessing atmospheric pollution with platinum metals. *Fresenius Environ Bull* 5A:3444–3451
- Komendová-Vlašánková R, Sommer L (2002) Separation and preconcentration of platinum group metals and gold on modified silica and XAD sorbents in the presence of cationic surfactants for their determination by ICP-AES. *Collect Czech Chem Commun* 67:454–470
- Kononova ON, Melnikov AM, Borisova TV (2012) Simultaneous sorption recovery of platinum and rhodium from sulfate-chloride solutions. *Hydrometallurgy* 117–117:101–107
- Kosárová H, Komendová R, Škeřil R (2015) Development of an analytical method for the determination of platinum in urban dust in the agglomeration of Brno, Czech Republic. *Fresenius Environ Bull* 6:2070–2075
- Leopold K, Maier M, Schuster M (2008) Long-term study of palladium in road tunnel dust and sewage sludge ash. *Environ Pollut* 156:341–347
- Machado RC, Amaral CDB, Schiavo D, Nóbrega JA, Rita A (2017) Complex samples and spectral interferences in ICP-MS: evaluation of tandem mass spectrometry for interference-free determination of cadmium, tin and platinum group elements. *Microchem J* 130:271–275
- Matthey J (2017) The platinum market remains strong as industrial and auto sector increases offset a reduced demand for jewelry. *Focus Catal* 2017:2
- Mihaljevič M, Galušková I, Strnad L, Majer V (2013) Distribution of platinum group elements in urban soils, comparison of historically different large cities Prague and Ostrava, Czech Republic. *J Geochem Explor* 124:212–217
- Moldovan M, Palacios MA, Gómez MM, Morrison G, Rauch S, McLeod C, Ma R, Caroli S, Alimonti A, Petrucci F, Bocca B, Schramel P, Zischka M, Pettersson C, Wass U, Luna M, Saenz JC, Santamaría J (2002) Environmental risk of particulate and soluble platinum group elements released from gasoline and diesel engine catalytic converters. *Sci Total Environ* 296:199–208
- Niemelä M, Perämäki P, Piispanen J, Poikolainen J (2004) Determination of platinum and rhodium in dust and plant samples using microwave-assisted sample digestion and ICP-MS. *Anal Chim Acta* 521:137–142
- Orecchio S, Amorello D (2011) Platinum levels in urban soils from Palermo (Italy); analytical method using voltammetry. *Microchem J* 99:283–288
- Pawlak J, Lodyga-Chruścińska E, Chrustowicz J (2014) Fate of platinum metals in the environment. Review article. *J Trace Elem Med Biol* 28:247–254
- Ravindra K, Bencs L, Van Grieken R (2004) Platinum group elements in the environment and their health risk. Review article. *Sci Total Environ* 318:1–43
- Reith F, Campbell SG, Ball AS, Pring A, Southam G (2014) Platinum in Earth surface environments. *Earth Sci Rev* 131:1–21
- Rosner G, König HP, Coenen-Stass D (1991) Platinum. *Environmental health criteria* 125. World Health Organization, Geneva
- Spaziani F, Angelone M, Coletta A, Salluzzo A, Creminisi C (2008) Determination of Platinum group elements and evaluation of their traffic-related distribution in Italian Urban environments. *Anal Lett* 41:2658–2683
- Sutherland RA (2007) Platinum-group element concentrations in BCR-723: a quantitative review of published analyses. *Anal Chim Acta* 582:201–207
- Vlašánková R, Sommer L (1999) Solid phase extraction and preconcentration for the determination of trace amounts of platinum group metals in environmental and biotic material. A critical Review. *Chem Pap* 53:200–209
- Vlašánková R, Otruba V, Bendl J, Fišera M, Kanický V (1999) 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* 48:839–846
- Wang Y, Li X (2012) Health risk of platinum group elements from automobile catalyst. *Procedia Eng* 45:1004–1009
- Wiseman CLS, Zereini F (2009) Airborne particulate matter, platinum group elements and human health: a review of recent evidence. *Sci Total Environ* 407:2493–2500
- Zereini F, Alt F (2000) *Anthropogenic platinum—group element emissions. Their impact on man and environment*. Springer, Berlin
- Zimmermann S, Messerschmidt J, Bohlen A, Sures B (2003) Determination of Pt, Pd and Rh in biological samples by electrothermal atomic absorption spectrometry as compared with adsorptive cathodic stripping voltammetry and total-reflection X-ray fluorescence analysis. *Anal Chim Acta* 498:93–104
- Zischka M, Schramel P, Muntau H, Rehnert A, Gomez MG, Stojanik B, Quevauviller P, Maier EA (2002) A new certified reference material for the quality control of palladium, platinum and rhodium in road dust, BCR-723. *Trends Anal Chem* 21:851–868