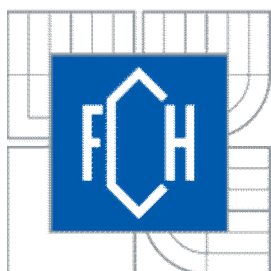


VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ  
BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY



FAKULTA CHEMICKÁ  
ÚSTAV CHEMIE A TECHNOLOGIE OCHRANY  
ŽIVOTNÍHO PROSTŘEDÍ

FACULTY OF CHEMISTRY  
INSTITUTE OF CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF  
ENVIRONMENTAL PROTECTION

## KOLOBĚH KADMIA V ŽIVOTNÍM PROSTŘEDÍ THE OCCURENCE OF CADMIUM IN ENVIRONMENT

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE  
BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

PETRA BĚLOHLÁVKOVÁ STAFFOVÁ

VEDOUCÍ PRÁCE  
SUPERVISOR

prof. RNDr. LUMÍR SOMMER, DrSc.

BRNO 2013

## **ABSTRAKT**

Těžké kovy, mezi nimiž je i kadmium, patří ke kontaminujícím složkám životního prostředí. Se stále narůstajícím znečištěním dochází ke zvyšování obsahu těchto kovů ve vodě, v ovzduší i v půdě, kde se zapojují do potravního řetězce a následně i potravy člověka.

Kadmium je věnována značná pozornost pro jeho toxikologické vlastnosti. Stejně tak monitorování kadmia je v České republice poměrně rozsáhlé. Dochází k legislativním opatřením týkající se nejen povolených množství kadmia ve vzduchu, ve vodě, v půdě, ale i v potravinách a je omezoáno i jeho použití v průmyslu.

Nadále jsou rozvíjeny metody jeho stanovení. V této práci byla věnována pozornost spektrofotometrickému stanovení a některým elektroanalytickým metodám, dále pak spektrometrickým metodám, především atomové absorpční spektrometrii a atomové emisní spektrometrii, které patří v současné době k nejpoužívanějším.

## **ABSTRACT**

Heavy metals, including cadmium, belong to the contaminants of the environment. With permanently increasing pollution, there is an increase of these metals in the water, in the air and in the soil, which are involved in the food chain and subsequently the food of human.

Cadmium has received considerable attention for its toxicological properties. Similarly, monitoring of cadmium in the Czech Republic is relatively large. There is a legislative measure regarding not only the permitted level of cadmium in the air, in the water, in the soil, but also food and is also restricted its use in the industry.

Further they developed methods of its determination. In this work was devoted to attention photometric determination and some electroanalytical methods, then spectrometric methods mainly atomic absorption spectrometry and atomic emission spectrometry, which is currently the most widely used.

## **KLÍČOVÁ SLOVA:**

kadmium, toxicita, spektrofotometrie

## **KEYWORDS:**

cadmium, toxicity, spectrophotometry

# 1 OBSAH

1	OBSAH .....	2
2	ÚVOD .....	6
3	CHARAKTERISTIKA PRVKU A JEHO VÝSKYT .....	7
3.1	Chemické vlastnosti .....	8
3.2	Sloučeniny kadmia .....	8
3.3	Použití kadmia .....	9
3.4	Zdroje znečištění .....	10
3.4.1	Kontaminace ovzduší .....	10
3.4.2	Kontaminace vody .....	12
3.4.3	Kontaminace půdy .....	12
3.5	Toxicita kadmia pro člověka .....	14
3.6	Monitorování kadmia v ČR .....	16
3.7	Legislativní opatření v ČR .....	17
4	ANALÝZA KADMIA .....	18
4.1	Příprava vzorku a separace kadmia .....	18
4.2	Odměrná analýza .....	19
4.3	Vážková analýza - gravimetrie .....	20
4.4	Elektroanalytické metody .....	20
4.4.1	Přímá potenciometrie .....	20
4.4.2	Voltametrie .....	22
4.5	Spektrometrické metody .....	23
4.5.1	Molekulová absorpční spektrofotometrie v ultrafialové a viditelné oblasti .....	25
4.5.2	Atomová emisní spektrometrie .....	31
4.5.3	Atomová absorpční spektrometrie .....	32
4.5.4	Hmotnostní spektrometrie .....	33
4.6	Chromatografické metody .....	34
4.7	Aktivační analýza .....	34
4.8	Srovnání metod .....	35
5	ZÁVĚR .....	36
6	SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....	37
7	SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK .....	42

## 2 ÚVOD

Těžké kovy jsou jednou ze složek, které patří do životního prostředí, mezi ně se řadí i kadmium. Přirozeně se však vyskytuje jen ve velmi malém množství a především vázané v horninách. Bohužel se stále narůstajícím znečištěním především antropogenního původu, dochází ke zvyšování obsahu těchto kovů ve všech složkách životního prostředí a dochází tak k narušování celého ekosystému. Protože kadmium a další toxické kovy nemohou být na rozdíl od organických látek rozloženy, představují pro ekosystém trvalé nebezpečí. Proto jsou s velkým zájmem hledány možnosti, jak omezit šíření těchto polutantů vznikající během lidské činnosti do životního prostředí, ale i možnosti likvidace již způsobené kontaminace pomocí stále se vyvíjejících technologií a biotechnologií.

Stejně tak dochází i k legislativním úpravám, které nejen výrazně omezují použití stále rozšiřujícího se seznamu nebezpečných látek ve všech odvětvích průmyslu, ale snižují také přípustné hodnoty těchto látek při jejich vypouštění do životního prostředí. Také pro ochranu obyvatel jsou stále zpřísňovány limity nejen v pitných vodách ale i v potravinách.

Jelikož kadmium patří mezi silně toxické prvky, které je již ve velmi malém množství nebezpečné nejen pro člověka ale i ostatní živočichy a rostlinstvo, jsou tato omezení jistě na místě. Zároveň se však zvyšují nároky celého světa jak na potřebu energie, tak i potřebu elektronického vybavení, tedy na vše kde vznikají toxické látky nebo jsou používány k výrobě a je tedy následně nutná recyklace či jiné zpracování. Je otázkou, zda bude možné do budoucna stále zpřísňující limity dodržovat?

### 3 CHARAKTERISTIKA PRVKU A JEHO VÝSKYT

Kadmium bylo náhodou objeveno v roce 1817 v lékárně v Magdeburgu, kde byla prodávána zinková běloba, pocházející z huti v Salzgitteru. Při kontrole její čistoty se po vyžhání zbarvila hnědě a při srážení jejího roztoku plynným sirovodíkem vznikla nažloutlá sraženina, německému profesorovi Friedrichu Stromeyerovi se podařilo identifikovat nový prvek.<sup>1</sup>

Obsah kadmia v zemské kůře je 0,16 mg/kg. Prvek patří mezi chalkofilní a v redukční atmosféře, která převládala při tuhnutí zemské kůry, se vyloučil v sulfidové fázi a jeho nejdůležitější rudou je sulfid.<sup>2</sup> Jeho minerály greenockit CdS, otavit  $\text{CdCO}_3$  a monteponit CdO se vyskytují zcela ojediněle, technicky důležitým zdrojem jsou zinkové rudy s obsahem 0,2 až 0,4 % Cd.<sup>3</sup>

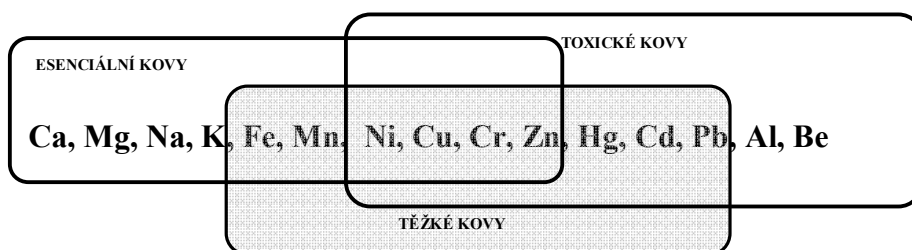
Kadmium je kov patřící mezi přechodné prvky a řadí se do II.B skupiny se zinkem a rtutí. Některé základní vlastnosti tohoto prvku jsou uvedeny v Tabulka 1. V důsledku zaplnění *s* i *d* slupky se liší od dalších přechodných prvků. Oxidační číslo je omezeno pouze na +II, toto oxidační číslo je charakteristické i pro druhou hlavní skupinu a lze pozorovat určitou podobnost k beryliu, hořčíku a vápníku. Jako ostatní přechodné kovy vytváří také komplexní sloučeniny, ale nemůže se vázat vazbou  $d_\pi$  a proto nekoordinuje CO, NO a olefiny.<sup>4</sup>

**Tabulka 1** Vybrané vlastnosti kadmia.<sup>2</sup>

Vlastnost	Kadmium
Atomové číslo	48
Počet přírodních izotopů	8
Atomová hmotnost	112,41
Elektronová konfigurace	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2$
Elektronegativita	1,7
Poloměr kovu [pm]	151
Efektivní iontový poloměr II [pm]	95
Ionizační energie (1) [kJ/mol]	876,5
$E^\circ (\text{M}^{2+}/\text{M})$ [V]	-0,403
Teplota tání [°C]	320,8
Teplota varu [°C]	765
Hustota (25°C) [g/cm <sup>3</sup> ]	8,65
Měrný elektrický odpor (20°C) [ $\mu\Omega$ cm]	7,5

Čerstvě připravené kadmium je stříbřité barvy s namodralým leskem. Struktura prvku v pevném skupenství je založena na typicky kovovém hexagonálním těsném uspořádání, které je však výrazně deformováno. Místo toho, aby každý atom měl 12 stejně vzdálených sousedních atomů, má šest nejbližších sousedů v těsně uspořádané rovině a tři sousedy v každé z přilehlých rovin ve vzdálenosti o 10 % větší. Důsledkem toho je, že má mnohem menší hustotu a nižší pevnost v tahu než prvek umístěný v periodické tabulce před ním. Tyto vlastnosti jsou považovány za důsledek větší pevnosti vazby elektronů *d* k jádru, do kovové

vazby jsou zapojeny pouze vnější elektrony *s* a vazba je proto slabší. S výjimkou kovového poloměru ukazují všechny údaje na to, že vliv lanthanoidové kontrakce již vymizel.



**Obrázek 1** Vybrané kovy a jejich možné zařazení do skupin.<sup>5</sup>

### 3.1 Chemické vlastnosti

Kadmium na vlhkém vzduchu ztrácí lesk, slučuje se s kyslíkem, sírou, fosforem a při zahřívání s halogeny. Nereaguje s vodíkem, uhlíkem či dusíkem. V neoxidujících kyselinách se rozpouští za vzniku vodíku. S oxidujícími kyselinami je situace složitější, např. s kyselinou dusičnou vznikají různé oxidy dusíku v závislosti na koncentraci a teplotě. Tvoří slitiny s jinými kovy.

### 3.2 Sloučeniny kadmia

Kademnaté sloučeniny jsou obdobné zinečnatým. Soli kadmia jsou až na několik výjimek bezbarvé, kademnaté soli silných kyselin jsou dobře rozpustné ve vodě.<sup>6</sup> Ve zředěných roztocích má stahující účinky a ve větších koncentracích leptavě. Poměrně silně se projevuje sklon k tvorbě komplexů, pevná vazba je zejména s halogenidovými ionty. Chlorid, bromid a jodid jsou ve vodném roztoku jen neúplně disociovány, na rozdíl od solí jiných kovů, v těchto roztocích se také tvoří autokomplexy (např.  $\text{Cd}[\text{CdI}_3]_2$ ). Touto tvorbou a také menší disociací některých kademnatých solí je způsobena nepatrná elektrická vodivost jejich roztoků.

Fluoridy se liší od ostatních halogenidů, teploty tání a varu jsou vyšší než u ostatních halogenidů, což svědčí o iontovém charakteru. Kovalentní charakter dalších halogenidů ukazují jejich poměrně nízké teploty tání a rozpustnost v organických rozpouštědlech.

Oxid kademnatý  $\text{CdO}$  vzniká při spalování kadmia jako hnědý prášek. Byl také nalezen přirozený v podobě černých lesklých povlaků. Barva oxidu kademnatého závisí do značné míry na teplotě, na kterou byl zahříván, což je způsobeno rozdílnou velikostí částic a mřížkovými poruchami (stejná struktura jako  $\text{NaCl}$ ).

Hydroxid kademnatý  $\text{Cd}(\text{OH})_2$  se vylučuje přidáním alkalického hydroxidu k roztokům kademnatých solí jako bílá sraženina, působením velmi koncentrovaných hydroxidů alkalických kovů vznikají hydroxokademnatany (např.  $\text{Na}_2[\text{Cd}(\text{OH})_4]$ ). Oxid a hydroxid nacházejí uplatnění v dekorativních sklech a emailech a také při výrobě Ni-Cd akumulátorů.

Sulfid kademnatý  $\text{CdS}$  (kadmiová žluť) je nejdůležitější sloučenina kadmia, vzniká jako žlutá sraženina při zavádění sulfanu do roztoku kademnatých solí. Sulfid je nerozpustný ve zředěné kyselině chlorovodíkové, rozpouští se v koncentrovaných kyselinách, v horké zředěné kyselině dusičné, ve vroucí zředěné kyselině sírové. Po přidání  $\text{CdSe}$ ,  $\text{ZnS}$  nebo  $\text{HgS}$

vznikají tepelně stálé pigmenty zářivých barev, koloidní disperze se používají k barvení skel. CdS a CdSe jsou používány i k výrobě polovodičů - fotorezistory, fotodiody a CdTe - detekce záření.<sup>7, 8</sup>

Kyanid kademnatý  $\text{Cd}(\text{CN})_2$  se sráží z roztoků kademnatých solí kyanidy alkalických kovů v podobě bílé sraženiny. Z roztoků je možné získat podvojně kyanidy, v obecném složení  $\text{M}_2[\text{Cd}(\text{CN})_4]$  a  $\text{M}_4[\text{Cd}(\text{CN})_6]$ . Roztoků podvojných kyanidů je využíváno k elektrolytickému vylučování kadmia.

Thiokyanatan kademnatý  $\text{Cd}(\text{SCN})_2$  lze připravit rozpouštěním uhličitanu kademnatého v kyselině thiokyanaté, vznikají i podvojně thiokyanatany v přítomnosti jiných thiokyanatanů, které odpovídají většinou složení  $\text{M}_2[\text{Cd}(\text{SCN})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ , zpravidla dobře krystalizují.

Dusičnan kademnatý  $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$  vzniká rozpouštěním uhličitanu kademnatého ve zředěné kyselině dusičné, krystaluje z vodného prostředí při běžné teplotě se čtyřmi molekulami  $\text{H}_2\text{O}$ . Ve vodných roztocích nejsou podle hodnoty vodivosti v patrnějším množství přítomny komplexní ionty.

Dusitan kademnatý  $\text{Cd}(\text{NO}_2)_2$  je velmi nestálý, snadno se hydrolyticky rozkládá, vytváří však stálé a dobře krystalující podvojně soli.

Síran kademnatý  $\text{CdSO}_4$  se připravuje rozpouštěním kadmia nebo uhličitanu kademnatého ve zředěné kyselině sírové, používá se k výrobě jiných kademnatých sloučenin, např. kadmiové žluti.

Uhličitan kademnatý  $\text{CdCO}_3$  se sráží z roztoků kademnatých solí přísadou iontů  $\text{CO}_3^{2-}$  jako bílá sraženina zpravidla s malým množstvím hydroxidu.

Šťavelan kademnatý  $\text{CdC}_2\text{O}_4$  se sráží z roztoků kademnatých solí přidáním kyseliny šťavelové nebo šťavelanu amonného jako bílá sraženina.

Ionty  $\text{Cd}^{2+}$  jsou schopny vázat neutrální částice, např.  $\text{NH}_3$  a jeho organické deriváty.

Organokovové sloučeniny kadmia jsou tepelně méně stálé, připravují se obvykle reakcí halogenidů a Grignardova činidla (organokovové sloučeniny obecného vzorce  $\text{RMgX}$ , kde je R-alkyl nebo aryl a X-halogen). Sloučeniny jsou méně reaktivní oproti obdobným sloučeninám zinku.

### 3.3 Použití kadmia

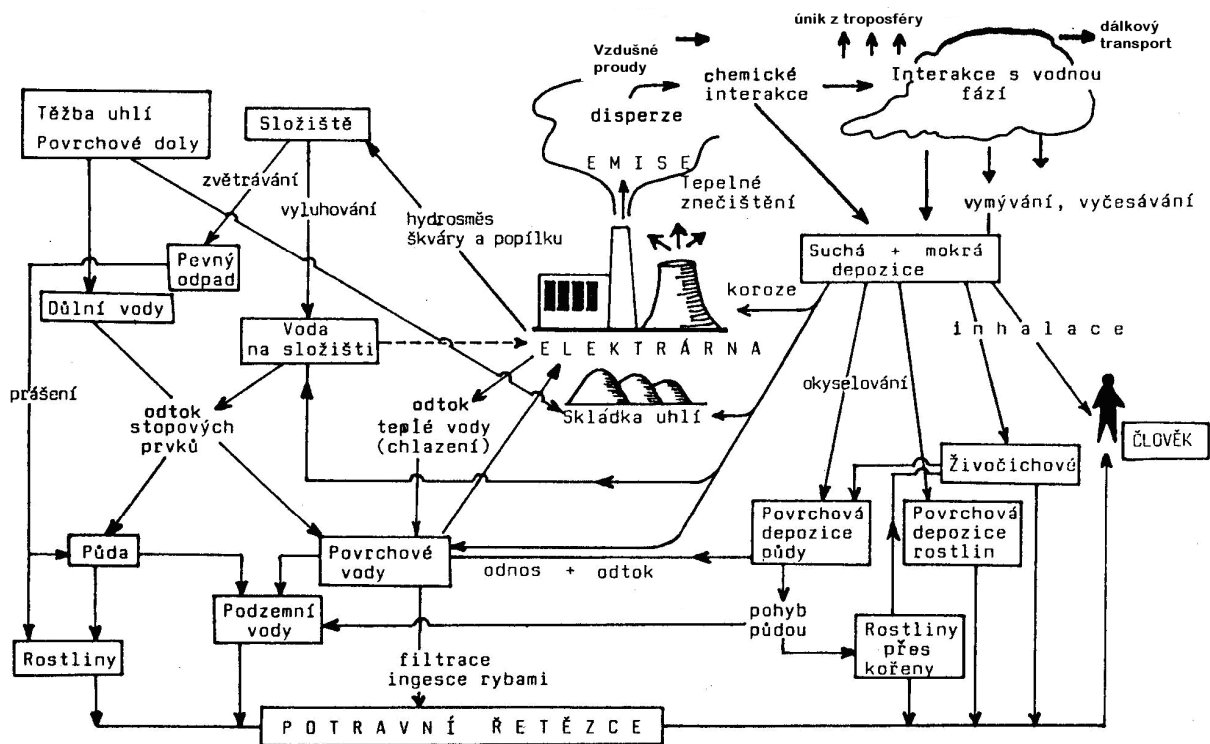
Kadmium je používáno pro tvorbu ochranných povlaků, v menším množství se používá do baterií a slitin, jako je Woodův a Lipowitzův kov, v nichž je 9 % resp. 10 % Cd, které se využívají na výrobu pojistek či požárních čidel. Další jeho využití je jako součást elektrod v alkalických akumulátorech, k výrobě solárních panelů či k výrobě polovodičů (fotorezistorů, detekce záření).<sup>7</sup> V menším množství se kadmium využívá jako stabilizátor plastů (např. k ochraně PVC před degradací působením ultrafialového nebo tepelného záření) a sulfid kademnatý je používán v barevných pigmentech, které jsou přidávány do plastů a barviv, dále je používán i v automobilovém průmyslu. Kadmium je rovněž používáno v jaderných reaktorech k absorpci tepelných neutronů.<sup>9</sup>

V České republice v roce 2011 bylo evidováno 126 provozoven, které mají ohlašovací povinnost týkající se případného úniku kadmia a jeho sloučenin do životního prostředí.<sup>10</sup>

### 3.4 Zdroje znečištění

Znečištění životního prostředí kadmii lze rozdělit podle oblasti výskytu, tedy na atmosférické, vodní a půdní znečištění, ovšem tyto oblasti se prolínají, ovlivňují a jejich působení nelze navzájem oddělit. Na Obrázku 2 je znázorněno schéma distribuce a pohybu stopových prvků v životním prostředí, ze kterého je poměrně zřejmé, jak jsou jednotlivé sféry provázány.

Znečišťování lidskou činností představuje asi deset procent látek uvolňovaných do atmosféry, zbytek připadá na přírodní činnosti. Přestože je to malé procento všech uvolňovaných látek, a mohlo by to vést k úsudku, že znečišťování člověkem není až tak významné, byl by to závěr mylný, neboť tyto kontaminanty jsou mnohem škodlivější a nebezpečnější. Antropogenní emise často vedou k silnému lokálnímu znečištění.<sup>11</sup>



Obrázek 2 Schéma distribuce a pohybu stopových prvků v okolí klasické tepelné elektrárny.<sup>12</sup>

#### 3.4.1 Kontaminace ovzduší

Znečištění ovzduší je nerovnoměrné a závislé na mnoha faktorech, na lokalitě, kde je soustředěn průmysl a městské aglomerace, na klimatických poměrech, také je ovlivňováno transportem emisí nejen z okolních států ale i ze vzdálených míst na Zemi.

Kontaminanty se šíří v atmosféře prouděním a difúzí, z ní jsou pak odstraňovány spadem suchým nebo mokřým. Atmosféra umožňuje nejsnadnější a nejrychlejší šíření kontaminantů v životním prostředí. Kadmium je navázáno převážně na částice jemné frakce (s aerodynamickým průměrem do 2,5  $\mu\text{m}$ ), která je spojena s větším rizikem negativního vlivu na lidské zdraví. Téměř veškeré kadmium je vázáno na částice do velikosti 10  $\mu\text{m}$ . V částicích s aerodynamickým průměrem nad 10  $\mu\text{m}$  lze najít minimální množství kadmia.<sup>13</sup>



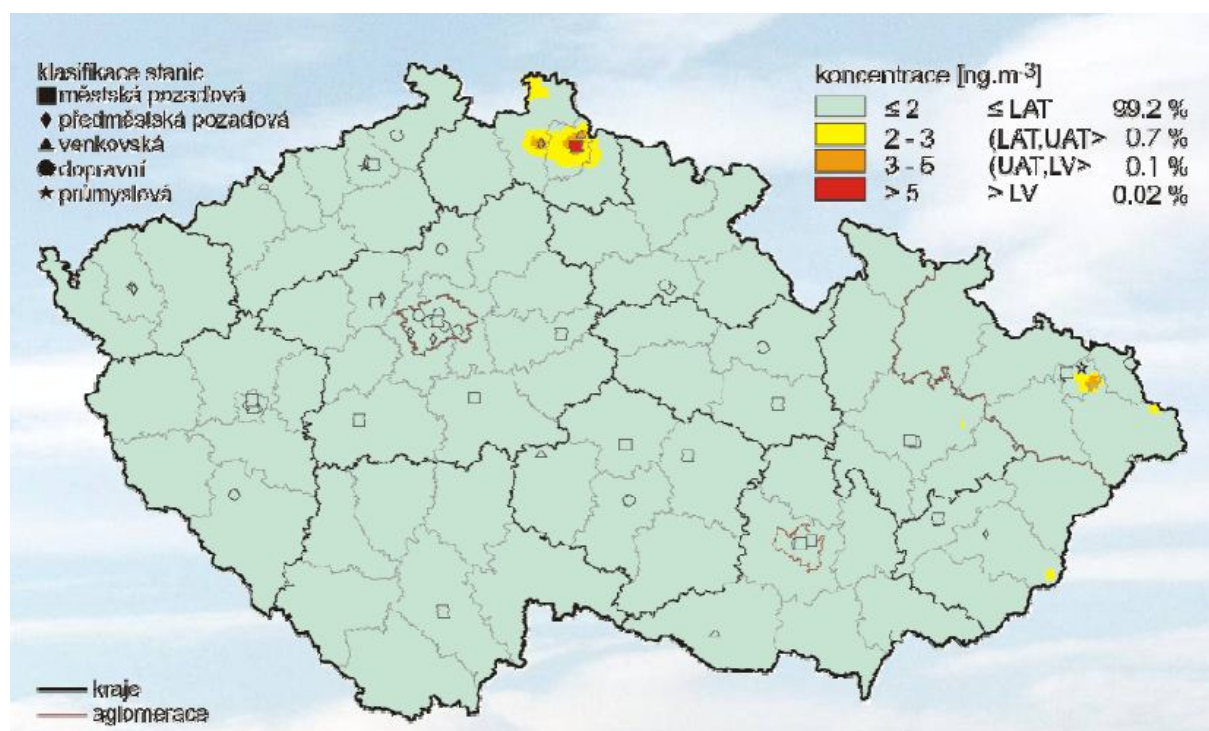
Snadno se šíří zejména plyny a velmi jemné částice pevné fáze, větší částice (nad 10  $\mu\text{m}$ ) sedimentují poblíž zdroje, kde pak způsobují znečištění půdy, povrchových vod a rostlinstva.

Kadmium se do ovzduší dostává především při těžbě, výrobě a zpracování rudy.<sup>12</sup> Mezi největší producenty atmosférického znečištění lze však zařadit spalovací procesy. Spalování fosilních paliv, především pak uhlí, patří k významným zdrojům. Další zdrojem je i výroba cementu. Obsah stopových prvků ve fosilních palivech je velmi proměnlivý. Popílek unikající v emisích z tepelných elektráren kontaminuje ovzduší, následně pak půdu, ze které je kadmium poté vymýváno a vyplavováno a dochází tak i ke kontaminaci povrchových a později i podzemních vod a potravního řetězce. Z půdy se také dostává do ovzduší větrnou erozí kontaminované půdy. Mezi významnější zdroje znečištění patří i spalování městských odpadů, a to i v případě, kdy jsou použity odlučovače, neboť vznikají problémy se skládkováním zachyceného popílku a může se šířit rozprašováním z úložiště pevných odpadů do atmosféry (vítr, požáry) nebo vymýváním povrchovou vodou.<sup>11</sup>

Hlavní chemické sloučeniny, které vznikají během spalovacích a průmyslových procesů, jsou oxid kademnatý, sulfid kademnatý, síran kademnatý a chlorid kademnatý.

Dalším negativním důsledkem znečišťování atmosféry je vznik tzv. kyselých srážek (absorpce  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ), následně dochází k vymývání živin z půd, hlavně Ca a Mg a uvolňování toxických kovů, mezi nimi i Cd, do povrchových vod.

V roce 2011 byly sledovány koncentrace kadmia celkem na 62 lokalitách. Cílový imisní limit ( $5 \text{ ng/m}^3$ ) nebyl překročen na žádné z těchto lokalit. Nejvyšší roční průměr byl naměřen v lokalitě Souš ( $3,5 \text{ ng/m}^3$ ). V porovnání s rokem 2010 došlo na více než polovině (58 %) lokalit k mírnému poklesu průměrné roční koncentrace, na 26 % lokalit došlo k jejímu nárůstu a na zbytku se roční průměrná koncentrace nezměnila.<sup>13</sup>



Obrázek 3 Roční průměrné koncentrace kadmia v ovzduší na území ČR v roce 2005.<sup>14</sup>

Na Obrázku 3 jsou znázorněny průměrné koncentrace kadmia v ovzduší v roce 2005, které v 99,2 % nepřekročily hodnotu 2 ng/m<sup>3</sup>.

V následující tabulce je uveden odhad roční emise kadmia ze všech přirozených zdrojů jehož celkový součet činí přibližně 0,831.10<sup>6</sup> kg. Největší příspěvek je z vulkanické činnosti.

**Tabulka 2** Odhad celkové roční emise ze všech přirozených zdrojů (1.10<sup>6</sup> kg).<sup>12</sup>

Zdroj	Kadmium
Prach unášený větrem	0,100
Lesní požáry	0,010
Vulkanická činnost	0,520
Mořský aerosol	0,001
Vegetace	0,200
Celkem	0,831

### 3.4.2 Kontaminace vody

Kadmium emitované do ovzduší se následně hromadí v půdě a ve vodě a vstupuje do potravinového řetězce. Toxicita kovů je výrazně ovlivněna jejich formou výskytu ve vodách. Anorganické a organické nerozpustné nebo méně rozpustné komplexy jsou zpravidla méně toxické než jednoduché ionty. Distribuce výskytu různých chemických forem kovů ve vodách závisí na chemickém složení vody, zejména na pH a obsahu některých aniontů, které mohou tvořit stabilnější komplexní sloučeniny. Z tohoto hlediska je obsah kationů méně významný.<sup>12</sup>

Kadmium, které se nachází ve vodách ve stopových množstvích, je přirozeného původu. Hlavním zdrojem znečištění kadmiem v České republice jsou odpadní vody z těžby a zpracování rud, z hutí, z povrchové úpravy kovů galvanickým pokovováním, z fotografického, textilního, kožedělného a chemického průmyslu, ze zemědělství pak používání fosfátů a pesticidů obsahujících tento prvek. V ekosystémech povrchových vod je největší pozornost věnována rtuti, kadmiu a olovu v rybách, jako konečnému článku potravního řetězce, a to jak pro kontrolu povrchových vod, tak i obsahu těchto prvků v mase ryb. Významným indikátorem znečištění povrchových vod jsou sedimenty dna. Koncentrace prvku bývá v sedimentu až desetkrát vyšší než ve vodě.<sup>15</sup> Obsah kadmia v povrchové vodě v roce 2010 se ve sledovaných oblastech pohyboval od 0,5 mg/kg (Sázava-Nespeky) do 7,0 mg/kg (Berounka-Srbsko).<sup>16</sup> V oblastech bez zdrojů kontaminace je obsah nízký, méně než 0,1 mg/kg. V pitné vodě se může zvýšené množství objevovat v důsledku uvolňování kadmia z pozinkovaného potrubí.<sup>17</sup>

### 3.4.3 Kontaminace půdy

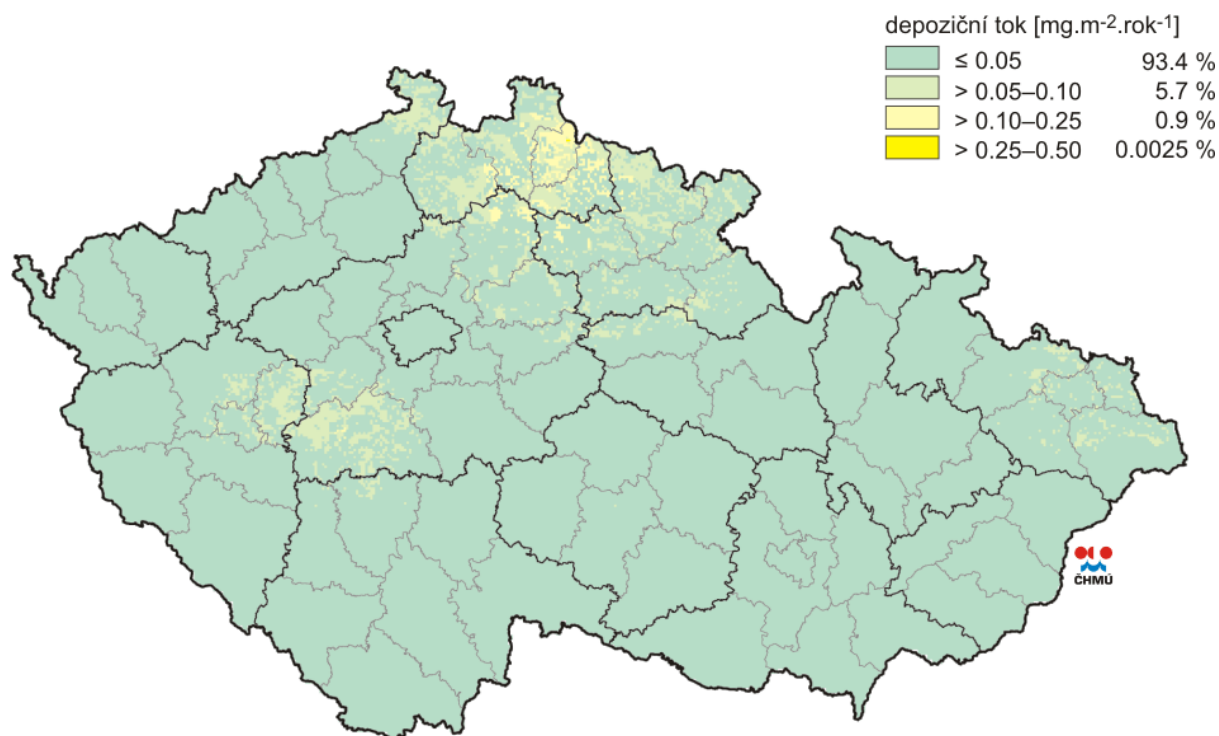
Koncentrace kadmia v půdách kolísá mezi 0,01 - 0,15 mg/kg, jeho přirozený obsah v půdě se velmi mění, a to v závislosti na matečné hornině, intenzitě zvětrávání a následném transportu. Do půdy vstupuje kadmium několika cestami, jednak to jsou aerosoly vzniklé spalováním paliv a odpadů, metalurgickým průmyslem, poté tekutými a pevnými odpady lidí a zvířat, odpady po těžbě a také zemědělskými chemikáliemi. Fosfátová hnojiva mohou

obsahovat až kolem 40 mg/kg Cd, čímž může být koncentrace prvku výrazně navýšena. Stejně tak čistírenské kaly použité při hnojení zvyšují koncentraci prvku v půdě.

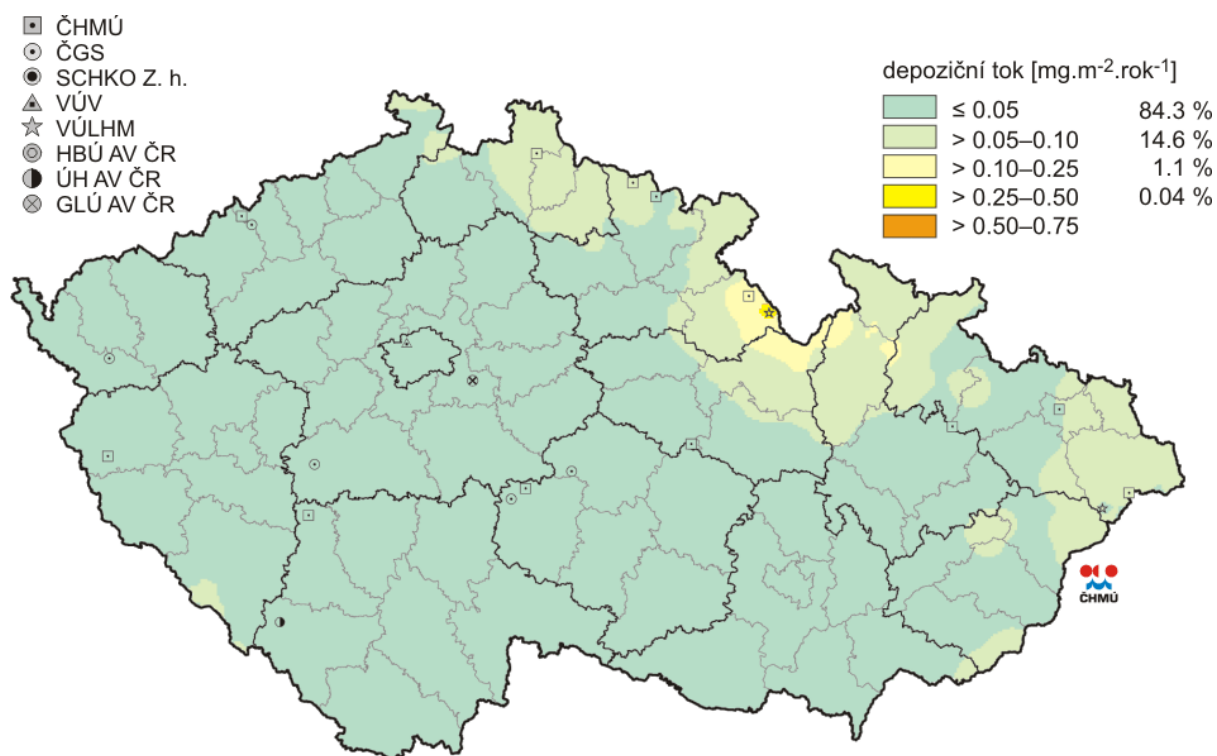
Mobilita kadmia závisí na chemické formě, která je závislá na složení vod (srážek), zejména na pH a obsahu některých aniontů, které mohou tvořit stabilní komplexní sloučeniny, dále pak na redoxním potenciálu, který je důležitý pro posouzení stability různých forem kovů. Závisí i na obsahu organického uhlíku, neboť ovlivňuje adsorpci, a tím i mobilitu a samozřejmě i půdním typem, který ovlivňuje rychlost a cesty migrace kontaminantu. Příjem kadmia kořeny rostlin se zvyšuje se stoupajícím pH a je snižován obsahem alkalických kovů a kovů alkalických zemin a obsahem ostatních těžkých kovů. V půdách je příjem snižován vápněním, vysoké koncentrace prvku v půdním roztoku nepříznivě ovlivňuje schopnost půdních mikroorganismů rozkládat organickou hmotu a polutanty. Na adsorpci kadmia má také vliv přítomnost dalších prvků (např. olovo). Vyšší koncentrace konkurenčních iontů vede ke snížení adsorpce ostatních kovů a tím je adsorpce Cd ovlivnitelná. V důsledku tohoto jevu je pak zvýšena mobilita prvku v půdě, a tím je lépe využitelnější pro rostliny.

Kadmium se vyznačuje silnými fyto toxickými účinky, které se projevují chlorózou listů, hnědnutím kořenových vlásků, výskytem fialovohnědých skvrn na listech. Některé rostliny jsou proto vhodnými bioindikátory. Nejrozšířenější je použití mechorostů a lišejníků a hledá se i využití rostlin k čištění půd kontaminovaných těžkými kovy, neboť prozatím získané výsledky prokazují reálnost této možnosti.<sup>12</sup>

Obrázek 4 a 5 znázorňují suché respektive mokré roční depozice kadmia na území České republiky. Jak je možné vidět, tak přes 90 % suché roční depozice nedosahuje ani hodnoty 0,05 mg/m<sup>2</sup>, u mokré depozice nedosahuje této hodnoty přes 80 % sledovaných míst.



**Obrázek 4** Suché roční depozice kadmia na území ČR, 2011.<sup>18</sup>



**Obrázek 5** Mokrý roční deponice kadmia na území ČR, 2011.<sup>18</sup>

### 3.5 Toxicita kadmia pro člověka

Účinky toxických kovů a jejich sloučenin, včetně kadmia, na lidský organismus se stávají čím dál tím větším předmětem zájmu, neboť kontaminace životního prostředí narůstá.

Původní studie vycházely především z profesionální expozice, později se zájem přesunul i na běžnou populaci. V případě profesionální expozice se jedná především o inhalační intoxikaci, zatímco pro neprofesionální expozici je nejběžnější intoxikace alimentární cestou, přesto je nutno zvažovat kombinaci všech možných cest vstupu. V případě kadmia je významné, že vstřebání do organismu z plic mnohonásobně převyšuje procento kadmia, které přechází do organismu z trávicího traktu. Významným zdrojem příjmu kadmia se stává kouření, vykouření jedné cigarety znamená inhalaci 0,1 - 0,2  $\mu\text{g}$  kadmia.<sup>17</sup>

Kadmium přijaté do organismu je charakterizováno dlouhodobou retencí, která je závislá na mnoha faktorech, např. cesta vstupu či délka expozice.

Podle provedených studií se pohybuje denní příjem kadmia ve většině zemí v průměru 50  $\mu\text{g}$ , na jeho celkovém příjmu se podílí z největší části potrava, poté příjem v pitné vodě. Největším zdrojem kadmia v potravě jsou vnitřnosti zvířat a to především ledviny, které obsahují 100 - 1 000  $\mu\text{g}/\text{kg}$ , zatímco ovoce, zelenina nebo maso obsahují méně než 10  $\mu\text{g}/\text{kg}$ . Doporučený limit obsahu kadmia Světovou zdravotnickou organizací (WHO) v pitné vodě činí 0,003  $\text{mg}/\text{l}$ .<sup>19</sup> Smrtelná dávka při perorálním příjmu pro člověka je 350 – 3 500  $\text{mg}$  kadmia. Dávka v množství 3  $\text{mg}$  nevyvolává žádný akutní účinek.<sup>17</sup> V lidském těle je přítomno přibližně 5 – 20  $\text{mg}$  kadmia.

Symptomy otravy kadmiiem se projevují v závislosti na příjmu, tedy bráně vstupu, na dávce a také na délce expozice. Stejně tak rychlost distribuce v organismu závisí na výše uvedených

vlivech. Při nižších dávkách je obvykle koncentrace vyšší v ledvinách, naproti tomu při vyšších expozičních dávkách je vyšší koncentrace v játrech. Vliv kadmia na organismus také ovlivňuje příjem zinku, který jeho negativní vlastnosti zmírňuje.

Prvním cílovým orgánem při inhalační expozici kadmium jsou plíce, odkud je poměrně rychle krví dopravováno do jater. Akutní otrava se projevuje pocitem na zvracení, zvracením, průjmami, křečemi trávicího ústrojí, bolestmi hlavy, zvýšením sliněním, v případě vysoké dávky jsou příznaky následovány šokem ze ztráty tekutin, akutním selháním ledvin, srdce, plic a smrtí v průběhu 24 hodin až 14 dnů.

Akutní i chronická expozice vysokým koncentracím kadmia v prachu nebo parách kovů u dělníků v průmyslu vyvolává poškození funkce plic, které se projevuje těžkým podrážděním dýchacího ústrojí, které se objevuje již několik hodin po expozici. Symptomy, které se u postižených projevují, jsou kašel, bolesti hlavy, závratě, slabost, třesavka, bolesti hrudníku a poruchy dýchání. Dále se pak rozvíjí edém plic s následnou smrtí. Smrtelná dávka dýmu oxidu kademnatého pro člověka je přibližně  $5 \text{ mg/m}^3$  po osmihodinové expozici.<sup>17</sup>

Vyskytuje se proteinurie, která se může projevit až určitou dobu po přerušení expozice kadmium, což lze vysvětlit dlouhodobou retencí v organismu, jeho postupnou orgánovou a subcelulární redistribucí. Jeho biologický poločas se odhaduje na 10 - 30 let.

Asi mediálně nejznámějším případem chronické intoxikace je nemoc Itai-Itai, která byla popsána v polovině minulého století v Japonsku podél řeky Jinzu, do které vypouštěla své odpadní produkty ocelářská společnost Kamioka Mining. Nemocní trpí bolestmi kostí a vznikem častých zlomenin. Je to způsobeno změnou metabolismu vápníku, dochází k výměně vápníku za kadmium a vzniká osteomalacie a osteoporóza.

U silných akutních otrav kadmium je doporučováno užití kyseliny askorbové v dávce 100 mg/den po dobu 12 týdnů, dále se podává při akutních otravách EDTA (kyselina ethylendiamintetraoctová). U chronických intoxikací se podle Slívy rovněž doporučuje aplikace chelátu, a to i přesto, že dosud nebyl poskytnut klinicky ověřitelný důkaz o přínosu této léčby: Dále připadá v úvahu podání dimerkaprolu (2,3-disulfanyl-1-propanol) či substituovaných dithiokarbamatů, ovšem nejdůležitější je symptomatická léčba selhávajících ledvin.<sup>20</sup>

Experimentální data od zvířat i člověka ukazují, že míra absorpce je mnohem vyšší po inhalačním přívodu než po perorálním podání. Absorpce inhalovaného kadmia představuje až 50 %, absorpce z trávicího ústrojí je ovlivněna nutričním stavem jedince a dietou, kterou dotyčný praktikuje.

Dalším orgánem, který bývá postižen při expozici kadmium, jsou reprodukční orgány. Kadmium má vysoký kumulační potenciál v placentě a velmi snadno prostupuje do mateřského mléka, které tak může představovat významný zdroj možné intoxikace dítěte, neboť u novorozenců dochází k vyšší absorpci střevy. Kadmium je zároveň teratogenní, projevy záleží na dávce i způsobu podání, dochází k růstové retardaci i malformaci plodů.

Kadmium způsobuje inhibici sulfhydriových enzymů (vazbou na SH-skupinu), váže se v játrech na metaloproteiny, což jsou nízkomolekulární proteiny (metalothionein-souvisí s resorpcí a transportem látek do buněk) a zasahuje dále do metabolismu sacharidů a inhibuje sekreci inzulínu.<sup>21</sup> Kadmiové ionty jsou také účinnými blokátory kalciových kanálů, čímž dochází k přerušení šíření nervového vzruchu.<sup>12</sup>

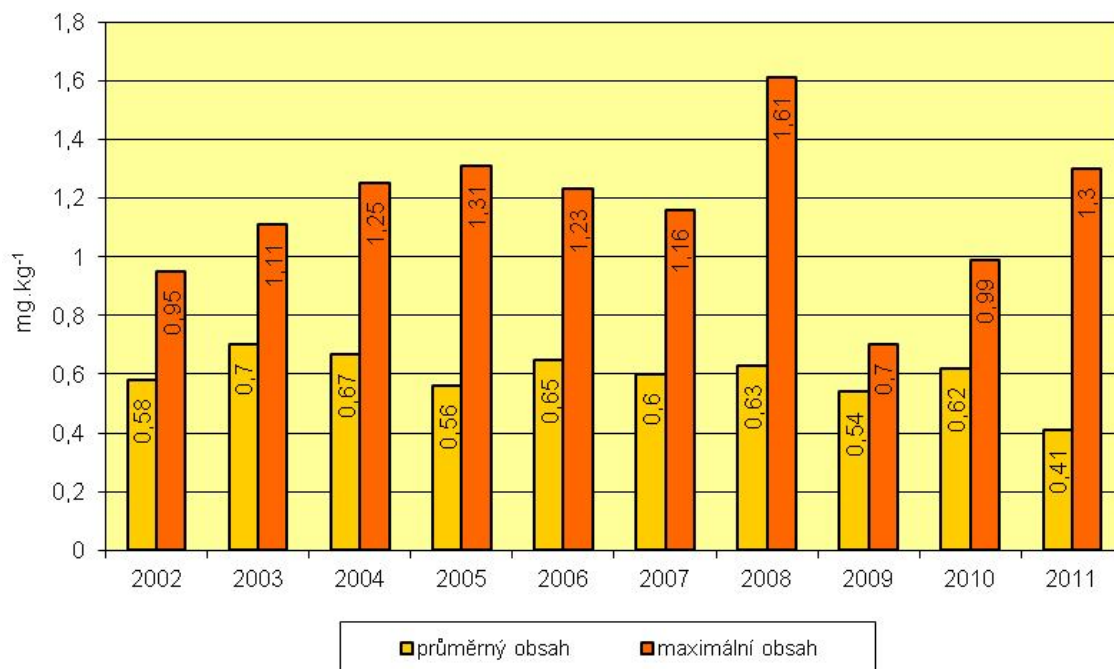
Kadmium a kadmiové sloučeniny byly v roce 2012 zařazeny podle IARC (International Agency for Research on Cancer) do skupiny 1 (látky s kancerogenním potenciálem pro člověka). Nejsilnější vztah mezi kancerogenitou kadmia a rozvinutým rakovinným bujením se jeví u karcinomu plic, který je volně následován karcinomem prostaty, jater, ledvin či žaludku.<sup>20</sup>

### 3.6 Monitorování kadmia v ČR

Monitorování cizorodých látek v ČR, mezi něž patří i sledování kadmia, je prováděno každoročně a vychází z doporučení Evropské komise.<sup>23</sup> Výsledky slouží k tvorbě limitů, kde prozatím limity stanoveny nebyly a ke sledování výskytu určitých látek na území Evropské unie. Monitoring probíhá v značně velkém rozsahu, který se ovšem řídí množstvím poskytnutých financí.

Výsledky monitoringu, který je prováděn pod záštitou Ministerstva zemědělství a podílí se na něm mnoho výzkumných institucí, poskytli z roku 2011 i tyto údaje.

Bylo odebráno 42 vzorků zeleniny (brukvovité, kořenové) a pěstovaných hub, ve kterých byly zjištěné hodnoty výrazně pod povolený limit, pouze kořenová zelenina se přiblížila k maximálnímu limitu 0,1 mg/kg. V roce 2011 překročilo koncentraci 2 mg/kg Cd v 53 % analyzovaných vzorků hub z lesa. Další sledovanou plodinou jsou brambory, kde průměrná hodnota kadmia za sledované období let 1992 – 2011 činí 0,021 mg/kg.



**Obrázek 6** Průměrný a maximální obsah kadmia v máku, v letech 2002 – 2011 (mg/kg).<sup>23</sup>

Ze 40 vzorků ovoce byla přítomnost kadmia detekována ve třech vzorcích, a to u jádrového ovoce, kde se hodnoty kadmia pohybovaly od 0,12 do 0,33 mg/kg. Sledování probíhá i v obilninách, kde z 22 vzorků byl pozitivní nález kadmia ve 21 vzorcích, ale hodnoty se pohybovaly v rozmezí od 0,014 do 0,096 mg/kg. Na stanovení obsahu kadmia bylo odebráno také 18 vzorků máku. U všech analyzovaných vzorků byla jeho přítomnost zjištěna, hodnoty

se pohybovaly od 0,082 do 1,3 mg/kg. Pečivo, brambory a listová zelenina tvoří přibližně 60 % denní dávky kadmia. V mase, masných a mléčných výrobcích nebyly zjištěny nadlimitní koncentrace kadmia, stejně tak v mořských nebo sladkovodních rybách či medu. U ovcí nebyly ve svalovině zjištěny nadlimitní hodnoty chemických prvků s výjimkou jedné lokality, kde byla zjištěna nadlimitní koncentrace kadmia ve svalovině a v ledvinách několika ovcí. V okolí ovčích farem byly v minulosti sklárny, kde lze předpokládat zatížení prostředí těžkými kovy. Stejně tak byla nalezena vyšší koncentrace Cd u krav z oblastí průmyslově zatížených nebo s vyšším obsahem kadmia v půdě a následně v krmivu.

V roce 2011 bylo na obsah rizikových prvků v rámci monitoringu kalů z ČOV odebráno a analyzováno 90 vzorků, u kterých je zaznamenán klesající trend od roku 1994. Také byla provedena analýza 90 vzorků rostlin pro zjištění obsahu kadmia v zemědělské půdě, k překročení limitu došlo u šesti vzorků, tyto hodnoty byly zaznamenány na kontaminovaných plochách kromě jednoho případu.

### 3.7 Legislativní opatření v ČR

Důležitou složkou v podpoře ochrany obyvatelstva i životního prostředí je vymezení v zákonech a normách, které stanovují povolené limity, rozsah prováděného monitorování a kontrol, stejně tak postupy v odběrech vzorků či použití měřicí techniky při stanovování cizorodých látek. Současně také se vstupem do Evropské unie musí Česká republika splňovat další závazné předpisy týkající se zejména shromažďování a šíření informací o životním prostředí, umožnění svobodného přístupu veřejnosti k těmto informacím a tvorby registru úniků a přenosů znečišťujících látek.<sup>10</sup>

V případě kadmia jako toxického prvku se stanovují limity v potravinách, ve vodách i v ovzduší.

Nařízení vlády 597/2006 Sb., kterým jsou vymezeny imisní limity pro kadmium, jenž činí  $5\text{ng}/\text{m}^3$  v průměru za rok (pro celkový obsah v  $\text{PM}_{10}$  – průměr částic  $10\ \mu\text{m}$ ).<sup>24</sup>

Vyhláška 252/2004 Sb., ve znění pozdějších zákonů, která stanovuje limity v pitných vodách i pro kadmium, jenž je  $5\ \mu\text{g}/\text{l}$  (NMH – nejvyšší mezní hodnota).<sup>25</sup>

Nařízení vlády 61/2003 Sb., udává hodnoty přípustného znečištění povrchových vod, které činí pro kadmium  $1\ \mu\text{g}/\text{l}$ .<sup>26</sup>

V nařízení Evropské komise jsou stanoveny maximální hodnoty limitů pro potraviny (v mg/kg vlhké váhy), některé z nich jsou uvedeny v následující tabulce.<sup>27</sup>

**Tabulka 3** Doporučené limity některých potravin.<sup>27</sup>

Kadmium	mg/kg vlhké hmotnosti
Maso (s výjimkou drobů) skotu, ovčí prasat a drůbeže	0,050
Koňské maso kromě drobů	0,20
Játra skotu, ovčí prasat a drůbeže	0,50
Ledviny skotu, ovčí prasat a drůbeže a koní	1,0
Mlži	1,0
Obilniny, kromě otrub, klíčků, pšenice a rýže	0,10
Sojové boby	0,20
Zelenina a ovoce, kromě listové zeleniny, čerstvých bylinek, hub, řapíkaté a stonkové zeleniny, kořenové zeleniny a brambor	0,050
Řapíkatá a stonková zelenina, kořenová zelenina a brambory, kromě celeru bulvového. V případě brambor se maximální limit brambor.	0,10
Listová zelenina, čerstvé bylinky, celer bulvový a některé houby	0,20
Houby	1,0

Zároveň je vyvíjeno úsilí pro snížení používání nebezpečných látek v průmyslu, mezi ně patří kromě kadmia rtuť, olovo, šestimocný chrom, polybromované bifenyly a látky poškozující ozónovou vrstvu, proto byla uvedena v platnost Směrnice Evropského parlamentu a Rady 2012/19/EU, ve které je omezováno použití v elektrických a elektronických zařízeních se snahou zabránit ukládání těchto nebezpečných látek na skládky a chránit tak životní prostředí a lidské zdraví.<sup>28</sup> Tato omezení se však netýkají dalších odvětví, kde se předpokládá výroba malého množství s předpokladem, že nedojde k uložení na skládku.

## 4 ANALÝZA KADMIA

Důležitým krokem k získání spolehlivých výsledků patří bezpochyby správný odběr vzorků, příprava vzorku k vlastnímu stanovování a vzhledem k nízkým obsahům kadmia ve vzorcích ze životního prostředí je důležitým krokem správný výběr analytické metody, stejně tak v závislosti k jakým potřebám je nutno provést analýzu i s ohledem na potřebnou dosaženou mez detekce.

V následujících kapitolách budou proto uvedeny některé analytické metody použitelné při stanovení kadmia.

### 4.1 Příprava vzorku a separace kadmia

Před samotným měřením se provádí většinou úprava vzorku. Většina analytických metod se řadí k destruktivním, tedy k těm, kdy je potřeba vzorek před analýzou rozložit, převést do roztoku a teprve poté je analyt měřen. Vzorek je nejprve rozpouštěn ve vodě studené, teplé či za varu, pak se následně rozkládá působením silných anorganických kyselin nebo jejich



směsí, případně za zvýšené teploty a tlaku, či se rozkládá tavením nebo sintrací. Další možností je mineralizace na mokré či suché cestě, tato metoda je používána k rozkladu organických vzorků. Mineralizace na mokré cestě spočívá v působení kyselin za zvýšené teploty a tlaku, využívá se například k rozkladu i mikrovlnné záření. Mineralizace na suché cestě spočívá v zahřívání vzorku na vysokou teplotu v kyslíkové nebo vodíkové atmosféře.

Před vlastním měřením se často přistupuje nejdříve k separaci kadmia a jeho zakoncentrování. V životním prostředí i biologických materiálech se vyskytuje v malém množství a také bývá ve vzorku přítomno mnoho dalších látek tvořící matrici vzorku, která může působit rušivě a ovlivňovat výsledky měření, ať už pozitivně či negativně, proto je vhodné tento vliv interferentů eliminovat.<sup>29</sup>

Jedna ze základních separačních operací je extrakce. V systému kapalina-kapalina je založena na převedení látky fázovým rozhraním dvou nemísitelných kapalin. Většinou z vodného prostředí do organické fáze, která je následně analyzována.<sup>30</sup>

Stále více je používaná metoda SPE (solid-phase extraction). Analyt je přiveden do kontaktu se sorbentem (např. polární silikagel, oxid hlinitý, modifikovaný silikagel - CN, diol, NH<sub>2</sub> atd.), kdy je oddělen od matrice a následně eluován vhodným činidlem.<sup>31</sup>

Kalfa použil metodu SPE pro svou práci s nově vyvinutým nanokompozitním materiálem B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> k zakoncentrování a separaci kadmia pro stanovení jeho obsahu ve vzorcích pitné vody a v čajových lístcích. Faktor zakoncentrování byl 50. Stanovení následně provedli atomovou absorpční spektrometrií.<sup>32</sup>

Další možností separace kadmia je použití měničů iontů, ionexy mohou být jak přirozené (minerály typu zeolitů), tak syntetické (organické i anorganické). Nejčastěji jsou měniče iontů syntetické ionexy tvořené polymery či kopolymery organických látek. Ionex je tvořen hydrofobní uhlíkovou strukturou a hydrofilní funkční skupinou schopnou vyměňovat ionty.

Ionexy jsou komerčně vyráběny jako například katex Amberlite IR 120, který použili Kocaoba a Akcin k odstranění chromu a kadmia z odpadních vod. Optimální podmínky byly stanoveny pro koncentraci 20 mg/l. Dále pak pH = 5,5, doba míchání 20 minut se 100 mg Amberlitu IR 120. Stanovení množství provedli atomovou absorpční spektrometrií.<sup>33</sup>

## 4.2 Odměrná analýza

### Komplexometrická titrace – chelatometrie

Při této titraci je odměrným roztokem komplexotvorné činidlo, které reaguje s analytem (kation Cd<sup>2+</sup>), za vzniku rozpustných komplexních sloučenin. V tomto případě je odměrným roztokem disodná sůl kyseliny ethylendiaminotetraoctové (EDTA). EDTA je silným komplexotvorným činidlem, které váže ionty kovů šesti vazebnými místy do pevných chelátů. Při následné titraci je nutné dodržovat pH, aby koncentrace volného iontu v ekvivalenci byla co nejmenší. V případě kadmia se pH pohybuje v rozmezí sedmi až jedenácti. Titrace se provádí v pufovaném prostředí, zde typicky tzv. Schwarzenbachův pufr (amoniak a chlorid amonný, pH=10). Indikátor, který se používá k vizuální indikaci je tzv. metalochromní

indikátor, například eriochromčern T, jehož barva vázaného v komplexu je vínově červená a volného indikátoru je modrá. K objektivní indikaci je používána potenciometrie s iontově selektivní elektrodou.<sup>29</sup>

EDTA patří mezi poměrně často používaná činidla, pro příklad je možné uvést použití při odstraňování toxických kovů z kontaminované zeminy, kdy byla využita v poloprovozním měřítku k zjišťování ekonomické výhodnosti této metody. Zemina obsahovala Pb, Zn a Cd, jehož množství bylo 20,6 mg/kg půdy. Touto metodou Voglar a Lestan odstranili 66 % Cd z kontaminované půdy.<sup>34</sup>

### **Manganometrie**

Nepřímé stanovení kadmia touto metodou se provádí kvantitativním sražením nerozpustného šťavelanu, který se po filtraci a promytí rozloží kyselinou sírovou. Vzniklá kyselina šťavelová, jejíž množství je ekvivalentní množství kadmia, se přímo titruje odměrným roztokem manganistanu.<sup>35</sup>

## **4.3 Vážková analýza - gravimetrie**

V dnešní době se v praxi gravimetrie již tolik nepoužívá, neboť je poměrně časově náročná, význam má však pro svou přesnost, při přípravě standardů, či metodě srovnávací a při stanovení s větším obsahem analytu.

Principem této analytické metody je srážení analytu vhodným činidlem, kterým se převede na dobře definovanou sloučeninu a z její hmotnosti zjištěné vážením a známého stechiometrického složení se stanoví obsah analytu. Tato metoda je vhodná ke stanovení látek s koncentrací vyšší než 0,01 mol/l.

Kadmium se sráží za chladu v 4 – 6 mol/l kyselině sírové za vzniku CdS, který se promyje a následně rozpustí na filtračním papíru ve zředěné kyselině chlorovodíkové. Přidá se zředěná kyselina sírová a směs se odpaří do sucha. Přebytná kyselina se odkouří a vyžihá se při 500°C jako síran kademnatý, který se váží.<sup>35</sup>

## **4.4 Elektroanalytické metody**

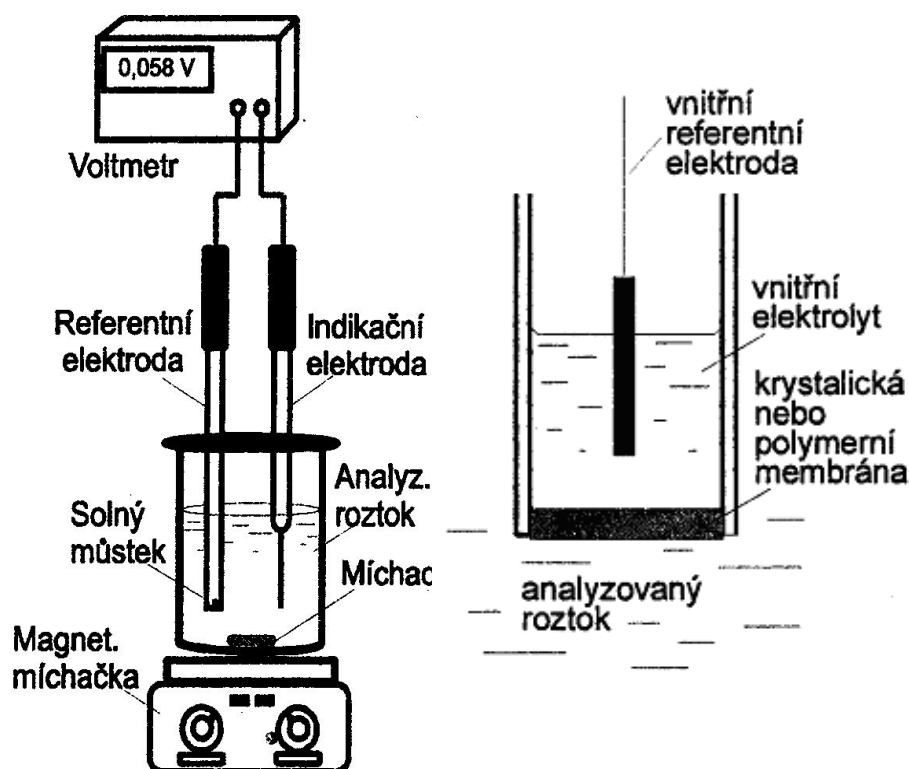
### **4.4.1 Přímá potenciometrie**

Princip této metody spočívá ve stanovení analytu z rovnovážného napětí elektrochemického článku tvořeného indikační elektrodou ponořenou do analyzovaného roztoku a referenční elektrodou spojenou s analyzovaným roztokem solným můstkem. Napětí se měří za podmínek, kdy článkem neteče elektrický proud.

Při přímé potenciometrii se analyt stanovuje přímo z hodnot změřeného napětí, protože potenciál indikační elektrody je funkcí aktivity (koncentrace) analytu. Stanovení se provádí na základě kalibrační závislosti, tedy porovnání napětí článku změřeného v analyzovaném roztoku s napětím téhož článku změřeného za stejných podmínek v roztocích o známé koncentraci analytu.

Pro přímou potenciometrii mají největší význam membránové elektrody, které jsou základem používaných iontově selektivních elektrod (ISE). V ISE je jedna strana membrány

v kontaktu s referenčním (vnitřním) roztokem stanovovaného iontu, v němž je ponořena vnitřní referenční elektroda, druhá strana membrány je v kontaktu s analyzovaným roztokem se stanovovanou koncentrací, v němž je ponořena vnější referenční elektroda. Tato membrána musí být nerozpustná v analyzovaném roztoku a výměnné reakce určující membránový potenciál probíhají pouze na rozhraní na povrchu membrány. To znamená, že ten ion, který se podílí na rovnovážné výměně, může být stanoven příslušnou iontově selektivní elektrodou. U kationtové elektrody potenciál s růstem koncentrace kationtu roste, u aniontové potenciál s růstem koncentrace aniontu klesá. Potenciál je také ovlivňován interferujícími ionty, které jsou přítomny v analyzovaném roztoku. Proto se užívá koeficient selektivity, který udává, nakolik se podílí interferující ion. Pro tento typ měření se používají membrány s fixovanými iontově výměnnými místy z polykrystalického materiálu. Pro stanovení kadmia se používá iontově selektivní elektroda vyrobená z  $\text{CdSe} + \text{Ag}_2\text{S}$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}$  je přidáván pro zvýšení iontové vodivosti membrány. Ionově selektivní elektrody jsou vhodné pro stanovení v koncentračním rozmezí přibližně  $10^{-6}$  až po  $0,1 \text{ mol/l}$ . Pro získání spolehlivých výsledků je důležité udržovat konstantní a vysokou iontovou sílu, z důvodů, aby mohly být použity koncentrace na místo aktivit, což se dosahuje vysokým přídavkem základního elektrolytu, stejně tak je důležité udržovat konstantní pH. Při vysokých koncentracích analytu se však již nedaří indiferentním roztokem elektrolytu udržet konstantní iontovou sílu analyzovaného roztoku a při velmi malých koncentracích se více uplatňuje vliv jiných látek přítomných v roztoku. Vnitřní elektrolyt však často způsobuje problémy, proto bývá nahrazován vhodným tuhým materiálem tzv. solid-state elektroda, která vytvoří konstantní potenciálový rozdíl.<sup>36</sup>

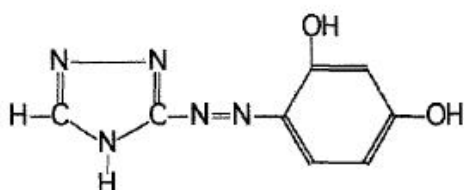


**Obrázek 7** Příklad realizace potenciometrické nádoby s elektrodami a konstrukční uspořádání iontově selektivní elektrody s monokrystalickou nebo polykrystalickou membránou.<sup>36</sup>

Rozpouštěcí potenciometrie je jedna z možností jak stanovit kadmium v biologických vzorcích, princip metody je vysvětlen u voltmetrie. Tato metoda byla použita Viksnem a

Lindgrenovou pro stanovení olova a kadmia v krvi matek a jejich dětí. Detekčního limitu dosáhli u kadmia po 600 s elektrolyzy průměrně 0,1 µg/l. Vzorek krve byl smíchán po předchozí úpravě hustoty (hydroxid tetramethylamonný) se základním roztokem obsahující 1,2 mol/l kyseliny chlorovodíkové s 540 mg/l rtuti(II). Poté probíhala elektrolyza při potenciálu -1,25 V po dobu 570 s a 30 s po ukončení míchání probíhalo rozpouštění při 6 µA.<sup>37</sup>

Vhodnou metodou pro stanovení kadmia je výše uvedena metoda ISE, kterou použili Wardak a Marcewska ve své práci s novou iontově selektivní elektrodou pro kadmium, která obsahovala aktivní látku TRIAR 3-(2',4'dihydroxyfenylazo-1')-1,2,4 triazol. S elektrodou dosáhli detekčního limitu  $5,9 \cdot 10^{-6}$  mol/l. Elektroda je tvořena nerozpustným povrchem z teflonu a vnitřním povrchem z PVC, ve kterém byla umístěna Ag/AgCl elektroda.<sup>38</sup>



**Obrázek 8** TRIAR 3-(2',4'dihydroxyfenylazo-1')-1,2,4 triazol.<sup>38</sup>

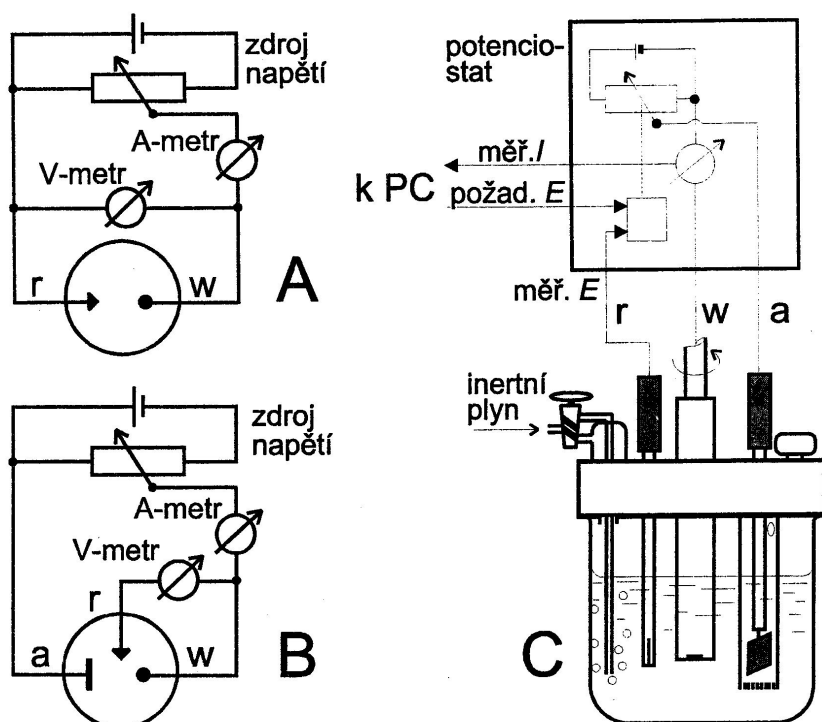
#### 4.4.2 Voltametrie

Elektrochemické články, které se používají ve voltametii, jsou složeny z polarizovatelné pracovní elektrody ponořené do analyzovaného roztoku a nepolarizovatelné referenční elektrody spojené s analyzovaným roztokem solným můstkem. Sleduje se závislost elektrického proudu tekoucího tímto článkem na potenciálu pracovní elektrody, který se mění s časem. Polarizovatelné elektrody se používají platinové, zlaté nebo rtuťové. V praxi se používá tříelektrodového zapojení s tzv. pomocnou elektrodou, která je tvořena platinovým plíškem, kdy proud teče mezi pomocnou a pracovní elektrodou a skutečný potenciál pracovní elektrody se měří mezi referenční a pracovní elektrodou za bezproudového stavu. Zdrojem napětí je potenciostat. Referenční elektrody jsou obvykle kalomelové nebo argentchloridové. K roztoku vzorku se přidává indiferentní roztok, jako například KCl.

Voltametrická měření lze provést v několika uspořádání. Výše byl popsán způsob DC voltametrie, která má limit detekce  $10^{-5}$  mol/l, další možnost je diferenční pulsní voltametrie, kdy se na pracovní elektrodu vkládá potenciál se složitějším průběhem, mez detekce  $10^{-8}$  mol/l. Významnou metodou je elektrochemická rozpouštěcí voltametrie, která se nejčastěji používá při stanovení kadmia a látek s nízkou koncentrací, mez detekce je až  $10^{-12}$  mol/l. Kdy je nejdříve nakoncentrována látka na elektrodě a následně se elektrolyticky rozpouští metodou DC voltametrie. Na závislosti proud - potenciál se rozpouštění látky projeví proudovým píkem, polohou je určen prvek a výška píku určuje koncentraci.

Abbasi a Khodarahmiyan použili adsorpční rozpouštěcí voltametrii ke studiu ultrastopových množství olov kadmia v potravinách (rýže, sója, cukr). Tato metoda je založena na tvorbě komplexu s 2-merkaptobenzothiazolu na visící rtuťové kapkové elektrodě s následnou redukcí diferenční pulsní katodickou rozpouštěcí voltametrií. Optimální podmínky byly stanoveny pro pH = 8 a koncentraci 2-merkaptobenzothiazolu  $10^{-4}$  mol/l a

akumulační dobou 160 s. Roztok vzorku poskytuje pík při hodnotě  $-0,709$  V. Při optimálních podmínkách dosáhli detekčního limitu  $0,01$  ng/ml pro kadmium. Měření ukázalo, že neruší ani mnoho přítomných iontů. Reálné vzorky byly měřeny metodou standardního přídatku.<sup>39</sup>

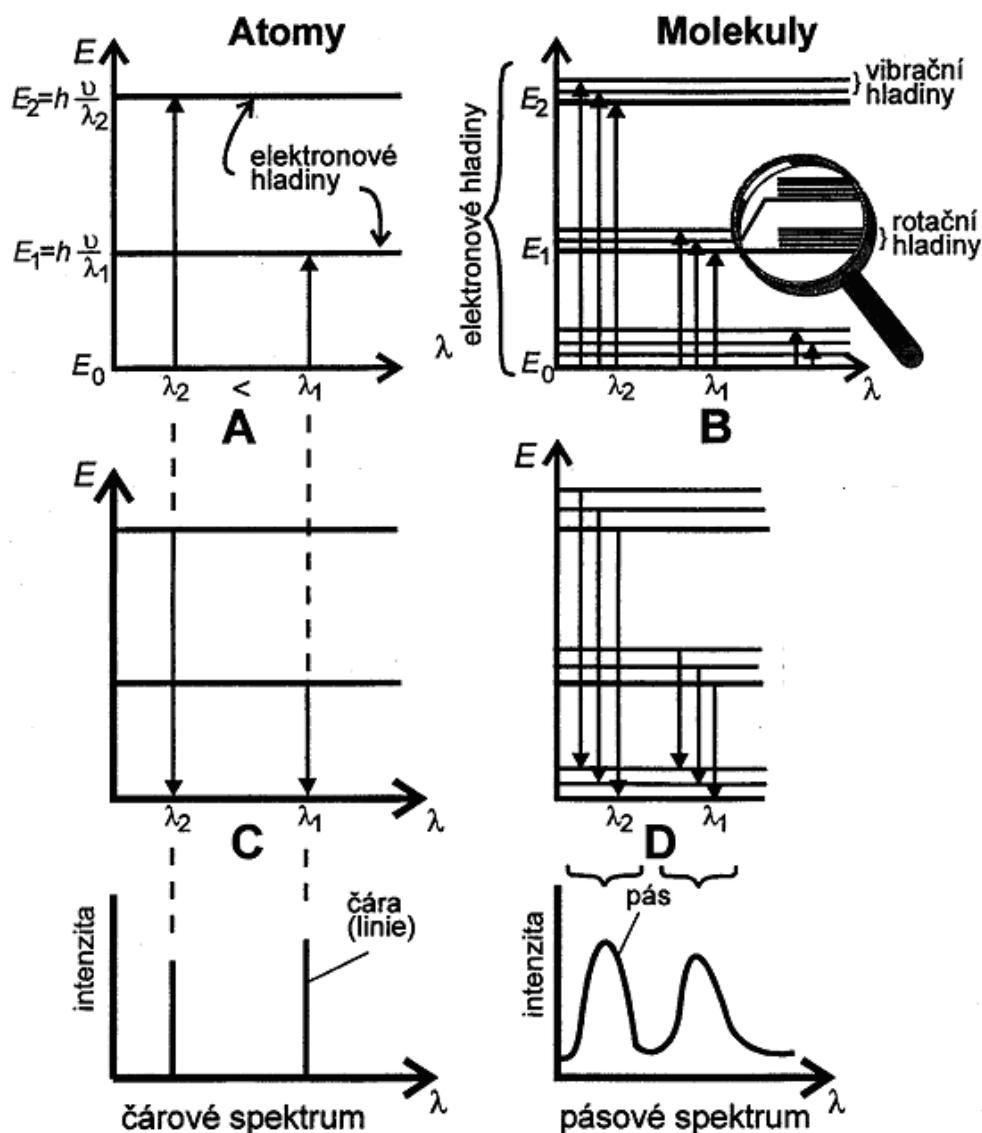


**Obrázek 9** Schéma zapojení obvodu pro voltametrická měření v dvouelektrodovém (A) a tříelektrodovém (B) uspořádání elektrochemického článku a příklad realizace voltametrické nádoby.<sup>29</sup>

#### 4.5 Spektrometrické metody

Základem spektrometrických metod je buď absorpce, nebo emise záření. Podle počtu různých energetických hladin látka absorbuje záření o různých vlnových délkách, které jsou charakteristické pro určitou látku, což je tedy ukazatel kvalitativní. Soubor těchto vlnových délek se nazývá absorpční spektrum. Velikost absorpce, množství absorbovaného záření určité vlnové délky se vyjadřuje jako absorbance. Kvantitativní analýza je založena na platnosti Lambertova-Beerova zákona,  $A = \epsilon cl$ , kde  $A$  je absorbance,  $\epsilon$  je molární absorpční koeficient [ $l/(mol \cdot cm)$ ],  $c$  je koncentrace látky [ $mol/l$ ], ve vzorku a  $l$  absorbující vrstva v cm.

Emise je děj opačný než absorpce. Excitovaná látka přechází v krátké době ( $\mu s$  či  $ns$ ) spontánní emisí na některý z nižších stavů až do základního energetického stavu. Energie se zbavuje vysláním záření, které je pro ni charakteristické. Soubor emitujících vlnových délek se nazývá emisní spektrum.

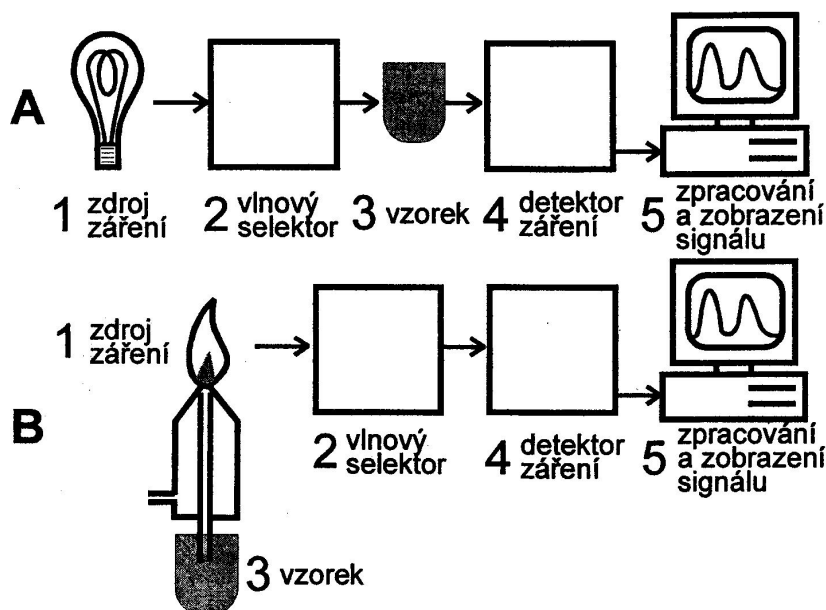


**Obrázek 10** Schématické znázornění principu výměny energie mezi elektromagnetickým zářením a atomy či molekulami látek. U atomů dochází k absorpci (A) a emisi (C) záření mezi elektronovými energetickými hladinami, spektrum je čárové. Molekulami je absorbováno (B) a emitováno záření (D) o mnohem větším počtu vlnových délek (rotační a vibrační stavy), příslušná spektra jsou pásová. Záření IČ má energii pouze na excitaci vibračních a rotačních stavů, záření (UV, VIS, RTG) excituje i elektrony.<sup>29</sup>

Energie záření, která je absorbována nebo emitována může nabývat pouze určitých diskrétních hodnot. Energie záření je přímo úměrná jeho frekvenci  $E = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$ , kde  $h$  je Planckova konstanta [Js],  $c$  rychlost záření [m/s],  $\nu$  je frekvence záření,  $\lambda$  je vlnová délka [m]. Rozdíl velikosti energií je pak  $\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu$ .

V atomech přijímají nebo vyzařují energii elektrony, energie pak odpovídá obsazení určitých energetických hladin lišících se hodnotou energie  $\Delta E_{el}$ . V molekulách jsou rovněž elektronové energetické hladiny, avšak molekula je ovlivňována pohybem jednotlivých atomů, které vibrují kolem svých rovnovážných poloh daných chemickou vazbou. Energie vibračního pohybu je také kvantována a jednotlivým vibračním stavům odpovídá určitá

energie. Molekula jako celek vykonává rotační pohyb, který je také kvantován. Velikost energií pro jednotlivé stavy platí  $\Delta E_{rot} \ll \Delta E_{vibr} \ll \Delta E_{el}$ .



**Obrázek 11** Principiální uspořádání základních komponent spektrálních přístrojů pro absorpční (A) a emisní (B) spektrometrii.<sup>29</sup>

#### 4.5.1 Molekulová absorpční spektrofotometrie v ultrafialové a viditelné oblasti

Spektrofotometrické stanovení látek je založeno na měření absorpce elektromagnetického záření molekulami látek v ultrafialové (v oblasti 200 až 380 nm) a viditelné oblasti (380 až 770 nm). Absorbované vlnové délky jsou charakteristické pro danou látku, čehož se využívá ke kvalitativní analýze. Látka, která absorbuje určitou vlnovou délku, se jeví oku v barvě komplementární.

**Tabulka 4** Vlnové délky elektromagnetického vlnění a jim odpovídající barva a barva komplementární.<sup>29</sup>

Vlnová délka [nm]	Odpovídající barva	Komplementární barva
400 – 435	Fialová	žlutozelená
435 – 480	Modrá	žlutá
480 – 490	zelenomodrá	oranžová
490 – 500	modrozelená	červená
500 – 560	Zelená	purpurová
560 – 580	Žlutozelená	fialová
580 – 595	Žlutá	modrá
595 – 610	Oranžová	zelenomodrá
610 - 750	Červená	modrozelená

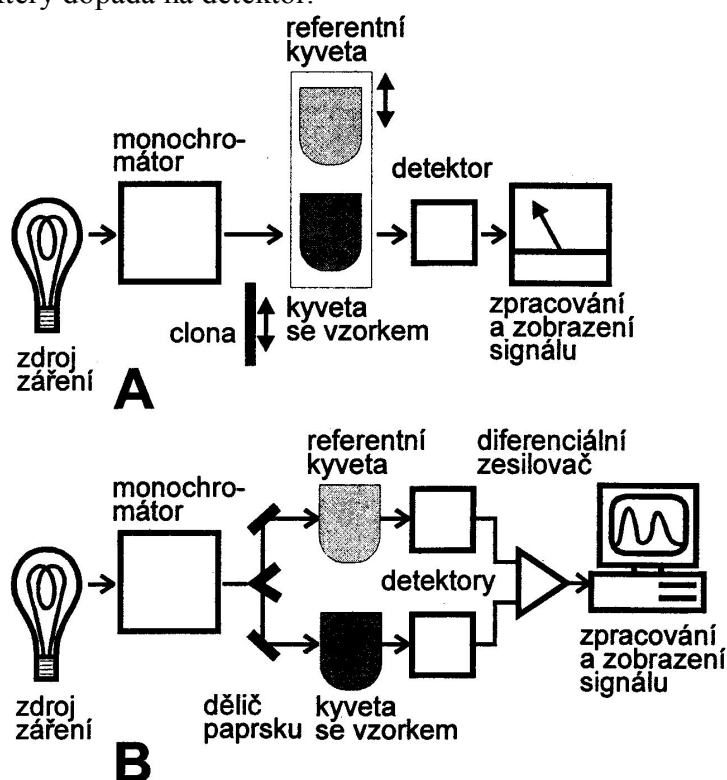
Fotony záření z ultrafialové a viditelné oblasti elektromagnetického spektra jsou dostatečně energetické, aby excitovaly elektronové stavy a tím spíše vibrační a rotační stavy molekul. Výsledné spektrum látky je pásové, protože jednotlivé diskrétní hodnoty zpravidla splývají. Poloha absorpčních pásů je charakteristická pro část molekuly (chromofor) a je ovlivněna

substituenty i použitým rozpouštědlem. V roztocích rozpouštědel lze získat širší pásy, protože molekuly měřené látky nejsou izolované, ale solvatovány rozpouštědlem, které ruší jejich volnou rotaci a ovlivňuje i vibraci molekuly.

Zdrojem záření pro ultrafialovou oblast je vodíková nebo deuteriová výbojka, pro viditelnou oblast se používají wolframové nebo halogenové žárovky, disperzním prvkem je mřížkový monochromátor, detektorem bývá fotonásobič. Získaný signál je následně zpracován a zobrazen na displeji či počítači. Základní prvky spektrofotometrů mohou být uspořádány buď jednopaprskově nebo dvoupraprskově.

U jednopaprskových spektrofotometrů prochází záření ze zdroje po nastavení vlnové délky v monochromátoru nejprve kyvetou se srovnávacím roztokem, kde je částečně zeslabeno odrazem od stěn kyvety, absorpcí rozpouštědlem nebo ostatními složkami roztoku. Vzniklý fotoelektrický proud je změřen a je mu přiřazena nulová hodnota absorbance. Po nahrazení kyvety se srovnávacím roztokem kyvetou s analyzovaným roztokem je pak změřena jeho absorbance. Tato metoda je vhodná pro sledování časových změn koncentrace při kinetických měřeních.<sup>40</sup>

U dvoupraprskových přístrojů je paprsek rozdělen na paprsek procházející měrnou a srovnávací kyvetou. Dnešní přístroje pracují na principu, kdy po výstupu z monochromátoru je paprsek směřován rotujícím polokruhovým zrcadlem střídavě do měrné a srovnávací kyvety. Po výstupu z kyvet jsou oba paprsky pomocí zrcadel spojeny do paprsku společného, který dopadá na detektor.

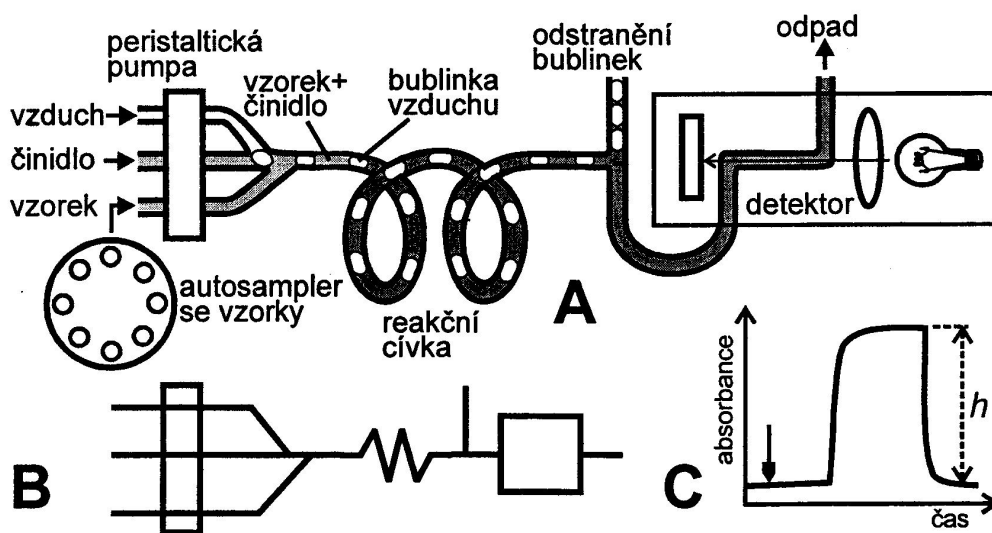


**Obrázek 12** Schéma praktické realizace absorpčního spektrofotometru. A - jednokanálový v diferenčním uspořádání, B - dvoupraprskový spektrofotometr.<sup>29</sup>

Další možností je detektor tvořený diodovým polem, ve kterém je jeden univerzální detektor nahrazen řadou citlivých fotodiod. V tomto případě je monochromátor umístěn až za kyvetu pro vzorek. Signály jsou detekovány všemi fotodiodami současně.



K měření se používá kyveta, která nesmí absorbovat záření ve sledovaném rozsahu. Při měření se používá srovnávací metoda, kdy je v druhé kyvetě roztok se všemi složkami kromě měřeného analytu. Kvantitativní analýza je založena na platnosti Lambertova-Beerova zákona, jenž je uveden výše. Jeho platnost je však omezena na zředěné číré roztoky absorbující při koncentracích menších než 0,01 mol/l. Poté se využívá především metody kalibrační křivky, kdy je možné stanovit obsahy při velmi nízkých koncentracích  $10^{-4}$  až  $10^{-6}$  mol/l.

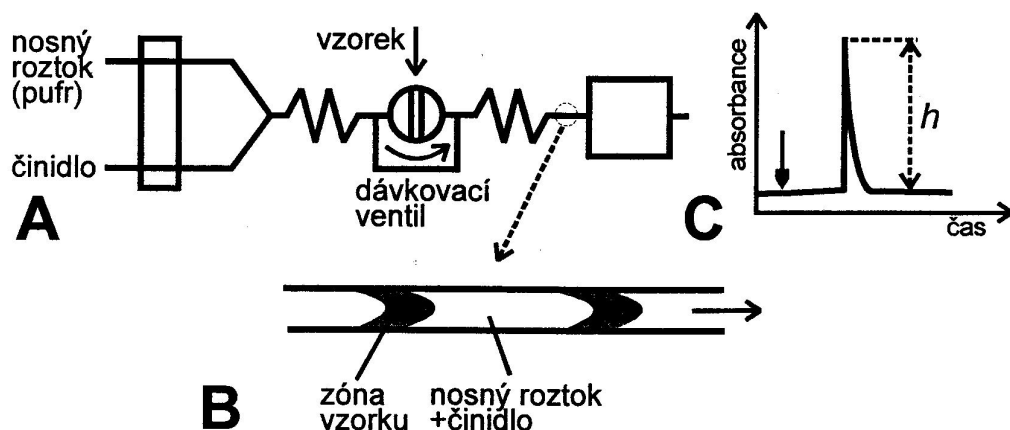


**Obrázek 13** Kontinuální průtoková analýza. Příklad experimentálního uspořádání (A), jeho schematického zakreslení (B) a charakter odezvy.<sup>29</sup>

Ve spektrofotometrii lze využít metody průtokové analýzy, které však mohou být využity i při jiných způsobech detekce, nežli spektrofotometrie. V kontinuální průtokové analýze je dávkován vzorek do proudu činidla a vzduchu, kdy je rozdělen na segmenty a v nich probíhá reakce až do rovnováhy, v závislosti na rychlosti reakce je volena průtoková rychlost.

V případě injekční průtokové analýzy je vzorek dávkován do nesegmentovaného toku činidla a je detekován ještě před dosažením chemické rovnováhy. Pro získání spolehlivých výsledků je nutné přesné časování.

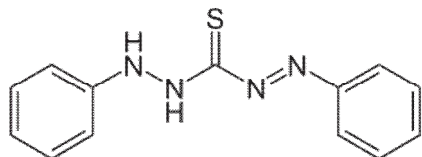
Průtokovou injekční analýzu použili při stanovení obsahu kadmia v hnojivech Neto a Bergamin, s vytvořeným komplexem kadmia, jodidu a malachitové zeleně. Byly studovány vlivy koncentrace činidel, doba interakce mezi jodidem (KI) a malachitové zeleně, vliv pH a rychlosti průtoku a přítomnost rušivých iontů. K maskování rušivých prvků použili kyselinu pikolinovou a pro vylepšení selektivity, maskování a separace byl použit iontoměnič Chelex-100. Detekční limit byl stanoven 2  $\mu\text{g/l}$ . Spektrofotometrické stanovení pak probíhalo při 690 nm.<sup>41</sup>



**Obrázek 14** Průtoková injekční analýza. Schematické zakreslení experimentálního uspořádání (A), charakter toku roztoku s nadávkovanými vzorky (B) a příklad odezvy (C).<sup>29</sup>

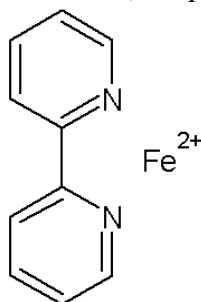
Jednou z významných metod je extrakční spektrofotometrie, která využívá extrakci do organického rozpouštědla z vodného roztoku. Dochází k separaci analytu a zároveň se nakoncentruje analyzovaný ion do malého objemu. Extrakce se zpravidla provádí v dělicích třepacích nádobách. Využívá se vzniku elektroneutrálních komplexů (chelátů) kovů, iontových asociátů nebo solvátů. Stechiometrické složení produktu v organickém rozpouštědle se zpravidla liší od složení analogických produktů ve vodném prostředí. Níže jsou uvedeny některá z používaných činidel v extrakční spektrofotometrii pro stanovení kadmia.<sup>30</sup>

○ dithizon



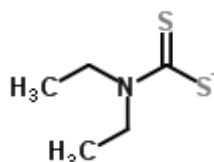
Stanovení kadmia dithizonovou metodou. Pomocí dithizonu rozpuštěného v chloroformu nebo v tetrachlormethanu jsou extrahovány kademnaté ionty za tvorby cihlově červeně zbarveného dithizonanu, jehož maximum absorpce je 520 nm. Extrakce dithizonanu kademnatého probíhá ze silně alkalického prostředí. Také je používána dvojitá extrakce, aby byly potlačeny vlivy rušivých iontů (Cu, Ag, Au, Hg, Pd, Co a Ni). Předběžnou extrakcí v kyselém prostředí se odstraní Cu, Hg, částečně Co a Ni, s přidavkem dimethylglyoximu se maskuje Co a Ni, s malým množstvím kyanidu a vinanu draselno-sodného dobře maskuje běžně rušící prvky.<sup>30</sup>

- $\text{Fe}^{2+}$ -2,2-bipyridyl



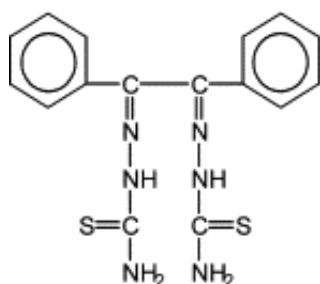
Stanovení kadmia lze provést extrakcí iontového asociátu jeho komplexního aniontu s chelátem  $\text{Fe}^{2+}$ -2,2-bipyridyl. Komplexním aniontem kadmia je převážně  $[\text{CdI}_4]^{2-}$  nebo  $[\text{CdI}_3]^-$  a  $[\text{CdBr}_3]^-$ . Chelát  $[\text{FeD}]^{2+}$  tvoří za přítomnosti jodidů asociát  $[\text{FeD}]^{2+}[\text{CdI}_4]^{2-}$ , který se snadno extrahuje do 1,2-dichlorethanu, jenž se pak následně měří při 526 nm. Rušící ionty (Zn, Pb, Bi, Cu) lze odstranit přidáním chelatonu 3.

- diethyldithiokarbamát



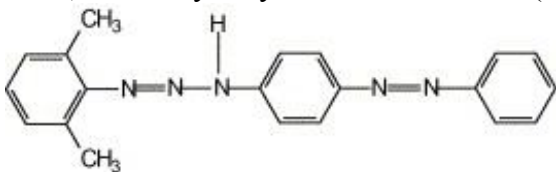
Další možností stanovení je tvorba chelátu s diethyldithiokarbamátem. Extrakce probíhá z alkalického prostředí (pH=11) s přidávkem maskovacího roztoku (vinan a citronan draselný) a tlumivého roztoku (chlorid amonný a amoniak). Po extrakci do chloroformu se měří při 262 nm.

- benzyldithiosemikarbazon (BDTSC)



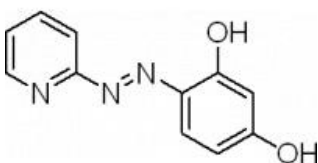
BDTSC reaguje s kadmíem za vzniku žlutého komplexu v prostředí chloridu amonného a hydroxidu amonného. Extrakce se provádí isoamylalkoholem. Měřeno při vlnové délce 360 nm. Metoda byla úspěšně použita při měření vzorků ze životního prostředí a léčivých bylin či listové zeleniny.<sup>42</sup>

- 2,6-dimethylfenyldiazoaminobenzen (DMPDAAB)



DMPDAAB reaguje s kadmíem (II) za vzniku červeného komplex v prostředí boraxu nebo amoniaku. Měří se při 523 nm. Toto činidlo bylo použito k měření kadmia, které je obsaženo ve výluzích z nádobí. Z provedených měření zjistili, že většina iontů kovů i ve velkých množstvích nepůsobí rušivě.<sup>43</sup>

- 4-(2-pyridylazo)rezorcinol (PAR)



PAR bylo také použito pro přímé měření kadmia derivační spektrofotometrií, současně s rtutí, kdy byl vzorek smíchan s chloristanem sodným, ethanolem, pH bylo upraveno na 5,5 pomocí  $\text{HClO}_4$  a měřeno při 510 nm. Současné stanovení  $\text{Cd}^{2+}$  a  $\text{Hg}^{2+}$  bylo možné v přítomnosti mnoha iontů.<sup>44</sup>

Možností využití spektrofotometrie je také metoda fotometrických titrací, kdy se využívá fotometrické sledování průběhu titračních závislostí s možností určení bodu ekvivalence.

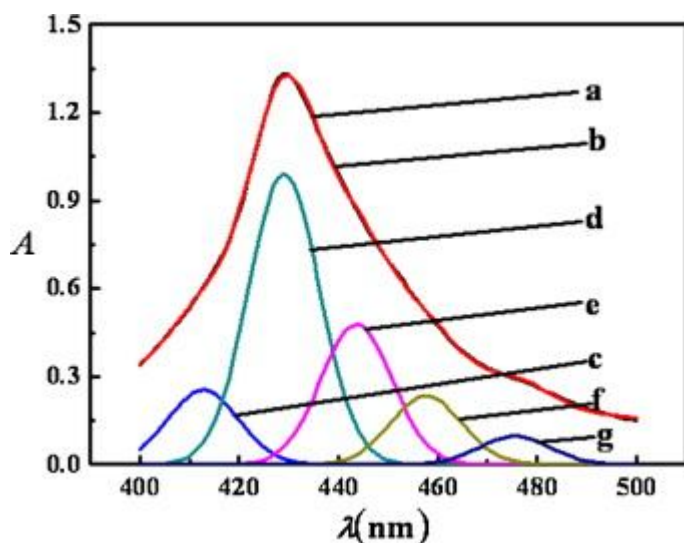
Metoda mikrokomponentní analýzy se používá v případě, kdy analyzovaný roztok obsahuje více analytů absorbujících ve stejné oblasti vlnových délek a mezi nimiž nedochází k interakci, výsledná absorbance je součtem absorbancí. Je potřeba provést měření pro různé vlnové délky, stanovit molární absorpční koeficienty pro jednotlivé stanovované látky, tím lze získat soustavu  $n$  lineárních rovnic pro  $n$  neznámých koncentrací.

Derivační spektrofotometrie je obecně používaná metoda pro zvýraznění detailů průběhu záznamu, ke zvýraznění překrývajících se pásů v absorpčních spektrech, k přesnému odečtu vlnové délky maxima absorpčního pásu. Využívají se derivace prvního až čtvrtého řádu. Metodu lze rozdělit podle toho, zda je záznam spektra zpracováván dodatečně nebo zda dochází k modifikaci optické části spektrometru.

Flaschka a Carley popisují stanovení kadmia a následně zinku v roztoku s murexidem při  $\text{pH} = 10$ . Murexidu je potřeba dát v množství nejméně 5-krát vyšší než je přítomnost zinku. Titrace se provádí fotometricky při 450 nm s titračním činidlem ethylenglykol bis( $\beta$ -amino-ethylether)- $N,N,N',N'$ -tetraoctovou kyselinou (EGTA).<sup>45</sup>

Han a Li použili derivační spektrofotometrii pro současné stanovení měďnatých, zinečnatých, kademnatých, rtuťnatých a olovnatých iontů. S činidlem meso-tetra(3-methoxy-4-hydroxyfenol)porfyrinem při  $\text{pH} = 10,35$  (borax, hydroxid sodný). Vzorek následně zahřívají, neboť za pokojové teploty nedochází k reakci látek s činidlem. Na Obrázku 15 jsou znázorněna spektra druhé derivace vytvořeného komplexu s porfyrinem. Absorbance byla

měřena při 442 nm pro kadmium. Studovali vliv acidity, množství činidla, vliv obsahu dalších látek a interferenci ostatních iontů. Výsledky prokázaly, že je výhodné použít tuto metodu pro stanovení vzorků ze životního prostředí a potravin.<sup>46</sup>



**Obrázek 15** Absorpční spektra současného stanovení iontů. Základní absorpční spektrum (a), druhá derivace spektra (b), Cu-porfyrin (c), Zn-porfyrin (d), Cd-porfyrin (e), Hg-porfyrin (f) a Pb-porfyrin (g).<sup>46</sup>

#### 4.5.2 Atomová emisní spektrometrie

Měřený vzorek je převeden do excitovaného atomárního stavu působením vysokých teplot (dodaná energie) v budícím zdroji. Při přechodu zpět do energeticky méně náročnějších stavů dochází k vyzáření energie ve formě polychromatického, ale nespojitého záření. Záření je složeno z vlnových délek charakteristických pro daný prvek. Monochromátorem se získá čárové spektrum.

V budícím zdroji je dodáním energie vzorek rozložen, atomizován a převeden do plynného stavu, kde jsou atomy excitovány a vysílají záření. Jako budící zdroje se používají elektrické výboje, plamen nebo plazma. Nejvyššího využití má dnes metoda s plazmovými zdroji, plazma lze získat pomocí elektrického výboje nejčastěji v argonu. Největšího významu má emisní spektrometrie s indukčně vázaným plazmovým budícím zdrojem (AES–ICP).

Spektrometry s fotoelektrickou detekcí jsou buď se sekvenčním uspořádáním, které obsahuje otočný monochromátor a pevně umístěný fotonásobič nebo se simultánním uspořádáním, kde je kolem pevného monochromátoru umístěno několik fotonásobičů, tak že na ně dopadají proměřované čáry současně.

Identifikace prvků se provádí podle polohy čar. Dochází však k jejich koincidenci, proto se musí identifikovat tři vlnové délky. Nejintenzivnější jsou čáry rezonanční, které přísluší přechodu elektronu do základního stavu. Kvantitativní analýza vychází ze závislosti mezi koncentrací prvku a intenzitou čáry.

Touto metodou Moss a Hardaway stanovovali obsah kadmia, mědi, železa, niklu, zinku a olova v langustách v Louisianě, jako vhodného bioindikátoru přítomnosti polutantů ve vodě. Langusty vysušili do konstantní hmotnosti, poté rozložili v kyselině dusičné s použitím mikrovlnného záření a přidávkem peroxidu vodíku. Po přefiltrování s přidávkem

deionizované vody byl vzorek měřen pomocí AES–ICP. Obsah kadmia stanovili na gram sušiny v rozmezí 0,34 – 0,79  $\mu\text{g}$ .<sup>47</sup>

Rao a Balaji stanovovali metodou AES–ICP množství kobaltu, niklu, manganu, zinku, mědi, kadmia a olova v lidských vlasech. Vzorky vlasů byly rozloženy kyselinou dusičnou a peroxidem vodíku. Studovali parametry mající vliv na přípravu vzorku a to jednotlivá množství rozpouštědel, jejich poměr, teplotu a dobu rozkladu. Sledovali množství obsahu látek v závislosti na věku a pohlaví. Ve vlasech stanovili množství kadmia v rozmezí 0,12 – 0,61  $\mu\text{g/g}$ .<sup>48</sup>

### 4.5.3 Atomová absorpční spektrometrie

Principem metody je měření úbytku elektromagnetického záření způsobený absorpcí volnými atomy prvků v plynném stavu, které se dostávají do plynného stavu atomizací. Prvek se stanovuje při vlnové délce některé z rezonančních čar.

Vztah mezi absorbcí a koncentrací je dán Lambertovým-Beerovým zákonem. Atomy absorbují záření ve velice úzkých pásmech vlnových délek, z technického hlediska nelze z polychromatického zdroje vymezit tak úzké pásmo, proto se používají zdroje, z nichž vychází záření o té vlnové délce, které příslušné atomy samy po excitaci emitují. Zdroji záření jsou tak speciální výbojky pro každý prvek je potřeba použít výbojku určenou právě pro tento prvek. Jsou používány výbojky s dutou katodou plněné vzácným plynem, která obsahuje katodu z vysoce čistého stanovovaného kovu nebo folie ze stanovovaného kovu, anoda je z těžkotavitelného kovu (Zr, Ti, Ta). Také mohou být používány bezelektrodové výbojky, baňky plněné inertním plynem s množstvím prvku ve formě těkavé sloučeniny.

Atomizaci je možné provádět v plameni, elektrotermicky nebo v křemenných atomizátorech.

Plamenové atomizátory (F-AAS) se používají při analýzách větších obsahů prvku ve vzorku, neboť dochází k velkému ředění spalnými plyny a pouze asi 10 % vzorku přejde v aerosol, zbytek odkape do odpadu.

Při elektrotermické atomizaci (ETA-AAS) se používá odporově vyhřívaná kyveta, kam se dávkuje malé množství vzorku, který je postupně ohřevem převeden do plynného stavu.

Při technice generování a atomizace těkavých sloučenin (HG-AAS) je nejdříve analyt převeden na těkavou sloučeninu, nejčastěji hydrid a převede se do inertního plynu. V plynné fázi je atomizován v křemenném atomizátoru. Tato metoda je tedy vhodná pro hydridotvorné prvky (As, Se, Te, Ge, Bi, Sn, Sb, Pb), avšak je možné použití pro kadmium. Výhodou této metody je oddělení od matrice a omezení možné interference.

Pro detekci se používají především fotonásobiče. Při měření absorbance může docházet k nespecifické absorpci, což je způsobeno rozptylem světla na nevypařených částicích a molekulární absorpci (způsobenou přítomností molekul anorganických solí z rozloženého vzorku), proto se provádí simultánní korekce pozadí. Mez detekce je u plamenové nad 5 mg/l a u elektrotermické 0,01 – 2 mg/l. AAS je metoda komparativní, tedy stanovení je založeno na porovnání signálů získaných s roztokem vzorku a roztoky standardů (lze stanovit asi 70 prvků).

Používání metody AAS je velmi rozšířené, neboť je to metoda poměrně rychlá. Lze uvést příklad použití pro přímé měření pevných biologických vzorků (zvířecí orgány), kdy Flores a Paniz použili plamenovou atomovou absorpční spektrometrii. Vzorky před umístěním do spektrometru upravili pouze přidáním kyseliny dusičné, peroxidu vodíku a v PTFE

vialkách rozložili pomocí mikrovlnného záření a následně po smísení s vodou byly vzorky analyzovány. Dosáhli meze detekce 0,27  $\mu\text{g/g}$ .<sup>49</sup>

Dalším příkladem použití AAS s elektrotermickou atomizací lze uvést použití Damina a Silvy pro měření kadmia a olova v čerstvém mase. Vzorky masa byly homogenizovány a vloženy do vyhřívané trubice, kde byly následně měřeny. Kalibrace byla prováděna pomocí vodných roztoků s obsahem Pd, Mg a Triton X-100 a druhým, kde byl místo Mg dusičnan amonný. Dosáhli detekčního limitu pro kadmium 0,13  $\mu\text{g/kg}$ . Podle výsledků je tato metoda vhodná k rutinní kontrole ke stanovení kadmia a olova v živočišných vzorcích.<sup>50</sup>

Průtokovou injekční elektrochemickou HG-AAS použili pro stanovení kadmia Arab-Zavar a Chamsaz. Ve své práci studovali vliv materiálu katody, množství vzorku, složení katolytu, hodnotu elektrolytického proudu, teplotu atomizace, průtok plynového nosiče, vliv interferujících iontů a dalších podmínek ovlivňující výsledky. Dosáhli detekčního limitu 0,61 ng/ml. K získání hybridu kadmia použili elektrochemickou metodu, vylučování na katodě z Pb-Sn, které vyžadovalo vysoký záporný potenciál. Touto metodou stanovili  $2,3 \pm 0,2$  ng/ml kadmia ve vodě z vodovodu.<sup>51</sup>

#### 4.5.4 Hmotnostní spektrometrie

Hmotnostní spektrometrie využívá vzniku molekulárních iontů z původně elektroneutrálních molekul, případně produktů dalšího štěpení (fragmentové ionty, radikály). Ty lze po separaci v magnetickém nebo vysokofrekvenčním poli detekovat a registrovat ve formě hmotnostního spektra, tedy závislosti četnosti jednotlivých rozlišených druhů iontů na jejich měrném náboji. Ten je dán poměrem hmotnosti částice k počtu elementárních nábojů, tedy  $Q = m/ze$ .<sup>52</sup>

Vzorek látky je vnášen do spektrometru, do zdroje iontů, kde je převeden do plynné fáze. Vzniklé ionizované fragmenty jsou urychleny elektrickým polem. Rychlost, kterou fragmenty získají, závisí na jejich hmotnosti (čím větší je jejich hmotnost, tím menší je jejich rychlost). K získání hmotnostního spektra je potřeba analyzovat vzniklé fragmenty a jejich zastoupení. Toho se docílí buď pomocí magnetického separátoru nebo kvadrupólového filtru či tzv. TOF detektorem (Time-Of-Flight).

Pro stanovení kadmia se používá metoda ICP-MS, tedy spojení indukčně vázané plazmy s hmotnostní spektrometrií, kde budícím zdrojem je ICP. Pro spojení těchto metod je důležité zařízení, které zabezpečuje vstup iontů vzorku z plazmatu (atmosferický tlak) do analyzátoru hmotnostního spektrometru, který je ve vakuu.

Dressler a Pozebon stanovovali obsah mědi, arsenu, selenu, kadmia, rtuti, thalia, olova a bismutu metodou ICP-MS v vodě, v hovězím mase, ledvinách a moči. Stanovování probíhalo po předchozí separaci vytvořením komplexu s O,O-diethyl dithiofosforečnou kyselinou v roztoku kyseliny dusičné v kolonce. Methanol byl použit jako eluční činidlo. Detekční limit pro kadmium byl 6,7 ng/l.<sup>53</sup>

Ripperger a Rehkämper použili ICP-MS ke stanovení izotopového složení kadmia v mořské vodě. K získání čisté frakce obsahující kadmium nejdříve použili tři fáze separace na kolonkách.<sup>54</sup>

## 4.6 Chromatografické metody

Chromatografické metody jsou založené na rozdělování látek mezi dvě fáze. Podstatou tohoto dělicího procesu je opakované ustavování rozdělovacích rovnováh vzorku mezi dvěma fázemi, mobilní a stacionární fází. Mobilní fáze unáší vzorek prostorem, kde dochází k separaci, stacionární fáze je nepohybující se náplň separačního prostoru. Podle skupenství mobilní fáze lze rozdělit na chromatografii plynovou, kapalinovou a zvláštním případem je použití páry při nadkritické teplotě a tlaku tzv. superkritická fluidní chromatografie.

Pro stanovování kadmia se používá často vysokoúčinná kapalinová chromatografie (HPLC). Vysoká účinnost je dosahována použitím kolon naplněných stacionární fází o malé a dobře definované velikosti částic. Stacionární fáze bývá obvykle oxid křemičitý s navázanou vhodnou funkční skupinou. Pro zajištění dostatečného průtoku je použit přetlak až do desítek MPa. Techniku využívající iontoměnič jako stacionární fázi je iontově výměnná chromatografie (IEC) nebo další možností je použití mikroporézní stacionární fáze, což je vylučovací nebo gelové permeační chromatografie (SEC).

Eluční pořadí závisí na vzájemné polaritě separovaných látek a polaritě mobilní a stacionární fáze. Při použití polární stacionární fáze jsou kolonou nejméně zadržovány nepolární složky vzorku a naopak.

Detektorem bývá fotometrický násobič umožňující sledovat absorbanci látek. Stále častěji se používá hmotnostní detektor.

Sunaga a Kobayashi separovali pomocí vysokoúčinné gelové permeační chromatografie sloučeniny obsahující síru v biologických vzorcích (orgány potkanů) a sledovali změnu distribuce po expozici kadmii. Konečné stanovení pak provedli pomocí ICP-AES.<sup>55</sup>

## 4.7 Aktivační analýza

Aktivační analýza patří mezi nedestruktivní radioanalytické metody. Vzorek, který obsahuje stabilní izotopy prvků, je aktivován ozářením neutrony, protony nebo dalšími částicemi, kdy jsou jadernou reakcí vytvořeny izotopy radioaktivní. Nejrozšířenější metodou využívající jaderné reakce je neutronová aktivační analýza (NAA). Absorpce neutronů ve vzorku může vést k různým typům reakcí, nejčastěji  $(n,\gamma)$  a dále například  $(n,p)$ ,  $(n,d)$  nebo  $(n,\alpha)$ . Neutrony lze získat pouze jadernou reakcí z radionuklidových zdrojů, urychlovačů a nejčastěji k této analýze je využíván jaderný reaktor.

Pro analýzu se používají neutrony s energií do 10 MeV, tedy tepelné, rezonanční a rychlé. Pro účely neutronové aktivační analýzy mohou být jaderné reaktory vybaveny speciálními kanály, ve kterých je možné ozařovat vzorky, nebo mohou být svazky neutronů vyvedeny ven z reaktoru. V současné době patří neutronová aktivační analýza mezi nejcitlivější analytické metody. Mez citlivosti této metody je dána, kromě citlivosti detekčního zařízení, několika faktory. Čím větší hustota neutronového toku, hodnota účinného průřezu pro absorpci neutronu nebo doba ozařování, tím větší citlivosti metody lze dosáhnout. Absolutní stanovení je však velice náročné, proto se mnohem častěji využívá metoda relativní. Budou-li neznámý vzorek a vzorek se známým obsahem analyzovaného prvku vystaveny neutronovému toku za stejných podmínek, pak podíl obou získaných aktivit je roven poměru množství ve vzorcích.<sup>56</sup>

Stanovení Cd neutronovou aktivační analýzou probíhá pomocí neutronů o energii 0,6 - 10 MeV, reakce  $^{111}\text{Cd}(n,\gamma)^{111\text{m}}\text{Cd}$  s poločasem rozpadu 49 min. Mez teoretické



stanovitelnosti pomocí tepelných neutronů je  $5 \cdot 10^{-9}$  g.<sup>57</sup> Následná detekce probíhá gamaspektrometrií nebo scintilačním detektorem.

Landsberger a Wu analyzovali kadmium a další těžké kovy, které ulpěli na vzduchových filtrech umístěných uvnitř budov vzniklého z cigaretového kouře pomocí neutronové aktivační analýzy, dosáhli detekčního limitu 1,8 ng/filtr.<sup>58</sup>

#### 4.8 Srovnání metod

Nejdůležitějším parametrem při srovnávání metod je jistě dosažená citlivost čili detekční limit a mez stanovitelnosti pro daný prvek. Zároveň před výběrem metody je vhodné zvážit kroky přípravy vzorku k vlastnímu měření, ale i ekonomické nároky na jednotlivé metody stanovení. Dále je třeba brát v úvahu možnost stanovení několika prvků současně či potřeba stanovení většího počtu vzorků.

Odměrná analýza je vhodná pro stanovení látek koncentracích větších než  $10^{-3}$  mol/l. Odměrné stanovení umožňuje relativně rychlou a levnou analýzu a lze ji použít pro jednotlivá i automatizovaná stanovení.

Gravimetrie je metoda poměrně časově náročná avšak významná pro svou přesnost, při přípravě standardů, či metodě srovnávací a při stanovení s větším obsahem analytu. Tato metoda je vhodná ke stanovení látek s koncentrací vyšší než 0,01 mol/l.

Elektroanalytické metody, mezi ně patří i přímá potenciometrie s použitím iontově selektivních elektrod, je vhodná pro stanovování iontů v koncentračním rozmezí přibližně  $10^{-6}$  až 0,1 mol/l. Tato metoda stanovení je také poměrně rychlá a není ekonomicky příliš náročná. Mezi výhody patří a tím se stává i významnou metodou z důvodu možnosti studia speciace látek, tedy lze ji využít ke zjišťování forem látky obsažených ve vzorku.

Další zmíněnou elektroanalytickou metodou byla voltametrie a její varianty. I u této metody lze stanovit iontovou formu kovů. Elektrochemická rozpouštěcí analýza patří v této oblasti mezi nezastupitelnou, protože kromě možnosti stanovení iontových forem je možné stanovit i ultrastopová množství, neboť limit detekce je  $10^{-10}$  až  $10^{-12}$  mol/l. Pomocí DC voltametrie lze dosáhnout meze detekce  $10^{-5}$  mol/l a diferenční pulsní voltametrie dosahuje limitu přibližně  $10^{-8}$  mol/l.

Stanovení pomocí spektrometrických metod jsou poměrně rychlá, ovšem náklady jsou mnohem vyšší než u výše uvedených metod, přesto patří v současné době k nejpoužívanějším. K výhodám patří bezesporu mez detekce, která je u ETA-AAS 0,01 – 2 mg/l, F-AAS větší než 5 mg/l a u AES-ICP 2 – 1000 mg/l v závislosti na typu vzorku. U atomových absorpčních metod lze běžně stanovovat pouze jeden prvek (některé ETA-AAS při vhodných podmínkách mohou stanovit až 4 prvky současně). U atomových emisních metod je možné stanovit současně více prvků najednou. Molekulová absorpční spektrometrie UV, VIS je pro svou přesnost a citlivost jednou z nejužívanějších metod pro stanovování látek v roztocích. Lze ji použít pro stanovování koncentrace analytu  $10^{-4}$  až  $10^{-6}$  mol/l.

Další metodu používanou ke stanovení kadmia je hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou, tato metoda se využívá ke zjištění izotopového složení prvků. Je to citlivá a přesná metoda, avšak finančně dosti náročná. Výhodou je mez detekce, který činí 0,01 – 1 mg/l dle stanovované látky.

Dále zde byla uvedena kapalinová chromatografie, tato metoda se používá nejvíce pro separaci kadmia s následným měřením pomocí MS.

## 5 ZÁVĚR

V této bakalářské práci byly shrnuty základní charakteristiky prvku a jeho výskyt. Jeho vliv na organismy, především s ohledem na organismus lidský, pro který je to významný toxický prvek a již v malých množstvích se projevuje intoxikací. Byly shrnuty projevy ať už akutní nebo chronické expozice, které jsou poměrně závažné a zdraví poškozující. Důležitým poznatkem je, že dochází k většímu nebezpečí v případě expozice inhalační cestou, kdy se vstřebává několikanásobně větší množství, nežli alimentární cestou. Avšak v období novorozeneckém je vstřebávání z gastrointestinálního traktu vyšší než u dospělého a kadmium přechází i do mateřského mléka. Pro jeho významné toxikologické vlastnosti je tomuto prvku věnována zvýšená pozornost nejen z řad odborné veřejnosti ale i laické.

V této práci byly také pro celkový pohled a souvislosti vybrány základní legislativní opatření, která se týkají toxických kovů a jeho doporučených a povolených limitů v některých složkách životního prostředí a v potravinách. Zároveň zde byla uvedena množství kadmia ve vodě, ovzduší či půdách v některých sledovaných lokalitách České republiky. Výsledky ukazují na relativně nízké obsahy, které povětšinou nedosahují ani povolených limitů.

Důležitým krokem je stanovení jeho obsahu ve všech formách výskytu a výběr správné analytické metody. Aby byly získány spolehlivé a reprodukovatelné výsledky, proto zde byly vybrány a v krátkosti popsány některé metody, které lze využít ke stanovení kadmia ve složkách životního prostředí a jejich experimentální použití.

Kadmium je prvek, který je poměrně v posledních desetiletích stále více sledován téměř ve všech jeho stupních výskytu, provádějí se rozsáhlé výzkumy, co se týče jeho vlivu na prostředí stejně tak cesty vstupu do potravního řetězce člověka, jeho vliv na jednotlivé organismy. Z výše uvedených dat je zřejmé, že toto téma je poměrně rozsáhlé a tato práce se dotkla pouze některých základních částí a údajů.

## 6 SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY

1. Jirkovský, R. *Jak chemikové a fyzikové objevovali a křtili prvky*. 1. vyd. Eva Smrčinová. Praha: Albatros, 1986, 223 s.
2. Greenwood, N.N., Earnshaw A. *Chemie prvků*. 1. vyd. Praha: Informatorium, 1993, s.794-1635. ISBN 80-854-2738-9.
3. Muck, A. *Základy strukturní anorganické chemie*. 1. vyd. Praha: Academia, 2006, 508 s. ISBN 80-200-1326-1.
4. Lukeš, I. *Systematická anorganická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2009, 233 s. Univerzita Karlova v Praze. ISBN 978-802-4616-148.
5. Nábělková, J. *Analýza těžkých kovů v sedimentech vodních toků: Heavy metals analysis in sediments of watercourses*. V Praze: České vysoké učení technické, 2012. 24 s. ISBN 978-80-01-05012-5.
6. Remy, H. *Anorganická chemie: II. díl*. 2.vyd. Praha, SNTL, 1971, 832 s.
7. Vojtěch D.: *Kovové materiály*. 1. vyd. Vysoká škola chemicko-technologická v Praze, Praha 2006. ISBN 80-7080-600-1. Dostupné na: [http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid\\_isbn-80-7080-600-1/pages-img/obsah.html](http://vydavatelstvi.vscht.cz/knihy/uid_isbn-80-7080-600-1/pages-img/obsah.html).
8. Gerndt, J., Průša, P. *Detektory ionizujícího záření*. 2., přeprac. vyd. V Praze: České vysoké učení technické, 2011, 182 s. ISBN 978-80-01-04710-1.
9. Otčenášek, P. *Základy konstrukce a funkce jaderných elektráren*. 3., přeprac. vyd. Praha: Vydavatelství ČVUT, 2003, 172 s. ISBN 80-010-2707-4.
10. Cenia. Česká informační agentura životního prostředí. [online] Praha [cit. 2013-04-05] Dostupné na: <http://www.irz.cz>.
11. Beneš, P., Novotná, J.. *Chemie a radiační hygiena prostředí*. Praha: ČVUT, 1998, 174 s. ISBN 80-01-01335-9.
12. Cibulka, J. *Pohyb olova, kadmia a rtuti v biosféře*. 1. vyd. Praha: Academia, 1991, 427 s. ISBN 80-200-0401-7.
13. Český hydrometeorologický ústav. *Znečištění ovzduší na území České republiky v roce 2011*. [online],Praha [cit. 2013-04-19]. Dostupné na: <http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/groc/gr11cz/kap2421.html>.
14. Šantroch, J., Ostatnická, J. Monitorování kvality ovzduší v České republice. In: *Ochrana ovzduší ve státní správě II – teorie a praxe*. Konference Sezimovo Ústí. [online]. 2006 [cit. 2013-04-01]. Dostupné na: [http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/file/prezentace-seminaru/09\\_Santroch.pdf](http://www.ekomonitor.cz/sites/default/files/file/prezentace-seminaru/09_Santroch.pdf).
15. Pitter, P. *Hydrochemie*. 3. přepr. vyd. Praha: VŠCHT, 1999, 568 s. ISBN 80-708-0340-1.
16. Vodohospodářský věstník 2010. [online] MŽP ČR, VÚV TGM v.v.i., 2011, Praha, [cit. 2013-03-26].Dostupné na: [http://heis.vuv.cz/data/webmap/datovesady/dokumenty/vestnik/vestnik\\_2010.pdf](http://heis.vuv.cz/data/webmap/datovesady/dokumenty/vestnik/vestnik_2010.pdf).
17. Bencko, V. *Toxické kovy v životním a pracovním prostředí člověka*. 2. přepr. a dopl.vyd. Praha: Grada Publishing, 1995, 282 s. ISBN 80-716-9150-X.
18. Český hydrometeorologický ústav. [online] *Atmosférická depozice na území České republiky, 2011*.Praha, [cit. 2013-03-26].Dostupné na: <http://portal.chmi.cz/files/portal/docs/uoco/isko/grafroc/groc/gr11cz/kap3.html>.

19. WHO. *Cadmium in drinking water*. [online] Guidelines for Drinking-water Quality, 4th edition, 2011, Geneva, [cit. 2013-03-24]. Dostupné na: [http://www.who.int/water\\_sanitation\\_health/publications/2011/cadmium/en/](http://www.who.int/water_sanitation_health/publications/2011/cadmium/en/).
20. Slíva, J.: Vliv kadmia na zdraví člověka. [online] *Postgraduální medicína*. Praha: Strategie, 1999, roč. 2005, č. 3. [cit. 2013-04-01]. Dostupné na: <http://zdravi.e15.cz/clanek/postgradualni-medicina/vliv-kadmia-na-zdravi-cloveka-167129>.
21. Paleček, J., Horák, J., Linhart, I. *Toxikologie a bezpečnost práce v chemii*. 1. vyd. Praha: VŠCHT, 1999, 189 s. ISBN 80-708-0266-9.
22. International Agency for Research on Cancer. *IARC Monographs on Evaluation of Carcinogenic Risks to Humans*. [online] France [cit. 2013-04-29]. Dostupné na: <http://monographs.iarc.fr/ENG/Classification/>.
23. Ministerstvo zemědělství. *Zpráva o výsledcích sledování a vyhodnocování cizorodých látek v potravních řetězcích v rezortu zemědělství v roce 2011*. [online]. Praha, 2012, 64 s. [cit. 2013-03-28]. Dostupné na: [http://eagri.cz/public/web/file/209387/Zprava\\_o\\_vysledcich\\_sledovani\\_a\\_vyhodnocovani\\_cizorodych\\_latek.PDF](http://eagri.cz/public/web/file/209387/Zprava_o_vysledcich_sledovani_a_vyhodnocovani_cizorodych_latek.PDF).
24. Nařízení vlády 597/2006 Sb., o vyhodnocování kvality ovzduší. [online] In: *Sbírka zákonů*. 12.12.2006, Částka 188, [cit. 2013-04-01]. ISSN 1211-1244. Dostupné na : <http://aplikace.mvcr.cz/sbirka-zakonu/ViewFile.aspx?type=c&id=5034>.
25. Vyhláška 252/2004 Sb., kterou stanoví hygienické požadavky na pitnou a teplou vodu a četnost rozsah kontroly pitné vody. [online] In: *Sbírka zákonů*. 1.6.2005, Částka 82, [cit. 2013-04-01]. Dostupné na : [www.szpi.gov.cz/ViewFile.aspx?docid=1007544](http://www.szpi.gov.cz/ViewFile.aspx?docid=1007544).
26. Vyhláška 61/2003 Sb., o ukazatelích a hodnotách přípustného znečištění povrchových a odpadních vod. [online] In: *Sbírka zákonů*. 22.12.2010, Částka 8, [cit. 2013-04-06]. Dostupné na: [http://eagri.cz/public/web/file/105217/sb0008\\_2011\\_23\\_2011.pdf](http://eagri.cz/public/web/file/105217/sb0008_2011_23_2011.pdf).
27. Nařízení komise (ES) č.629/2008, které stanoví maximální limity některých kontaminujících látek v potravinách. [online] 2.7.2008 Úřední věstník Evropské komise. L 173/6. [cit. 2013-04-01] Dostupné na: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2008:173:0006:0009:CS:PDF>.
28. Official Journal of the European Union.L197. [online] Vol. 55, English Edition, 53 s. ISSN 1977-0677. Luxembourg, July 2012. [cit. 20.2.2013]. Dostupné na: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:197:FULL:EN:PF>.
29. Opekar, F. *Základní analytická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2003, 201 s. ISBN 978-80-246-0553-1.
30. Malát, M. *Extrakční spektrofotometrie kovů a nekovů*. Praha, SNTL, 1988, 416 s.
31. Poustka, J.: Izolační a separační metody. [online] Praha, VŠCHT [cit. 2013-04-10]. Dostupné na: [http://web.vscht.cz/poustkaj/ISM\\_SPE\\_2012.pdf](http://web.vscht.cz/poustkaj/ISM_SPE_2012.pdf).
32. Kalfa, O., Yalçinkaya, Ö., Türker, A. *Synthesis of nano B2O3/TiO2 composite material as a new solid phase extractor and its application to preconcentration and separation of cadmium*. Journal of Hazardous Materials, Volume 166, Issue 1, 15 July 2009, Pages 455-461, ISSN 0304-3894. Dostupné na: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389408017342>.

33. Kocaoba, S., Akcin, G., *Removal of chromium (III) and cadmium (II) from aqueous solutions*, Desalination, Volume 180, Issues 1–3, 15 August 2005, Pages 151-156, ISSN 0011-9164. Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916405003413>.
34. Voglar, D., Lestan, D. *Pilot-scale washing of Pb, Zn and Cd contaminated soil using EDTA and process water recycling*. [online] Chemosphere, Volume 91, Issue 1, March 2013, Pages 76-82, ISSN 0045-6535, 10.1016/j.chemosphere.2012.12.016.  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0045653512015172>.
35. Holzbecher, Z., Churáček, J. *Analytická chemie*. Praha: SNTL/ALFA, 1987, 664 s.
36. Barek, J. *Elektroanalytická chemie*. 1. vyd. Praha: Karolinum, 2005, 188 s. ISBN 80-246-1146-5.
37. Viksna, A., Lindgren, E. *Determination of lead and cadmium in whole blood of mothers and their rabies*. Analytica Chimica Acta, Volume 353, Issues 2–3, 30 October 1997, Pages 307-311, ISSN 0003-2670, Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0003267097877902>.
38. Wardak, C., Marczewska, B., Lenik, J. *An ion-selective electrode with a polymeric membrane containing an active chelating substance*. Desalination, Volume 163, Issues 1–3, 10 March 2004, Pages 69-75, ISSN 0011-9164. Dostupné:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0011916404901786>.
39. Abbasi, S., Khodarahmiyan, K., Abbasi, F. *Simultaneous determination of ultra trace amounts of lead and cadmium in food samples by adsorptive stripping voltammetry*. Food Chemistry, Volume 128, Issue 1, 1 September 2011, Pages 254-257, ISSN 0308-8146. Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030881461100344X>.
40. Němcová, I., Čermáková, L., Rychlovský, P. *Spektrometrické analytické metody I*. Praha: Karolinum, 1997.
41. Neto, J., Bergamin, H., Zagatto, E.A., Krug, F. *Determination of cadmium in fertilizers by flow-injection spectrophotometry*. Analytica Chimica Acta, Volume 308, Issues 1–3, 9 June 1995, Pages 439-445, ISSN 0003-2670, Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000326709400416J>.
42. Reddy, S. A., Reddy, K. J. *Extractive spectrophotometric determination of trace amounts of cadmium(II) in medicinal leaves and environmental samples using benzildithiosemicarbazone (BDTSC)*, Journal of Hazardous Materials, Volume 152, Issue 3, 15 April 2008, Pages 903-909, ISSN 0304-3894. Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407010904>.
43. Li, Z., Tang, J., Pan, J.: *Determination of cadmium in tableware leach solution by spectrophotometry using 2,6-dimethylphenyldiazoaminobenzene*. Food Control, Volume 17, Issue 7, July 2006, Pages 551-556, ISSN 0956-7135. Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0956713505000782>.
44. Hashem, E. Y.: *Spectrophotometric studies on the simultaneous determination of cadmium and mercury with 4-(2-pyridylazo)-resorcinol*. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, Volume 58, Issue 7, May 2002, Pages 1401-1410, ISSN 1386-1425. Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S138614250100590X>.

45. Flaschka, H., Carley, F.B. *Photometric titrations—VII: The consecutive titration of cadmium and zinc*. *Talanta*, Volume 11, Issue 3, March 1964, Pages 423-431, ISSN 0039-9140. Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0039914064800515>.
46. Han, Y., Li, Y., Si, W., Dong, W. *Simultaneous determination of  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Hg^{2+}$  and  $Pb^{2+}$  by using second-derivative spectrophotometry method*. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, Volume 79, Issue 5, September 2011, Pages 1546-1551, ISSN 1386-1425, Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386142511003635>.
47. Moss, J. C., Hardaway, C. J., Richert, J. C. *Determination of cadmium copper, iron, nickel, lead and zinc in crawfish [*Procambrus clarkii*] by inductively coupled plasma optical emission spectrometry: a study over the 2009 season in Southwest Louisiana*. *Microchemical Journal*, Volume 95, Issue 1, May 2010, Pages 5-10, ISSN 0026-265X. Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X09000988>
48. Rao, K. S., Balaji, T., Rao, T. P., Babu, Y. *Determination of iron, cobalt, nickel, manganese, zinc, copper, cadmium and lead in human hair by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 57, Issue 8, August 2002, Pages 1333-1338, ISSN 0584-8547. Dostupné na: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854702000459>.
49. Flores, É., Paniz, J.: *Cadmium determination in biological samples by direct solid sampling flame atomic absorption spectrometry*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 57, Issue 12, 2 December 2002, Pages 2187-2193, ISSN 0584-8547. Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S058485470200174X>.
50. Damin, I. C. F., Silva M. M., Goreti, M. R., Welz, B. *Feasibility of using direct determination of cadmium and lead in fresh meat by electrothermal atomic absorption spectrometry for screening purposes*, *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 62, Issue 9, September 2007, Pages 1037-1045, ISSN 0584-8547. Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854707001565>.
51. Arbab-Zavar, M. H., Chamsaz, M., Youssefi, A., Aliakbari, M., *Flow injection electrochemical hydride generation atomic absorption spectrometry for the determination of cadmium in water samples*. *Microchemical Journal*, Volume 108, May 2013, Pages 188-192, ISSN 0026-265X. Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0026265X12002573>.
52. Pospíšil, M. *Instrumentální metody výzkumu a analýzy II*. Vyd. 1. Praha: Vydavatelství ČVUT, 1996, 117 s. ISBN 80-010-1412-6.
53. Dressler, V. L., Pozebon, D., Curtius, A. J. *Determination of heavy metals by inductively coupled plasma mass spectrometry after on-line separation and preconcentration*. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, Volume 53, Issue 11, 2 October 1998, Pages 1527-1539, ISSN 0584-8547. Dostupné na:  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0584854798001803>.
54. Ripperger, S., Rehkämper, M. *Precise determination of cadmium isotope fractionation in seawater by double spike MC-ICPMS*, *Geochimica et Cosmochimica*

Acta, Volume 71, Issue 3, 1 February 2007, Pages 631-642, ISSN 0016-7037.  
Dostupné na:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0016703706021247>.

55. Sunaga, H., Kobayashi, E., Shimojo, N. *Detection of sulfur-containing compounds in control and cadmium-exposed rat organs by high-performance liquid chromatography-vacuum-ultraviolet inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry (HPLC-ICP)*. Analytical Biochemistry, Volume 160, Issue 1, January 1987, Pages 160-168, ISSN 0003-2697. Dostupné na:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0003269787906269>.

56. Starý, J. a kol.: *Cvičení z jaderné chemie*. 3. vydání, ČVUT Praha, 1987.

57. John, J.: *Radioanalytické metody*. [online] Praha, FJFI ČVUT [cit. 2013-04-10].

Dostupné na:

[http://www.jaderna-chemie.cz/data/documents/vyuka/john/RAM\\_IV\\_AA\\_1.pdf](http://www.jaderna-chemie.cz/data/documents/vyuka/john/RAM_IV_AA_1.pdf).

58. Landsberger, S., Wu, D.: *The impact of heavy metals from environmental tobacco smoke on indoor air quality as determined by Compton suppression neutron activation analysis*, Science of The Total Environment, Volumes 173–174, 1 December 1995, Pages 323-337, ISSN 0048-9697. Dostupné na:

<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0048969795047557>.

## 7 SEZNAM POUŽITÝCH ZKRATEK

AES-ICP	atomová emisní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou
BDTSC	benzylthiosemikarbazon
DC voltametrie	voltametrie s použitím rtuťové kapající elektrody
DMPDAAB	dimethylfenyldiazoaminobenzen
EDTA	kyselina ethylendiamintetraoctová
EGTA	ethylenglykol bis( $\beta$ -amino-ethylether)- <i>N,N,N',N'</i> -tetraoctová kyselina
ETA-AAS	elektrotermická atomová absorpční spektrometrie
F-AAS	plamenová atomová absorpční spektrometrie
HG-AAS	generování a atomizace těkavých sloučenin v atomové absorpční spektrometrii
ICP-MS	hmotnostní spektrometrie s indukčně vázanou plazmou
IEC	iontově výměnná chromatografie (kapalinová)
ISE	iontově selektivních elektroda
NAA	neutronová aktivační analýza
PAR	4-(2-pyridylazo)rezorcinol
PTFE	polytetrafluorethylen
SEC	vylučovací nebo gelová permeační chromatografie (kapalinová).
SPE	extrakce do tuhé fáze
TRIAR	3-(2',4'-dihydroxyfenylazo-1')-1,2,4 triazol